



**Faculté Environnement Naturel,
Architectural et Construit**

**Section des Sciences et Ingénierie
de l'Environnement**



C.I.E.M.A.T.

Plataforma Solar de Almería

Área de Química Solar

Projet de Master

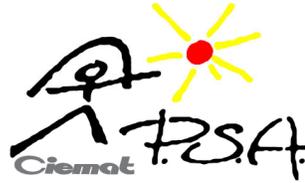
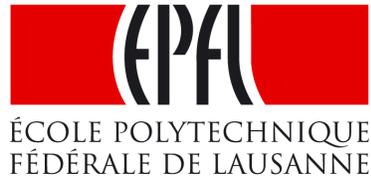
Etude de la dégradation de composés récalcitrants par le procédé photo-Fenton couplé à une biomasse immobilisée

PAR

Raphael GALLAY

Lausanne, EPFL

2006



Etude de la dégradation de composés récalcitrants par le procédé photo-Fenton couplé à une biomasse immobilisée

PRÉSENTÉE À LA

SECTION DES SCIENCES ET INGÉNIERIE DE L'ENVIRONNEMENT

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Encadré par: Dr. Sixto Malato, PSA, Almería, Spain

Supervisé par: MER Dr. César Pulgarín, EPFL, Lausanne, Switzerland

Examiné par: MER Dr. César Pulgarín, EPFL, Lausanne, Switzerland
Dr. Andrés Strawczinski, CESA, Lausanne, Switzerland

RESUME

L'accroissement des activités industrielles implique une pression toujours plus grande sur l'environnement. La pollution du milieu aquatique par des produits chimiques biorécalcitrants contenus dans les eaux usées est notamment due à un manque ou une insuffisance de systèmes de traitement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées. Parmi elles, les procédés avancés d'oxydation ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants biorécalcitrants. Il est en outre possible de les coupler à un système d'épuration biologique afin de réduire les coûts totaux d'assainissement.

Ce rapport présente les possibilités d'utilisation de l'héliophotocatalyse, plus précisément l'application du procédé photo-Fenton comme prétraitement d'un effluent contenant deux types de composé biorécalcitrant. Les expériences ont été effectuées avec un photoréacteur de type « compound parabolic collectors » et son couplage à un système de traitement à biomasse immobilisée a par la suite été étudié.

Les polluants investigués, possèdent tous deux un cycle aromatique contenant deux substitutions halogénées et une fonction aromatique composée de deux ou trois atomes d'azote (l'imidazole et le triazole respectivement), l'ensemble conduisant à une diminution de leur biodégradabilité. Le phototraitement a mené à la transformation des deux substances mères en sous-produits de structure chimique majoritairement inconnue et durant celui-ci, aucun accroissement de la toxicité n'a été constaté. Parallèlement, une augmentation de l'état moyen d'oxydation (AOS) a été observée avec l'avancement du phototraitement des composés contenus dans l'effluent.

L'essai de Zahn-Wellens a permis de confirmer l'effet bénéfique d'un prétraitement photocatalytique en vue de l'utilisation de la biologie par la suite. La présence des polluants d'origine et des premiers sous-produits dérivés a été relevée comme défavorable à un tel traitement ultérieur. En outre, la photo-oxydation de plus de 55% du carbone organique dissous initial ne permettait pas d'augmenter la biodégradabilité des effluents, laquelle était de 64%.

D'après les résultats issus du test de Zahn-Wellens, un premier couplage en mode batch (pour la partie biologique) a été effectué avec un effluent dont la moitié du carbone organique dissous a été minéralisé par l'étape photocatalytique, la concentration persistante étant d'environ 100 mgC/l. A ce moment là, le test de Zahn-Wellens a révélé que 64% de la pollution carbonée restante était biodégradée après 16 jours. Le même rendement épuratoire a été obtenu dans le réacteur à biomasse immobilisée, mais un choc d'acclimatation a été observé. La même expérience a ensuite été répétée et des résultats similaires ont été obtenus, toutefois, le choc d'acclimatation fut de moindre amplitude.

Enfin, une étude économique a été effectuée, avec pour objectif d'apprécier les coûts engendrés par la mise en place d'une installation photocatalytique. Celle-ci serait destinée au traitement de la partie biorécalcitrante des eaux usées d'une industrie pharmaceutique située en Belgique. Les paramètres ayant une influence particulière sur le coût final ont alors été mis en évidence. De même, l'utilisation d'un post-traitement biologique s'est confirmée comme étant propice à engendrer de nettes économies quant au coût total du traitement.

REMERCIEMENTS

Le travail de Master fut l'ultime étape de mes études à l'EPFL, ainsi que ma dernière opportunité de travailler dans le cadre d'une autre culture. Avec l'aide de César Pulgarin, mon superviseur, que je considère aussi comme quelqu'un de très humaniste et chaleureux, j'ai pu effectuer ce travail à la plateforme solaire d'Almería, en Espagne. Pour tout le bonheur que je ramène avec moi de cette expérience plus qu'enrichissante, je voudrais le remercier, particulièrement pour sa constante disponibilité, son ouverture d'esprit, sa bonne humeur et son soutien moral qui m'a été nécessaire lors des moments de remise en question précédents mon départ.

Cette étude n'aurait été envisageable sans l'aide précieuse qui m'a été généreusement offerte dès mon arrivée. Un riche savoir, fruit de longues années d'investigation alors été mis à ma disposition. Ce travail n'aurait non plus été possible sans une ambiance de travail plaisante et conviviale. Pour tous ces points, je voudrais remercier :

- Sixto Malato, mon encadreur, pour m'avoir accueilli dans son équipe, pour son aide constante malgré son emploi du temps plus que chargé et pour sa bonne humeur coutumière,
- Cosima Sichel et Leonidas Perez pour leur aide spontanée (offerte à l'époque à un inconnu) lors de ma mésaventure à mon arrivée ainsi que pour leur amitié dévouée. Je remercie Leonidas pour m'avoir appris l'art du procédé photo-Fenton en consacrant généreusement une grande partie de son temps. Ne connaissant que très peu l'espagnol en arrivant, je remercie aussi Cosima pour m'avoir accompagné lors ces débuts, qui sans l'aide d'une personne, aurait pu être difficile.
- Isabel Oller qui était à mes côtés pour la partie biologique de l'investigation et qui m'a gratifié d'une aide généreuse.
- Agustín Carrión pour son aide technique et linguistique lors des expériences, ainsi que pour sa sympathie conférant une agréable atmosphère de travail,

- Cristina Adan, Arantxa Fernandez, Bella Espinar, Manuel Ignacio Maldonado, Lidia Roca, Jose Gonzalez, Wolfgang Gernjak, Ana Belen Lozano, Miriam Anke Ebert ainsi que tous ceux cités auparavant pour les merveilleux moments passés ensemble,
- Ma famille, pour leur soutien moral et leurs aides lors des moments difficiles, ainsi que pour leur présence, aussi lointaine soit-elle.

Enfin, cette étude n'aurait été possible sans une quelconque subvention. Je souhaite donc remercier le ministère espagnol des sciences et de l'éducation pour son assistance financière destinée au projet Fotodetox (numéro du contrat : PPQ 2003-07596-C03-01) et la commission européenne quant à son soutien financier pour le projet CADOX (numéro du contrat : EVK1-CT-2002-00122).

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|------------------------|--|
| AOS | Average Oxidation State (état moyen d'oxydation) |
| ch. | Chapitre |
| CI | Carbone Inorganique |
| CIEMAT | Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas |
| COD | Carbone Organique Dissous |
| CPC | Compound Parabolic Collector |
| CT | Carbone Total |
| DCO | Demande Chimique en Oxygène |
| EH | Equivalent Habitant |
| Eq. | Equation |
| et al. | Et alia |
| HPLC-UV | Chromatographie Liquide à Haute Performance à détection UV/Vis |
| mM | millimolaire |
| N | Normal |
| ORP | Potentiel d'Oxydo-Reduction |
| PAO | Procédé Avancé d'Oxydation |
| PSA | Plataforma Solar de Almería |
| PTC | Parabolic Trough Concentrator |
| RBI | Réacteur à Biomasse Immobilisée |
| RC | coefficient de concentration |
| STEP | Station d'Épuration |
| t_{30w} | Temps d'irradiation normalisé |
| UE | Union Européenne |
| UV | Ultraviolet |
| v. | voir |
| Z-W | Zahn-Wellens |

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| RESUME | 3 |
| REMERCIEMENTS | 5 |
| LISTE DES ABREVIATIONS | 7 |
| 1. INTRODUCTION | 10 |
| 1.1. PREAMBULE | 10 |
| 1.2. OBJECTIFS | 11 |
| 1.3. SITE D'EXPERIMENTATION | 11 |
| 2. PREMIERE PARTIE | 13 |
| 2.1. PROBLEMATIQUE DES POLLUANTS BIORECALCITRANTS | 13 |
| 2.2. LIMITES DES SYSTEMES D'EPURATION BIOLOGIQUE | 14 |
| 2.3. PROCEDES AVANCES D'OXYDATION | 15 |
| 2.3.1. REACTIF DE FENTON (H_2O_2 / Fe^{2+}) | 16 |
| 2.3.2. METHODE D'OXYDATION SONOCHIMIQUE | 18 |
| 2.3.3. METHODES ELECTROCHIMIQUES | 19 |
| 2.3.4. PROCEDES PHOTOCHEMIQUES | 20 |
| 2.4. TECHNOLOGIES SOLAIRES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU | 24 |
| 2.4.1. COLLECTEURS A CONCENTRATION | 25 |
| 2.4.2. COLLECTEURS A NON-CONCENTRATION | 26 |
| 2.4.3. COMPOUND PARABOLIC COLLECTORS | 27 |
| 2.5. COUPLAGE DES PROCEDES PHOTOCATALYTIQUES ET BIOLOGIQUES | 28 |
| 2.5.1. PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX USEES A BIOMASSE IMMOBILISEE | 29 |
| 3. DEUXIEME PARTIE | 31 |
| 3.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE | 31 |
| 3.2. POLLUANTS ETUDIES | 32 |
| 3.3. MATERIELS ET METHODES ANALYTIQUES | 33 |
| 3.3.1. DESCRIPTION DU REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE | 33 |
| 3.3.2. DESCRIPTION DU REACTEUR BIOLOGIQUE | 35 |
| 3.3.3. MESURE DU RAYONNEMENT ULTRAVIOLET SOLAIRE | 37 |
| 3.3.4. ANALYSES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES | 38 |
| 3.4. MODES OPERATOIRES | 41 |
| 3.4.1. REACTEUR PHOTOCATALYTIQUE | 41 |
| 3.4.2. REACTEUR BIOLOGIQUE | 43 |
| 3.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS | 44 |
| 3.5.1. SUIVI DE LA DEGRADATION DE T1159 ET T1207 | 44 |
| 3.5.2. TOXICITE | 47 |
| 3.5.3. ZAHN-WELLENS | 50 |
| 3.5.4. COUPLAGE PHOTOREACTEUR-REACTEUR A BIOMASSE IMMOBILISEE | 54 |
| 3.5.5. ETUDE ECONOMIQUE | 58 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4. | <u>CONCLUSIONS ET PERSEPECTIVES</u> | 70 |
| 5. | <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | 73 |
| 6. | <u>ANNEXES</u> | 77 |
| • | FICHE TECHNIQUE DU PHOTOREACTEUR ET ILLUSTRATIONS | 77 |
| • | FICHE TECHNIQUE DU REACTEUR BIOLOGIQUE ET ILLUSTRATIONS | 78 |
| • | CHROMATOGRAPHIE IONIQUE | 80 |
| • | PROTOCOLE : MESURE DE LA CONCENTRATION EN FER | 80 |
| • | PROTOCOLE : SOLUTION NUTRITIVE DE L'ESSAI DE Z-W | 81 |
| • | PROTOCOLE : SOLUTION NUTRITIVE POUR LES MICROORGANISMES DU RBI | 81 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : SUIVI DE LA DEGRADATION DE T1159 ET T1207 | 83 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : TOXICITE | 84 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : TOXICITE (SUITE) | 85 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : ZAHN-WELLENS | 86 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : ZAHN-WELLENS (SUITE) | 87 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : COUPLAGE (I) | 88 |
| • | DONNEES EXPERIMENTALES : COUPLAGE (II) | 89 |

1.1. PREAMBULE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles, corollaire du développement de la société de consommation, engendre une pression grandissante sur les réserves en eau de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent ensuite dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologiques de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement les plus récentes ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Parallèlement, l'I PPC (Integrated Pollution Prevention and Control) a présenté en 1996, la directive 96/61/EEC [European Commission, 1996] qui a pour objectif de réduire au minimum la pollution dans le secteur des activités industrielles particulières (énumérées à l'annexe 1 de la directive) et cela pour les pays membres de l'Union Européenne (UE). Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in-situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/l de DCO, une grande quantité d'industries incluses dans l'annexe 1 ne peuvent traiter leurs eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les Procédés Avancés d'Oxydation (PAO). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants biorécalcitrants et il est en outre possible de les coupler à un système de traitement biologique, afin de réduire les coûts totaux d'assainissement. Ce travail présente donc l'utilisation d'un certain type de PAO, celui se basant sur les processus photocatalytiques et plus particulièrement ceux utilisant le

rayonnement solaire comme source de photons ; on parle alors d'héliophotocatalyse. Leur couplage à un système biologique sera aussi étudié.

1.2. OBJECTIFS

Les motivations conduisant à l'utilisation de l'énergie solaire et de la microbiologie afin d'épurer les eaux usées sont sans conteste la diminution des coûts de traitement et de l'impact environnemental au regard d'autres techniques disponibles. Prenant en compte ces considérations, l'objectif général de ce travail repose sur l'augmentation de la biodégradabilité de deux contaminants biorécalcitrants présents dans les eaux usées d'une industrie pharmaceutique par un procédé avancé d'oxydation. Subséquemment, le couplage de cette méthode avec un traitement biologique aérobie sera étudié. Il s'agit donc de déterminer le moment optimal pour coupler un procédé photocatalytique homogène à un réacteur à biomasse immobilisé pour le traitement d'une eau usagée industrielle contenant des polluants non-biodégradables.

1.3. SITE D'EXPERIMENTATION

Toutes les expériences ont été effectuées à la plateforme solaire d'Almería (PSA), située en région andalouse d'Espagne, plus précisément dans la zone désertique de Tabernas. Celle-ci, située à une latitude de 37 °, bénéficie de conditions d'ensoleillement relativement constantes et élevées par rapport à son contexte régional et européen (v. Figure 1).

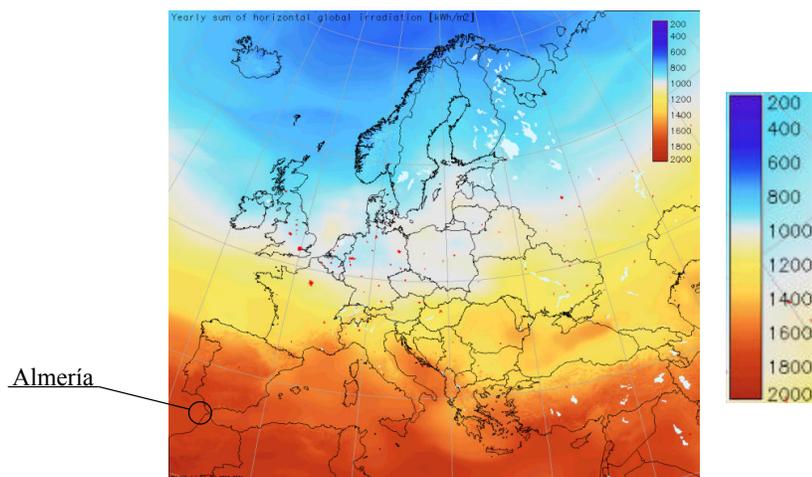


Figure 1 : somme de la radiation globale annuelle [kWh/m²] sur une surface horizontale pour le continent européen, [Šúri et al. 2005]

Considérant la moyenne annuelle, la PSA reçoit une radiation UV globale (radiation directe et diffuse) de $18.6 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$. Un aperçu de la radiation UV globale mesurée à la PSA sur une surface plane inclinée de 37° durant une journée ensoleillée typique à différentes saisons est disponible à la Figure 2.

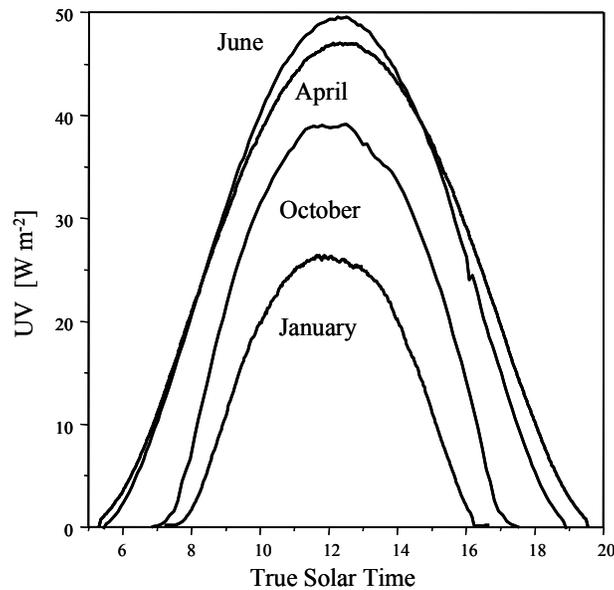


Figure 2 : irradiation UV globale durant une journée ensoleillée typique à la PSA sur une surface plane inclinée de 37° , [Gernjak, 2006]

Les expériences se sont déroulées entre les mois de mars et juin et la radiation UV globale ayant été disponible lors de celles-ci, ainsi que toutes les données expérimentales se trouvent à l'annexe 7. Afin de pouvoir juger de la faisabilité de l'application commerciale de procédés utilisant l'énergie solaire, des études doivent être menées dans l'objectif de mesurer ou d'estimer la quantité d'énergie disponible pour le site donné durant une année, à moins que ces données ne soient déjà existantes (v. <http://re.jrc.cec.eu.int/pvgis/pv/index.htm>). Etant donné la grande variabilité des conditions d'ensoleillement d'une année à l'autre, de telles études doivent se baser sur des données collectées sur au moins cinq ans afin qu'elles soient statistiquement significatives [Gernjak, 2006].

POLLUANTS BIORECALCITRANTS

PAO

PROCEDES PHOTOCATALYTIQUES

POST-TRAITEMENT BIOLOGIQUE

2.1. PROBLEMATIQUE DES POLLUANTS BIORECALCITRANTS

Les substances chimiques contenues dans les eaux usées et rejetées dans l'environnement possèdent chacune un degré variable de biodégradabilité. Nombreux sont les polluants, rejetés par les industries notamment, qui ne sont pas facilement biodégradables : on parle alors de polluants biorécalcitrants. Ils peuvent soit :

- inhiber les réactions métaboliques,
- être toxiques pour un certain nombre de microorganismes,
- ne pas être assimilables par les microorganismes,
- nécessiter des microorganismes adaptés à leur dégradation spécifique.

Ces polluants vont avoir tendance à s'accumuler dans l'environnement, principalement dans les eaux naturelles et ainsi contribuer à la détérioration de la qualité des ressources en eau des écosystèmes.

La biodégradabilité des polluants dépend de nombreux facteurs propres à la substance chimique ou au milieu dans lequel elle baigne. Les caractéristiques des polluants telles que son état physique (solide, liquide ou gazeux), sa solubilité qui lui confère ou non une certaine biodisponibilité, sa taille ou sa structure chimique, vont être des paramètres déterminants dans la dégradation métabolique. En outre, sa concentration dans le milieu naturel et le type de la population bactérienne présente influenceront aussi sa biodégradabilité.

Depuis longtemps, les produits phytosanitaires, les phénols substitués, les solvants chlorés non-biodégradables et les agents tensio-actifs sont identifiés comme exemples de polluants

biorécalcitrants. Plus récemment, les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels et particulièrement les perturbateurs endocriniens sont considérés en tant que contaminants naissants. Actuellement, l'impact que peuvent avoir ces substances sur la santé humaine ou sur son environnement est encore méconnu pour la plupart. Conjointement, la législation de l'UE tient compte des connaissances croissantes et adapte sans interruption le cadre juridique afin de protéger et améliorer la qualité des ressources en eau de l'Europe. La mise à jour la plus récente était « the European Water Framework Directive » dont l'objectif principal était l'identification des substances prioritaires et des substances prioritaires dangereuses [European Commission, 1999]. Celles-ci, dans un avenir proche, pourraient être les principales responsables de la contamination de l'environnement aquatique en Europe. Selon la classification, les substances sont sujettes à une stricte interdiction d'utilisation (substances prioritaires) ou à une élimination progressive jusqu'en 2020 (substances dangereuses prioritaires). Jusqu'à lors, 23 substances prioritaires et 10 substances dangereuses prioritaires ont été identifiées [European Commission, 2000].

2.2. LIMITES DES SYSTEMES D'EPURATION BIOLOGIQUE

Les procédés d'épuration des eaux usées les plus appropriés sur le plan environnemental, les plus maîtrisés sur le plan technologique et les moins coûteux financièrement, sont sans conteste ceux qui reposent sur une dégradation biologique. Parmi ces techniques, on peut citer : les boues activées, la biofiltration, le lagunage, les lits bactériens, etc. Leur faible coût ainsi que leur efficacité vis-à-vis de la dégradation de tous les polluants biodégradables leurs ont donné une place prépondérante dans la gestion des eaux usées. Cependant, leurs limites apparaissent lorsque les eaux à traiter contiennent des polluants difficilement biodégradables, non-biodégradables et/ou toxiques. Les deux premiers types traversent le système de traitement sans subir de dégradation et se retrouvent dans l'environnement dans leur état initial. Les derniers ont un effet néfaste sur le fonctionnement des stations d'épuration biologique, car ils peuvent inhiber l'activité microbienne et au pire des cas, détruire les microorganismes du système d'épuration.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés avancés d'oxydation (PAO). Au regard des deux premières, les PAO ont l'avantage de

pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, à l'aval ou à l'amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, leur inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de les coupler avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement. Cependant, bien que les PAO soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure 3, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g/l peuvent être traités par les PAO.

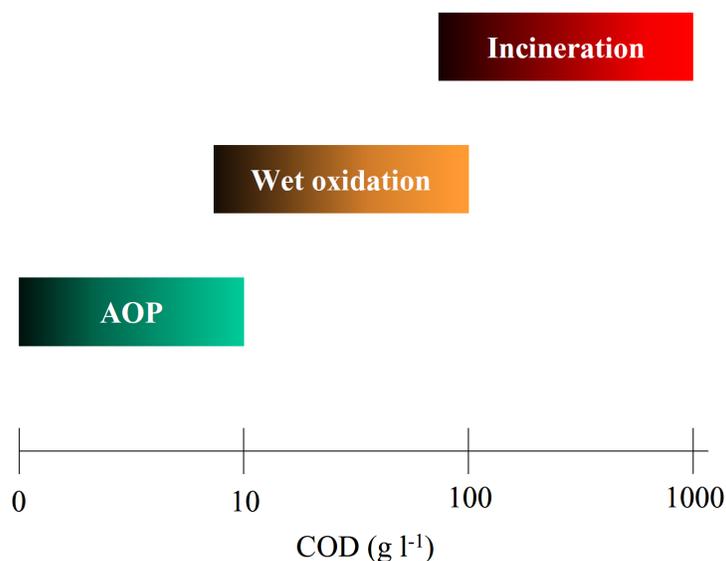


Figure 3: Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [Andreozzi et al. 1999].

2.3. PROCÉDES AVANCÉS D'OXYDATION

Les procédés avancés d'oxydation sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, etc. Son mode d'action se base sur la substitution d'atomes d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de doubles

liaisons (addition électrophile). Les molécules organiques sont soit transformées en sous-produits d'état d'oxydation plus avancé que les composés d'origine ou soit complètement minéralisées en CO_2 et H_2O . Compte tenu de la forte réactivité du radical $\text{OH}\cdot$ sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu, voir non sélectif. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois, cela peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Les radicaux hydroxyles doivent donc être produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération possibles, lesquelles sont présentées à la Figure 4 (aperçu non-exhaustif).

