



**UNIVERSITE D'ORLEANS**

**ECOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
INSTITUT DE CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE  
EQUIPE PROCEDES**

**THESE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Discipline : Chimie**

**Spécialité : Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels**

Présentée par  
**Tatianne Ferreira de Oliveira**

Soutenue le jeudi 15 décembre 2011

**Étude d'un procédé de dépollution basé sur le  
couplage ozone / charbon actif pour l'élimination  
des phtalates en phase aqueuse**

Thèse dirigée par **Henri Fauduet**, co-encadrée par **Benoît Cagnon** et **Olivier Chedeville**

---

**JURY**

**Xavier Py**, Professeur à l'Université de Perpignan  
**Mario Moscota Santillan**, Professeur à l'Université  
de San Luis Potosi (Mexique)

**Xavier Bourrain**, Expert à l'Agence de l'Eau Loire Bretagne

**Olivier Martin**, Professeur à l'Université d'Orléans

**Henri Fauduet**, Professeur à l'Université d'Orléans

**Benoît Cagnon**, Maître de conférences à l'Université d'Orléans

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-encadrant de thèse

## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Procédés de l'Institut de Chimie Organique et Analytique de l'Université d'Orléans (ICOA UMR – CNRS 6005). Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés grâce au soutien financier de l'Agence de l'eau Loire-Bretagne et je tiens à remercier Monsieur Xavier Bourrain, qui m'a donné la possibilité de réaliser ce travail dans les meilleures conditions scientifiques et matérielles.

Je remercie également Monsieur Olivier Martin, directeur de l'ICOA, de m'avoir accueillie au sein de cette institution.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur Henri Fauduet, qui m'a permise de réaliser mon projet de recherche au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois années. Merci beaucoup de m'avoir donné l'opportunité d'obtenir un diplôme de docteur.

Je tiens à dire un grand merci à Messieurs Benoît Cagnon et Olivier Chedeville, co-encadrants de thèse, pour tout le suivi, l'aide et le temps qu'ils ont pu me consacrer. Un grand merci pour les nombreux échanges quotidiens que nous avons eus, pour leurs aides précieuses quant à l'interprétation des résultats, la rédaction des divers rapports et conférences et surtout la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années de travail.

Je tiens à remercier également les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Mario Moscosa Santillan qui a accepté d'être rapporteur de cette étude et de venir du Mexique pour participer à mon jury de thèse et Monsieur Xavier Py qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail.

J'aimerais remercier l'ensemble de l'équipe Procédés, Monsieur Frédéric Versaveau pour sa disponibilité, son aide technique, son amabilité et sa bonne humeur ; Madame Johanne Bonnin et Monsieur Stéphane Bostyn, pour l'attention et les échanges quotidiens ; mais également l'ensemble du personnel de l'IUT Chimie que j'ai pu rencontrer au cours de

ces années : Messieurs Loïc Brunel, Emmanuel Vinh Truong, Jean-Pierre Gaudin, François Masson, Mesdames Josianne Bouron, Corinne Chevrier et également Mademoiselle Soline Châtelain (stagiaire).

Merci également à Madame Marina Licheron de m'avoir permis d'effectuer des analyses nécessaires à la contribution de cette étude au sein de son laboratoire.

Je remercie aussi Mr Guéna de la société Véolia, qui m'a autorisée à prélever de l'eau de sortie de station d'épuration.

Il est très difficile de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse. Ces personnes, qu'elles soient en France ou au Brésil sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grands pour eux. Je voudrais remercier Dieu pour m'avoir guidé dans un autre pays et pour m'avoir donné la force de lutter contre les obstacles. Cette thèse apporte la fierté méritée de mes parents José Francisco de Oliveira et Valdirene Maria Ferreira de Oliveira, de mon époux Vincent Penalver et de ma fille Tainá Penalver Ferreira de Oliveira.

Compreender constantemente. Trabalhar sempre. Descansar, quando se mostre  
necessária a pausa de refazimento. Parar nunca.  
**‘Chico Xavier’.**

## PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Une grande partie des travaux présentés dans cette thèse a été publiée dans les articles et communications suivants :

♦ *Articles scientifiques publiés dans des revues internationales avec comité de lecture :*

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Henri Fauduet, *Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: influence of pH*, Desalination 269 (1, 3), 271-275, 2010.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Olivier Chedeville, Henri Fauduet, Benoît Cagnon, *Use of Ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: influence of activated carbon textural and chemical properties*, Desalination 276 (1, 3), 359-365, 2011.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Benoît Cagnon, Henri Fauduet, Marina Licheron, Olivier Chedeville, *Removal of diethyl phthalate from aqueous media by adsorption on different activated carbons: kinetics and isotherm studies*, Soumise le 18/07/11 à Separation Science and Technology.