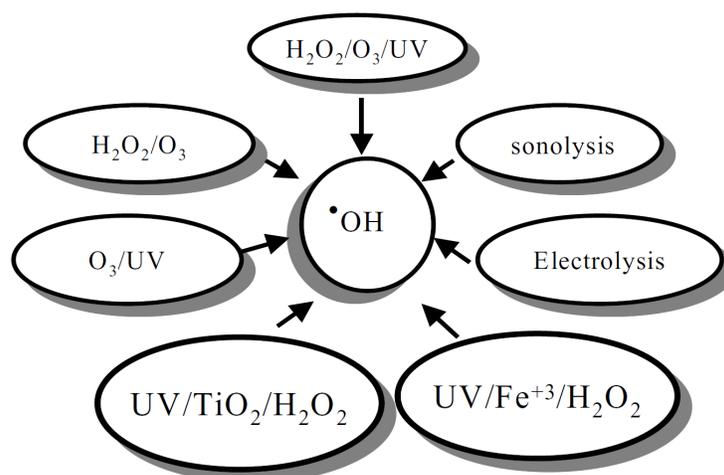
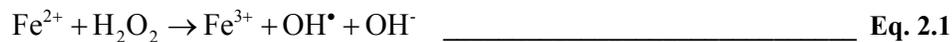


Figure 4 : présentation des principaux procédés avancés d'oxydation [Sarria, 2003]

2.3.1. Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$)

Le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est connu sous le terme de réactif de Fenton et ce procédé consiste à mélanger dans une solution acide du peroxyde d'hydrogène avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur (FeCl_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, etc.). A pH inférieur à 3, il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux se déroule selon la réaction de Fenton. Cette dernière, menant à la génération de radicaux hydroxyles, est spontanée et peut se produire dans l'obscurité :



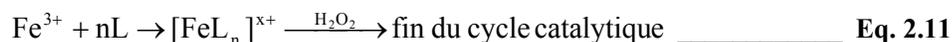
Les réactions suivantes (Eq. 2.3-2.7) illustrent le rôle du fer en tant que catalyseur. La réduction du Fe^{3+} est généralement plus lente que l'oxydation du Fe^{2+} et par conséquent, si la concentration en fer est faible, la régénération du fer ferreux est donc l'étape limitante d'un tel système (Eq. 2.5-2.7). En l'absence d'autres ions ou substances organiques, la régénération du catalyseur peut suivre diverses voies et les plus couramment admises sont les suivantes [Sychev et Isak, 1995] :



En outre, les réactions entre les radicaux formés doivent être prises en compte [Gernjak, 2006] :



La méthode Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie :



2.3.2. Méthode d'oxydation sonochimique

Le principe de la méthode se base sur la création de zones de cavitation acoustique par irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons. Une grande partie des applications se fait dans un domaine de fréquence allant de 20 à 40 kHz, mais les chercheurs portent un intérêt croissant pour le domaine des hautes fréquences. Cependant, l'utilisation des techniques d'oxydation sonochimique ne s'étend généralement pas à la sphère des MHz, car dans ces fréquences, la cavitation n'est possible qu'avec l'utilisation d'une grande quantité d'énergie [Mason et Lorimer, 2002].

Comme toutes ondes sonores, les ultrasons se propagent via une série de mouvements de compression et de dilatation générés dans le support physique. Si l'énergie est suffisante durant la phase d'expansion, les forces d'attraction au sein d'une molécule liquide sont rompues et il y a alors apparition de bulles de cavitation. Finalement, celles-ci vont imploser, ce qui produira localement une température d'environ 4000 °K et une pression dépassant les 1000 atm, cela pour une fréquence d'irradiation de 20 kHz [Parsons, 2004]. Un schéma de principe est présenté à la Figure 5 :

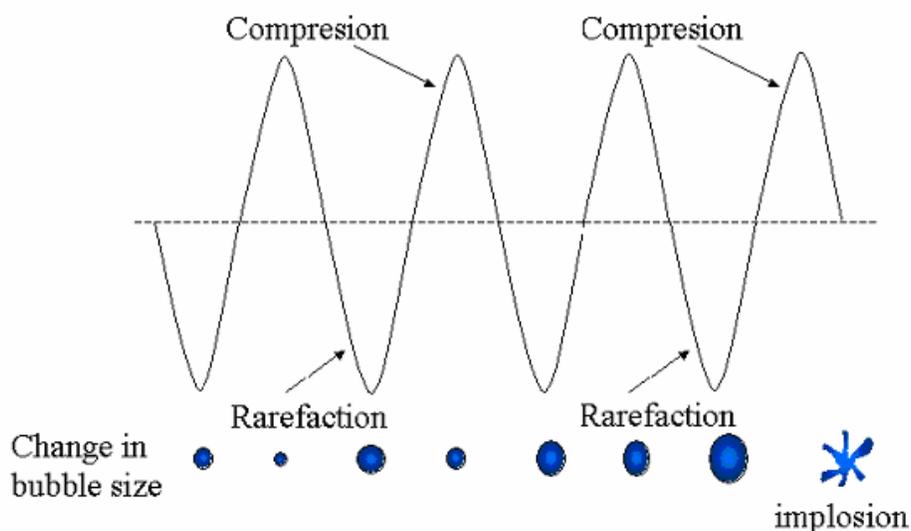


Figure 5 : génération acoustique de bulles de cavitation [Sarria, 2003].

Ces réactions extrêmes ont une durée de vie très courte, mais conduisent à la formation de radicaux très réactifs. La vapeur d'eau et l'oxygène se trouvant dans les bulles de cavitation se

dissocient sous l'effet de la température pour former des radicaux tels que $\text{OH}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ et $\text{H}\cdot$. Par conséquent, du peroxyde d'hydrogène est donc aussi formé.

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit alors principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation,
- oxydation par les radicaux formés lors de la sonolyse de l'eau.

Etant donné que le type de dégradation dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques [Francony and Petrier, 1996], les composés hydrophobes et volatiles sont détruits par le premier type de dégradation et les composés hydrophiles et non-volatiles par le deuxième type.

2.3.3. Méthodes électrochimiques

L'électrochimie se divise en deux catégories de procédé :

- l'électrochimie directe,
- l'électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

2.3.3.1. Electrochimie directe

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants. Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle s'adsorbant à la surface de l'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène [Edelahi, 2004] :



En utilisant des anodes comme le Pt, PbO_2 , PbO_2 dopé, SnO_2 dopé et IrO_2 , la plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées, car il y a production d'acides carboxyliques et ces derniers sont alors difficilement oxydables. Cependant, Comninellis et *al.* (2001) ont trouvé que le 4-chlorophénol et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formiques et oxaliques sont rapidement et complètement minéralisés en utilisant une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore.

2.3.3.2. *Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton*

Ces méthodes sont basées sur la production continue de H₂O₂ en solution par la réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, de carbone vitreux réticulé, à nappe de mercure ou encore sur une cathode à diffusion d'oxygène [Edelahi, 2004] :



Comme vu précédemment au chapitre 2.3.1, en milieu acide, le pouvoir oxydant de H₂O₂ est nettement amélioré en ajoutant du Fe²⁺ et la régénération du catalyseur se déroule comme présentée selon les équations 2.5-2.7. Toutefois, le fer, dans ce cas là, peut se régénérer aussi de la manière suivante [Edelahi, 2004] :



2.3.4. Procédés photochimiques

Il s'agit ici de différencier les méthodes photocatalytiques et photolytiques, toutes deux basées sur une source de rayonnement UV. Le principe de la dernière consiste en l'addition d'énergie sous forme de rayonnement, lequel sera absorbé par la molécule, provoquant ainsi son excitation et sa décomposition. Seulement, dans certains cas, comme par exemple pour le phénol, l'énergie solaire est insuffisante pour casser l'anneau aromatique. Par conséquent, l'utilisation d'une source artificielle de rayonnement UV (p. ex. : lampe à mercure de basse pression) est nécessaire, impliquant ainsi des coûts opérationnels élevés et un mode opératoire écologiquement non-durable.

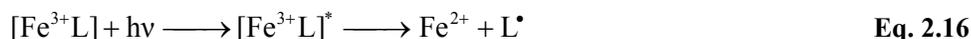
Quant aux méthodes photocatalytiques, l'action du rayonnement s'accomplit au moyen d'un intermédiaire, plus précisément d'un catalyseur (en général un métal ou un semi-conducteur). L'irradiation de ce dernier va alors provoquer la production de radicaux hydroxyles, comme présenté aux chapitres suivants. L'utilisation du catalyseur permet aussi l'élargissement de la gamme des longueurs d'onde utilisables et en particulier pour le cas du procédé photo-Fenton. Ce corollaire rend alors possible l'utilisation de l'énergie solaire pour la minéralisation de presque tous types de polluants.

2.3.4.1. Procédé Photo-Fenton ($H_2O_2 / Fe^{2+} / hv$)

Dans le cas du réactif de Fenton, l'irradiation avec une lumière d'une longueur d'onde jusqu'à 580 nm (UV et lumière visible) permet d'améliorer les vitesses d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire. Cette dernière conduit à la production de radicaux hydroxyles sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :



L'équation 2.15 simplifie les réactions ayant réellement lieu. En effet, le fer peut former une grande quantité de complexes avec divers ligands (OH^- , H_2O , HO_2^- , HSO_3^-/SO_3^{2-} , Cl^- , $R-COO^-$, $R-OH$, $R-NH_2$ etc.) et ceux-ci vont être différents en fonction du pH de la solution [Gernjak, 2006] :



Selon le complexe formé, le produit de réaction peut être un radical hydroxyle (Eq. 2.17 et 2.18) ou un radical dérivé du ligand. L'oxydation directe d'un ligand organique est aussi possible pour le cas des acides carboxyliques comme le montre l'Eq. 2.19 [Gernjak, 2006] :



D'une manière générale, la formation de ces complexes a pour conséquence d'élargir la fraction du spectre solaire absorbé. Cependant, les propriétés d'absorption du complexe de fer ferrique sont différentes selon le ligand et ainsi, la réaction de régénération du fer (Eq. 2.16) peut se dérouler avec différents rendements quantiques et également à différentes longueurs d'onde. Une attention particulière doit être portée aux acides carboxyliques, car ils sont des produits intermédiaires fréquents dans un traitement oxydant. Les complexes de fer ferrique-carboxylate qui en découlent peuvent avoir des rendements quantiques beaucoup plus grands que les complexes pentahydratés de fer, lesquels sont majoritaires à un pH de 2.8 en début de réaction. Subséquemment, il est donc possible d'observer fréquemment, durant un traitement photo-Fenton, une phase initiale de rendement épuratif inférieur. Celle-ci s'observe jusqu'à la

formation de produits intermédiaires ayant la capacité de régénérer plus efficacement le fer ferreux, accélérant ainsi le processus.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [Kiwi et al. 1994, Gernjak et al. 2003], les colorants [Bandara et al. 1996], les alcanes et alcènes halogénés [Buyuksonmez et al. 1999], ainsi que les pesticides [Fallmann et al. 1999, Parra et al. 2000].

2.3.4.2. Photocatalyse hétérogène à semi-conducteurs (TiO_2)

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique de la plupart des matériaux semi-conducteurs comprend une zone fortement occupée par des électrons, dite la bande de conductance (CB) et une autre inoccupée, appelée la bande de valence (VB). La différence d'énergie entre ces deux zones est appelée « the bandgap energy » (E_{bg}). La photoexcitation du semi-conducteur génère alors des paires d'électron-trou, h^+e^- , qui peuvent ensuite réagir avec des molécules absorbées à sa surface. Si ces molécules absorbées sont des donneurs (D) ou des accepteurs (A) d'électrons, alors celles-ci s'oxydent ou se réduisent respectivement [Parsons, 2004] :



Dans le cas du traitement des eaux, le donneur d'électrons est le polluant et l'accepteur l'oxygène, mais il a été démontré que le peroxyde d'hydrogène peut jouer le rôle d'un meilleur accepteur d'électrons. En effet, il se produirait la formation de radicaux hydroxyles lors des échanges d'électrons et de plus, le peroxyde d'hydrogène limite la recombinaison des électrons-trous [Sarria, 2003] :



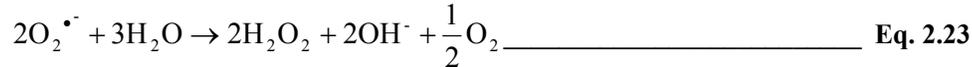
L'oxyde de titane (TiO_2), semi-conducteur le plus utilisé et étudié, semble le mieux adapté pour des applications environnementales. Le dioxyde de titane est biologiquement et chimiquement inerte, peu coûteux et supporte la corrosion chimique et photochimique. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le

domaine UV (typiquement $\lambda < 390$ nm), ce qui ne représente qu'environ 6% du spectre solaire.

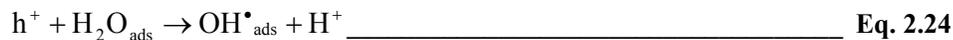
L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou [Parsons, 2004] :



Les électrons peuvent alors réduire l'oxygène dissous et former des ions superoxydes radicalaires $\text{O}_2^{\cdot-}$. Ceux-ci peuvent réagir avec H_2O pour donner du peroxyde d'hydrogène, ce qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles (v. Eq. 2.21) et d'ions OH^- [Edelahi, 2004] :



Quant aux h^+ , ceux-ci sont capables d'oxyder H_2O ou OH^- adsorbé en radical OH^\bullet selon les réactions suivantes :



Les radicaux hydroxyles sont donc à l'origine de l'oxydation des polluants présents dans la solution (schématisés par la chaîne carbonée R), mais ces derniers peuvent aussi subir directement une photo-oxydation sur le semi-conducteur. Les réactions qui ont lieu lors de l'absorption de l'irradiation UV par une particule d'oxyde de titane sont schématisées à la Figure 6 .

Remarque : la Figure 6 n'indique pas qu'une grande partie des paires d'électron-trou se recombine, diminuant ainsi le rendement quantique.

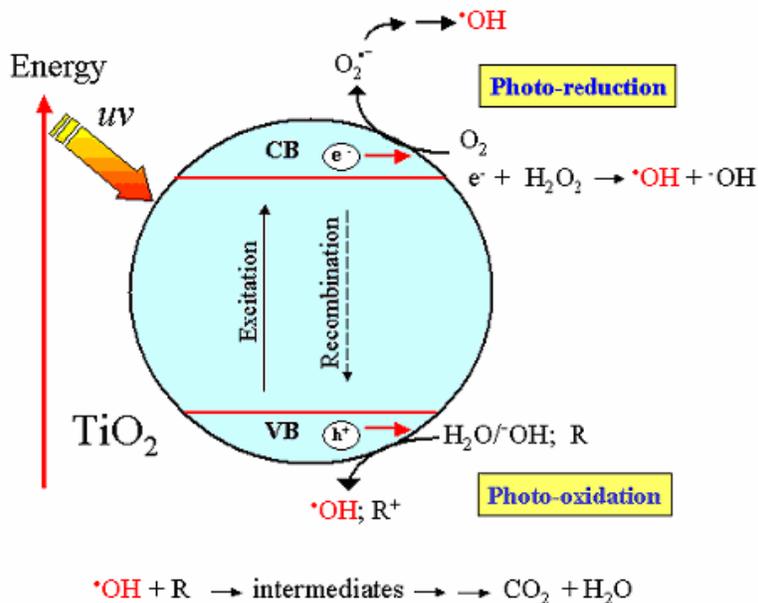


Figure 6 : Schéma de principe des réactions prenant place à la surface d'une particule de semi-conducteur (TiO_2) irradiée [Sarria, 2003].

2.4. TECHNOLOGIES SOLAIRES POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

Traditionnellement, les technologies concentrant les rayons solaires sont classées selon le degré de concentration qu'elles atteignent. Le coefficient de concentration (RC) est le rapport entre la surface de captage des radiations (ou l'ouverture du collecteur) et la surface du circuit de circulation de l'eau. Ce coefficient est directement relié à la température de fonctionnement, et en accord avec ces critères, il existe trois types de collecteur, à savoir :

- à non-concentration ou à basse température (jusqu'à 150 °C),
- à moyenne concentration ou à moyenne température (de 150 °C à 400 °C),
- à forte concentration ou à haute température (supérieure à 400 °C).

Cette classification traditionnelle n'est pas très pertinente dans le cadre de la photocatalyse où la température est un facteur secondaire, le facteur principal étant la quantité de radiations accumulées. En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur (dans le cas de la photocatalyse hétérogène), le processus étant déjà spontanément exothermique. Subséquemment, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux polluées se basent sur les deux premières catégories.

2.4.1. Collecteurs à concentration

Les « parabolic-trough concentrators » (PTCs), collecteurs à moyenne concentration (RC entre 5 et 50) ont été les premiers photoréacteurs solaires construits. Ceux-ci ont une surface réfléchissante de forme parabolique qui concentre la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de la parabole (v. Image 1). Comme seule la radiation arrivant perpendiculairement à la surface réfléchissante peut être utilisée, ils nécessitent un système de suivi du soleil, ce dernier pouvant être à un axe vertical (mouvement azimutal) ou horizontal (mouvement en site) ou à deux axes (vertical et horizontal).

Ils possèdent deux avantages principaux et le premier est que l'écoulement s'effectue en régime turbulent, assurant ainsi un transfert de masse efficace et le maintien en suspension du catalyseur dans le cas de l'utilisation du TiO_2 . Quant au second, comme le photoréacteur travaille en circuit fermé, toute volatilisation possible des substances à traiter est ainsi évitée. Par contre, quant aux inconvénients, la radiation diffuse n'est pas utilisable en raison de leur géométrie, les rendant donc inefficaces en cas de temps nuageux. De plus, le système de suivi du soleil représente un investissement important et sa maintenance est coûteuse. Finalement, dans le cas de leur utilisation dans des installations de grande échelle dont le temps de résidence dans les collecteurs s'élève à plusieurs minutes, un échauffement éventuel de l'eau doit être pris en compte. Un système de refroidissement serait alors nécessaire.



Image 1 : PTC de la PSA doté d'un système de suivi du soleil à deux axes, [CIEMAT]

2.4.2. Collecteurs à non-concentration

Les collecteurs qui ne concentrent pas la radiation solaire ($RC = 1$) sont en principe meilleurs marchés que les PTCs, car étant fixes et fait de composants simples. De plus, leur efficacité ne se voit pas réduite pour des facteurs associés à la réflexion, à la concentration et au système de suivi du soleil. Leur avantage majeur est qu'ils exploitent non seulement la radiation directe, mais aussi diffuse. Par conséquent, ils peuvent opérer par temps couvert, même si l'efficacité du système se voit réduite en comparaison avec des conditions ensoleillées. Toutefois, le problème commun est qu'ils fonctionnent en régime laminaire, ne pouvant alors assurer un bon transfert de masse. De plus, comme ils ne concentrent pas la radiation solaire, une plus vaste surface de collecteurs est donc nécessaire, impliquant alors de plus grandes chutes de pression dans le cas de l'utilisation de photoréacteurs tubulaires. Enfin, suivant le type de collecteur, une volatilisation des contaminants peut se produire.

Un exemple de collecteur à non-concentration de type cascades est montré à l'Image 2. Il se compose d'un escalier de 21 marches en acier inoxydable couvert par une vitre en Pyrex (transparente aux UV) afin de limiter l'évaporation de l'eau. Le photoréacteur, d'une surface captante de 1 m^2 , est monté sur un support fixe incliné à la latitude du lieu de l'installation.



Image 2 : collecteur à non-concentration de type cascade testé à la PSA, [CIEMAT]

2.4.3. Compound parabolic collectors

Les « compound parabolic collectors » (CPCs) sont un compromis intéressant entre les PTCs et les collecteurs à non-concentration sans leurs inconvénients respectifs. Ils sont statiques et leur surface réfléchissante est constituée de deux miroirs paraboliques concentrant la radiation sur un récepteur tubulaire situé dans le foyer de ces derniers.

Ce type de collecteur détient le système optique le plus efficace dans la catégorie de ceux à basse concentration. Grâce à la conception du réflecteur, presque tout le rayonnement incident (non seulement direct, mais également diffus) peut être disponible pour le processus photocatalytique. Comme le montre la Figure 7, la lumière réfléchie par le CPC est distribuée tout autour du récepteur tubulaire. Le coefficient de concentration est habituellement situé entre 1 et 1.5 selon le type d'application.

Comme dans les cas des PTCs, la circulation des eaux résiduaires dans les tubes récepteurs peut s'effectuer en régime turbulent. De plus, ils ne nécessitent pas de système de refroidissement de l'eau, conséquemment à leur faible coefficient de concentration. Tous ces facteurs contribuent à l'excellente performance des collecteurs CPCs dans les applications photochimiques et photocatalytiques. L'étude de la dégradation des polluants investigués a été effectuée avec ce type de collecteurs et un descriptif du matériels utilisés, ainsi qu'une illustration, se trouvent au chapitre 3.3.1.

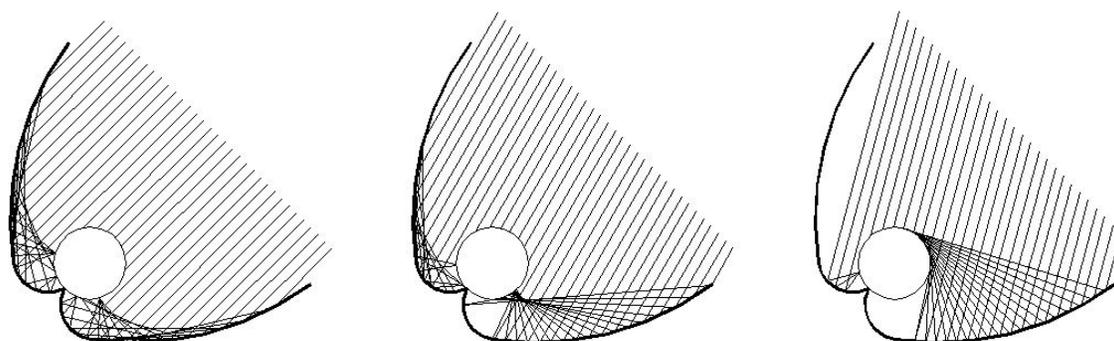


Figure 7 : Schéma des réflecteurs du CPC suivant différents angles d'incidences du rayonnement, [CIEMAT].

2.5. COUPLAGE DES PROCÉDES PHOTOCATALYTIQUES ET BIOLOGIQUES

L'application d'un système biologique de traitement des eaux usées après l'utilisation d'une méthode photocatalytique n'est possible que si les intermédiaires de réactions sont biologiquement compatibles, c'est-à-dire que sont éliminés :

- les composés initiaux biorécalcitrants,
- les intermédiaires inhibants ou non-biodégradables,
- le H₂O₂ résiduel ou tout autre accepteur d'électron inhibiteur.

Le couplage de ces procédés recèle un point critique au-delà duquel le traitement photocatalytique n'est plus souhaité. Une mauvaise optimisation du temps d'utilisation du premier traitement peut mener à l'oxydation de composés parfaitement biodégradables, augmentant ainsi les coûts de traitement inutilement. En effet, des temps de résidence élevés à l'échelle industrielle impliquent une augmentation non-négligeable de la surface des collecteurs et donc de l'investissement. De plus, l'efficacité des PAO diminue lorsque la concentration en carbone organique dissous (COD) devient faible. A partir de ce moment, si les composés intermédiaires sont biodégradables, les systèmes biologiques sont en général plus aptes à suivre le traitement. Cependant, si l'étape photocatalytique est trop courte, les intermédiaires inhibants ou non-biodégradables pourraient encore être présents et la concentration du H₂O₂ résiduel ou de tout autre composé oxydant pourrait être trop élevée, inhibant alors la biologie.

La directive 91/271/EEC [European Commission, 1991] oblige, pour toutes les agglomérations possédant entre 2000 et 10000 équivalents habitants (EH), que les eaux résiduaires soient rassemblées et traitées par un système d'épuration adéquat (généralement un traitement biologique) et cela avant le 31 décembre 2005. De même, les plus petites agglomérations possédant déjà un système de rassemblement doivent également être pourvues d'un système de traitement approprié d'ici la même date. Dans un futur proche, les industries qui posséderont un PAO pourront alors décharger les eaux résiduaires préalablement traitées dans une installation voisine de traitement biologique.

Néanmoins, les industries possèdent fréquemment leur propre STEP. Lors de l'élaboration du système de traitement des eaux résiduaires, le choix de la méthode biologique, tout comme

celui d'un système avancé d'oxydation, est un point important pour les systèmes couplés et dépend des caractéristiques des eaux à traiter et des buts fixés. Pour ses divers avantages, ainsi que ceux propices au traitement des eaux usées industrielles, l'utilisation de la biomasse immobilisée est préconisée. Seulement, les boues activées sont une technologie actuellement fort bien maîtrisée et par habitude et facilité, elles sont souvent choisies en premier lieu comme système de traitement des eaux résiduaires. Ainsi, actuellement en Europe, rares sont les STEPs équipées de cette technologie encore récente qui demande un investissement plus conséquent et requiert des opérateurs ayant suivi une formation spécialisée.

2.5.1. Procédés de traitement des eaux usées à biomasse immobilisée

Les procédés de traitement des eaux usées à biomasse immobilisée sont une alternative forte intéressante par rapport aux systèmes d'épuration à boue activée. En effet, ils permettent l'intensification des processus de biodégradation ou de bioconversion des substances polluantes contenues dans les effluents traités.

Les espaces de confinement de la biomasse immobilisée constituent un milieu très hétérogène, dans lequel existent des gradients de concentration et une importante variabilité des conditions physico-chimiques favorisant la diversité microbienne et la formation de micro-niches spécialisées. Dans un réacteur à biomasse immobilisée (RBI), les interactions microbiennes sont beaucoup plus importantes que dans un système à boue activée en raison des densités de population beaucoup plus grandes et des temps de résidence beaucoup plus longs. Ceci permet le développement d'interactions bénéfiques, comme la syntrophie, le commensalisme ou le mutualisme qui augmentent globalement l'activité spécifique de la biomasse immobilisée. Même la prédation constitue un élément favorable dans les biofilms où le « broutage » des bactéries de surface par des protozoaires, des nématodes, etc., permet de maintenir en permanence une population plus jeune, donc plus active. Enfin, l'immobilisation modifie la structure de la paroi microbienne et la composition de la membrane cytoplasmique, influençant ainsi les systèmes et les cinétiques de transferts membranaires. En effet, on observe en général un accroissement de la perméabilité membranaire des cellules immobilisées, une activité spécifique plus grande et une demi-vie plus longue que celles des cellules libres en suspension.