♦ *Communications internationales*

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Henri Fauduet, *Removal of diethyl phthalate from aqueous media by adsorption on different activated carbon*, Communication orale au Water and wastewater treatment plants in towns and communities of the XXI century: Technologies, Design and Operation, Juin 2010 , Moscou.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Henri Fauduet, *Removal of diethyl phthalate from water by ozone/activated carbon: a kinetic study*, Communication par affiche au 5<sup>th</sup> International Conference of water resources in mediterranean basin (Watmed 5), Mai 2010, Lille.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Olivier Chedeville, Benoît Cagnon, Henri Fauduet, *Kinetic study of DEP removal by ozone/activated carbon process*, Communication par affiche au 8<sup>th</sup>

IWA Leading-Edge, Conference on Water and Wastewater Technologie, Juin 2011-Amsterdam.

♦ *Communications nationales*

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Henri Fauduet, *Elimination du phtalate de diéthyle présent en phase aqueuse par adsorption sur charbon actif*. Communication orale présentée à la journée de la Section Régionale Centre-ouest SCF (Société Chimique de France), décembre 2009, Orléans.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Henri Fauduet, *Removal of diethyl phthalate from water by ozone/activated carbon coupling: evolution of toxicity and mineralisation*, Communication orale présentée au XIII<sup>ème</sup> Congrès SFGP (Société Française de Génie de Procédés), novembre 2011, Lille.

**Tatianne Ferreira de Oliveira**, Versaveau Frédéric, Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Henri Fauduet, *Modification de la texture et de la chimie de surface de charbons actifs par ozonation en phase gazeuse : effet sur l'adsorption de micropolluants*, Communication par affiche présentée au XIII<sup>ème</sup> Congrès SFGP (Société Française de Génie de Procédés), novembre 2011, Lille.

Marius Sebastian Sécula, **Tatianne Ferreira de Oliveira**, Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Stelian Petrescu, *Etude de différents charbons actifs granulaires pour l'élimination par électrocoagulation du carmin indigo présent dans les eaux usées*, Communication orale présentée au XIII<sup>ème</sup> Congrès SFGP (Société Française de Génie de Procédés), novembre 2011, Lille.

# SOMMAIRE

|                                                                                                                            |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>REMERCIEMENTS</b>                                                                                                       | <b>2</b>  |
| <b>PRODUCTION SCIENTIFIQUE</b>                                                                                             | <b>5</b>  |
| <b>SOMMAIRE</b>                                                                                                            | <b>7</b>  |
| <b>LISTE DES FIGURES</b>                                                                                                   | <b>10</b> |
| <b>LISTE DES TABLEAUX</b>                                                                                                  | <b>12</b> |
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>                                                                                               | <b>14</b> |
| <b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE</b>                                                                                          | <b>17</b> |
| <b>I. Introduction</b>                                                                                                     | <b>18</b> |
| <b>II. Les phtalates</b>                                                                                                   | <b>18</b> |
| II.1. Généralités                                                                                                          | 18        |
| II.2. Analyse des phtalates                                                                                                | 21        |
| II.3. Utilisation et sources potentielles d'émission des phtalates                                                         | 23        |
| II.4. Toxicité des phtalates                                                                                               | 25        |
| II.5. Réglementation sur les phtalates                                                                                     | 26        |
| <b>III. Le couplage ozone/charbon actif</b>                                                                                | <b>27</b> |
| III.1. Adsorption sur charbon actif                                                                                        | 27        |
| III.2. Le procédé d'ozonation                                                                                              | 40        |
| III.3. Le procédé de couplage ozone/charbon actif                                                                          | 50        |
| <b>IV. Elimination des phtalates</b>                                                                                       | <b>55</b> |
| IV.1. Le procédé de traitement classique des eaux usées                                                                    | 55        |
| IV.2. L'oxydation par voie chimique                                                                                        | 56        |
| IV.3. Les procédés d'oxydation avancée                                                                                     | 57        |
| IV.4. Le procédé membranaire                                                                                               | 57        |
| IV.5. Elimination des phtalates par adsorption                                                                             | 58        |
| <b>V. Conclusion</b>                                                                                                       | <b>59</b> |
| <b>CHAPITRE 2 : DETERMINATION DES PROPRIETES DES CHARBONS ACTIFS ET DE LEURS PERFORMANCES DANS LE PROCEDE D'ADSORPTION</b> | <b>61</b> |
| <b>I. Introduction</b>                                                                                                     | <b>62</b> |
| <b>II. Caractérisation des charbons actifs</b>                                                                             | <b>62</b> |
| II.1. Objectifs                                                                                                            | 62        |
| II.2. Détermination des propriétés chimiques                                                                               | 63        |
| II.3. Détermination des propriétés texturales                                                                              | 69        |