La biomasse immobilisée est alors appropriée aux caractéristiques des eaux usées industrielles. En effet, elle résiste bien aux charges variables de pollution et supportent les

composés toxiques. De plus, elle peut fonctionner avec des concentrations en biologie active très élevées sans compromettre les phénomènes de transfert. Enfin, l'intérêt suscité pour cette technologie dans le cadre des biotechnologies environnementales réside aussi dans les avantages suivants :

- concentration et temps de résidence de la biomasse indépendants de la charge hydraulique (taux de dilution),
- vitesse de biodégradation ou de bioconversion élevée,
- volume réactionnel réduit,
- sélection de populations localisées, stables, syntrophes et interactives,
- peu de sensibilité aux états transitoires.

Lors des expériences, un réacteur à biomasse immobilisée a été utilisé. Une description du système est présentée au chapitre 3.3.2.

PARTIE EXPERIMENTALE

RESULTATS

DISCUSSIONS

3.1. DEMARCHE EXPERIMENTALE

La première étape de la partie expérimentale de ce travail consistait à traiter les eaux usagées contenant les polluants biorécalcitrants par l'application du procédé photo-Fenton. Le but était d'étudier les potentialités maximums offertes par la photocatalyse pour minéraliser les substances cibles, ainsi que d'observer le comportement général de la réaction. L'évolution et l'efficacité du traitement ont été évaluées au moyen d'un HPLC-UV et d'un chromatographe ionique, ainsi que par la mesure du COD.

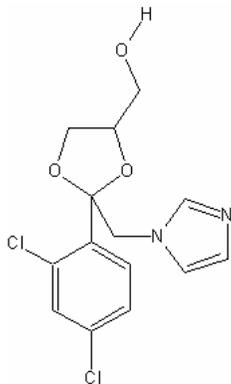
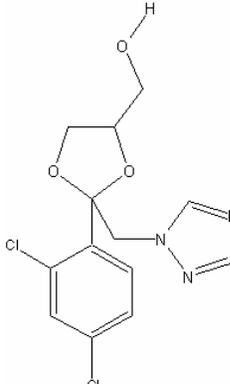
Par la suite, une évaluation de la toxicité des effluents à différentes étapes du processus de dégradation photocatalytique a été effectuée. Celle-ci a été mesurée par un essai basé sur la réduction de la bioluminescence émise par des bactéries salines (*Vibrio fischeri*). Parallèlement, les mesures de la DCO et du COD ont permis d'évaluer l'évolution de l'état moyen d'oxydation (AOS) des composés contenus dans l'eau usée. La biodégradabilité des effluents a ensuite été évaluée au moyen d'un essai de Zahn-Wellens (Z-W).

Les précédents essais de toxicité et de biodégradabilité ont permis d'indiquer alors le moment adéquat pour disposer l'effluent issu du traitement photocatalytique à un traitement biologique. Lors de cette ultime étape, le suivi de la biodégradation a été effectué par mesure du COD à des intervalles réguliers dans le temps (une ou deux fois par jour). Les réactions de nitrification et de dénitrification éventuelles ont été détectées en mesurant les ions NH_4^+ , NO_3^- et NO_2^- par chromatographie ionique. L'évolution des acides carboxyliques présents initialement dans l'effluent a été également suivie de la même manière. L'oxygène dissous, le potentiel redox, le pH et la température ont également été surveillés pour assurer une activité biologique appropriée. Enfin, la mesure des solides en suspension permettait d'indiquer si des bactéries s'étaient détachées des supports pendant le fonctionnement du système. Les résultats dérivés de cette étape ont permis de conclure de l'efficacité globale du procédé de dégradation.

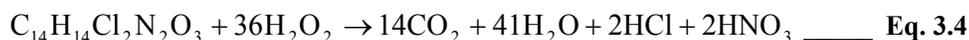
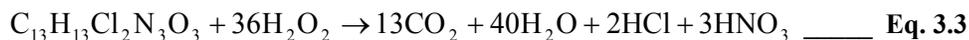
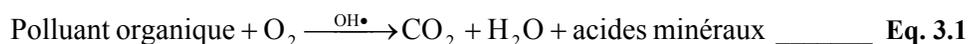
3.2. POLLUANTS ETUDIÉS

Lors de leur passage dans la STEP d'une industrie pharmaceutique, les polluants étudiés (v. Tableau 1) ont été identifiés comme biorécalcitrants. Ils possèdent tous deux un cycle aromatique contenant deux substitutions halogénées et une fonction aromatique contenant deux ou trois atomes d'azote (l'imidazole et le triazole respectivement), l'ensemble conduisant à une diminution de leur biodégradabilité. Le nombre d'atome de chlore dans une molécule est connu pour être inversement proportionnel à la biodégradation de cette dernière et une molécule contenant plus de 4 atomes de chlore n'est généralement plus dégradée par la biologie.

Tableau 1: principales caractéristiques des polluants étudiés

| | T1159 | T1207 |
|--|---|---|
| Dénomination | (±)-2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolane-4-methanol | cis-2-(2,4-dichlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolane-4-methanol |
| Formule moléculaire | C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₃ | C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃ |
| Structure moléculaire |  |  |
| Poids moléculaire [g/mol] | 329.18 | 330.17 |
| Solubilité dans l'eau [g/l] | 0.26 | 0.8 |
| Solubilité dans du méthanol [g/l] | 178 | 62 |
| Log Kow | 2.48 | 1.84 |
| Pression de vapeur à 20° C | inapplicable | inapplicable |
| pH à saturation dans l'eau | 7.3 | 4.5 |

La voie de minéralisation de ces composés par le procédé photo-Fenton peut être illustrée de façon simplifiée par les équations suivantes (Eq. 3.1-3.4) :



Les équations 3.3 et 3.4 permettent de calculer le besoin stœchiométrique en H_2O_2 pour une minéralisation complète des composés (T1159 = 200 mg/l et T1207 = 200 mg/l), c'est-à-dire pour l'oxydation de 197 mgC/l et celui-ci équivaut à 44 mM. Cependant, les besoins réels sont en général supérieurs et plus particulièrement en cas de concentration excessive. Dans cette situation, le peroxyde peut alors se comporter comme un piège à radicaux (v. chapitre 2.3.1) et aussi s'auto-décomposer comme montré à l'équation 3.2.

En outre, lorsqu'une minéralisation de plus de 50% du COD présent est désirée, la consommation en H_2O_2 a tendance à augmenter de façon considérable. En effet, plus la concentration des substances à oxyder devient faible, plus le peroxyde a tendance à s'auto-décomposer.

3.3. MATRIELS ET METHODES ANALYTIQUES

3.3.1. Description du réacteur photocatalytique

L'installation que nous avons utilisée est un réacteur de type CPC. Elle est composée de collecteurs, d'un réservoir, d'une pompe, ainsi que d'une unité centrale de commande permettant de contrôler et lire en temps réel les paramètres physico-chimiques caractérisant l'effluent.

Le réacteur solaire se compose de 4 collecteurs paraboliques dit CPC soutenus par une armature d'aluminium représentant une surface irradiée totale (S_{CPC}) de 4.16 m² (v. Image 3). La plateforme est inclinée de 37° par rapport à l'horizontal (latitude locale) et est orientée plein Sud. Chaque unité de collecteur est constituée de 5 tubes de verre montés en série, représentant un volume d'irradiation total de 44.6 l. Afin de pouvoir réaliser toutes les

opérations antérieures à l'expérience héliophotocatalytique (dissolution des composés, ajustement du pH, etc.), les collecteurs peuvent être couverts avec des plaques d'aluminium.



Image 3: CPC utilisé durant l'étude

Le volume total du réacteur (V_T) peut varier entre 70 et 82 l selon le niveau du liquide dans le réservoir. Il comprend le volume irradié total (V_i) de 44.6 l ainsi que le « volume mort » du réacteur (réservoir + tubes).

En outre, ce réacteur est équipé de plusieurs instruments de mesure et de contrôle des conditions physico-chimiques du système :

- sonde à mesure ampéremétrique sur une électrode d'or pour le contrôle de la concentration en H_2O_2 et ajustement possible de cette dernière au moyen d'une pompe à diaphragme,
- sonde à pH et ajustement possible ce dernier au moyen de deux pompes à diaphragme gérant les apports en acide et en base,
- thermomètre et ajustement automatique de la température à l'aide d'un système de chauffage et de refroidissement ; réglage possible entre 10 et 60 °C,

- débitmètre électromagnétique et ajustement du débit au moyen de la pompe de recirculation.

La fiche technique de l'équipement du réacteur, ainsi que des illustrations sont disponibles à l'annexe 1.

3.3.2. Description du réacteur biologique

Le réacteur peut fonctionner en mode batch comme en mode continu. Une division en 4 étapes consécutives marque le fonctionnement du système: neutralisation, conditionnement, biodégradation et décantation, chacune d'elle se déroulant dans un réservoir spécifique. Le schéma du réacteur biologique est présenté à la Figure 8 et sa fiche technique ainsi qu'une illustration photographique sont disponibles à l'annexe 2.

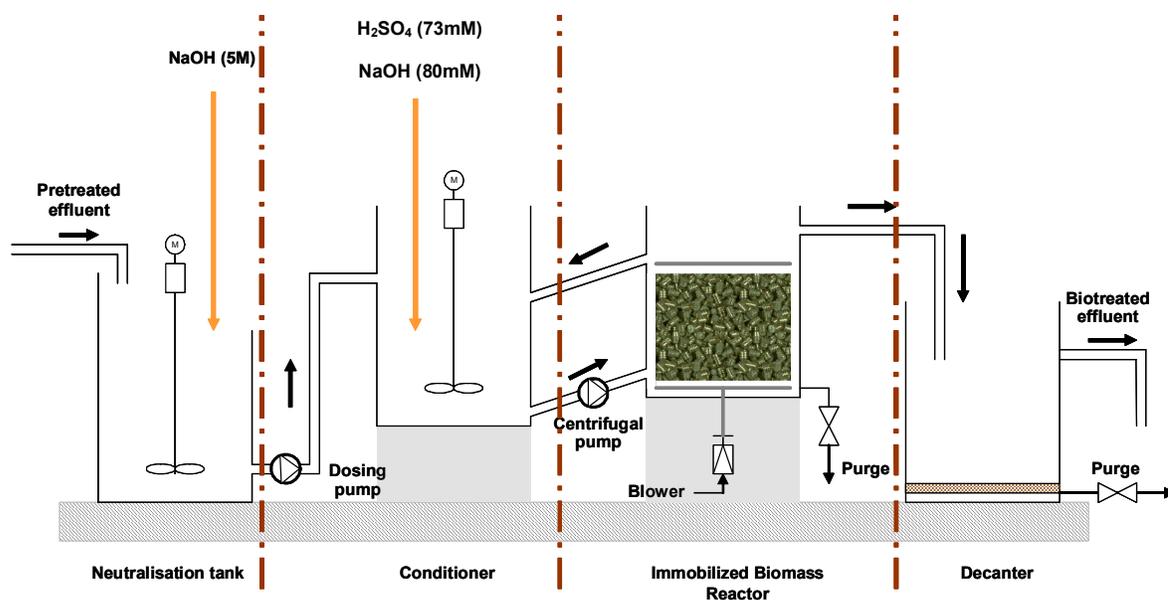


Figure 8 : schéma de fonctionnement du réacteur biologique, [CIEMAT]

Réservoir de neutralisation

Le réservoir de neutralisation est employé pour rassembler et neutraliser l'eau usagée venant du traitement photocatalytique. La décantation du catalyseur peut également être effectuée dans ce réservoir. Comme la réaction de photo-Fenton est conduite dans des conditions acides (pH d'environ 2.8), cette étape permet de neutraliser la solution avant le traitement biologique

(ajustement du pH entre 6.5 et 7.5 avec du NaOH 5 M). Aucun dispositif mécanique ou automatisé n'est installé pour le dosage de la basification.

Conditionneur

Durant la période du traitement biologique, le conditionneur permet d'ajuster légèrement le pH (entre 6.5 et 7.5) avec des solutions de H₂SO₄ 73 mM et de NaOH 80 mM, ainsi que de fournir les aliments nécessaires à une croissance bactérienne optimale. L'ajustement du pH est automatique et s'effectue à l'aide de 2 pompes individuelles pour les apports basiques et acides. Les apports nutritifs, quant à eux, se font manuellement. En fonctionnement continu, le mélange des effluents du réacteur à biomasse immobilisée et du réservoir de neutralisation se produit en cet endroit. Notons que la géométrie de ce réservoir permet un brassage sans aucun mécanisme ou agitateur automatisé. Enfin, ce réservoir est équipé d'un thermomètre, ainsi que d'une sonde à potentiel redox permettant la mesure de la conductivité.

Réacteur à biomasse immobilisé

Les eaux entrant dans le RBI sont filtrées à 200 µm pour éviter que des particules ou des suspensions de catalyseur n'entrent dans le réacteur. Le volume du RBI est de 170 l et celui-ci est rempli de 90 à 95 l d'anneaux de polypropylène de 15 mm de diamètre. Ce matériel a été colonisé par une boue activée provenant d'une usine de traitement des eaux résiduaires conventionnelle (AQUALIA, Almería). Les conditions aérobies sont maintenues par deux ventilateurs et une sonde permet de mesurer l'oxygène dissous. Le RBI fonctionne à flux ascendant et une pompe centrifuge permet une circulation continue entre ce dernier et le conditionneur.

Décanteur

Le décanteur n'est utile qu'en fonctionnement continu et le remplissage de celui-ci s'effectue par débordement du RBI et avec le même débit que celui qui alimente le conditionneur depuis le réservoir de neutralisation.

3.3.3. Mesure du rayonnement ultraviolet solaire

Le rayonnement ultraviolet solaire global (UV_G) a été mesuré par un radiomètre UV (KIPP & ZONEN, modèle CUV3), monté sur une plateforme inclinée de 37° par rapport à l'horizontal (le même angle que le CPC). Ce dernier fournit des données en terme $W_{UV} \cdot m^{-2}$. Ces mesures permettent d'estimer l'énergie reçue par une surface orientée de la même façon que le radiomètre.

L'Equation 3.5 permet de combiner des données obtenues durant plusieurs jours et de les comparer avec d'autres expériences photocatalytiques, cela grâce à la normalisation du temps d'irradiation (t_{30W}). Ce dernier est le temps équivalent dans le cas où l'énergie reçue serait constamment de $30 W_{UV} \cdot m^{-2}$ (énergie solaire UV typique d'un jour parfaitement ensoleillé au environ de midi à la PSA). En outre, le ratio V_i / V_T permet la comparaison de résultats obtenus avec d'autres photoréacteurs ayant une géométrie différente:

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV_G}{30} \cdot \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad \text{Eq. 3.5}$$

avec,

- t_{30W} : le temps d'irradiation normalisé (min),
- t_n : l'heure de prélèvement de l'échantillon n ,
- UV_G : le rayonnement ultraviolet solaire global moyen mesuré pendant Δt_n ($W_{UV} \cdot m^{-2}$),
- V_i : le volume irradié total (l),
- V_T : le volume total du réacteur (l),

L'équation 3.6 permet quant à elle de calculer l'énergie incidente par unité de volume accumulée durant l'expérience :

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot UV_G \cdot \frac{S_{CPC}}{V_T} \quad \text{Eq. 3.6}$$

avec,

- $Q_{UV,n}$: l'énergie accumulée par unité de volume à t_n (kJ/l),
- S_{CPC} : la surface du CPC (m^2).

3.3.4. Analyses chimiques et biologiques

COD

Le degré de minéralisation des produits chimiques étudiés a été déterminé par suivi du carbone organique dissous (COD) par injection des échantillons filtrés dans un analyseur Shimadzu-5050A TOC. Ce dernier mesure le carbone dissous total (CT) et le carbone inorganique dissous (CI), le COD étant la différence entre ces deux. L'appareil de mesure est équipé de détecteurs NDIR (infrarouge non dispersif) et a été calibré avec une solution étalon de phtalate de potassium d'hydrogène.

HPLC

La concentration des composés T1159 et T1207 a été suivie en utilisant la chromatographie liquide à phase renversée (écoulement 0.5 ml/min) couplée à un détecteur UV. Le matériel utilisé était un HPLC-UV (Agilent, série 1100) équipé d'une colonne C-18 (LUNA 5 microns, 3x50 mm, Phenomenex). Les échantillons ont été préparés en effectuant une dilution de 2 avec du méthanol. La phase mobile était constituée de 10% de méthanol, de 35% d'acétonitrile et de 55% de solution tampon ((NH₄)₂CO₃, 0.5% p.v.). La longueur d'onde utilisée était de 225 nm.

Chromatographie ionique

Les concentrations en cation ont été déterminées avec un chromatographe ionique Dionex DX-120 équipé d'une colonne Dionex Ionpac CS12A 4x250 mm. L'élution isocratique a été faite avec du H₂SO₄ 20 mN à un débit de 1.2 ml/min durant 15 minutes. Les concentrations en anions et en acides carboxyliques ont été mesurées avec un chromatographe ionique Dionex DX-600 en utilisant une colonne Dionex Ionpac AS11-HC 4x250 mm. Le débit était de 1.5 ml/min et l'élution a été faite en mode gradient avec du NaOH. Une description des méthodes et des éluions correspondantes utilisées selon l'ion à analyser est disponible à l'annexe 3

H₂O₂

La concentration en peroxyde d'hydrogène a été déterminée par titration en mélangeant 5 ou 10 ml d'échantillon (*V_e*) avec 20 ml de H₂SO₄ 2 N, 25 ml de KI 0.2 N et 10 gouttes d'iodure de zinc. Après un repos de 30 minutes dans l'obscurité, la solution a été titrée avec du

Na₂S₂O₃ 0.1 N jusqu'à ce qu'elle devienne translucide. La concentration en peroxyde d'hydrogène peut être alors calculée comme suit :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/l)} = \text{Volume de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1 N (ml)} / V_e \text{ (ml)} \cdot 1700$$

Concentration en fer

La concentration en fer a été déterminée par complexométrie en utilisant l'o-phénanthroline et la méthode se base sur la norme ISO 6332. L'absorption a été mesurée à une longueur d'onde de 510 nm et de l'eau distillée a été utilisée pour le calibrage de l'appareil. Le protocole de mesure est présenté à l'annexe 4.

DCO

Les mesures de la DCO ont été effectuées avec le kit Spectroquant[®] 1.14540.0001. La méthode est analogue à EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D et ISO 15705. L'échantillon est oxydé par une solution sulfurique chaude de dichromate de potassium avec du sulfate d'argent comme catalyseur. Les chlorures sont masqués par le sulfate de mercure. La concentration des ions Cr₂O₇²⁻ jaunes non consommés est ensuite dosée par photométrie.

Toxicité

La toxicité des effluents a été évaluée à l'aide de la méthode BioFix Lumi-10. Celle-ci permet d'obtenir un pourcentage d'inhibition de l'activité bactérienne au moyen de la mesure de l'intensité lumineuse émise par les microorganismes après un temps d'incubation de 5 et 15 minutes.

Biodégradabilité

La biodégradabilité des effluents a été évaluée avec un essai de Zahn-Wellens. La méthode se base sur le protocole directif 88/302/EEC (European Commission, 1988) et permet d'évaluer la biodégradabilité des substances organiques hydrosolubles et non-volatiles une fois exposées à des concentrations relativement élevées de microorganismes dans un essai statique. Ces derniers ont été prélevés dans une usine conventionnelle de traitement des eaux résiduaires (AQUALIA, Almería).

L'essai s'est déroulé à 25 °C en chambre noire dans des flacons de 250 ml contenant un agitateur faisant aussi office d'aérateur. La concentration d'inoculum dépend de la concentration en **COD** des échantillons à tester et elle a été calculée en employant l'expression suivante :

$$\text{Concentration d'inoculum [mg de bactéries centrifugées/l]} = \frac{3}{0,09} \cdot \text{COD} \quad \text{Eq. 3.7}$$

Il a été considéré que 3 est un ratio approprié entre l'inoculum (masse sèche des bactéries) et le **COD**, 9% étant le pourcentage correspondant à la masse sèche des bactéries. Avant l'ajout de celui-ci, les solutions à tester ont été neutralisées avec du NaOH pour atteindre un pH adéquat à l'activité des microorganismes (entre 6.5 et 7.5)

Afin de tester la bonne portance des bactéries, une solution de référence contenant un substrat facilement biodégradable a été élaborée (100 mg/l de diéthylène glycol et 35 mg/l de glucose). Deux blancs ont été préparés, contenant chacun respectivement 1.1 g et 0.26 g d'inoculum afin de pouvoir représenter au mieux la gamme des échantillons à tester. Une solution nutritive a été ajoutée à tous les échantillons. Sa composition est disponible à l'annexe 5.

Le processus de dégradation a été surveillé par la mesure du COD à un intervalle régulier approprié à l'avancement de la biodégradation. Les résultats sont généralement représentés en pourcentage de biodégradation (D_t). Celui-ci est le rapport entre le COD éliminé et le COD mesuré trois heures après le début de l'expérience. Il s'exprime comme suit :

$$D_t = \left[1 - \frac{(C_t - C_B)}{(C_A - C_{BA})} \right] \cdot 100 \quad \text{Eq. 3.8}$$

avec,

D_t : le pourcentage du COD biodégradé au temps t (%).

C_A : le COD mesuré trois heures après le début de l'essai (mg/l).

C_t : le COD au temps t (mg/l).

C_B : le COD du blanc au temps t (mg/l).

C_{BA} : le COD du blanc mesuré trois heures après le début de l'essai (mg/l).

3.4. MODES OPERATOIRES

3.4.1. Réacteur photocatalytique

Les conditions théoriques dans lesquelles il était nécessaire de travailler étaient les suivantes :

- pH = 2.8,
- $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$,
- étude de la cinétique de dégradation : $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 200 et 500 mg/l,
étude de la toxicité et de la biodégradation : $[\text{H}_2\text{O}_2] \sim 100 \text{ mg/l}$,
- $[\text{T1159}] = 200 \text{ mg/l}$ et $[\text{T1207}] = 200 \text{ mg/l}$.

Le mandataire de l'étude demandait de travailler avec une solution contenant une concentration égale pour les deux substances. La concentration à saturation dans l'eau de T1159 étant de 260 mg/l, une concentration de 200 mg/l pour chacun des composés a donc été choisie. Ce choix s'est effectué dans l'optique de travailler avec une concentration élevée sans toutefois qu'apparaissent des problèmes dus à leur précipitation éventuelle.

Le photoréacteur a été construit pour une utilisation d'une concentration en Fe^{2+} comprise entre 10 et 20 mg/l, ce qui correspond à une efficacité optimale au regard du comportement optique de celui-ci. L'objectif était de pouvoir utiliser une concentration maximale compatible avec un post-traitement biologique sans devoir éliminer le Fe^{2+} à la fin du traitement photocatalytique.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend des conditions physico-chimiques dans lesquelles l'expérience est conduite et les paramètres clés pour une dégradation optimale des polluants sont décrits ci-dessous.

Rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]$ / $[\text{Fe}^{2+}]$

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci. Au contraire, une majoration de la concentration en peroxyde d'hydrogène entraîne un accroissement du taux de dégradation sans influence notable sur la cinétique. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois, travailler en présence d'un très grand excès peut devenir un facteur limitant, le fer ferreux et le peroxyde

d'hydrogène pouvant se comporter comme des pièges à radicaux (v. chapitre 2.3.1). En conséquence, il est désirable que le ratio $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ soit aussi bas que possible, afin d'éviter toutes réactions similaires. Enfin, comme le peroxyde d'hydrogène fait partie des principaux responsables des coûts opérationnels, son dosage revêt un intérêt prépondérant.

pH

Selon le ligand, le complexe de fer ferrique absorbe la lumière de façon différente et ainsi, la réaction de régénération du fer (Eq. 2.16) peut se dérouler avec différents rendements quantiques et également à différentes longueurs d'onde. En conséquence, le pH joue un rôle crucial dans l'efficacité d'une réaction de photo-Fenton, car les complexes formés sont fortement influencés par celui-ci. Ainsi, l'optimum se situe à un pH de 2.8, car à ce pH, la précipitation du fer n'a pas encore lieu et l'espèce dominante en solution est le $[Fe \cdot (H_2O)_5(OH)]^{2+}$, molécules les plus photoréactives parmi les complexes de fer ferrique-eau.

Concentrations en anions inorganiques

La vitesse de dégradation peut diminuer en présence de certains anions pouvant réagir avec les radicaux hydroxyles ou former des complexes non-réactifs avec le fer. Lors d'une étude sur la dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique [Sun et Pignatello, 1992], il a été conclu que l'anion SO_4^{2-} était responsable de la formation de complexes non-réactifs alors que l'anion Cl^- piégeait les radicaux. L'action négative du Cl^- a aussi été démontrée dans une étude portant sur la dégradation du colorant azoté orange II [Kiwi et *al.* 1997]. Enfin, les ions carbonates et phosphates ont aussi une action similaire, car ces derniers piègent les radicaux hydroxyles et les ions phosphates ont la particularité de précipiter le fer.

3.4.1.1. Déroulement de l'expérience photocatalytique

Comme la dissolution des composés était relativement difficile, un réservoir doté d'un système de brassage et de recirculation était utilisé pour cette opération. Une fois que la concentration voulue était atteinte, le début de l'expérience consistait au transvasement de la solution dans le photoréacteur, puis à la mise en marche de la pompe de recirculation. La seconde étape consistait à ajuster le pH à une valeur de 2.8 avec de l'acide sulfurique pour éviter la précipitation de l'hydroxyde de fer. Celle-ci était suivie de l'ajout du sel de fer

($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), puis du peroxyde d'hydrogène (60 ml pour l'étude de la cinétique et 30 ml pour l'étude de la toxicité et de la biodégradabilité, H_2O_2 30% p.v.). Ces premières étapes se faisaient avec les collecteurs couverts et à une température constante (habituellement 30 °C), celle-ci étant maintenue durant le reste de l'expérience. La couverture était ensuite enlevée et des échantillons étaient prélevés à des heures prédéterminées ou en fonction du déroulement de l'expérience. La concentration du peroxyde dans le réacteur était contrôlée par des analyses fréquentes et corrigée en ajoutant les quantités consommées pour éviter sa disparition complète. Quant au pH, celui-ci ne baissait que très légèrement et ne nécessitait donc pas d'ajustement.

3.4.2. Réacteur biologique

Le réacteur a été utilisé en mode batch. La première étape consistait à remplir le réservoir de neutralisation avec l'eau provenant du traitement photo-Fenton. Une fois l'effluent neutralisé, une analyse par chromatographie ionique a été effectuée afin de déterminer les éléments minéraux manquants. Ceux-ci ont été complétés en suivant le protocole disponible à l'annexe 6. Une fois ces opérations accomplies, une constante recirculation a été maintenue entre le conditionneur et le RBI jusqu'à la stabilisation de la biodégradation. Le taux de recyclage a été défini de façon à assurer une homogénéisation correcte, tout en respectant un temps de séjour suffisant dans le RBI afin que les bactéries ne soient pas détachées du support. Un débit de recyclage entre 500 et 700 l/h s'est trouvé approprié pour atteindre ces objectifs.

3.5. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.5.1. Suivi de la dégradation de T1159 et T1207

La cinétique de dégradation et de minéralisation des deux polluants a été étudiée en maintenant une concentration en peroxyde d'hydrogène presque toujours supérieure au besoin instantané (entre 140 et 360 mg/l) et cela jusqu'à leur disparition. Dans ces conditions, il est possible d'étudier la cinétique de disparition maximum des substances non-biodégradables pour une concentration en Fe^{2+} de 20 mg/l. Théoriquement, une concentration entre 200 et 500 mg/l aurait dû être maintenue jusqu'à la fin de l'expérience pour pouvoir étudier le comportement général dans des conditions idéales à une cinétique d'oxydation optimale. Cependant, dès 24 minutes, les concentrations en H_2O_2 n'ont pas été suffisantes dues à sa rapide disparition (des concentrations de 30 mg/l ont été atteintes). Il est donc supposé possible de pouvoir observer de meilleurs rendements si ces conditions auraient été maintenues.

La Figure 9 représente l'évolution de la concentration des polluants conjointement à la minéralisation du COD en fonction du temps normalisé (t_{30W}). Les concentrations en ions (ammonium et nitrate représenté sous forme d'azote totale et chlorure) et en acides carboxyliques (pyruvate, acétate, oxalate et formiate) en fonction du temps normalisé sont aussi représentées. Leur évolution est visible depuis le moment où se déroule la première réaction Fenton (v. ch. 2.3.1), qui a lieu dans l'obscurité dès l'ajout du peroxyde d'hydrogène. A $t_{30W} = 0$ min, la couverture d'aluminium a été retirée et le procédé photo-Fenton s'est alors déroulé (v. ch. 2.3.4.1). Notons que les données pour les acides carboxyliques sont manquantes jusqu'à $t_{30W} = 36$ min.

La disparition des composés s'observe après 24 minutes d'irradiation (temps normalisé), toutefois, ceux-ci, avant d'atteindre une minéralisation complète, sont transformés en sous-produits intermédiaires, pouvant parfois être encore plus toxique que les substances d'origine selon les composés étudiés. L'observation du COD nous mène au même raisonnement. Celui-ci reste stable jusqu'à la première réaction photo-Fenton et ne baisse que progressivement par la suite (jusqu'à $t_{30W} = 24$ min), indiquant donc une transformation progressive des solutés avant leur minéralisation complète. Toutefois, il est aussi possible que l'apparition de complexes ferriques à haut rendement quantique puisse jouer un rôle quant à la vitesse de minéralisation du carbone organique (v. ch. 2.3.4.1).

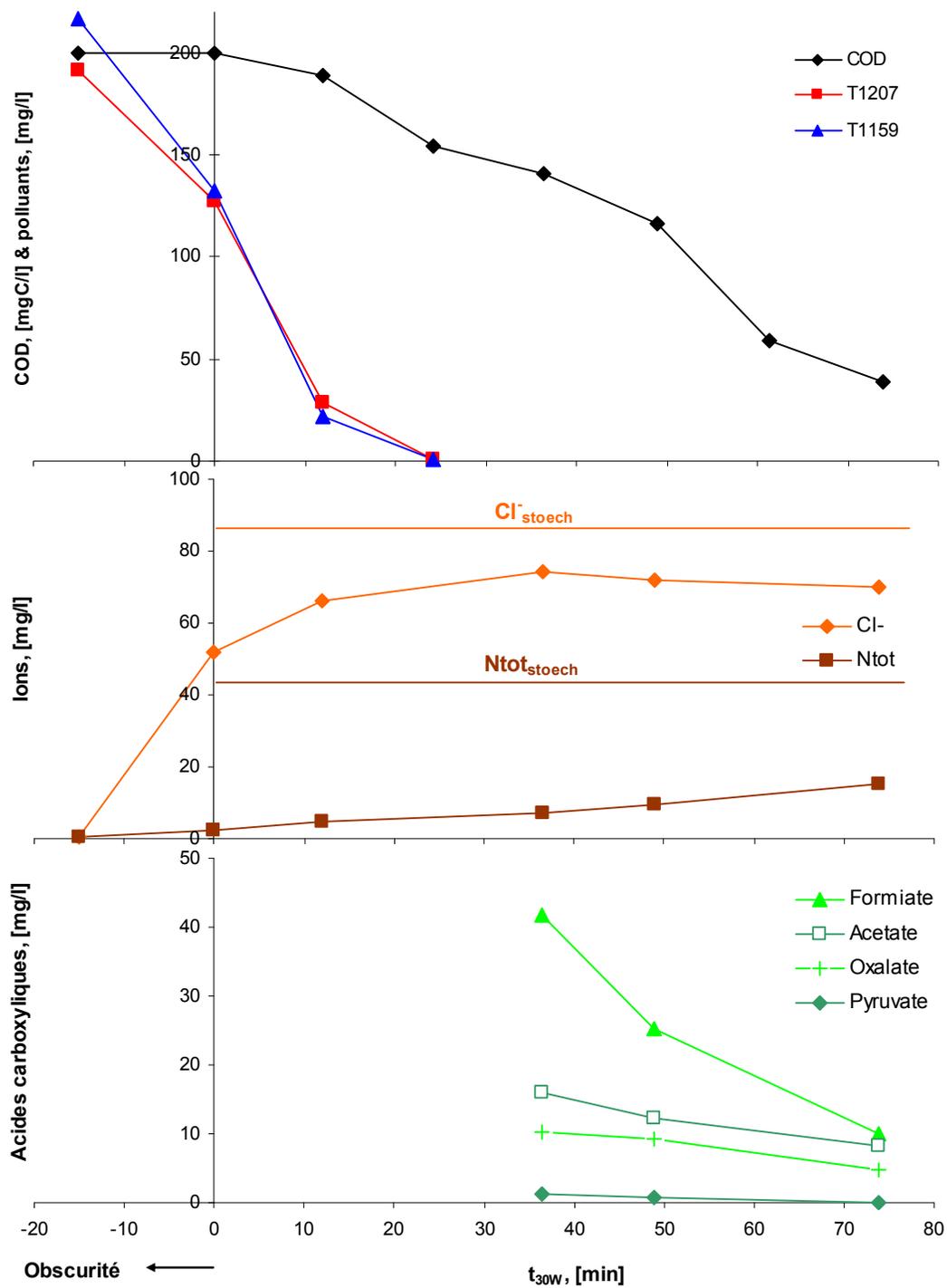


Figure 9: Cinétique de minéralisation des polluants et suivi de la dégradation de ces derniers par l'analyse des ions et des acides carboxyliques

La libération totale du chlore et de l'azote contenus dans les substances mères mène théoriquement à une concentration de 86 mg/l en ions chlorures et à 43 mg/l d'azote (mesure des ions ammonium et nitrate). La Figure 9 montre une déchloration rapide durant la réaction Fenton, puis plus lente par la suite. Après 36 minutes d'irradiation, c'est-à-dire lorsque les polluants d'origine ont disparu, une concentration seuil de 74 mg/l est atteinte (86% du chlore total). D'une manière générale, la déchloration des molécules ayant des substitutions halogènes lors du processus de photo-oxydation est très rapide et mène à la concentration maximale en ions chlorure attendue. Dans notre cas, des erreurs de manipulation ont sûrement été commises. La libération des atomes d'azote est quant à elle plus lente, étant donné que ces derniers font partie d'un noyau aromatique, demandant ainsi une plus grande énergie pour casser les liaisons. A la fin de l'expérience, soit après 74 minutes, seul le 36% de l'azote a été minéralisé. A ce stade du phototraitement, 39 mgC/l sont encore dissous dans l'effluent, soit le 19% du COD initial. Formulons l'hypothèse qu'à ce degré de photo-oxydation, les seules molécules organiques présentes soit la fraction restante des cycles aromatiques contenant l'azote, soit l'imidazole et le triazole. Le COD subsistant théorique serait alors le 17% de celui initialement présent, ce qui confirmerait l'hypothèse. Quant à l'évolution du ratio $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, celui-ci indique que l'azote est d'abord minéralisé sous forme d'ammonium au début du phototraitement, puis oxydé en nitrate par la suite. Toutefois, seul 2.4% du nitrate total théorique a été mesuré à $t_{30W} = 74$ min, mais ce dernier n'apparaîtrait vraisemblablement en plus grande proportion que lors d'un phototraitement avancé.

Une légère baisse progressive du pH (de 2.9 à 2.5) s'observe au moment où commencent à disparaître les composés d'origine ($t_{30W} = 0$ min). Il est alors fort probable qu'à ce moment là apparaissent les premiers acides carboxyliques, molécules à fort potentiel de biodégradation. Dû aux mesures manquantes, il n'est alors pas possible de connaître les concentrations maximales qu'il est possible d'atteindre pour les 4 acides carboxyliques observés. Toutefois, après 36 minutes de procédé photo-Fenton, celles-ci sont au plus haut en considérant les échantillons qui ont été mesurés, sommant alors 17% du COD présent à ce moment (140 mg/l), ce qui représente qu'une faible fraction. En outre, l'analyse de l'évolution de ces derniers montre qu'à partir de 36 minutes, ceux-ci sont oxydés, minéralisant ainsi une partie du carbone organique dissous facilement biodégradable.

Conclusion intermédiaire

D'après les observations précédentes, la rapide disparition des polluants cibles serait due à leur déchloration, mais le fractionnement de la chaîne carbonée (groupement méthanol) ou du groupe fonctionnel dioxolane pourraient aussi être en partie responsables. Les deux substances sont donc transformées en sous-produits de structure et de potentiel de biodégradabilité inconnues, vu la faible fraction du COD représentée par les acides carboxyliques produits. Cependant, il semblerait qu'après qu'ait été minéralisé le 80% du COD, seuls les fonctions imidazole et triazole soient encore présentes dans l'effluent.

Il a été remarqué durant d'autres expériences, que lorsque étaient atteints les 50 mg/l de COD, ce dernier ne baissait que lentement par la suite. Il a été démontré par plusieurs auteurs que le triazine ne peut être entièrement minéralisé par les PAO, dû à la grande résistance de son cycle aromatique aux attaques des radicaux hydroxyles [Pelizzetti et *al.* 1992, Arnold et *al.* 1995, Huston et Pignatello 1999, Hincapié et *al.* 2006]. Il a aussi été démontré qu'en prolongeant le traitement (oxydation lente avec le procédé photo-Fenton), il est possible d'oxyder le triazine en acide cyanurique, lequel est non-toxique et parfaitement biodégradable [Pelizzetti et *al.* 1992]. La structure chimique de l'imidazole et du triazole est très proche de celle du triazine, pouvant alors expliquer la difficulté du procédé photo-Fenton à minéraliser la fraction restante de la pollution carbonée dissoute.

A ce stade de l'étude, la toxicité ainsi que la biodégradabilité des composés intermédiaires doivent donc être évaluées, afin de déterminer le moment opportun pour un couplage et cela après la disparition des substances mères biorécalcitrantes et si possible avant d'atteindre le stade où la minéralisation du COD devient plus lente.

3.5.2. Toxicité

L'étude de la toxicité a été effectuée en collectant des échantillons dépourvus de peroxyde d'hydrogène, afin que les bactéries utilisées pour effectuer le test ne souffrent pas de sa présence. En conséquence, après chaque ajout de H₂O₂ (30 ml, 30% p.v.), les échantillons ont été collectés lorsque la sonde indiquait une concentration quasi nulle. Dû à leur coloration, ceux-ci ont été dilués d'un facteur de 2 pour effectuer les mesures.

La Figure 10 représente l'évolution de la toxicité après 15 minutes d'incubation conjointement à la disparition du polluant T1159 et à la minéralisation du carbone dissous en

fonction du temps normalisé (t_{30W}). Sur cette figure, le polluant T1207 n'est pas représenté, car celui-ci suit une évolution quasi similaire à T1159. Au temps $t_{30W} = 32$ min, il est possible d'observer un saut dans l'évolution du COD. L'expérience a été effectuée sur deux jours et entre temps, le système a été recouvert et arrêté. Il est donc possible que le peroxyde résiduel ait provoqué cette chute selon la réaction Fenton (v. chapitre 2.3.1), mais il se peut aussi qu'une partie des composés en solution ait précipité en raison d'une baisse de la température et de l'arrêt de la pompe de circulation.

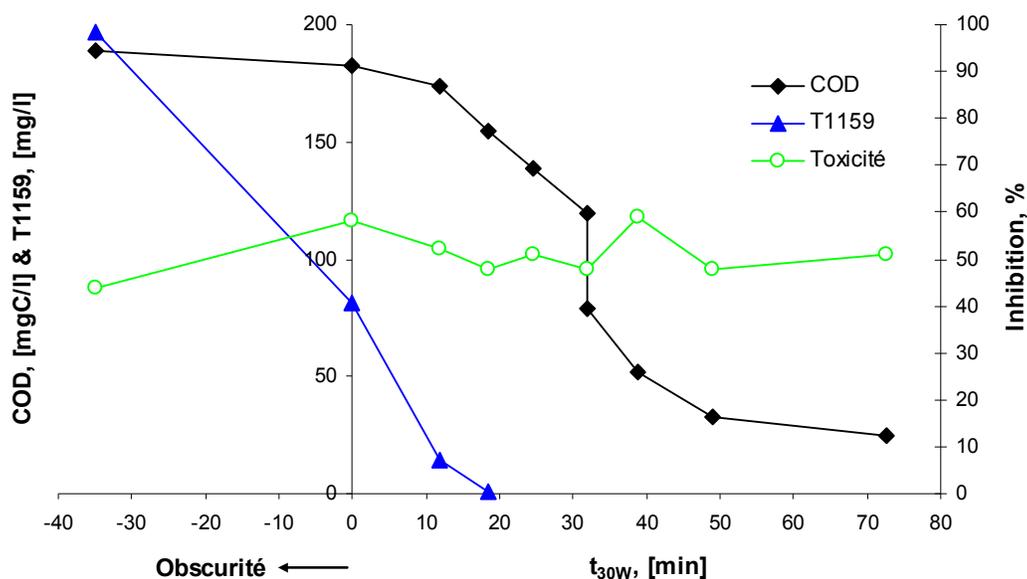


Figure 10 : Evolution de la toxicité conjointement à la minéralisation du COD

La CE_{50} n'a pas été calculée et par conséquent, les résultats ne peuvent être comparés à d'autres substances de référence. Cependant, l'observation de la Figure 10 nous indique que la toxicité n'augmente pas quelque soit l'avancement du phototraitement. Les légères différences de réponse ne sont pas significatives et peuvent être reliées au facteur biologique de l'expérience. Enfin, ce test utilise des bactéries bien plus sensibles que celles utilisées dans un système de traitement biologique et par conséquent, de très faibles concentrations de substances toxiques peuvent déjà être inhibitrices.

3.5.2.1. Etat moyen d'oxydation

La mise en relation des données expérimentales du COD et de la DCO selon l'équation 3.9 permet d'obtenir l'état moyen d'oxydation (Average Oxidation State, AOS), lequel est un indicateur du degré d'oxydation des substances dissoutes et de leur potentiel de biodégradation [Sarria, 2003].

$$\text{AOS} = 4 \cdot \frac{\text{COD} - \text{DCO}}{\text{COD}} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Le COD et la DCO sont exprimés en mMC et en mMO₂ respectivement. L'AOS prend des valeurs situées entre (+4) pour le CO₂, l'état le plus oxydé du carbone et (-4) pour le CH₄, l'état le plus réduit. La formation d'intermédiaires très oxydés est une indication indirecte de l'habilité du prétraitement à augmenter la biodégradabilité de l'effluent. Cependant, il est possible d'être en présence d'un AOS élevé sans pour autant que les composés intermédiaires puissent être dégradés par la biologie, car étant hautement toxiques. Dans ce cas, nous pouvons par exemple être en présence d'une molécule qui a subi une substitution de l'un de ces atomes d'hydrogène par un atome de chlore.

La Figure 11 représente l'évolution de l'AOS des substances présentes ainsi que l'évolution du COD en fonction du temps normalisé (t_{30W}).

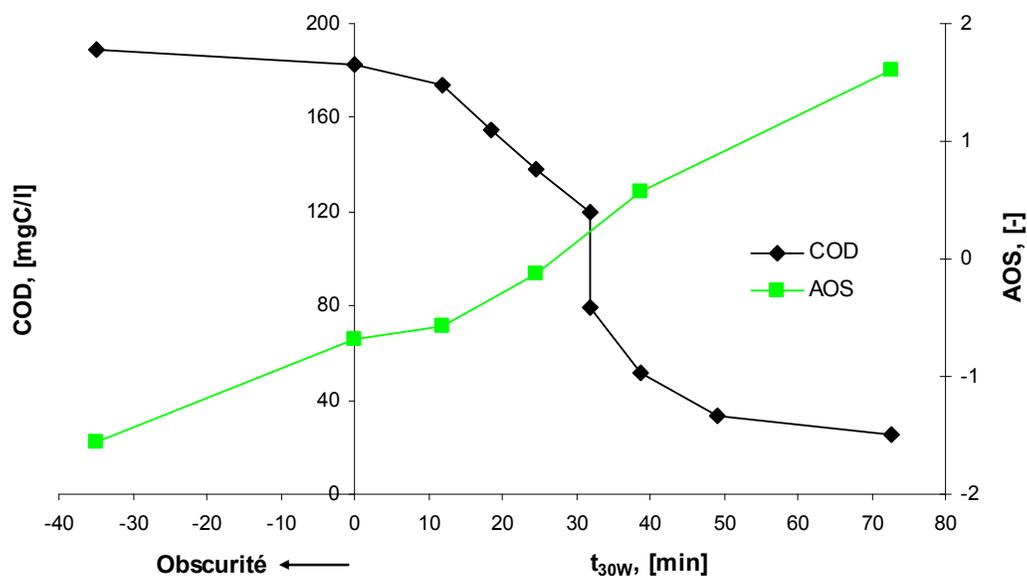


Figure 11 : Suivi de l'état moyen d'oxydation des composés dissous (AOS)

L'observation de la Figure 11 nous montre que l'AOS croit en fonction du temps d'irradiation et qu'une valeur de 1.6 est atteinte lorsque que le COD restant est de 25 mg/l. En guise de référence, l'acide malique, composé facilement biodégradable, a une valeur théorique d'AOS de 1. L'observation faite à la Figure 10 nous a informé que la toxicité ne s'accroît pas au cours du traitement et par conséquent, l'augmentation de l'AOS nous indique potentiellement une augmentation de la biodégradabilité des composés dissous au cours de l'oxydation photocatalytique.

Conclusion intermédiaire

Le phototraitement de l'effluent est bénéfique à l'augmentation de l'AOS et il semblerait qu'un traitement avancé permette d'obtenir des composés facilement biodégradables. Parallèlement, la toxicité s'est révélée constante quelque soit le stade de la photocatalyse. Cependant, les données actuelles ne permettent pas de conclure de la biodégradabilité des effluents prétraités, car l'AOS et la toxicité ne sont que des pré-indicateurs. Pour affiner cette étude, la mise en place d'un test de Zahn-Wellens et par la suite, l'exécution d'une expérience avec couplement à l'échelle pilote sont donc nécessaires pour déterminer la durée minimum de traitement photo-oxydant requise.

3.5.3. Zahn-Wellens

Tout comme l'étude de la toxicité, l'essai de Zahn-Wellens (Z-W) a été effectué en collectant des échantillons dépourvus de peroxyde d'hydrogène, afin que les bactéries ne souffrent pas de sa présence. En conséquence, après chaque ajout de H₂O₂ (30 ml, 30% p.v.), les échantillons ont été collectés lorsque la sonde indiquait une concentration quasi nulle.

Le test de Z-W permet, lorsque les échantillons atteignent une dégradation de la pollution dissoute de 70% en 28 jours ou moins, de certifier que l'effluent est biodégradable. Dans le cas où ce pourcentage n'est pas atteint, il n'est alors pas encore possible de juger de la biodégradabilité de l'effluent dans une STEP. Par contre, en ce qui concerne un traitement employant des populations bactériennes non-acclimatées, les points suivants peuvent aussi être établis lors d'un essai de Z-W :

- toxicité des eaux à traiter,
- présence de composés inhibiteurs des réactions métaboliques,

- présence de composés non-assimilables,
- nécessité d'un temps d'adaptation.

La Figure 12 représente l'évolution du pourcentage de biodégradation (D_t) au cours de l'essai pour des échantillons issus de différentes étapes du phototraitement (le temps écoulé lors de la prise de l'échantillon et le COD correspondant sont indiqués dans la légende). Celle-ci a cessé d'être représentée à partir du 18^e jour, car par la suite, le pourcentage de biodégradation reste stable ou à tendance à diminuer, dû à la mort d'une partie des bactéries. Malgré que le test ait été effectué avec toute la gamme d'échantillons (de $t_{30W} = -30$ min à $t_{30W} = 161$ min) et en considérant que l'effluent ne peut être déversé dans un système de traitement biologique qu'au moment où les substances mères biorécalcitrantes aient disparues (à partir de $t_{30W} = 39$), seules les variables jugées intéressantes ont été représentées sur ce graphique. Notons que le protocole directif 88/302/EEC [European Commission, 1988] recommande d'effectuer l'essai avec des échantillons contenant entre 50 et 400 mg/l de COD (COD = 17 mg/l pour l'échantillon à de $t_{30W} = 161$ min). Le test n'a révélé aucune disparition de la pollution carbonée due à l'adsorption et l'échantillon de référence contenant le diéthylène glycol a permis de conclure de la bonne portance des bactéries utilisées.

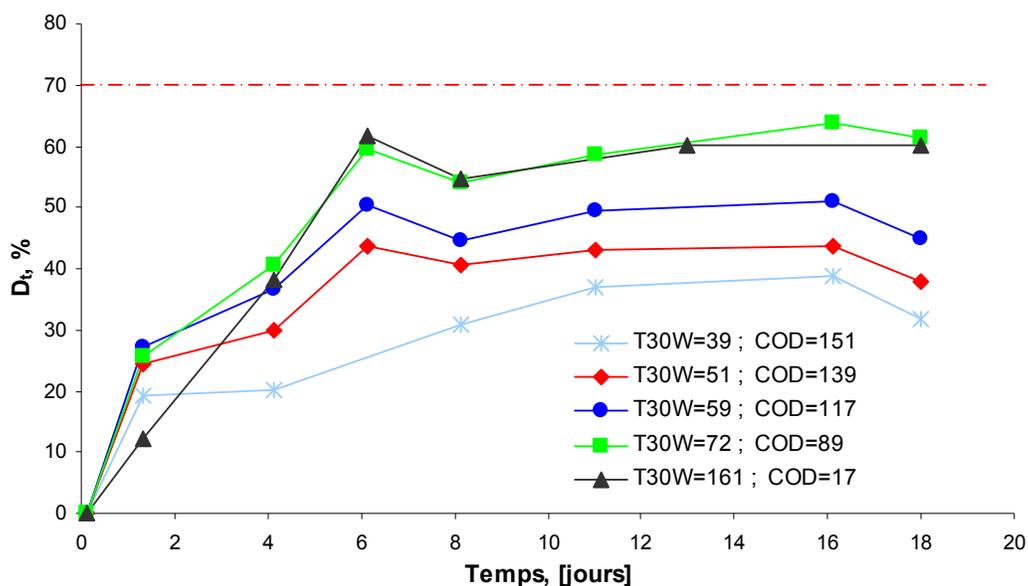


Figure 12 : évolution de la minéralisation du COD au cours de l'essai de Z-W

Lors de l'essai de Z-W, aucune toxicité n'a été mise en évidence pour tous les échantillons. En effet, l'activité des microorganismes a été relevée positive durant toute la durée de l'essai par abaissant régulier de la pollution carbonée de tous les échantillons. La dégradation s'étant stabilisée à partir du 11^e jour (v. Figure 12), une dose de glucose équivalente à 50 ppm de COD a été ajoutée à tous les échantillons le 24^e jour afin de déterminer si les bactéries étaient encore vivantes. Le control s'est montré positif par la disparition complète de celui-ci en 4 jours. De ces affirmations, il est aussi possible d'affirmer qu'aucun composé inhibiteur n'est à suspecter.