|                                                                                          |                                                                                                        |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>III.</b>                                                                              | <b>Détermination des performances d'adsorption des CA</b>                                              | <b>73</b>  |
| III.1.                                                                                   | Introduction                                                                                           | 73         |
| III.2.                                                                                   | Cinétique d'adsorption                                                                                 | 73         |
| III.3.                                                                                   | Isotherme d'adsorption                                                                                 | 81         |
| III.4.                                                                                   | Influence de la température                                                                            | 95         |
| III.5.                                                                                   | Analyses thermogravimétriques (ATG)                                                                    | 96         |
| <b>IV.</b>                                                                               | <b>Conclusion</b>                                                                                      | <b>100</b> |
| <b>CHAPITRE 3 : ÉLIMINATION DU DIETHYL PHTHALATE PAR LE COUPLAGE OZONE/CHARBON ACTIF</b> |                                                                                                        | <b>102</b> |
| <b>I.</b>                                                                                | <b>Introduction</b>                                                                                    | <b>103</b> |
| <b>II.</b>                                                                               | <b>Etude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA</b>                    | <b>104</b> |
| II.1.                                                                                    | Objectif                                                                                               | 104        |
| II.2.                                                                                    | Aspect théorique : étude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage O <sub>3</sub> /CA      | 104        |
| II.3.                                                                                    | Méthode                                                                                                | 111        |
| II.4.                                                                                    | Résultats et discussion                                                                                | 116        |
| <b>III.</b>                                                                              | <b>Etude de la minéralisation et de la toxicité du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA</b>            | <b>136</b> |
| III.1.                                                                                   | Objectif                                                                                               | 136        |
| III.2.                                                                                   | Méthode                                                                                                | 137        |
| III.3.                                                                                   | Résultats et discussion                                                                                | 140        |
| <b>IV.</b>                                                                               | <b>Conclusion</b>                                                                                      | <b>151</b> |
| <b>CHAPITRE 4 : TRAITEMENT DE MATRICES NATURELLES DOPEES EN PHTALATES</b>                |                                                                                                        | <b>154</b> |
| <b>I.</b>                                                                                | <b>Introduction</b>                                                                                    | <b>155</b> |
| <b>II.</b>                                                                               | <b>Etude de la cinétique de dégradation d'un mélange de phtalates par le couplage O<sub>3</sub>/CA</b> | <b>156</b> |
| II.1.                                                                                    | Méthode                                                                                                | 156        |
| II.2.                                                                                    | Résultats et discussion                                                                                | 159        |
| <b>III.</b>                                                                              | <b>Conclusion</b>                                                                                      | <b>166</b> |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b>                                                               |                                                                                                        | <b>168</b> |
| <b>ANNEXES</b>                                                                           |                                                                                                        | <b>172</b> |
| <b>I.</b>                                                                                | <b>Annexe 1 : Normes de qualité environnementale provisoire (NQEp)</b>                                 | <b>172</b> |
| <b>II.</b>                                                                               | <b>Annexe 2 : Analyses chimiques globales des CA</b>                                                   | <b>174</b> |
| <b>III.</b>                                                                              | <b>Annexe 3 : Dosage de Boehm</b>                                                                      | <b>175</b> |
| <b>IV.</b>                                                                               | <b>Annexe 4 : Courbe d'étalonnage UV</b>                                                               | <b>177</b> |
| <b>V.</b>                                                                                | <b>Annexe 5 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du DEP</b>                                      | <b>178</b> |

|                                                                                                    |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>VI. Annexe 6 : Les hypothèses d'adsorption du DEP</b>                                           | <b>180</b> |
| <b>VII. Annexe 7 : Cinétiques et Isothermes d'adsorption du DEP à différentes températures</b>     | <b>182</b> |
| <b>VIII. Annexe 8 : Protocole d'utilisation de l'ozoneur</b>                                       | <b>183</b> |
| <b>IX. Annexe 9 : Dosage de l'ozone dissous dans l'eau : méthode au carmin indigo trisulfonate</b> | <b>185</b> |
| IX.1. Réactifs et préparation des solutions                                                        | 185        |
| IX.2. Mode opératoire et prélèvement des échantillons                                              | 186        |
| IX.3. Expression des résultats                                                                     | 186        |
| <b>X. Annexe 10: Courbe d'étalonnage CLPH</b>                                                      | <b>189</b> |
| <b>XI. Annexe 11 : Caractéristiques des différents régimes réactionnels</b>                        | <b>190</b> |
| <b>XII. Annexe 12 : Préparation de la solution tampon phosphate</b>                                | <b>191</b> |
| <b>XIII. Annexe 13: Protocole opératoire pour les analyses COT</b>                                 | <b>192</b> |
| <b>XIV. Annexe 14: Mécanisme de dégradation du DMP par ozonation</b>                               | <b>195</b> |
| <b>XV. Annexe 15: Mécanisme de dégradation du DEP par les radicaux hydroxyles</b>                  | <b>196</b> |
| <b>XVI. Annexe 16 : Analyses de l'eau de sortie de station d'épuration de l'Ile Arrault</b>        | <b>198</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b>                                                                               | <b>199</b> |
| <b>RESUME</b>                                                                                      | <b>214</b> |
| <b>ABSTRACT</b>                                                                                    | <b>214</b> |