La Figure 13 représente l'effet positif de l'augmentation du temps du traitement oxydatif sur la biodégradabilité (D_t) de l'effluent dès la première réaction Fenton.

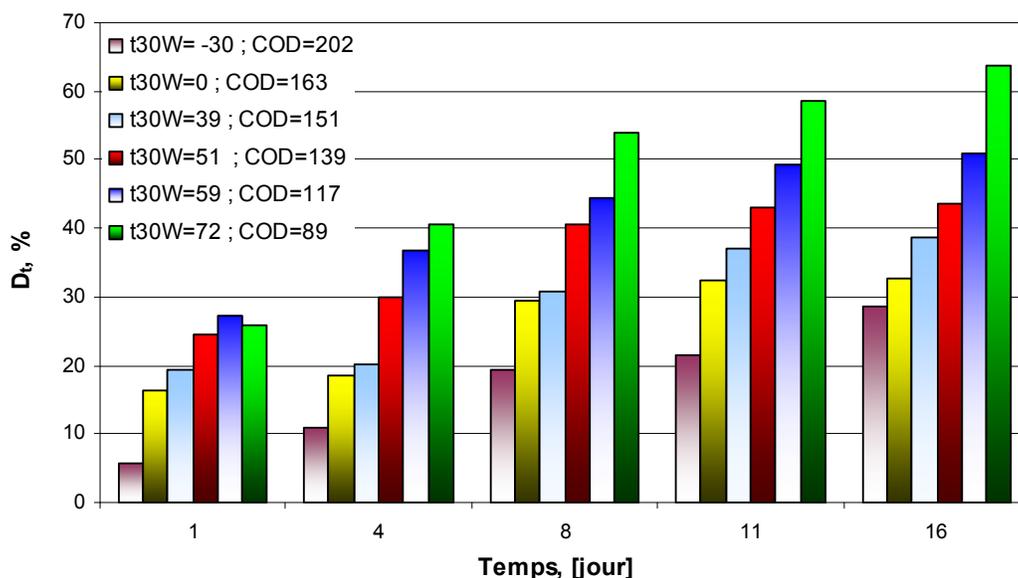


Figure 13 : conséquence de l'augmentation du temps du phototraitement sur la biodégradabilité de l'effluent

Les deux polluants d'origine ont été jugés non-biodégradables. Lors de l'essai de Z-W, un peu moins de 30% de ces composés s'est révélé être biodégradable (échantillon $t_{30W} = -30$ min), représentant ainsi, aussi faible qu'il soit, un certain potentiel d'épuration. La même observation est valable pour les premiers sous-produits dérivés, car tous les échantillons contenant encore une partie des substances mères (jusqu'à $t_{30W} = 23$ min compris) atteignent un pourcentage de biodégradation d'environ 30%. Cependant, l'effet de la photo-oxydation

est bénéfique, car celle-ci permet d'accélérer le processus d'épuration biologique. En effet, les 30% de biodégradation sont atteints après 16 jours pour l'échantillon $t_{30W} = -30$ min, après 8 jours pour les échantillons $t_{30W} = 0$ min et $t_{30W} = 39$ min et enfin après 4 jours pour celui à $t_{30W} = 51$ min. Ces observations suggèrent alors qu'une période d'adaptation vis-à-vis des deux polluants cibles est nécessaire aux microorganismes.

L'observation de la Figure 12 nous suggère que le phototraitement devient intéressant après que disparaissent les 2 polluants cibles (à partir de $t_{30W} = 39$ min), moment à partir duquel une nette augmentation de la vitesse de biodégradation de l'effluent est constatée. A partir de ce point, une augmentation du temps de la photocatalyse permet aussi une appréciable augmentation de la biodégradabilité. Au bout de 6 jours, 44, 51 et 62% sont atteints par les échantillons ayant subi 51, 59 et 72 minutes de traitement photo-Fenton respectivement. Une plus longue période de photo-oxydation ne semblerait pas justifiée, car le pourcentage d'élimination de la pollution carbonée pour les échantillons qui suivent n'augmente pas. Il est même inférieur, sauf pour le dernier échantillon ($t_{30W} = 161$ min) qui a alors un comportement similaire à l'échantillon ayant subi 72 minutes de photocatalyse. La quantité de substances non-assimilables ne se voit donc pas réduire et le phototraitement ne fait qu'oxyder le COD biodégradable, ce qui est préjudiciable à l'optimisation des coûts.

Une stabilisation de la dégradation s'observe à partir du 11^e jour de l'expérience. Deux causes sont alors à suspecter. La première serait que nous sommes en présence de composés non-assimilables. La deuxième nous laisse penser qu'un temps d'adaptation serait nécessaire pour que l'oxydation de substances suive son cours. Dix-sept jours n'ont pas permis aux bactéries de s'adapter aux substances présentes et de poursuivre la dégradation. On peut donc supposer que les composés restants ne sont pas assimilables.

Conclusion intermédiaire

Le test de Z-W nous a permis de confirmer l'effet bénéfique d'un prétraitement photo-oxydatif en vue de l'utilisation de la biologie par la suite. La présence des polluants d'origine et des premiers sous-produits dérivés a été relevée comme défavorable à un traitement biologique et de ce fait, la durée du phototraitement minimum requise est de 39 minutes. Celle-ci est le temps nécessaire à la disparition des polluants d'origine et à la transformation des sous-produits en substances à potentiel de biodégradabilité plus élevé, comme les acides

carboxyliques. Enfin, lorsque l'effluent atteint les 89 mg/l de COD, il est inutile de poursuivre le phototraitement, car la biodégradabilité des substances présentes ne se voit pas augmenter.

La pré-oxydation d'environ 55% du COD initial semblerait donc être le critère à appliquer pour pouvoir atteindre un rendement optimal lors d'un couplage. En outre, considérant que le rendement épuratoire d'une STEP est supposé supérieur à celui du test de Z-W (plus grande quantité de bactéries, volume plus grand, réacteur mieux adapté aux circonstances, etc.) il est donc très probable d'obtenir des résultats satisfaisants pour le choix énoncé plus haut.

3.5.4. Couplage photoréacteur-réacteur à biomasse immobilisée

Le mode opératoire de cette expérience a été semblable à celui qui aurait été exécuté dans une installation commerciale. Selon le COD qu'il était désiré d'atteindre et la quantité de pollution carbonée à oxyder, la dose de peroxyde d'hydrogène nécessaire a été estimée à partir des expériences antérieures. L'acide sulfurique, le sulfate de fer et le H₂O₂ ont été versés ensemble et le photoréacteur a été par la suite directement découvert. L'expérience photocatalytique s'est terminée lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène fut nulle. S'il s'était avéré que le pourcentage d'oxydation du COD voulu n'aurait pas été atteint, de faibles doses de H₂O₂ auraient été ajoutées successivement jusqu'au stade de traitement désiré. Deux expériences photocatalytiques (chacune de 80 l) ont été nécessaires pour pouvoir remplir le réacteur biologique (150 l) du volume souhaité.

3.5.4.1. Premier couplage

L'objectif lors du premier couplage était d'obtenir un effluent contenant environ 100 mgC/l. Le Tableau 2 présente alors les caractéristiques chimiques de l'effluent destiné au traitement biologique. A ce stade d'oxydation, les composés d'origine ont disparu et ont subi une déchloration complète, mais le traitement n'est pas assez avancé pour voir apparaître les premiers nitrates. D'après les expériences antérieures, les acides carboxyliques sembleraient être présents à leur concentration maximale.

Tableau 2 : caractéristiques chimiques de l'effluent destiné au traitement biologique avant neutralisation

| | | | | | | | | | | | |
|------------|-------|------|------------------------|-----|------|--------------------------|-------|------|-----------------|------|------|
| CT | 123.5 | mg/l | Na⁺ | 5.7 | mg/l | Cl⁻ | 70.7 | mg/l | Acétate | 18.6 | mg/l |
| CI | 9.1 | mg/l | NH⁴⁺ | 9.1 | mg/l | NO³⁻ | 0.0 | mg/l | Formiate | 52.2 | mg/l |
| COD | 114.4 | mg/l | K⁺ | 1.4 | mg/l | NO²⁻ | 0.0 | mg/l | Pyruvate | 1.6 | mg/l |
| pH | 2.2 | - | Mg²⁺ | 0.5 | mg/l | SO^{4 2-} | 388.8 | mg/l | Maléate | 0.0 | mg/l |
| | | | Ca²⁺ | 3.0 | mg/l | PO^{4 3-} | 0.0 | mg/l | Oxalate | 7.7 | mg/l |

Lors du test de Z-W, il était escompté d'obtenir un meilleurs rendement de biodégradation avec le RBI, mais tel n'a pas été le cas. Le Tableau 3 permet de comparer les résultats issus du RBI et du test de Z-W, ces derniers ayant été choisis comme les plus similaires à ceux correspondants au RBI.

Tableau 3 : comparaison des résultats issus du test de Z-W et du RBI lors du 1^{er} couplage

| | Z-W | RBI |
|--------------------------------------|------------|------------|
| COD avant l'expérience [mg/l] | 129.7 | 114.4 |
| COD à t = 0 [mg/l] | 116.8 | 109.5 |
| % de biodégradation | 51.0 | 57.0 |

Les pourcentages de biodégradation à la fin des traitements biologiques sont très similaires pour les deux expériences, prouvant la représentativité du test de Z-W. Dans le cas du RBI, un rendement épuratoire de la pollution carbonée de 57% a été atteint en 4 jours, pour une valeur finale de COD de 62.4 mg/l. Seulement, dès le deuxième jour de l'expérience, une augmentation de la concentration des matières en suspension et des substances minérales a été constatée (en particulier l'ammonium), indiquant la lyse des microorganismes du système. La pollution carbonée restante était donc non-biodégradable et une partie semblait même être toxique pour la faune bactériologique.

A titre d'exemple, l'ordonnance sur la protection des eaux [Conseil fédéral suisse, 1998] fixe une valeur maximale de 10 mg/l de COD concernant le rejet des eaux polluées communales provenant de stations d'épuration de plus de 2000 EH (aucune norme européenne n'est disponible pour le COD). D'autres études utilisant le même RBI ont atteint des concentrations seuils en COD de 20 mg/l, la partie restante étant due à la biologie présente. Même si dans notre situation il n'était alors pas possible de respecter l'ordonnance, le COD restant était

encore bien trop important pour pouvoir rejeter cet effluent dans le milieu naturel, d'autant plus que la partie résiduelle était non-biodégradable et toxique.

Il a été décidé de répéter l'expérience dans l'optique d'observer l'évolution de la biodégradation de ce même effluent, mais cette fois en présence de microorganismes pré-adaptés à la composition de celui-ci. Entre temps, le RBI a été vidé et rempli avec un effluent biodégradable issu de la photo-oxydation de substances biorécalcitrantes, afin de régénérer la faune microbiologique sans toutefois lui donner un substrat facilement biodégradable.

3.5.4.2. *Second couplage*

L'analyse de la composition chimique du second effluent avant sa neutralisation a montré des caractéristiques quasi similaires au premier (v. Tableau 2). Seulement, le mode opératoire des expériences photocatalytiques s'est déroulé d'une manière un peu différente. En effet, n'escomptant pas les résultats obtenus lors du premier couplage, l'objectif premier de cette expérience était d'obtenir un effluent tout juste débarrassé des substances mères, contenant donc une concentration en COD plus élevée que celle désirée par la suite. Par simplicité, le procédé Fenton a été utilisé pour arriver à la quantité de pollution carbonée voulue. Quarante-millilitres de peroxyde d'hydrogène ont donc été rajoutés au réservoir de neutralisation contenant alors 160 l d'eaux usées. Entre les mesures effectuées en fin de traitement et au début de l'expérience biologique, une faible quantité de H₂O₂ encore présente a diminué le COD à une valeur de 87.1 mg/l.

Le Tableau 4 permet de comparer les résultats issus du RBI et du test de Z-W pour le second couplage.

Tableau 4 : comparaison des résultats issus du test de Z-W et du RBI lors du 2^e couplage

| | Z-W | RBI |
|--------------------------------------|------------|------------|
| COD avant l'expérience [mg/l] | 97.7 | 104.9 |
| COD à t = 0 [mg/l] | 89.5 | 87.4 |
| % de biodégradation | 63.8 | 59.3 |

Pour cette expérience, la valeur minimale de COD atteinte fut de 51.8 mg/l après 2.5 jours. Ce résultat mène à un pourcentage de biodégradation de 59%, lequel est aussi similaire à celui atteint par le test de Z-W. Cependant, la dose restante de peroxyde d'hydrogène n'a quasiment

pas amélioré le potentiel de biodégradabilité de l'effluent (lors du premier couplage, le pourcentage biodégradé était de 57%). Comme lors du premier couplage, la partie restante de la charge carbonée était toxique, toutefois, à moindre degré que lors du premier essai. L'objectif d'épuration n'a donc à nouveau pas été atteint.

Conclusion intermédiaire

Se référant au pourcentage de biodégradation, le test de Z-W a permis de prévoir correctement celui qu'il était possible d'espérer dans un système à plus grande échelle. En revanche, aucun signe de toxicité des substances à traiter n'a été constaté, ce qui n'était pas le cas pour le RBI. Notons que la période d'inoculation du RBI fut courte et cela par manque de temps à disposition. Il est donc très probable que le système ne fut pas encore à l'équilibre lors de ces deux couplages et plutôt que de toxicité, il est alors préférable de parler de choc d'acclimatation. En outre, la période d'adaptation de la biomasse active entre les deux couplages fut elle aussi trop courte. Toutefois, le choc d'acclimatation observé lors du 2^e couplage s'est révélé de plus faible amplitude, ce qui suggérait que des bactéries parfaitement acclimatées n'auraient pas souffert. Dans ce cas là, le test de Z-W aurait permis de prédire correctement le comportement qu'il était possible d'observer dans un système de plus grande échelle. Toutefois l'étude de la biodégradabilité d'un effluent issu d'un traitement photocatalytique devrait s'achever avec un couplage, en particulier dans les cas suivants :

- Le but de l'étude est de mettre en place une installation commerciale, laquelle nécessite des données précises quant au temps de phototraitement optimal pour un couplage. Les résultats vont ainsi permettre un dimensionnement exacte de l'installation, permettant un résultat d'épuration certain et pouvant conduire à la réduction des coûts totaux (v. ch. 3.5.5).
- Les 70% de biodégradation n'ont pas été atteints lors du test de Z-W. Il se peut alors qu'un système à grande échelle contenant une faune microbiologique parfaitement acclimatée ait un meilleur rendement.

A ce stade de l'étude, une analyse des composés intermédiaires présents a différents stades du phototraitement permettrait de déterminer si ceux-ci sont dangereux pour l'environnement. En effet, les acides fulviques et humiques ne sont pas biodégradables, mais sont sans gravité pour l'écosystème. Il se peut que la fraction non-biodégradable des effluents étudiés ne soit pas nuisible au cycle de l'eau. Dans ce cas là, l'effluent pourrait être traité jusqu'au moment où sa

biodégradabilité n'augmenterait plus. Par la suite, la fraction qui ne peut pas être biodégradée par un système biologique pourrait être rejetée sans souci dans les eaux de surface. Cependant, si ces substances intermédiaires présentent des caractéristiques préjudiciables au milieu naturel, il est donc nécessaire de prolonger le phototraitement, que cela soit dans l'optique d'oxyder entièrement l'effluent ou de poursuivre dans l'idée qu'un couplage est possible.

3.5.5. Etude économique

Les polluants étudiés ont été envoyés par une entreprise pharmaceutique se situant en Belgique et servent de référence dans le but d'étudier la possibilité d'utilisation du procédé photo-Fenton pour le traitement de ses effluents biorécalcitrants. Cette étude économique a pour objectif de donner un premier aperçu des coûts engendrés par la mise en place d'une telle installation solaire.

3.5.5.1. Données à disposition

L'entreprise pharmaceutique possède une usine de production de produits chimiques qui opère en mode batch (350 différents procédés) générant 1400 effluents de composition différente. Actuellement environ 1800 m³ par jour d'eaux usées sont traités par la STEP de cette industrie et environ 120 m³ sont collectés séparément et traités hors-site (récupération, incinération). Des substances reconnues comme étant non-biodégradables (polluants étudiés, solvants chlorés, etc.) sont contenues dans les eaux usées rejetées à la STEP. Il est potentiellement possible de séparer les effluents biodégradables de ceux qui ne le sont pas, néanmoins avec quelques exceptions, dues au manque de flexibilité de certains procédés et de leurs équipements respectifs. Le débit estimé de la partie biorécalcitrante s'élève à au moins 25'000 m³/an. Comme la composition de ces eaux usées varie considérablement, aucune donnée représentative moyenne concernant la charge polluante n'est disponible. Les polluants T1159 et T1207 ont été étudiés à une concentration respective de 200 mg/l, bien qu'en réalité ceux-ci soient rejetés en plus faibles quantités. Envoyés sous l'égide de modèle, l'étude économique se base donc sur la dégradation d'un effluent contenant une concentration égale de 200 mg/l pour T1159 et T1207, équivalent à 200 mg/l de COD.

3.5.5.2. Cas supposés

Les résultats issus du couplage nous ont indiqué qu'il est peut-être nécessaire d'augmenter la durée du traitement photocatalytique. Dans cette étude, deux cas seront alors considérés. Le premier (cas 1) avec un effluent entièrement traité avec la photocatalyse (COD restant d'environ 10 mg/l), c'est-à-dire qu'une fois le traitement achevé, les eaux pourront être directement rejetées à l'égout selon les normes en vigueur. Le second cas (cas 2) sera étudié avec un effluent contenant encore environ 30 mg/l de COD qui seront ensuite traités par la STEP de l'industrie considérée. Seulement, des études supplémentaires doivent alors être menées afin de déterminer la faisabilité de cette option. En particulier, s'il s'avère que les 30 mg/l de COD restant sont biodégradés dans le RBI, il se peut que leur épuration dans la STEP en place pose problème. En effet, si la pollution carbonée est plus difficilement biodégradable, cette dernière ne va pas être minéralisée par les bactéries, car d'autres sources de carbone plus facilement assimilables sont présentes. La fraction restante va donc se retrouver tel quelle dans l'environnement et il s'agit donc de s'assurer de sa non-toxicité pour le milieu aquatique, ainsi que de sa non-persistance.

3.5.5.3. Normes

Actuellement, la législation émise par le gouvernement wallon concernant le déversement des eaux usées dans les eaux de surface n'émet pas de normes concernant la DCO et le COD. Seule la DBO₅ est soumise à une réglementation. Pour cette raison et par souci de respecter les impositions européennes, les normes suivantes devraient être appliquées pour le cas 1 [European Commission, 1991] :

- DBO₅ < 25 mg O₂/l,
- DCO < 125 mg O₂/l,
- MES < 35 mg/l.

3.5.5.4. Méthodologie

La première installation commerciale se basant sur le procédé photo-Fenton a été construite en 2004 en Espagne dans la province d'Almería. Celle-ci a été érigée dans la firme Albaida Recursos Naturales y Medio Ambiente S.A. Elle recycle des bouteilles vides ayant contenu

des pesticides et leur lavage génère des eaux usées contenant plusieurs centaines de milligrammes de pesticides par litre qui sont alors traités par cette installation. Cette dernière, d'un volume total de 1'061 litres et d'une surface irradiée de 150 m², a été dimensionnée pour traiter 1'875 m³ d'eaux usées par année. Cette étude économique s'est alors basée sur ce cas réel et certains coûts lui sont directement proportionnels.

Comme le montre l'équation suivante, les coûts totaux peuvent être divisés en deux composantes, soit les coûts d'investissement et les coûts opérationnels :

$$C_T = \frac{C_I \cdot FRC}{V_T} + C_O \quad \text{Eq. 3.10}$$

avec,

- C_T : le coût total du système de traitement par unité de volume (€/m³),
- C_I : les coûts totaux d'investissement (€),
- C_O : les coûts annuels opérationnels par unité de volume (€/m³),
- V_T : le volume d'eaux usées traité par année (25'000 m³/an),
- FRC : le facteur de recouvrement du capital.

Le facteur de recouvrement du capital peut être calculé comme suit :

$$FRC = \frac{r \cdot (1+r)^N}{(1+r)^N - 1} \quad \text{Eq. 3.11}$$

avec,

- r : le taux d'intérêt (%),
- N : la période d'étude considérée (15 ans).

Le coût du capital est différent pour chaque investisseur et par conséquent, le taux d'intérêt variera selon celui-ci et sera aussi fonction du risque du projet. Les valeurs typiques utilisées pour les projets d'usine de traitement des eaux usées se situent entre 6 [Sattler et al. 2004] et 10% [Hirvonen et al. 1998]. Un taux d'intérêt de 6% a été assigné, mais précisons que le choix de ce paramètre peut influencer sensiblement le résultat de l'étude économique. Ce taux

mène à un FRC de 10.3%, correspondant alors à la fraction de l'investissement à payer chaque année durant la période d'étude considérée.

3.5.5.5. Hypothèses

Durée de vie de l'installation

Les études économiques conventionnelles des systèmes d'épuration des eaux résiduaires industrielles estiment à 10 ans la période d'amortissement du capital investi. La durée de vie d'un héliophotoréacteur est estimée à au moins 15 ans, en considérant que seuls les éléments optiques (miroirs et tubes) devraient être changés une fois durant cette période. Cette durée a donc été choisie pour la définition de la période d'amortissement du capital investi.

Facteur de sécurité

Lors d'un dimensionnement d'une usine de traitement des eaux usées, un facteur de sécurité est toujours appliqué pour assurer une capacité de traitement suffisante dans toutes situations. Dans le cas des installations solaires photocatalytiques, la surface de collecteurs est en générale majorée de 25% par rapport à la surface nécessaire issue des tests de faisabilité. Ce facteur de sécurité a donc été appliqué lors de l'étude.

Coût du terrain

Le coût de la surface nécessaire à la mise en place d'un système de traitement a été négligé, car l'espace est considéré comme disponible et suffisant sur le site industriel ou peu cher à l'achat.

Catalyseur

L'objectif était de pouvoir utiliser une concentration maximale en Fe^{2+} compatible avec un post-traitement biologique sans devoir l'éliminer à la fin de la photocatalyse. Le traitement de celui-ci, en tant que déchet après précipitation dans le réservoir de neutralisation, n'est donc pas pris en compte.

Fonctionnement de l'installation

L'étude s'est basée sur un effluent de 25'000 m³/an, équivalent à 68.5 m³/j. Le photoréacteur fonctionnerait alors en mode batch avec un volume journalier équivalent à la quantité moyenne d'eaux usées rejetées par jour. Cela signifie que le système doit être dimensionné pour traiter ce volume lorsque l'énergie solaire est disponible, c'est-à-dire en l'espace de 12 heures, durée moyenne d'ensoleillement pendant l'année. Par conséquent, le système serait alors vidé et rempli durant la nuit. Il s'agit donc de prévoir un bassin de rétention des effluents qui aurait l'avantage d'homogénéiser les apports journaliers provenant de différents processus et donc de compositions différentes. Si les débits sont sujets à de grandes variations d'un jour à l'autre, ce bassin doit être dimensionné de façon à pouvoir contenir les surplus momentanés. Par manque de données, celui-ci n'a pas été dimensionné et n'est donc pas compris dans les coûts de l'installation.

3.5.5.6. Coûts d'investissement

Les coûts totaux d'investissement (C_I) sont basés directement sur ceux de l'installation d'Albaida et comprennent :

- les matériaux nécessaires à l'installation de traitement,
- les pièces de rechange,
- le transport et l'installation,
- les coûts imprévus.