# LISTE DES FIGURES

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 1 - L'acide phtalique (a) et la structure générale des phtalates (b)                                                                | 19  |
| Figure 2 - Formules développées des phtalates étudiés                                                                                      | 19  |
| Figure 3 - Photographie des différents types de CA (Source : Pica France)                                                                  | 28  |
| Figure 4 - Structure de pores d'un charbon actif                                                                                           | 31  |
| Figure 5 - Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif                                                  | 32  |
| Figure 6 - Structure des fonctions de surface acides sur le CA                                                                             | 35  |
| Figure 7 - Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif                                                                | 35  |
| Figure 8 - Les étapes de l'adsorption                                                                                                      | 38  |
| Figure 9 - Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide                                                                     | 39  |
| Figure 10 - Structure de l'ozone                                                                                                           | 41  |
| Figure 11 - Principe de production d'ozone par décharge électrique                                                                         | 43  |
| Figure 12 - Différents modes d'action de l'ozone en solution aqueuse                                                                       | 45  |
| Figure 13 - Réactions de décomposition de l'ozone dans l'eau en présence de solutés                                                        | 47  |
| Figure 14 - Influence de l'ozonation dans les groupements de surface des CA                                                                | 54  |
| Figure 15 - Schéma du traitement classique des eaux usées                                                                                  | 55  |
| Figure 16 - Système multi-agitation                                                                                                        | 64  |
| Figure 17 - Courbes de détermination du $pH_{pzc}$ des différents CA étudiés                                                               | 67  |
| Figure 18 - Spectres IRTF des 4 CA utilisés                                                                                                | 69  |
| Figure 19 - Isothermes à l'azote 77 K des 4 CA utilisés                                                                                    | 70  |
| Figure 20 - Distribution de la taille de pores par la méthode DFT des 4 CA utilisés                                                        | 71  |
| Figure 21 - Distribution de la taille de pores par porosimétrie au Hg des 4 CA utilisés                                                    | 72  |
| Figure 22 - Évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les quatre CA étudiés                                          | 76  |
| Figure 23 - Évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps sur un domaine de temps plus important pour les quatre CA étudiés   | 77  |
| Figure 24 - Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire                                         | 80  |
| Figure 25 - Isothermes d'adsorption du DEP                                                                                                 | 86  |
| Figure 26 - Isothermes expérimentales (points) et de Freundlich (trait plein) en présence des CA, à $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $pH = 5,0$ | 88  |
| Figure 27 - Isothermes expérimentales (points) et de Langmuir (trait plein), à $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $pH = 5,0$                      | 89  |
| Figure 28 - Représentation spatiale de la molécule de DEP                                                                                  | 91  |
| Figure 29 - Isothermes expérimentales (points) et de DRK (trait plein), à $T = 20^{\circ}\text{C}$ et                                      | 93  |
| Figure 30 - Analyse ATG des quatre CA utilisés : CA lavé bruts (pointillé bleu) CA saturés en DEP (trait plein)                            | 98  |
| Figure 31 - Analyse ATG (pointillé) et DSC (trait plein) des quatre CA saturés en DEP                                                      | 99  |
| Figure 33 - Formule semi-développée du tertio-butanol                                                                                      | 108 |
| Figure 34 - Schéma de l'installation                                                                                                       | 112 |
| Figure 35 - Photographie du montage                                                                                                        | 112 |
| Figure 36 - Cinétique d'ozonation du DEP à différents $pH$                                                                                 | 117 |
| Figure 37 - Modélisation pseudo-premier ordre de la cinétique de dégradation du DEP par ozonation                                          | 119 |
| Figure 38 - Évolution de la concentration en DEP au cours du temps lors de l'ozonation                                                     | 120 |
| Figure 39 - Modélisation du pseudo-premier ordre de la cinétique de dégradation du DEP en présence de $t\text{-BuOH}$ à différents $pH$    | 122 |
| Figure 40 - Évolution de la concentration en DEP lors du traitement par le couplage $\text{O}_3/\text{CA}$ à différentes valeurs de $pH$   | 124 |

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 41 - Cinétique d'adsorption du DEP sur le CA L 27 à $pH = 5$ et $T = 20^{\circ}C$ en absence ( $\square$ ) et en présence ( $\blacksquare$ ) de $t$ -BuOH | 129 |
| Figure 42 - Isotherme d'adsorption du DEP sur le CA L 27 à $pH = 5$ et $T = 20^{\circ}C$ en absence ( $\square$ ) et en présence ( $\blacksquare$ ) de $t$ -BuOH | 130 |
| Figure 43 - Évolution de la concentration du DEP lors du traitement par le couplage $O_3/CA$ en présence de $tBuOH$ à différents $pH$                            | 131 |
| Figure 44 - Évolution du COT dans une solution contenant du L 27                                                                                                 | 141 |
| Figure 45 - Évolution du COT dans une solution contenant du L 27 et soumise à l' $O_3$                                                                           | 141 |
| Figure 46 - Évolution du COT dans une solution contenant du X 17 et soumise à l' $O_3$                                                                           | 142 |
| Figure 47 - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par ozonation                                  | 143 |
| Figure 48 - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par le couplage $O_3/L$ 27                     | 145 |
| Figure 49 - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par le couplage $O_3/X$ 17                     | 146 |
| Figure 50 - Analyse thermogravimétrique du L 27                                                                                                                  | 150 |
| Figure 51 : spectres IRTF du L 27.                                                                                                                               | 151 |
| Figure 52 - Évolution de la concentration en DMP et DEP dans l'eau désionisée                                                                                    | 160 |
| Figure 53 - Évolution de la concentration en DMP et DEP dans différentes matrices                                                                                | 164 |

# LISTE DES TABLEAUX

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1 - Principaux phtalates commercialisés                                                                                                                       | 20  |
| Tableau 2 – Principales propriétés physico-chimiques de quelques phtalates à 25°C                                                                                     | 21  |
| Tableau 3 - Les différentes méthodes utilisées pour l'analyse des phtalates                                                                                           | 23  |
| Tableau 4 - Classification des pores d'un charbon actif                                                                                                               | 30  |
| Tableau 5 - Potentiel d'oxydation                                                                                                                                     | 40  |
| Tableau 6 - Propriétés physiques de l'ozone                                                                                                                           | 42  |
| Tableau 7 - Constantes cinétiques de réaction directe et indirecte à température ambiante,                                                                            | 49  |
| Tableau 8 – Lavage des CA                                                                                                                                             | 63  |
| Tableau 9 - Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm                                                                                | 65  |
| Tableau 10 – Répartition des groupements oxygénés de surface acides                                                                                                   | 65  |
| Tableau 11 - Valeurs du $pH_{pzc}$                                                                                                                                    | 67  |
| Tableau 12 - Longueurs d'ondes caractéristiques des groupements à la surface CA                                                                                       | 68  |
| Tableau 13 - Propriétés poreuses des CA étudiés ( $N_2$ , 77 K)                                                                                                       | 71  |
| Tableau 14 – diamètre moyen des CA étudiés                                                                                                                            | 72  |
| Tableau 15 - Temps d'équilibre et capacité d'adsorption ( $q_e$ ) pour les quatre CA étudiés                                                                          | 78  |
| Tableau 16 - Paramètres cinétiques des modèles du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre                                                                         | 79  |
| Tableau 17 - Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire                                                                                                      | 80  |
| Tableau 18 - Capacité d'adsorption à l'équilibre pour les 4 CA étudiés, à $T = 20^\circ C$                                                                            | 86  |
| Tableau 19 - Résultats du modèle de Freundlich                                                                                                                        | 89  |
| Tableau 20 - Résultats du modèle de Langmuir                                                                                                                          | 90  |
| Tableau 21 - Corrélations entre la capacité maximale d'adsorption en monocouche et les différentes surfaces des CA                                                    | 90  |
| Tableau 22 – Calcul de la surface occupée                                                                                                                             | 91  |
| Tableau 23 - Résultats du modèle de Dubinin-Radushkevich- Kaganer                                                                                                     | 93  |
| Tableau 24 - Détermination du volume microporeux occupé et de la surface microporeuse occupée                                                                         | 94  |
| Tableau 25 - Paramètres du modèle pseudo-second ordre (cinétique) : valeurs des capacités d'adsorption expérimentales ( $q_{e\ exp}$ ) et calculées ( $q_{e\ calc}$ ) | 95  |
| Tableau 26 - Résultats du modèle de Langmuir (isothermes) pour le CA F 22 à différentes températures                                                                  | 96  |
| Tableau 27 - Paramètres opératoires de l'étude cinétique du procédé $O_3/CA$                                                                                          | 114 |
| Tableau 28 - Conditions d'analyse en CLHP                                                                                                                             | 116 |
| Tableau 29 - Taux d'abattement du DEP après 10 minutes de traitement                                                                                                  | 117 |
| Tableau 30 - Évolution de la constante de vitesse d'ozonation du DEP en fonction du $pH$                                                                              | 118 |
| Tableau 31- Valeurs de $k_{1\ obs}$ et $k_{2\ obs}$ à différentes valeurs de $pH$                                                                                     | 122 |
| Tableau 32 - Estimation des paramètres cinétiques de l'ozonation simple du DEP                                                                                        | 123 |
| Tableau 33 - Taux d'abattement après 10 minutes de traitement par le couplage $O_3/CA$                                                                                | 125 |
| Tableau 34 – Modélisation, par le modèle du pseudo-premier ordre, de la cinétique d'élimination du DEP à différents valeurs de $pH$ (couplage $O_3/CA$ )              | 126 |
| Tableau 35 - Contribution cinétique des mécanismes hétérogènes, $\delta_{hétérogène}$ , dans le couplage $O_3 / CA$ pour le traitement d'une solution de DEP          | 126 |
| Tableau 36 - Taux d'abattement après 10 minutes de traitement d'une solution de DEP par le couplage $O_3/CA$ en présence de $t$ -BuOH                                 | 132 |
| Tableau 37 - Modélisation de la cinétique d'élimination du DEP par voie moléculaire dans le couplage $O_3/CA$ à différents $pH$ par le modèle de pseudo-premier ordre | 132 |
| Tableau 38 - Contribution cinétique des mécanismes radicalaires $\delta_{radicalaire}$ dans le couplage $O_3 / CA$ pour le traitement d'une solution de DEP           | 133 |