Ils sont fonction de la surface du CPC et peuvent être calculés à l'aide de la formule suivante :

$$C_I = C_{CPC} \cdot S_{CPC} + 25 \cdot (2.76 \cdot S_{CPC} + 210) + 27'000 \quad \text{Eq. 3.12}$$

avec,

- C_{CPC} : le coût du CPC par unité de surface du collecteur, obtenu directement de celui de l'installation d'Albaida (950 €/m²). Celui-ci n'inclus pas l'équipement de control et la préparation du terrain,
- **25** : le coût unitaire du béton armé (€/m²) [Bala, 2005],
- **27'000** : le coût total de l'équipement de control (€),

- $2.76 \cdot S_{CPC} + 210$: expression permettant de calculer la surface d'occupation au sol de l'installation (m^2). L'expression s'obtient en considérant que la surface occupée par les réservoirs, la tuyauterie, etc., est constante et que la surface d'occupation au sol est directement proportionnelle à la surface des CPCs. La surface constante a été estimée à 3 fois celle de l'installation d'Albaida, soit à $210 m^2$. Notons que cette valeur est très approximative, car elle dépend de nombreux facteurs, comme la distance entre les réservoirs et les collecteurs due à la configuration du site, le volume nécessaire aux réservoirs, etc. Toutefois, le coût engendré ne correspond qu'à une fraction minime du coût total.
- La surface nécessaire (S_{CPC}) au traitement d'une solution donnée selon la quantité d'énergie solaire disponible se calcule comme suit :

$$S_{CPC} = \frac{Q_{UV} \cdot V_T}{T_{sol} \cdot UV_G \cdot 3600} \quad \text{Eq. 3.13}$$

avec,

- S_{CPC} : la surface nécessaire du CPC (m^2),
- Q_{UV} : l'énergie nécessaire par unité de volume (J/l) pour obtenir un pourcentage de dégradation voulu (v. Eq. 3.6),
- V_T : le volume d'eaux usées traité par année (l/an),
- T_{sol} : le temps d'utilisation à l'année (4380 h/an),
- UV_G : la moyenne annuelle de la radiation UV globale au site donné, du lever à la tombée du jour (W/m^2). L'entreprise se situe à Bruxelles et la radiation UV disponible est en moyenne de $10 W/m^2$, [<http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/pv/>],
- 3600 : le facteur de conversion (s/h).

Le tableau suivant présente les résultats obtenus selon les équations présentées ci-dessus :

Tableau 5 : coûts d'investissement pour la mise en place d'un système de traitement photocatalytique à Bruxelles

| | Cas 1 | | Cas 2 | |
|------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Q_{UV} | 30.00 | kJ/l | 15.00 | kJ/l |
| V_T | 25'000 | m ³ /an | 25'000 | m ³ /an |
| UV_G | 10.0 | W/m ² | 10.0 | W/m ² |
| S_{CPC} | 5'946 | m ² | 2'973 | m ² |
| Coût total d'investissement | 6'090'802 | € | 3'061'526 | € |

D'après la surface de CPC nécessaire, il est possible de calculer le volume irradié et le volume du réservoir nécessaire pour contenir l'effluent journalier à traiter. Le photoréacteur utilisé lors des expériences avait un volume irradié de 10.72 l/m² de CPC. En émettant l'hypothèse que le volume mort correspondant à la tuyauterie est négligeable par rapport au volume du réservoir, ce dernier équivaut au volume total à traiter moins le volume irradié. Dans le cas 1, le réservoir sera de 5 m³ et dans le cas 2 de 37 m³.

L'analyse du Tableau 5 nous indique que de vouloir diminuer par deux la quantité de COD de l'effluent (division par deux de Q_{UV}), implique le doublement de la surface des récepteurs. Cette conséquence est directement reliée aux derniers composants restants, l'imidazole et le triazole, comme présenté au chapitre 3.5.1. Comme le coût total d'investissement est quasi proportionnel à la surface nécessaire du CPC, le fait observé nous montre l'importance de l'utilisation postérieure d'un traitement biologique.

Contrairement à la radiation globale arrivant au site de la PSA, celle disponible à Bruxelles subit de amples variations au cours de l'année. La radiation UV globale moyenne durant le mois de décembre (la plus basse sur toute l'année) est trois fois plus faible que celle utilisée pour les calculs. Considérant la majoration de la surface des collecteurs de 25%, du mois de novembre et plus particulièrement de décembre à janvier, l'installation serait sousdimensionnée pour les deux cas envisagés, en considérant le débit moyen des effluents constant sur toute l'année. Une des solutions envisageables serait d'utiliser le procédé Fenton (v. ch. 2.3.1), ce qui impliquerait alors une plus grande consommation en catalyseur, lequel est régénéré à un taux bien plus bas que durant le procédé photo-Fenton (v. ch. 2.3.4.1). Les implications de cette solution seraient l'augmentation du coût opérationnel due à une plus grande consommation en sulfate de fer et à l'obligation de décanter celui-ci à la fin du phototraitement (dans le cas d'un couplage avec un RBI). Inversement, l'installation serait

surdimensionnée en été, d'où l'importance de monter les collecteurs en différents modules connectés en parallèles, qu'il serait alors possible de déconnecter.

3.5.5.7. Coûts opérationnels

Les coûts opérationnels incluent les points suivants :

- les produits chimiques,
- l'électricité,
- la maintenance,
- le personnel.

Produits chimiques

Les produits chimiques nécessaires au phototraitement sont les suivants :

- le peroxyde d'hydrogène. Pour le cas 1, une dose de 1.5 fois le besoin stœchiométrique, c'est-à-dire 66 mM, a été supposée pour la minéralisation complète des polluants (aucune donnée expérimentale). Notons que ces polluants ne sembleraient pas sujets à une surconsommation excessive de H_2O_2 . Pour le cas 2 et selon les expériences, 32 mM sont nécessaires pour obtenir un COD d'environ 30 mg/l.
- le sulfate de fer, utilisé à une concentration de 20 mg/l,
- l'acide sulfurique, dont 1.25 mM sont nécessaires pour obtenir un pH de 2.8,
- l'hydroxyde de sodium, dont 8 mM sont nécessaires pour neutraliser l'effluent en fin de traitement.

Les coûts engendrés quant à leur utilisation ont été calculés en appliquant les prix unitaires affichés au Tableau 6.

Tableau 6 : liste des prix unitaires utilisés pour le calcul des coûts opérationnels

| Produit | Prix unitaire | Source |
|--|--------------------------|-------------|
| H ₂ O ₂ (30% p.v.) | 0.53 €·kg ⁻¹ | Albaida |
| FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.25 €·kg ⁻¹ | Albaida |
| NaOH (50% de pureté) | 0.25 €·kg ⁻¹ | Albaida |
| H ₂ SO ₄ | 0.21 €·kg ⁻¹ | Albaida |
| Electricité | 0.10 €·kWh ⁻¹ | supposition |
| Personnel | 30 €·h ⁻¹ | supposition |

Electricité

La consommation électrique se divise en deux parties : le pompage et l'homogénéisation. Le calcul du premier se relie directement aux coûts de l'installation d'Albaida. L'électricité consommée due à la recirculation de l'eau usée dans le photoréacteur est calculée par multiplication de l'énergie consommée à Albaida par le ratio $S_{CPC}/S_{CPC,A}$:

$$E_{pompe} = \frac{kW_A \cdot S_{CPC} \cdot T_{sol}}{S_{CPC,A} \cdot V_T} \quad \text{Eq. 3.14}$$

avec,

- E_{pompe} : l'électricité consommée par la pompe (kWh/m³),
- kW_A : la puissance de la pompe utilisée à Albaida (0.55 kW),
- $S_{CPC,A}$: la surface des CPCs de Albaida (150 m²),
- V_T : le volume d'eaux usées traité par année (25'000 m³/an).

L'homogénéisation est effectuée dans le réservoir de neutralisation par brassage mécanique durant 15 minutes. Considérant comme base de calcul un réservoir de 2.5 m³ équipé d'un mécanisme de brassage d'une puissance de 0.75 kW, la consommation électrique s'élève à 0.075 kWh/m³.

Maintenance et main d'œuvre

La maintenance a été calculée comme étant équivalente à 2% de l'investissement initial [Blanco 2002, Hirvonen et al. 1998]. Quant aux coûts relatifs à la main d'œuvre, ils ont été calculés en émettant les hypothèses suivantes :

- 2 heures par jour pour les opérations générales telles que le remplissage et le vidage du réacteur, le control de qualité, etc.
- 2 heures par semaine pour les opérations de maintenance,
- 5 jours par année pour les tâches imprévues, telles que les incidents.

Au total, 604 heures sont comptabilisées et considérant 1880 heures de travail à l'année pour un emploi à 100%, la charge de travail représente un poste à 32%.

Le tableau suivant présente les résultats des coûts opérationnels selon les dires précédents :

Tableau 7 : coûts opérationnels relatifs à l'utilisation d'un système de traitement photocatalytique à Bruxelles

| | Cas 1 | | Cas 2 | |
|--|-------------|------------------------|-------------|------------------------|
| H ₂ O ₂ (30% p.v.) consommation | 7.19 | kg/m ³ | 3.46 | kg/m ³ |
| H₂O₂ coût | 3.78 | €/m³ | 1.82 | €/m³ |
| H ₂ SO ₄ 2N consommation | 1.25 | l/m ³ | 1.25 | l/m ³ |
| H ₂ SO ₄ (97% p.v.) consommation | 0.12 | kg/m ³ | 0.12 | kg/m ³ |
| H₂SO₄ coût | 0.03 | €/m³ | 0.03 | €/m³ |
| FeSO ₄ · 7H ₂ O consommation | 99.29 | g/m ³ | 99.29 | g/m ³ |
| FeSO₄ · 7H₂O coût | 0.03 | €/m³ | 0.03 | €/m³ |
| NaOH 5N consommation | 1.56 | l/m ³ | 1.56 | l/m ³ |
| NaOH 50% consommation | 0.63 | kg/m ³ | 0.63 | kg/m ³ |
| NaOH coût | 0.16 | €/m³ | 0.16 | €/m³ |
| Coût total des produits chimiques | 3.99 | €/m³ | 2.03 | €/m³ |
| Pompe | 3.06 | kWh/m ³ | 1.53 | kWh/m ³ |
| Homogénéisation | 0.08 | kWh/m ³ | 0.08 | kWh/m ³ |
| Coût de la consommation électrique | 0.31 | €/m³ | 0.16 | €/m³ |
| Coût de la main d'œuvre | 0.72 | €/m³ | 0.72 | €/m³ |
| Coût de la maintenance | 4.87 | €/m³ | 2.45 | €/m³ |
| Coût opérationnel | 9.90 | €/m³ | 5.36 | €/m³ |

L'analyse du Tableau 7 nous montre que le peroxyde d'hydrogène est le principal responsable du coût résultant des produits chimiques. Quant au coût opérationnel, la maintenance est responsable d'environ 50% de celui-ci et environ 35% sont dus à la consommation en peroxyde d'hydrogène. Mise à part la consommation électrique due au pompage (qui est négligeable par rapport au coût total opérationnel), ces deux paramètres sont les seuls directement reliés au pourcentage de dégradation qu'il est souhaité d'atteindre.

3.5.5.8. Coûts totaux

Le tableau suivant présente le coût total engendré sur une année en considérant l'addition des coûts d'investissement et opérationnels annuels calculés aux chapitres précédents.

Tableau 8 : coûts totaux relatifs à l'utilisation d'un système de traitement photocatalytique à Bruxelles

| | Cas 1 | | Cas 2 | |
|--------------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
| CRF | 10.3 | % | 10.3 | % |
| Coût d'investissement unitaire | 25.09 | €/m ³ | 12.61 | €/m ³ |
| Coût opérationnel | 9.90 | €/m ³ | 5.36 | €/m ³ |
| Coût total | 34.99 | €/m³ | 17.97 | €/m³ |
| Coût annuel total | 874'660 | € | 449'279 | € |

La STEP de l'industrie considérée traite par année 650'000 m³ d'eau usée. Sachant que le prix du traitement s'élève à 4.5 €/m³, le coût annuel engendré est de 2'925'000 euros. La mise en place d'une installation photocatalytique et son utilisation durant 15 ans représenteraient alors annuellement le 30% des coûts occasionnés par la STEP pour le cas 1 et le 15% pour le cas 2.

Conclusion intermédiaire

Cette étude a permis un aperçu du coût engendré par une installation photocatalytique et des paramètres ayant une influence notable sur le coût final. L'estimation des paramètres Q_{UV} , V_T et UV_G revêt une importance particulière, car ceux-ci influencent proportionnellement le calcul de la surface des collecteurs nécessaire. Cette dernière va déterminer le coût de l'investissement, principal responsable du coût total et le 50% des coûts opérationnels en raison de la maintenance. Cependant, seuls les deux premiers paramètres peuvent être sujets à une optimisation, le dernier étant strictement dépendant du lieu de l'installation.

Les deux cas de cette étude se distinguent par un choix différent du paramètre Q_{UV} . D'un cas à l'autre, le prix du m^3 à l'année se voit presque doublé, d'où la nécessité de poursuivre les investigations quant à ces composés pour trouver le moment opportun pour un couplage, si celui-ci est possible. L'importance de l'utilisation d'un traitement biologique est donc clairement reflétée dans le résultat final.

En dehors du côté économique de l'étude, il peut être probable que l'espace nécessaire soit manquant, pour l'un ou l'autre des deux cas. La surface des CPCs est fortement dépendante du volume d'eau à traiter V_T , paramètre pouvant être sujet aux plus grandes amplitudes lors de son choix. Dans de telles circonstances, il peut s'avérer intéressant de mieux séparer les effluents et de ne traiter par photocatalyse que la partie réellement propice à un tel processus. Dans cette alternative, d'autres choix de traitement doivent être étudiés pour les effluents n'étant pas destinés à un phototraitement.

Précisons que lors de cette étude, l'effluent réel que traitera le photoréacteur n'a pas été testé. Chaque composé réagit différemment lors de la photocatalyse (augmentation/diminution du temps de traitement, de la consommation de H_2O_2 , etc.) et la propriété de leur mélange ne résulte pas de la moyenne des résultats obtenus séparément. A partir de ce moment, il est important de tester à l'échelle industrielle le procédé sur le site même avec l'effluent réel, cela afin d'assurer l'objectif de traitement voulu.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux usées, a eu pour objectif d'étudier les performances du procédé photo-Fenton pour la minéralisation de polluants organiques. Plus précisément, la première étape de ce travail reposait sur l'augmentation de la biodégradabilité de deux contaminants biorécalcitrants (T1159 et T1207) en utilisant un photoréacteur de type « compound parabolic collectors ». La seconde était de d'utiliser un traitement à biomasse immobilisée pour traiter la pollution carbonée restante, afin de diminuer les coûts de traitement. Il s'agissait donc de déterminer le moment optimal, c'est-à-dire lorsque les produits intermédiaires d'oxydation pouvaient être facilement biodégradés, pour coupler ces deux procédés.

L'étude de la cinétique de minéralisation des deux substances, pour une concentration en Fe^{2+} de 20 mg/l, n'a pas été effectuée en condition optimale, dû au manque de H_2O_2 après la disparition des deux polluants cibles. Malgré tout, cette expérience a permis de suivre l'évolution de leur transformation. Celle-ci était régulière jusqu'au stade de la minéralisation du 75% du COD, lequel était présent initialement à une concentration de 200 mg/l. Ce phénomène serait dû à la plus lente minéralisation des fonctions imidazole et triazole contenues dans les molécules d'origine. Etant donné que le radical hydroxyle semblerait présenter une certaine difficulté à oxyder ces cycles aromatiques, le couplement devrait donc s'effectuer au plus tard à ce stade de la photocatalyse si cela est possible, avant tout pour des raisons économiques.

Le suivi de l'AOS et de la toxicité nous ont indiqué que la photocatalyse permettait de d'augmenter continuellement le potentiel de biodégradabilité. Un effluent théoriquement facilement biodégradable ($\text{AOS} > 1$) est obtenu lorsque le COD restant est inférieur à 30 mg/l. Cependant, le test de Z-W a révélé que, quelque soit la durée de la photo-oxydation, l'effluent présentait un certain pourcentage de COD non-assimilable. Enfin, lorsque le phototraitement dépasse un rendement épuratoire de 55% (COD), la quantité de substances non-assimilables ne se voit pas réduire et la photocatalyse ne fait alors qu'oxyder le COD biodégradable.

En parallèle, les couplages effectués nous ont indiqué que l'utilisation d'un RBI ne permettait pas d'augmenter les rendements d'épuration obtenus lors du test de Z-W pour ce type de polluants lorsque les bactéries n'étaient pas acclimatées. Toutefois, il s'est avéré que le RBI fut plus sensible aux substances présentes, lesquelles ont induit un choc d'acclimatation pour les microorganismes, cependant de moindre amplitude pour des bactéries légèrement acclimatées. Il est donc nécessaire de travailler avec une biomasse adaptée, en tout cas lorsque l'effluent contient une concentration en COD supérieure à 90 mg/l.

Une analyse des composés intermédiaires présents à différents stades du phototraitement permettrait de déterminer si ceux-ci sont dangereux pour l'environnement. Dans la négative, l'effluent pourrait être traité jusqu'au moment où sa biodégradabilité n'augmenterait plus. Par la suite, la fraction qui ne peut pas être biodégradée par un système biologique pourrait être rejetée sans souci dans les eaux de surface. Cependant, si ces substances intermédiaires présentent des caractéristiques préjudiciables au milieu naturel, il est donc nécessaire de prolonger le phototraitement, que cela soit dans l'optique d'oxyder entièrement l'effluent ou de poursuivre dans l'idée qu'un couplement est possible.

Les polluants ont été envoyés par une entreprise pharmaceutique se situant en Belgique pour servir de référence dans le but d'étudier la possibilité d'utilisation du procédé photo-Fenton pour le traitement de ses effluents biorécalcitrants. Les résultats acquis précédemment ont alors permis de mettre sur pied un aperçu économique de la mise en place d'une installation photocatalytique dans cette entreprise. Durant cette étude, les paramètres Q_{UV} , V_T et UV_G ont été mis en évidence comme ayant une influence particulière sur le coût final. L'estimation de ceux-ci revêt donc une importance particulière, car ils influencent proportionnellement le calcul de la surface des collecteurs nécessaire, cette dernière étant la principale responsable du coût total. Les calculs ont été effectués pour deux cas qui se distinguent par un choix différent du paramètre Q_{UV} . Le premier correspond à un effluent entièrement photo-oxydé (COD restant d'environ 10 mg/l) et le second à un effluent contenant encore environ 30 mg/l de COD qui seraient ensuite traités par la STEP de l'industrie considérée. D'une option à l'autre, le prix du m³ à l'année se voit presque doublé, d'où l'importance de l'utilisation d'un traitement biologique, si celui-ci est possible et cela même quand le COD restant est faible.

Enfin, dans l'optique de la mise en place d'une installation photocatalytique dans l'entreprise belge, il est alors nécessaire d'étudier le comportement de l'effluent réel lors de sa photo-oxydation par la construction d'un photoréacteur sur le site même de l'usine. La construction

d'un RBI se voit aussi imposée pour pouvoir s'assurer de la possibilité du couplage, mais par simplicité, le test de Z-W s'avère tout aussi représentatif, en tout cas pour les polluants étudiés. Une démarche semblable à celle qui a été appliquée lors de cette étude devra alors être suivie. Si les polluants T1159 et T1207 représentent la majeure fraction du COD de ces effluents, le comportement de ces derniers lors de la photocatalyse sera très similaire à ce qui a été relevé lors de cette étude. Il est alors su d'avance qu'il est nécessaire de minéraliser plus de la moitié du COD, afin que le seuil de biodégradabilité soit atteint. L'analyse des produits intermédiaires pourrait en outre permettre un meilleur suivi du prétraitement, comme par exemple arriver au stade où ceux-ci seraient sans gravité pour l'environnement.

Enfin, il pourrait être intéressant d'étudier la possibilité de traiter premièrement l'effluent par voie biologique jusqu'au moment où le COD restant ne peut plus être biodégradé. Un phototraitement suivrait cette étape pour minéraliser entièrement le COD restant ou jusqu'au stade où un système biologique pourrait à nouveau être utilisé. Cette possibilité est envisageable si les composés de base sont en partie biodégradables et non-préjudiciables à la faune microbologique, ce qui était le cas pour T1159 et T1207. Cette possibilité est applicable si une séparation des effluents biodégradables et biorécalcitrants est effectuée, dans l'optique de minimiser les volumes. Un RBI est donc nécessaire à cette option.

- ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, and MAROTTA R, 1999. *Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery*. Catal Today, 53, 51-59.
- ARNOLD S.M., HICKEY W.J. and HARRIS R.F., 1995. *Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimisation and product quantification*. Environ. Sci. Technol., **29**, 2083-2089.
- BALA J., 2005. *Personal communication*. Obres i construccions Josep Bala. Sant Climent de Llobregat, Spain.
- BANDARA J, MORRISON C, KIWI J, PULGARIN C, PERINGER P, 1996. *Degradation/Decoloration of Concentrated-Solutions of Orange-II - Kinetics and Quantum Yield for Sunlight-Induced Reactions via Fenton Type Reagents*. J. Photochem. Photobiol. A **99** (1) 57-66.
- BLANCO J, 2002. *Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Doctoral tesis. Ed. CIEMAT, Madrid.
- BUYUKSONMEZ F, HESS T F, CRAWFORD R L, PASZCZYNSKI A, WATTS R J, 1999. *Optimization of Simultaneous Chemical and Biological Mineralization of Perchloroethylene*. Appl. Environ. Microbiol. **65** (6) 2784-2788.
- COMNINELLIS C, GHERARDINI L, MICHAUD P.A, PANIZZA M, and VATISTAS N, 2001. *Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment*. J. Electrochem Soc, 148, 78-82.
- Conseil fédéral suisse, 1998. *Ordonnance sur la protection des eaux (OEaux)*.
- EDELAHI Mohamed Chakib, 2004. *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées*. Thèse, Université de Marne-la-Vallée.
- European Commission, 1988. *Zahn-Wellens test protocol*. EC Directive 88/302/EEC.

- European Commission, 1991. *Urban Waste Water Treatment Directive*. EC Directive 91/271/EEC.
- European Commission, 1996. *Integrated Pollution Prevention and Control Directive*. EC Directive 96/61/EEC.
- European Commission, 1999. COMMPS procedure. *Study on the prioritisation of substances dangerous to the aquatic environment*. Office for Official Publications of the European Communities (ISBN 92-828-7981-X), Luxembourg.
- European Commission, 2000. *List of 32 Priority Substances*. COM (2000) 47 final.
- FALLMANN H, KRUTZLER T, BAUER R, MALATO S, BLANCO J, 1999. *Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides*. Catal. Today **54** (23) 309-319.
- FRANCONY A, PETRIER C, 1996. *Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz*. Ultrasonics Sonochemistry **3** (2) S77-S82.
- GERNJAK W, KRUTZLER T, GLASER A, MALATO S, CACERES J, Bauer R, FEMANDEZ-ALBA A R, 2003. *Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants*. Chemosphere **50** (1) 71-78.
- GERNJAK Wolfgang, 2006. *Solar photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances – Process Parameters and Control Strategies*. Doctoral Thesis, Vienna, Austria.
- HINCAPIÉ M., PEÑUELA G., MALDONADO M.I., MALATO O., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ P., OLLER I., GERNJAK W. and MALATO S., 2006. *Degradation of pesticides in water using solar Advanced Oxidation Processes*. Appl. Catal. B: Environ., in press.
- HIRVONEN A, TUHKANEN T, ETTALA M, KORHONEN S, KALLIOKOSKI P, 1998. *Evaluation of a field-scale UV/H₂O₂-oxidation system for the purification of groundwater contaminated with PCE*. Environmental Technology, 19, pp. 821-828.
- HISLOP K.A. and BOLTON J.B, 1999. *The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/ferrioxalate/H₂O₂ system*. Environ. Sci. Technol. 33, 3119-3126.

- HUSTON P.L. and PIGNATELLO J.J., 1999. *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*. Water Res., **33**, 1238-1246.
- KIM S.M. and VOGELPOHL A, 1998. *Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton process*. Chem Eng Technol, 21, 187-191.
- KIWI J, PULGARIN C, PERINGER P, 1994. *Effect of Fenton and Photo-Fenton Reactions on the Degradation and Biodegradability of 2-Nitrophenols and 4-Nitrophenols in Water-Treatment*. Appl. Catal. B. **3** (4) 335-350.
- MALDONADO M. I., GERNJAK W., OLLER I., PÉREZ-ESTRADA L., CARRIÓN A., MALATO S, 2005. *Photo-Fenton based unit testing*. Cadox-T330-Ciemat-01, CIEMAT.
- MASON T.J. and LORIMER J.P, 2002. *Applied Sonochemistry*. Wiley VCH, Weinheim, Germany.
- NADTOCHENKO V. and KIWI J, 1997. *Photoinduced adduct formation between orange II and $[Fe^{3+}(aq)]$ or $Fe(ox)_3 \cdot 3H_2O$* . J. Chem Soc – Faraday Trans, 93, 2373-2378.
- PARRA S, SARRIA V, MALATO S, PERINGER P, PULGARIN C, 2000. *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon*. Appl. Catal. B. **27** (3) 153-168.
- PARSONS Simon, 2004. *Advanced Oxidation processes for Water and WasteWater Treatment*. IWA Publishing, London. 112.
- PELIZZETTI E., MINERO C., CARLIN V., VINCENTI M., PRAMAURO E. and DOICI M., 1992. *Identification of Photocatalytic Degradation Pathways of 2-Cl-s-Triazine Herbicides and Detection of their Decomposition Intermediates*. Chemosphere, **24**, 891-910.
- PERINGER P. *Systèmes épuratifs à biomasse immobilisée*. Support de cours. EPFL, Lausanne, Suisse.
- ROEWER G. and KEMPE G, 1981. *Photolyse von teraren Fe(III)-komplexen mit oxalate und phenolat-liganden*. J. Parkt Chem, 323, 864-868.