|                                                                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 39 - Contribution des mécanismes radicalaires ( $\delta_{CA}^{radicalaire}$ ) à la surface du CA, dus à l'interaction O <sub>3</sub> /CA à différents <i>pH</i> pour le traitement d'une solution de DEP | 134 |
| Tableau 40 - Paramètres opératoires de l'étude de la minéralisation du DEP                                                                                                                                       | 137 |
| Tableau 41 – Echelle de toxicité des test d'inhibition de la bioluminescence de <i>vibrio fischeri</i>                                                                                                           | 139 |
| Tableau 42 - Évolution de la minéralisation et de la toxicité de la solution de DEP traitée par ozonation simple                                                                                                 | 144 |
| Tableau 43 - Évolution du taux de minéralisation et de la toxicité au cours du traitement d'une solution de DEP par le couplage O <sub>3</sub> /L 27                                                             | 147 |
| Tableau 44 - Évolution du taux de minéralisation et de la toxicité au cours du traitement d'une solution de DEP par le couplage O <sub>3</sub> /X 17                                                             | 148 |
| Tableau 45 - Paramètres opératoires de l'étude de la complexification de matrices                                                                                                                                | 157 |
| Tableau 46 - Conditions d'analyse en CLHP-SM                                                                                                                                                                     | 158 |
| Tableau 47 – Constante de vitesse de dégradation du DMP et DEP dans l'eau désionisée à différents <i>pH</i>                                                                                                      | 161 |
| Tableau 48 - Analyses chimiques des matrices étudiées                                                                                                                                                            | 163 |
| Tableau 49 – Constantes de vitesse de dégradation du DMP et DEP dans différentes matrices                                                                                                                        | 165 |

## INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation constante des rejets aqueux industriels, agricoles et domestiques présente un risque sanitaire et environnemental majeur. En France, selon l'Agence de l'eau Loire-Bretagne, le nombre de substances chimiques mises sur le marché est estimé à plus de 110 000. Elles entrent dans la composition de nombreuses formulations industrielles et interviennent dans les pratiques agricoles et les activités ménagères. Certaines de ces substances, lorsqu'elles se retrouvent dans l'eau, sont qualifiées de micropolluants. Ce terme désigne un polluant présent en faible concentration dans un milieu donné (de l'ordre du microgramme au milligramme par litre) et qui est susceptible d'avoir une action toxique et un impact notable sur le fonctionnement des écosystèmes. En contaminant la chaîne trophique, ces micropolluants ont des effets potentiels directs et indirects sur la santé humaine et les écosystèmes. Le développement des techniques analytiques et leur application à l'eau a mis en évidence la présence d'un nombre important de ces micropolluants dans les eaux de surface, les eaux souterraines et les sédiments, où ils peuvent s'accumuler.

Dans les pays de l'union européenne, et notamment en France, la préservation de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques est devenu un enjeu majeur, qui a fait l'objet d'une évolution réglementaire. La première étape fut la loi sur l'eau de 1964, qui avait pour mission de préserver les ressources en eau et de lutter contre la pollution. Les agences de l'eau ont été fondées à cette époque. Le deuxième pas a été effectué avec la directive n° 76/464/CEE du 4 mai 1976 visant à réglementer les rejets de substances toxiques dans les milieux aquatiques. Plus récemment, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement européen, établit un cadre communautaire pour la protection et la gestion des eaux. L'objectif général est d'atteindre d'ici à 2021 le bon état des différents milieux aquatiques sur tout le territoire européen. La circulaire du Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE) du 4 février 2002 prévoit une action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau. La Circulaire du 07 mai 2007 définit les normes de qualité environnementale (NQE) des substances prioritaires et des substances dangereuses prioritaires de la DCE. Enfin, un plan national d'action 2010-2013 a été mis en place et prévoit d'agir à la source sur les secteurs d'activité les plus contributeurs et d'intervenir sur les milieux les plus dégradés.

Parmi ces micropolluants, les **phtalates** sont des composés chimiques peu biodégradables, destinés à un usage industriel. Ils sont de remarquables plastifiants du chlorure de polyvinyle (PVC), auquel ils confèrent toute sa flexibilité. Les phtalates sont présents dans plusieurs produits de consommation courante, tels que les adhésifs, la vaisselle plastique, les emballages alimentaires et les produits cosmétiques. De récentes études ont mis en évidence la toxicité des phtalates : ces composés font partie des perturbateurs endocriniens et/ou peuvent avoir un caractère cancérogène. Ceci a conduit à considérer les phtalates (notamment le DEHP) comme substances prioritaires au sein de la DCE. Des objectifs concernant la diminution de leur concentration dans les eaux de surface ont été imposés à court terme : d'ici 2021, une réduction de 30 % des rejets de phtalates dans les effluents aqueux industriels doit être obtenue. Aujourd'hui, la norme de qualité environnementale fixe une valeur moyenne pour les phtalates de  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ , (le di-éthylhexyl phtalate (DEHP) étant la substance de référence) pour les eaux de surface intérieures. Or, ces substances sont très difficilement éliminées par les procédés classiques, et il semble nécessaire de mettre en place de nouvelles techniques spécifiques positionnées à la source d'émission de ces composés (pour limiter les flux à traiter).

**L'objectif de cette thèse est ainsi l'étude d'un procédé de couplage  
ozone ( $\text{O}_3$ ) /charbon actif (CA) pour éliminer les phtalates en phase aqueuse.**

Avant de pouvoir considérer un procédé comme efficace, une étude approfondie de ses performances (cinétique de dégradation des polluants cibles, minéralisation), ses mécanismes (schéma réactionnel, sous-produits, toxicité) et de ses limites de fonctionnement (paramètres opératoires, effets de matrice) doit être réalisée. En outre, ses principaux avantages et inconvénients doivent être évalués par comparaison avec les méthodes classiques. L'étude de ce procédé a été réalisée au sein de l'équipe Procédé de l'Institut de Chimie Organique et Analytique (ICOA, CNRS-UMR 6005) à l'IUT d'Orléans. Elle fait suite à des travaux menés au Laboratoire de Génie des Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (GP2ES) du Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris) concernant l'élimination de composés phénoliques par le couplage  $\text{O}_3$ /CA. Le présent rapport est structuré en 4 parties.

Dans le premier chapitre, les données nécessaires à la compréhension des différents phénomènes ainsi qu'à la mise en œuvre expérimentale sont présentées. Après une partie traitant des phtalates et de leurs propriétés, le couplage  $\text{O}_3$ /CA est abordé. Des données issues de la littérature concernant l'élimination de ces polluants par d'autres techniques sont aussi

mentionnées afin d'avoir des éléments de comparaison et de pouvoir juger de l'efficacité du procédé.

Le Chapitre 2 concerne la détermination des propriétés chimiques et texturales de charbons actifs, ainsi que leurs performances en tant qu'adsorbants. Il s'agit dans ce chapitre de bien connaître les charbons actifs utilisés lors du couplage  $O_3/CA$  grâce à différentes techniques, puis de les tester dans un procédé d'adsorption seul. En outre, les performances d'adsorption des CA vis-à-vis des phtalates sont évaluées grâce à la réalisation de cinétiques et d'isothermes d'adsorption du diéthyl phtalate (DEP), choisi comme composé modèle.

Dans le Chapitre 3, l'étude des performances du couplage  $O_3/CA$  pour l'élimination du DEP est abordée. Ces performances sont évaluées au travers de la cinétique de dégradation du polluant, de sa minéralisation ainsi que par l'évolution de la toxicité de l'effluent au cours du traitement. Il s'agit ici de comprendre et maîtriser les différents phénomènes se produisant dans ce couplage. Il est notamment nécessaire de déterminer la nature et le lieu des réactions et de déterminer les propriétés du CA et les conditions opératoires favorisant le procédé. Une attention particulière est portée au rôle du CA dans le couplage, et à son évolution au cours du temps.

Enfin, dans le quatrième chapitre, l'étude est élargie à des matrices plus complexes. L'objectif est ainsi d'étudier les performances de ce procédé appliqué à des matrices naturelles dopées en phtalates. Il s'agit notamment de voir si ses performances sont affectées par la présence d'autres polluants ou d'inhibiteurs de radicaux libres. Pour cette étude, différentes matrices (eau du robinet, eau de la Loire, eau du Loiret et eau de sortie de station d'épuration) sont utilisées.

## **CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE**

## **I. Introduction**

L'impact des micropolluants sur l'ensemble de l'environnement et sur la santé en particulier est devenu une préoccupation majeure dans les régions industrialisées pour l'ensemble de la population et une préoccupation pour les autorités publiques. La préservation de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques est un enjeu capital pour notre société et notamment pour les générations futures. Dans ce contexte, la Directive Cadre sur l'Eau a classé les différentes substances polluantes en deux catégories : les substances prioritaires et les substances dangereuses prioritaires. Les phtalates, molécules suspectées d'être des perturbateurs endocriniens et/ou des agents cancérigènes, ont été classés dans les substances prioritaires. Des objectifs concernant la diminution de leur concentration dans les eaux de surface ont été imposés à court terme : d'ici 2021, une réduction de 30 % des rejets de phtalates dans les effluents aqueux industriels doit être obtenue.