- SARRIA Victor, 2003. *Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*. Thèse, EPFL, Lausanne, Suisse.
- SARRIA Victor, PARRA Sandra, ADLER Nevenka, PÉRINGER Paul, BENITEZ Norberto, PULGARIN César , 2002. *Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*. *Catalysis Today* 76, 301–315.
- SATTLER C, FUNKEN K.H, JUNG C, MONNERIE N, DE OLIVEIRA L, SHAFER T, 2004. *Demonstration of photocatalytic waste water detoxification in textile industry*. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS'04, Madrid, Spain.
- SUN Y. and PIGNATELLO J.J, 1992. *Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH*. *J. Agric. Food. Chem.* 40 (2), 322-327.
- ŠÚRI M, HULD T.A, DUNLOP E.D, 2005. *PV-GIS: a web-based solar radiation database for the calculation of PV potential in Europe*. *International Journal of Sustainable Energy*, 24, 2, 55-67, <http://re.jrc.ec.europa.eu/pvgis/pv/>.
- SYCHEV A.Y. and ISAK V.G, 1995 *Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and the oxidation of organic substrates*. *Russian Chemical Reviewa* 64 (12), 1105-1129.
- VINCENT J. P, VINCENT M, MALDONADO M.I, GERNJAK W, OLLER I, MALATO S, PERROT J.Y, MARTÍN F, CORREIA DE OLIVEIRA J, 2004. *Photo-Fenton based unit set-up*. Cadox-T330-Ecosystem-01, CIEMAT.
- WAITE T.D, 2002. *Challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment*. *Environ Sci Biotechnol*, 1, 9-15.

ANNEXE 1

- FICHE TECHNIQUE DU PHOTOREACTEUR ET ILLUSTRATIONS

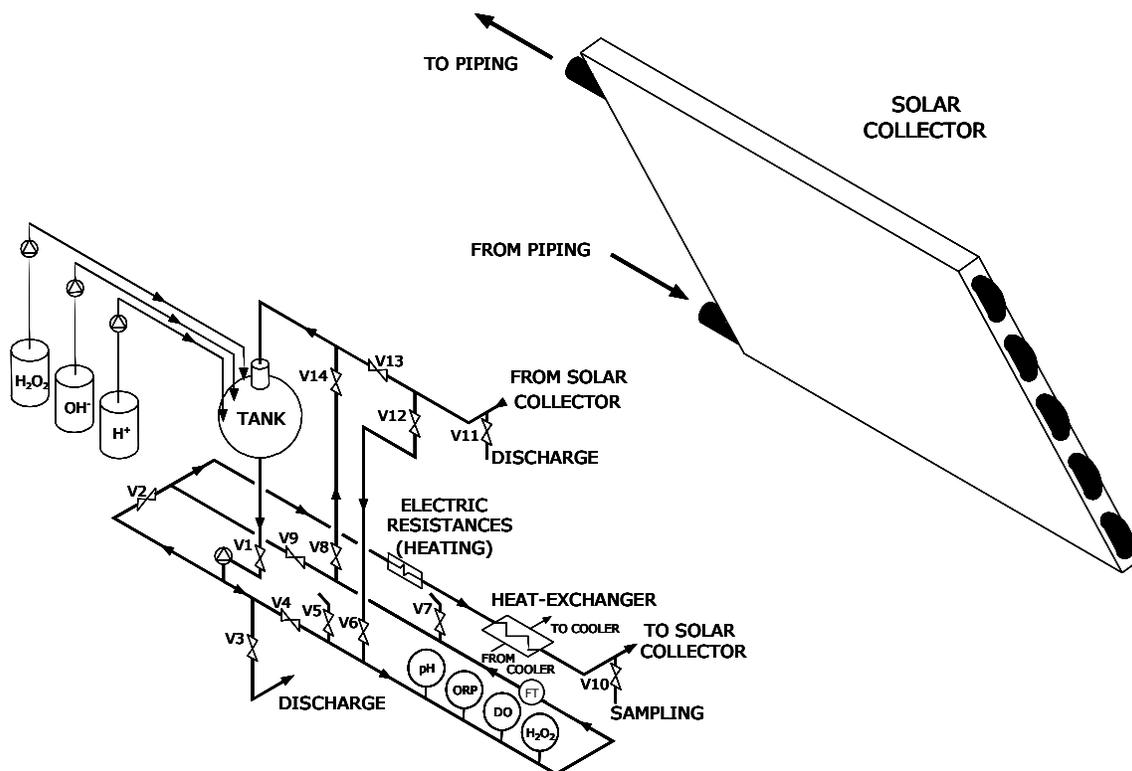


Figure 14 : schéma du réacteur héliophotocatalytique

Tableau 9: Equipements du photoréacteur [Vincent J. P., Vincent M. et al, 2004]

| Equipment | Amount | Supplier | Description |
|---|--------|--------------------|---|
| Flow meter | 1 | Comaquinsa S.A. | Electromagnetic flow meter 0.3-3 m3/h |
| pH measurement | 1 | IZASA S.A. | WTW Sensolyt 700IQ sensor, Sensolyt SEA electrode |
| H ₂ O ₂ measurement | 1 | Prominent, Alldos. | Alldos 314-800 sensor |
| MIQ/S184-H3 | 1 | IZASA S.A. | Basic component: of WTW system 184: Contains modules for power supply, controller, communication module |
| MIQ/CR3 | 1 | IZASA S.A. | WTW communication module: 2 inputs sensolyt IQ, 3 analogical + 3 relay outputs |

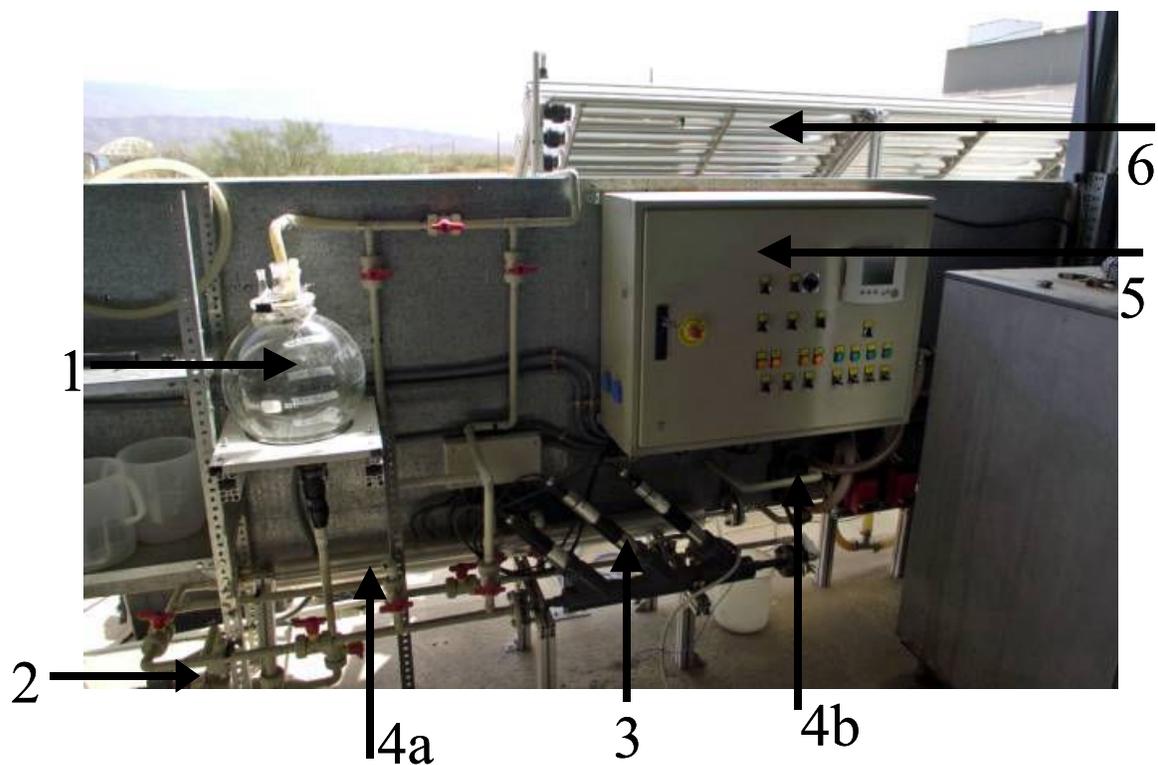


Image 4 : Réservoir et équipements de control du réacteur photocatalytique.
 1. réservoir, 2. pompe, 3. sondes , 4. échangeur de chaleur (a, chauffage; b, refroidissement), 5. panneau de control, 6. collecteur
 [Vincent J. P., Vincent M. et al, 2004].

ANNEXE 2

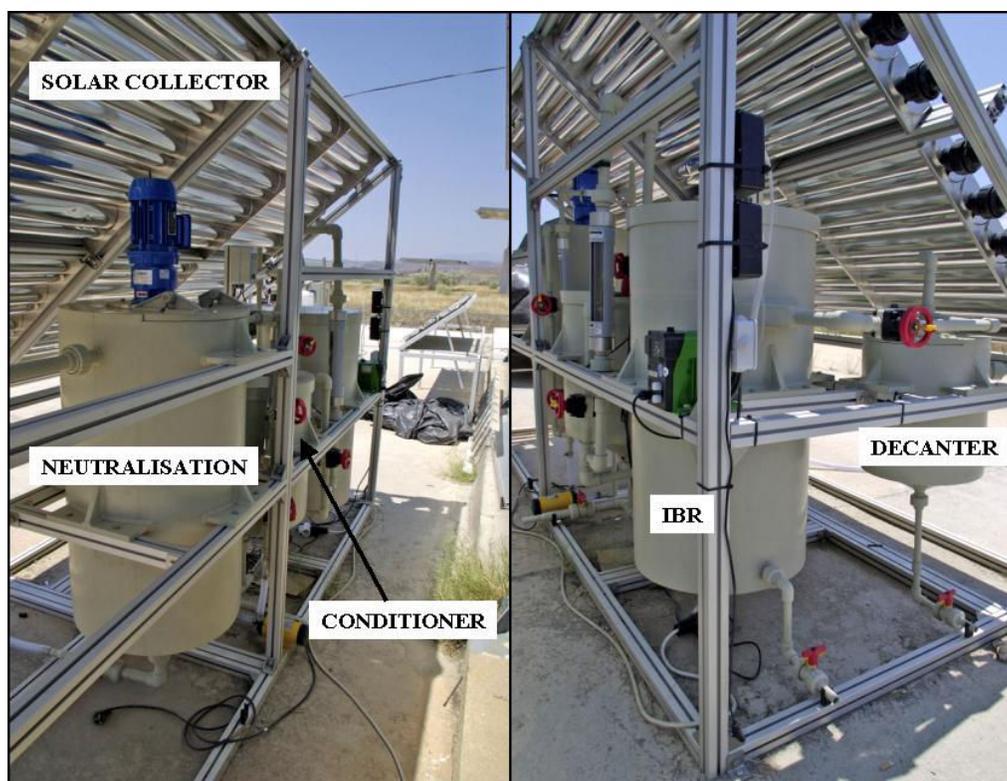
- FICHE TECHNIQUE DU REACTEUR BIOLOGIQUE ET ILLUSTRATIONS

Tableau 10 : Propriétés physiques du support de la biomasse immobilisée
 [Vincent J. P., Vincent M. et al, 2004]

| | |
|----------------------|--|
| Name | Pall®-Ring |
| Material | polypropylene |
| Nominal diameter | 15 mm |
| Density | 80 kg m ⁻³ |
| Surface area | 350 m ² m ⁻³ |
| Empty space fraction | 0.91 m ³ m ⁻³ |
| Distributor | http://www.vff.de/englisch/index_e.htm Rauschert Verfahrenstechnik GmbH Paul-Rauschert Strasse 6 D-96349 Steinwiesen |

Tableau 11 : Equipements du réacteur biologique [Vincent J. P., Vincent M. et al, 2004]

| Equipment | Amount | Supplier | Description |
|--|--------|---------------|--|
| Centrifugal pump | 1 | PAN WORLD CO. | Flow rate: 1200 L h ⁻¹ . |
| Rotameter (recirculation flow rate control) | 1 | COMAQUINSA | Flow rate: 0 – 26.5 L min ⁻¹ . |
| Conical Bottom Containers | 165 L | | Neutralisation tank |
| | 100 L | | Conditioner |
| | 35 L | | Decanter |
| Flat Bottom Containers | 170 L | | Immobilized Biomass Reactor |
| | 5 L | | “Inside” the 100 L Container |
| Supports for containers | 3 | | Height _(Cond.) = Height _(IBR) > Height _(decanter) |
| pH control unit | 1 | CRISON | Electrode + pH28 controller |
| Dissolved Oxygen Probe | 1 | CRISON | Electrode + OXI49 controller |
| Redox Probe (ORP) | 1 | CRISON | Electrode |
| Mechanic stirrer | 1 | TIMSA | 300 rpm.; 187.5 W. Stainless steel. |
| Peristaltic pump | 2 | ALLDOS | NaOH and acid |
| Pall rings supports | | | For a volume of 90-95 litres |
| Air blower | 2 | SIROCCO | Maximum flow rate: 400 L h ⁻¹ |
| Instrument panel and control equipment | | | |

**Image 5 : Vue du réacteur biologique [Vincent J. P., Vincent M. et al, 2004]**

ANNEXE 3

- **CHROMATOGRAPHIE IONIQUE**

Tableau 12 : méthode utilisée selon l'ion cible

| Equipment | Ions | Mobile phase | Elution: gradient | |
|---------------|---|--|--|---|
| | | | Start (ratio) | End (ratio) |
| Dionex DX-120 | Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ | H ₂ SO ₄ , 20 mN | - | - |
| Dionex DX-600 | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ²⁻ | H ₂ O / NaOH, 100 mM | 0 min (80/20) 10 min (65/35) | 10 min (80/20) 15 min (65/35) |
| Dionex DX-600 | Acetate, Glycolate, Propionate, Formiate Pyruvate, Maleate, Oxalate. | H ₂ O / NaOH, 5 mM / NaOH, 100 mM | 0 min (80/20/00) 8 min (80/20/00) 18 min (85/00/15) 28 min (70/00/30) | 8 min (80/20/00) 18 min (85/00/15) 28 min (70/00/30) 38 min (40/00/60) |

ANNEXE 4

- **PROTOCOLE : MESURE DE LA CONCENTRATION EN FER**

La méthode est basée sur la norme ISO 6332.

1. Calibrer le spectrophotomètre à 510 nm avec de l'eau distillé.
2. Mesure de la concentration en Fe³⁺ :

Mélanger 4 ml d'échantillon filtré dans un tube à essai avec 1 ml de 1,10-phénanthroline (1 g/l, 0.1% p.v.) et 1 ml de solution tampon (62.5 g d'acétate d'ammonium et 175 ml d'acide acétique dilué à 250 ml).

Mesurer l'absorption.

3. Mesure de la concentration en fer total (sous forme de Fe²⁺) :

Ajouter 2 spatulettes d'acide ascorbique.

Secouer le tube à essai pour dissoudre l'acide ascorbique.

Mesurer l'absorption.

ANNEXE 5

- **PROTOCOLE : SOLUTION NUTRITIVE DE L'ESSAI DE Z-W**

La solution minérale nutritive a été produite en utilisant les composés suivants :

- Solution A: KH_2PO_4 (8.5 g/L), K_2HPO_4 (21.75 g/L), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33.4 g/L) et NH_4Cl (0.5 g/L).
- Solution B: CaCl_2 (27.5 g/L).
- Solution C: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22.5 g/L).
- Solution D: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.25 g/L). Une goutte de HCl concentré a été ajoutée pour éviter la précipitation du fer.

A chaque échantillon test est ajouté 10 ml/l de la solution A et 1 ml/l des solutions B, C et D respectivement.

ANNEXE 6

- **PROTOCOLE : SOLUTION NUTRITIVE POUR LES MICROORGANISMES DU RBI**

Les éléments qui constituent la solution minérale sont les suivants:

- Solution A : KH_2PO_4 (43.8 g/l).
- Solution B : CaCl_2 (27.5 g/l).
- Solution C : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22.5 g/l).
- Solution D : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (50 g/l). 0.5 ml/l de H_2SO_4 concentré sont ajoutés pour éviter la précipitation du fer.
- Solution E : NaHCO_3 (48 g/l).
- Solution F : NH_4Cl (38.5 g/l).

Les solutions A, D et F sont ajoutées selon la quantité de carbone organique, d'azote et de phosphore disponibles dans l'effluent. Les rapports suivants doivent être respectés : C:N:P (100:20:5) et C:Fe:S (100~2~2). Les solutions B, C et E sont toujours ajoutées en quantité fixe (1 ml/l d'effluent pour B et C et 2ml/l d'effluent pour E). Cette solution nutritive a été adaptée d'après les références suivantes:

- Protocole d'essai de Zahn-Wellens [European Commission, 1988],
- APHA (American Public Health Association),
- HENZE, HARREMOËS, LA COUR JANSEN and ARVIN, 2002. *Wastewater treatment - Biological and Chemical Processes*. 3rd Ed., Springer.

ANNEXE 7

● DONNEES EXPERIMENTALES : SUIVI DE LA DEGRADATION DE T1159 ET T1207 DATE : 28.03.06

| SUNNY DAY | | Abscissa | | | | TOC | | | HPLC - Standard: Area 1 = 1495.5 ; Area 2 = 1509.5 | | | | pH ; Temperature | | | | |
|-----------|--------------|--|--|--------------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|--------------|--|-------------------------------|---------------|----------------------------|------------------|--|---|--|--|
| Sample | Hour | UV [W/m ²] | Total time [min] | Irradia- tion time [min] | Q [kJ/L] | t _{low} [min] | TC [mg/L] | IC [mg/L] | TOC [mg/L] | Area 1 [-] | Area 2 [-] | Dilution | T1207 [mg/L] | T1159 [mg/L] | pH | T [°C] | |
| 1 | 10:45 | 0 | 0 | -135 | 0.00 | -135 | 172.70 | 0.15 | 172.55 | 5964 | 6568 | 2.00 | 159.53 | 174.04 | 5.7 | 43.3 | |
| 2 | 11:15 | 0 | 30 | -105 | 0.00 | -105 | 191.80 | 0.07 | 191.73 | 6627 | 7431 | 2.00 | 177.25 | 196.91 | 5.6 | 50.4 | |
| 3 | 11:45 | 0.0 | 60 | -75 | 0.00 | -75 | 196.30 | 0.19 | 196.12 | 7120 | 8011 | 2.00 | 190.45 | 212.29 | 5.7 | 49.6 | |
| 4 | 12:00 | 0.0 | 75 | -60 | 0.00 | -60 | | | | 4414 | 5018 | 2.00 | 118.06 | 132.98 | 3.2 | 51.2 | |
| 5 | 12:45 | 0.0 | 120 | -15 | 0.00 | -15 | 200.10 | -0.01 | 200.11 | 7161 | 8175 | 2.00 | 191.53 | 216.63 | 2.9 | 29.4 | |
| 6 | 13:00 | 0.1 | 135 | 0 | 0.00 | 0 | 200.20 | 0.78 | 199.42 | 4763 | 4989 | 2.00 | 127.39 | 132.19 | 2.8 | 29.9 | |
| 7 | 13:15 | 40.2 | 150 | 15 | 2.01 | 12 | 193.70 | 5.15 | 188.55 | 1060 | 833 | 2.00 | 28.36 | 22.06 | 2.7 | 31.2 | |
| 8 | 13:30 | 41.0 | 165 | 30 | 4.06 | 24 | 175.20 | 20.69 | 154.51 | 24 | 20 | 2.00 | 0.65 | 0.54 | 2.5 | 31.9 | |
| 9 | 13:45 | 41.5 | 180 | 45 | 6.13 | 36 | 158.60 | 18.21 | 140.39 | 20 | 15 | 2.00 | 0.55 | 0.41 | 2.5 | 31.2 | |
| 10 | 14:00 | 41.8 | 195 | 60 | 8.21 | 49 | 153.30 | 36.77 | 116.53 | | | | | | 2.5 | 30.6 | |
| 11 | 14:15 | 42.1 | 210 | 75 | 10.31 | 61 | 90.71 | 31.86 | 58.85 | | | | | | 2.5 | 29.8 | |
| 12 | 14:30 | 42.1 | 225 | 90 | 12.42 | 74 | 75.21 | 36.70 | 38.51 | | | | | | 2.6 | 29.6 | |
| | | Ion Chromatograph | | | | Iron - phenantroline | | | | H ₂ O ₂ | | | | | | | |
| Sample | CT [mg/L] | NO ₃ ⁻ [mg/L] | NH ₄ ⁺ [mg/L] | pyruvate [mg/L] | acetate [mg/L] | formiate [mg/L] | oxalate [mg/L] | Abs [-] | Dilution [-] | Fe-total [mg/L] | Abs [-] | Fe ²⁺ [mg/L] | sample [mL] | Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1 N [mL] | H ₂ O ₂ [mg/L] | H ₂ O ₂ additions [mL] | |
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 0.53 | 0.00 | 0.81 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.306 | 10 | 21.5 | 0.306 | 21.5 | | | | | |
| 6 | 51.92 | 0.00 | 2.83 | | | | | 0.287 | 10 | 20.2 | 0.171 | 11.9 | 5 | 0.96 | 326.4 | 60 | |
| 7 | 66.26 | 1.43 | 5.70 | | | | | 0.283 | 10 | 19.9 | 0.246 | 17.2 | 5 | 1.41 | 479.4 | 60 | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | 5 | 0.53 | 180.2 | | |
| 9 | 74.34 | 1.06 | 8.88 | 1.16 | 15.98 | 41.78 | 10.17 | 0.300 | 10 | 21.1 | 0.293 | 20.6 | 5 | 0.15 | 51.0 | | |
| 10 | 72.00 | 1.65 | 11.83 | 0.86 | 12.25 | 25.34 | 9.35 | 0.282 | 10 | 19.8 | 0.285 | 20.0 | 5 | 0.11 | 37.4 | 60 | |
| 11 | | | | | | | | | | | | | 5 | 0.3 | 102.0 | 60 | |
| 12 | 70.11 | 4.43 | 18.23 | 0.00 | 8.32 | 10.07 | 4.83 | 0.283 | 10 | 19.9 | 0.285 | 20.0 | 5 | 0.14 | 47.6 | | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : TOXICITE** **DATE : 5.04.06**

| Cloudy DAY | | | Abscissa | | | | Iron - phenantroline | | | | | pH Temperature | |
|------------|--------|---------------------|------------|---|--------|------------------|----------------------|--------|-------------------------------|---|-------------------------------|---|------|
| Sample | Hour | UV | Total time | Irradiation time | Q | t _{30w} | Abs | Dil | Fe-total | Abs | Fe ²⁺ | pH | T |
| | | [W/m ²] | [min] | [min] | [kJ/L] | [min] | [-] | | [mg/L] | [-] | [mg/L] | [-] | [°C] |
| 1 | 11:45 | 0.0 | 0 | -185 | 0.00 | -185 | | | | | | 6.3 | 28.1 |
| 2 | 12:45 | 0.0 | 60 | -125 | 0.00 | -125 | | | | | | 5.6 | 25.0 |
| 3 | 13:35 | 0.0 | 110 | -75 | 0.00 | -75 | | | | | | 6.7 | 26.0 |
| 4 | 14:15 | 0.0 | 150 | -35 | 0.00 | -35 | | | | | | 2.6 | |
| 5 | 14:50 | 0.1 | 185 | 0 | 0.01 | 0 | 2.510 | 1 | 17.9 | 1.370 | 9.8 | 2.7 | 33.5 |
| 6 | 15:15 | 24.0 | 210 | 25 | 2.01 | 12 | | | | | | 2.7 | 33.2 |
| 7 | 15:30 | 22.0 | 225 | 40 | 3.11 | 18 | 2.620 | 1 | 18.7 | 2.610 | 18.6 | 2.6 | 33.6 |
| 8 | 15:45 | 20.8 | 240 | 55 | 4.14 | 25 | 0.320 | 10 | 22.5 | 0.303 | 21.3 | 2.5 | 33.7 |
| 9 | 16:00 | 24.9 | 255 | 70 | 5.39 | 32 | 0.296 | 10 | 20.8 | 0.296 | 20.8 | 2.5 | 33.7 |
| 10 | 11:00 | 0.1 | 255 | 70 | 5.39 | 32 | | | | | | 2.4 | 27.2 |
| 11 | 11:20 | 16.9 | 275 | 90 | 6.51 | 39 | | | | | | 2.4 | 29.9 |
| 12 | 11:45 | 20.8 | 300 | 115 | 8.24 | 49 | | | | | | | 33.0 |
| 13 | 12:30 | 26.5 | 345 | 160 | 12.21 | 73 | | | | | | | 32.3 |
| 14 | 13:10 | 31.6 | 385 | 200 | 16.41 | 98 | | | | | | | 33.7 |
| 15 | 13:40 | 27.4 | 415 | 230 | 19.15 | 114 | | | | | | | 33.5 |
| 16 | 14:10 | 23.4 | 445 | 260 | 21.49 | 128 | | | | | | | 33.5 |
| 17 | 14:45 | 39.4 | 480 | 295 | 26.08 | 155 | | | | | | | 33.5 |
| 18 | 15:10 | 35.8 | 505 | 320 | 29.06 | 173 | | | | | | | 33.5 |
| 19 | 15:35 | 30.4 | 530 | 345 | 31.59 | 188 | | | | | | | 33.4 |
| 20 | 16:10 | 39.3 | 565 | 380 | 36.17 | 215 | | | | | | | 33.7 |
| | TOC | | | HPLC | | | | | H ₂ O ₂ | | | | |
| | | | | Standard: Area 1 = 1477.1 ; Area 2 = 1519.2 | | | | | | | | | |
| Sample | TC | IC | TOC | Area 1 | Area 2 | Dilution | T1207 | T1159 | sample | Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1 N | H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ additions | |
| | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] | [-] | [-] | [-] | [mg/L] | [mg/L] | [mL] | [mL] | [mg/L] | [mL] | |
| 1 | | | 177.30 | 6521 | 7193 | 2.00 | 176.58 | 189.38 | | | | | |
| 2 | | | 189.00 | 6725 | 7291 | 2.00 | 182.11 | 191.97 | | | | | |
| 3 | | | | 6914 | 7464 | 2.00 | 187.22 | 196.52 | | | | | |
| 4 | | | | 5883 | 6589 | 2.00 | 159.31 | 173.48 | | | | | |
| 5 | 184.90 | 2.22 | 182.68 | 3050 | 3089 | 2.00 | 82.58 | 81.32 | 5 | 0.31 | 105.4 | 30 | |
| 6 | 178.50 | 4.40 | 174.10 | 656 | 557 | 2.00 | 17.75 | 14.66 | 5 | 0.05 | 17.0 | | |
| 7 | 165.40 | 10.81 | 154.59 | 20 | 17 | 2.00 | 0.53 | 0.45 | 5 | | | 30 | |
| 8 | 152.20 | 13.82 | 138.38 | | | | | | 5 | 0.32 | 108.8 | 30 | |
| 9 | 141.70 | 22.19 | 119.51 | | | | | | 5 | 0.24 | 81.6 | 30 | |
| 10 | 114.00 | 34.73 | 79.27 | | | | | | | | | | |
| 11 | 100.20 | 48.39 | 51.81 | | | | | | | | | 30 | |
| 12 | | | | | | | | | | | | 30 | |
| 13 | 63.98 | 38.90 | 25.08 | | | | | | | | | 30 | |
| 14 | 50.22 | 21.74 | 28.48 | | | | | | | | | 30 | |
| 15 | 37.39 | 21.05 | 16.34 | | | | | | | | | 30 | |
| 16 | 34.49 | 19.94 | 14.55 | | | | | | | | | 30 | |
| 17 | 28.70 | 11.18 | 17.52 | | | | | | | | | 30 | |
| 18 | | | | | | | | | | | | 30 | |
| 19 | - | | 9.97 | | | | | | | | | 30 | |
| 20 | | | 8.16 | | | | | | | | | 30 | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : TOXICITE (SUITE)**

DATE : 5.04.06

| t_{30w} [min] | -75 | -35 | 0 | 12 | 18 | 25 | 32 | 32 | 39 | 49 | 73 | 98 | 114 | 128 | 155 | 173 | 188 | 215 | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--|
| Sample | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | |
| TOC | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| [mg C/l] | 189.0 | 189.0 | 182.7 | 174.1 | 154.6 | 138.4 | 119.5 | 79.3 | 51.8 | 33.0 | 25.1 | 28.5 | 16.3 | 14.6 | 17.5 | | 9.97 | 8.16 | |
| [mMC/l] | 15.8 | 15.8 | 15.2 | 14.5 | 12.9 | 11.5 | 10.0 | 6.6 | 4.3 | 2.8 | 2.1 | 2.4 | 1.4 | 1.2 | 1.5 | | 0.83 | 0.68 | |
| COD [mg O₂/l] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | 110.0 | 74.0 | 59.3 | 41.9 | 15.3 | 18.6 | | | | | | | |
| dilution | 10 | 87.0 | 70.0 | 57.0 | 53.0 | 38.0 | | | | | | | | | | | | | |
| | - | 870.0 | 700.0 | 570.0 | 530.0 | 380.0 | 220.0 | 148.0 | 118.6 | 83.8 | 30.6 | 37.2 | 31.7 | 28.3 | 34.0 | 28.3 | 23.40 | 28.30 | |
| [mMO ₂ /l] | | 27.2 | 21.9 | 17.8 | 16.6 | 15.6 | 11.9 | 6.9 | 3.7 | 2.6 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 0.9 | 1.1 | 0.9 | 0.73 | 0.88 | |
| Biofix (5mm) [%] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| dilution | 1 | 59.0 | 59.0 | 61.0 | 49.0 | | 39.0 | 29.0 | 25.0 | 25.0 | 45.0 | 83.0 | 95.0 | 67.0 | 71.0 | 100.0 | 76 | 82 | |
| | 2 | 35.0 | 28.0 | 33.0 | 35.0 | 33.0 | 31.0 | 17.0 | 25.0 | 23.0 | 28.0 | 30.0 | 35.0 | 44.0 | 53.0 | 80.0 | 56 | 100 | |
| | 10 | | | 17.0 | 14.0 | 11.0 | 2.0 | | 24.0 | | | | | | | | | | |
| Biofix (15mm) [%] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| dilution | 1 | 61.0 | 58.0 | 71.0 | 61.0 | | 62.0 | 55.0 | 48.0 | 43.0 | 68.0 | 87.0 | 96.0 | 78.0 | 83.0 | 100.0 | 88 | 89 | |
| | 2 | 44.0 | 44.0 | 58.0 | 52.0 | 48.0 | 51.0 | 30.0 | 48.0 | 48.0 | 51.0 | 53.0 | 60.0 | 64.0 | 74.0 | 91.0 | 77 | 100 | |
| | 10 | | | 40.0 | 32.0 | 33.0 | 29.0 | | 41.0 | | | | | | | | | | |
| AOS [-] | | -2.9 | -1.6 | -0.7 | -0.6 | -0.9 | -0.1 | 1.2 | 1.2 | 0.6 | 2.2 | 2.0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | | 0.48 | -1.20 | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : ZAHN-WELLENS**

DATE : 02.05.06

| Cloudy DAY | | Abscissa | | | | TOC | | | HPLC - Standard: Area 1 = 1526.2 ; Area 2 = 1518.4 | | | | | |
|------------|-------|---------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------|---------------------------|--------------|--------------|--|---------------|---------------|------|-----------------|-----------------|
| Sample | Hour | UV [W/m ²] | Total time [min] | Irradia- tion time [min] | Q [kJ/L] | t _{30W} [min] | TC [mg/L] | IC [mg/L] | TOC [mg/L] | Area 1 [-] | Area 2 [-] | Dil | T1207 [mg/L] | T1159 [mg/L] |
| 1 | 09:30 | 0.0 | 0 | -165 | 0.00 | -165 | 216.50 | 0.45 | 216.05 | 7830 | 8632 | 2.00 | 205.22 | 227.40 |
| 2 | 11:00 | 0.0 | 90 | -75 | 0.00 | -75 | 205.40 | 0.15 | 205.26 | 6907 | 7524 | 2.00 | 181.02 | 198.21 |
| 3 | 11:30 | 0.0 | 120 | -45 | 0.00 | -45 | 206.00 | 0.02 | 205.98 | 6555 | 7166 | 2.00 | 171.79 | 188.77 |
| 4 | 11:45 | 0.0 | 135 | -30 | 0.00 | -30 | 206.70 | 0.05 | 206.65 | 7212 | 7858 | 2.00 | 189.02 | 207.00 |
| 5 | 12:15 | 0.1 | 165 | 0 | 0.01 | 0 | 207.00 | 0.93 | 206.07 | 2863 | 2839 | 2.00 | 75.03 | 74.79 |
| 6 | 12:45 | 38.4 | 195 | 30 | 3.85 | 23 | 205.70 | 1.29 | 204.41 | 827 | 611 | 2.00 | 21.66 | 16.09 |
| 7 | 13:05 | 40.1 | 215 | 50 | 6.52 | 39 | 197.00 | 4.53 | 192.47 | 29 | 25 | 2.00 | 0.76 | 0.65 |
| 8 | 13:20 | 40.9 | 230 | 65 | 8.56 | 51 | 164.40 | 14.61 | 149.79 | 5 | | | 0.00 | |
| 9 | 13:30 | 41.2 | 240 | 75 | 9.93 | 59 | 155.00 | 25.35 | 129.65 | | | | | |
| 10 | 13:40 | 41.9 | 255 | 90 | 12.02 | 72 | 127.50 | 29.82 | 97.68 | | | | | |
| 11 | 13:55 | 42.2 | 270 | 105 | 14.13 | 84 | 97.45 | 37.27 | 60.18 | | | | | |
| 12 | 14:15 | 42.4 | 290 | 125 | 16.96 | 101 | 77.56 | 37.53 | 40.03 | | | | | |
| 13 | 14:50 | 41.6 | 325 | 160 | 21.80 | 130 | 41.89 | 11.28 | 30.61 | | | | | |
| 14 | 15:30 | 39.1 | 365 | 200 | 27.01 | 161 | 28.02 | 9.31 | 18.71 | | | | | |

| pH ; Temperature | | H ₂ O ₂ | | | | Iron - phenantroline | | | | | | |
|------------------|-------|-------------------------------|-----------|----------------|--|---|--|-------|-----|--------------------|-------|----------------------------|
| Sample | Hour | pH | T [°C] | sample [mL] | Na ₂ S ₂ O ₃ 0.1 N [mL] | H ₂ O ₂ [mg/L] | H ₂ O ₂ additions [mL] | Abs | Dil | Fe-total [mg/L] | Abs | Fe ²⁺ [mg/L] |
| 1 | 09:30 | 7.5 | 40.0 | | | | | | | | | |
| 2 | 11:00 | 7.5 | 34.0 | | | | | | | | | |
| 3 | 11:30 | 2.6 | 34.0 | | | | | | | | | |
| 4 | 11:45 | 2.7 | 34.0 | | | | | 0.224 | 10 | 15.7 | 0.224 | 15.7 |
| 5 | 12:15 | 2.6 | 34.0 | 5 | 0.52 | 176.8 | 30 | 0.282 | 10 | 19.8 | 0.089 | 6.0 |
| 6 | 12:45 | 2.3 | 36.2 | 5 | 0.07 | 23.8 | | | | | | |
| 7 | 13:05 | 2.3 | 38.5 | | | | 30 | | | | | |
| 8 | 13:20 | 2.2 | 39.5 | | | | 30 | | | | | |
| 9 | 13:30 | 2.2 | 34.2 | | | | 30 | | | | | |
| 10 | 13:40 | 2.2 | 33.3 | | | | 30 | | | | | |
| 11 | 13:55 | 2.2 | 33.2 | | | | | | | | | |
| 12 | 14:15 | 2.3 | 32.8 | | | | | | | | | |
| 13 | 14:50 | 2.3 | 32.4 | | | | | | | | | |
| 14 | 15:30 | | | | | | | | | | | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : ZAHN-WELLENS (SUITE)**

DATE : 02.05.06

| TOC values | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|--|
| t_{30W} [min] | | -30 | 0 | 23 | 39 | 51 | 59 | 72 | | 84 | 101 | 130 | 161 | | | |
| time [d] | Bk A | 11:45 | 12:15 | 12:45 | 13:05 | 13:20 | 13:30 | 13:40 | DEG | BK B | 13:55 | 14:15 | 14:50 | 15:30 | | |
| 0 | | 206.65 | 206.07 | 204.41 | 192.47 | 149.79 | 129.65 | 97.68 | | | 60.18 | 40.03 | 30.61 | 18.71 | | |
| 0 | 4.92 | 202.10 | 162.80 | 149.90 | 150.60 | 139.40 | 116.80 | 89.54 | 171.30 | 2.39 | 54.26 | 36.05 | 23.12 | 16.72 | | |
| 1 | 8.14 | 194.00 | 140.40 | 130.00 | 125.60 | 109.70 | 89.45 | 70.96 | 133.90 | 3.32 | 46.20 | 28.63 | 21.72 | 15.92 | | |
| 4 | 7.54 | 183.30 | 136.20 | 130.10 | 123.90 | 101.90 | 78.33 | 57.83 | 135.30 | 4.55 | 39.38 | 26.65 | 18.07 | 13.41 | | |
| 6 | 10.61 | - | - | - | - | 86.55 | 65.98 | 44.83 | 113.90 | 4.88 | 30.47 | 19.93 | 14.99 | 10.36 | | |
| 8 | 7.84 | 167.00 | 119.10 | 114.30 | 108.70 | 87.70 | 69.96 | 46.74 | 120.70 | 3.42 | 32.16 | 20.36 | 14.36 | 9.91 | | |
| 11 | 9.33 | 164.20 | 116.10 | 111.40 | 101.10 | 85.82 | 65.92 | 44.45 | 78.06 | 8.22 | 31.82 | 19.47 | 14.92 | 10.17 | | |
| 13 | 9.46 | - | - | - | - | - | - | - | 9.09 | 5.43 | 31.43 | 20.04 | 15.50 | 11.15 | | |
| 16 | 12.45 | 153.00 | 118.80 | 114.00 | 101.60 | 88.31 | 67.22 | 43.05 | 13.36 | - | - | - | - | - | | |
| 18 | 12.60 | 164.80 | 131.10 | 120.40 | 112.00 | 96.17 | 74.17 | 45.24 | 7.85 | 8.28 | 33.13 | 23.44 | 21.84 | 14.00 | | |
| 22 | 15.15 | 173.00 | 128.10 | 122.20 | 112.90 | 95.09 | 73.61 | 48.15 | 13.71 | 8.48 | 34.32 | 20.92 | 21.70 | 12.77 | | |
| 28 | 14.59 | 174.96 | 105.89 | 121.18 | 104.17 | 113.36 | 74.78 | 51.44 | 10.81 | 7.43 | 29.86 | 19.41 | 18.25 | 13.52 | | |
| Degradation percents | | | | | | | | | | | | | | | | |
| t_{30W} [min] | | -30 | 0 | 23 | 39 | 51 | 59 | 72 | | 84 | 101 | 130 | 161 | | | |
| time (d) | | 11:45 | 12:15 | 12:45 | 13:05 | 13:20 | 13:30 | 13:40 | DEG | 13:55 | 14:15 | 14:50 | 15:30 | | | |
| 0 | | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | | |
| 1 | | 5.74 | 16.23 | 15.95 | 19.37 | 24.48 | 27.32 | 25.76 | 24.41 | 17.34 | 24.81 | 11.25 | 12.09 | | | |
| 4 | | 10.87 | 18.51 | 15.47 | 20.13 | 29.84 | 36.73 | 40.58 | 23.22 | 32.84 | 34.33 | 34.76 | 38.14 | | | |
| 6 | | - | - | - | - | 43.53 | 50.51 | 59.56 | 37.92 | 50.67 | 55.30 | 51.25 | 61.79 | | | |
| 8 | | 19.28 | 29.53 | 26.57 | 30.76 | 40.61 | 44.47 | 54.03 | 32.17 | 44.58 | 49.66 | 47.20 | 54.71 | | | |
| 11 | | 21.46 | 32.37 | 29.60 | 37.01 | 43.12 | 49.42 | 58.50 | 58.69 | 54.50 | 66.58 | 67.68 | 86.39 | | | |
| 13 | | | | | | | | | 100.22 | 49.88 | 56.61 | 51.44 | 60.11 | | | |
| 16 | | 28.72 | 32.64 | 29.96 | 38.81 | 43.59 | 51.05 | 63.84 | 99.45 | | | | | | | |
| 18 | | 22.81 | 24.94 | 25.65 | 31.77 | 37.86 | 44.97 | 61.43 | 102.85 | 52.09 | 54.96 | 34.59 | 60.08 | | | |
| 22 | | 19.95 | 28.46 | 26.16 | 32.90 | 40.56 | 47.75 | 61.00 | 100.87 | 50.18 | 63.04 | 36.23 | 70.06 | | | |
| 28 | | 18.67 | 42.17 | 26.48 | 38.51 | 26.56 | 46.20 | 56.45 | 102.27 | 56.75 | 64.41 | 47.82 | 57.52 | | | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : COUPLAGE (I)**

DATE : 14.06.06

| IMMOBILIZED BED REACTOR IN PSA | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------------|-------|----------|-----|-----------------------|----------|--------|-----------|-----------|------------|--|--|--|
| Sample | Date | Hour | Time (d) | pH | O ₂ (mg/L) | ORP (mV) | T (°C) | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) | Observations | | |
| 1 | 14.06.2006 | 15:00 | 0.0 | 7.1 | 5.8 | 78.0 | 25.2 | 121.3 | 11.8 | 109.5 | 19.06.2006: At 17:25 Oxygen has been putted in continuously supply | | |
| 2 | 15.06.2006 | 08:45 | 0.8 | 7.8 | 4.5 | 81.0 | 23.0 | 122.5 | 25.3 | 97.2 | | | |
| 3 | 15.06.2006 | 13:00 | 0.9 | 7.8 | 5.9 | 88.0 | 24.6 | 120.8 | 27.8 | 93.0 | | | |
| 4 | 15.06.2006 | 15:30 | 1.0 | 7.8 | 5.5 | 82.0 | 26.6 | 119.5 | 27.8 | 91.7 | 20.06.2006: Addition of 10 L of fresh activated sludge at 13:30. Addition of 45 g of R113675 for having a TOC around 200 mg/L at 15:00 | | |
| 5 | 16.06.2006 | 08:45 | 1.8 | 7.8 | 4.4 | 92.0 | 23.3 | 115.5 | 29.2 | 86.3 | | | |
| 6 | 16.06.2006 | 15:30 | 2.0 | 7.7 | 5.7 | 92.0 | 26.7 | 115.3 | 32.2 | 83.1 | | | |
| 7 | 17.06.2006 | 13:15 | 2.9 | 7.8 | 4.5 | 103.0 | 24.6 | 101.4 | 29.6 | 71.8 | 21.06.2006: Dissolved oxygen control parameters modified (at 13:20 21/06/2006): set point between 5-7 mg/L. | | |
| 8 | 18.06.2006 | 17:55 | 4.1 | 7.8 | 5.8 | 104.0 | 27.5 | 92.5 | 30.1 | 62.4 | | | |
| 9 | 19.06.2006 | 14:15 | 5.0 | 7.8 | 4.8 | 108.0 | 25.8 | 94.3 | 26.3 | 68.1 | | | |
| 10 | 20.06.2006 | 10:45 | 5.8 | 8.1 | 7.8 | 128.0 | 23.1 | 86.2 | 21.2 | 65.0 | | | |
| 11 | 20.06.2006 | 16:15 | 6.0 | 7.6 | 5.1 | 120.0 | 27.5 | 233.4 | 25.3 | 208.1 | | | |
| 12 | 21.06.2006 | 09:40 | 6.8 | 7.8 | 4.5 | 111.0 | 24.1 | 218.3 | 29.9 | 188.4 | | | |
| 13 | 21.06.2006 | 16:00 | 7.0 | 7.6 | 6.7 | 117.0 | 28.0 | 213.6 | 26.8 | 186.8 | | | |
| 14 | 22.06.2006 | 09:45 | 7.3 | 7.7 | 6.8 | 133.0 | 24.9 | 201.0 | 21.5 | 179.5 | | | |

| MEASURE OF ANIONS (DX600) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------|-------------|----------|----------|---------|---------|
| Sample | Na ⁺ (g/L) | NH ₄ ⁺ (mg/L) | K ⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (g/L) | Ca ²⁺ (g/L) | Cl ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | Br ⁻ (mg/L) | NO ₂ ⁻ (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (g/L) | PO ₄ ³⁻ (g/L) | Acetate | Prop-ianate | Formiate | Pyruvate | Maleate | Oxalate |
| 1 | 305.6 | 49.1 | 15.3 | 4.0 | 17.1 | 114.2 | 1.2 | 0.0 | 1.4 | 357.2 | 15.9 | 7.5 | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 1.1 |
| 2 | 300.4 | 62.8 | 151.9 | 6.8 | 26.2 | 222.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 354.8 | 28.2 | 7.2 | 0.0 | 1.5 | 0.0 | 0.0 | 1.1 |
| 3 | 154.9 | 33.7 | 9.3 | 5.2 | 19.9 | 61.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 189.8 | 16.0 | 7.5 | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| 4 | 151.9 | 32.8 | 7.8 | 6.0 | 22.1 | 59.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 185.9 | 16.6 | 3.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.8 |
| 5 | 146.8 | 34.9 | 8.7 | 5.3 | 21.5 | 59.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 192.3 | 16.4 | 7.7 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.9 |
| 6 | 294.4 | 75.4 | 17.3 | 8.7 | 31.4 | 121.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 395.1 | 37.5 | 8.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.1 |
| 7 | 284.5 | 86.9 | 18.3 | 9.9 | 33.4 | 106.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 387.5 | 34.8 | 7.9 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 265.6 | 85.3 | 16.9 | 10.1 | 34.4 | 104.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 405.7 | 36.2 | 8.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 270.7 | 97.1 | 17.2 | 10.6 | 36.7 | 106.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 426.9 | 37.8 | 6.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.3 |
| 10 | 273.7 | 110.6 | 16.5 | 11.2 | 36.1 | 123.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 536.4 | 91.5 | 7.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 265.3 | 101.7 | 18.0 | 12.0 | 38.3 | 109.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 444.5 | 34.1 | 7.9 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 | 0.8 |
| 12 | 270.1 | 127.9 | 19.3 | 12.3 | 36.3 | 131.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 517.7 | 45.5 | 7.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 13 | 274.2 | 132.6 | 22.6 | 13.0 | 43.0 | 118.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 489.5 | 40.7 | | | | | | |
| 14 | 273.3 | 148.6 | 23.6 | 12.5 | 39.7 | 125.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 545.6 | 44.5 | | | | | | |

● **DONNEES EXPERIMENTALES : COUPLAGE (II)**

DATE : 23.06.06

| IMMOBILIZED BED REACTOR IN PSA | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Sample | Date | Hour | Time (d) | pH | O ₂ (mg/L) | ORP (mV) | T (°C) | TC (mg/L) | IC (mg/L) | TOC (mg/L) | |
| 1 | 23.06.2006 | 16:10 | 0.0 | 6.8 | 4.9 | 70.0 | 29.9 | 94.3 | 6.8 | 87.4 | |
| 2 | 24.06.2006 | 13:35 | 0.9 | 7.7 | 6.5 | 134.0 | 25.6 | 96.6 | 27.9 | 68.8 | |
| 3 | 25.06.2006 | 13:35 | 1.9 | 7.8 | 6.7 | 147.0 | 26.3 | 85.5 | 21.4 | 64.1 | |
| 4 | 26.06.2006 | 09:00 | 2.7 | 7.8 | 5.4 | 147.0 | 24.3 | 73.7 | 21.9 | 51.8 | |
| 5 | 26.06.2006 | 16:15 | 3.0 | 7.8 | 6.4 | 136.0 | 28.5 | 84.7 | 21.0 | 63.8 | |
| 6 | 27.06.2006 | 10:00 | 3.8 | 7.7 | 5.4 | 153.0 | 23.9 | 81.2 | 20.7 | 60.5 | |
| 7 | 28.06.2006 | 09:00 | 4.8 | 7.8 | 4.8 | 148.0 | 23.9 | 83.5 | 20.4 | 63.0 | |
| MEASURE OF CATIONS (DX120) | | | | | | | | | | | |
| Sample | Na ⁺ (g/L) | NH ₄ ⁺ (mg/L) | K ⁺ (mg/L) | Mg ²⁺ (g/L) | Ca ²⁺ (g/L) | Cl ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | Br ⁻ (mg/L) | NO ₂ ⁻ (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (g/L) | PO ₄ ³⁻ (g/L) |
| 1 | 159.4 | 14.7 | 9.1 | 4.0 | 17.5 | 74.5 | 0.0 | 10.5 | 0.0 | 161.7 | 21.5 |
| 2 | 165.7 | 25.5 | 9.7 | 5.6 | 22.2 | 68.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 156.5 | 20.1 |
| 3 | 166.6 | 29.7 | 10.8 | 4.8 | 20.1 | 79.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 229.8 | 53.8 |
| 4 | 170.5 | 37.4 | 10.4 | 6.2 | 22.0 | 73.3 | 0.0 | 0.7 | 0.0 | 241.9 | 24.1 |
| MEASURE OF ANIONS (DX600) | | | | | | | | | | | |
| MEASURE OF CARBOXYLIC ACIDS (DX600) | | | | | | | | | | | |
| Sample | Acetate | Propionate | Formiate | Pyruvate | Maleate | Oxalate | mg/L | | | | |
| 1 | 6.2 | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 1.263 | | | | | |
| 2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | | | | | |
| 3 | 7.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | | | | | |
| 4 | 6.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0 | | | | | |
| 5 | 7.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0 | | | | | |
| 6 | 7.0 | 0.0 | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 0 | | | | | |