La présente étude concerne la mise en place d'une méthode innovante d'élimination des phtalates dans l'eau par le couplage  $O_3/CA$ . Ceci nécessite préalablement d'acquérir des connaissances sur cette famille de polluants (toxicité, méthode d'analyse,...), sur l'interaction entre l' $O_3$  et le CA ainsi que sur les différents effets susceptibles de se produire au cours du traitement (mécanismes et localisation des réactions).

Ce chapitre a pour objectif de présenter, dans un premier temps, les phtalates (propriétés physico-chimiques, toxicité, sources de rejet) ainsi que les différentes méthodes d'élimination testées. Dans un second temps, le couplage  $O_3/CA$  est abordé, en présentant séparément les procédés d'adsorption et d'ozonation puis le procédé d'oxydation avancée  $O_3/CA$ .

## **II. Les phtalates**

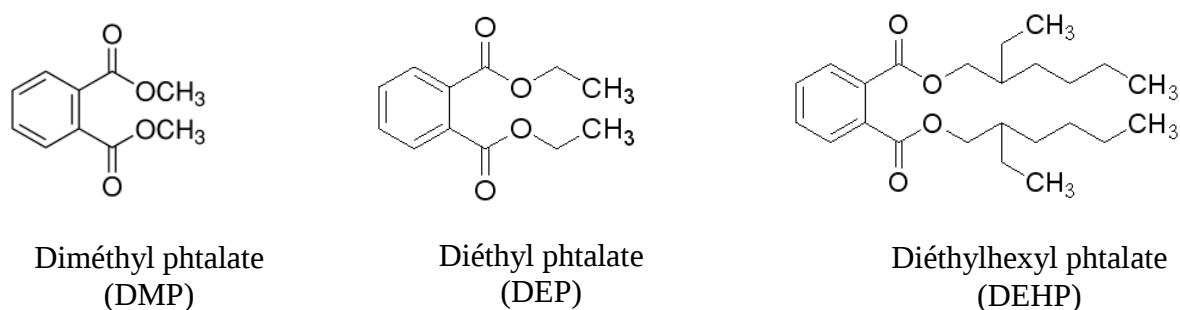
### **II.1. Généralités**

Les phtalates sont des diesters dérivés de l'acide phtalique (Figure 1a) comprenant des substituants qui ne sont pas nécessairement identiques. Ces substituants peuvent être aliphatiques ou aromatiques et le nombre d'atomes de carbone de ces groupements peut varier de 1 à 13. La structure générale des phtalates est présentée dans la Figure 1b. Les formules

développée de quelques phtalates utilisés dans le cadre de cette étude (le diméthyl phtalate, le diéthyl phtalate et le diéthylhexyl phtalate) sont présentées sur la Figure 2. Le Tableau 1 rassemble les principaux phtalates commercialisés.



**Figure 1** - L'acide phtalique (a) et la structure générale des phtalates (b)



**Figure 2** - Formules développées des phtalates étudiés

Les phtalates se présentent généralement sous forme de liquides organiques visqueux et transparents. Leur volatilité est très faible et ils n'émettent dans l'atmosphère que très peu de vapeurs dans les conditions normales usuelles. La pression de vapeur saturante de ces composés, généralement faible ( $2,7 \cdot 10^{-5}$  mm Hg pour le dibutyl phtalate (DBP) et  $1,0 \cdot 10^{-7}$  mm Hg pour le DEHP (**Wezel A.P. et al., 2000**)), diminue avec la longueur des chaînes hydrocarbonées. Le nombre d'atomes de carbone et la structure (linéaire ou ramifiée) des substituants ont une influence sur les principales propriétés des phtalates ; par exemple, la viscosité augmente lorsque le nombre de carbone augmente contrairement à la densité et la volatilité qui diminuent (**Zalmanski A., 1985**). En outre, les phtalates sont très peu solubles dans l'eau et ont une forte affinité pour les graisses ou les alcools supérieurs (**INRS, 2004**), ainsi que pour certains solvants usuels (éther, chloroforme, acétone, benzène, esters) (**Dargnant C. et al., 2004**). Le Tableau 2 présente la masse molaire et la solubilité de quelques phtalates dans les conditions normales de température et de pression. L'ordre de grandeur de la solubilité des phtalates dans l'eau s'étend du microgramme par litre jusqu'à quelques grammes par litre. Il apparaît sur le tableau 2 que la solubilité est fortement liée à la

longueur des chaînes carbonées. Plus ces dernières sont longues et moins les phtalates sont solubles dans l'eau. Dans le cadre de la présente étude, il est donc nécessaire de porter une attention particulière à la technique d'analyse à employer. Il semble judicieux de mettre au point la méthode de traitement en utilisant un composé modèle permettant de travailler à des concentrations plus facilement quantifiables : le DEP ou le DMP semblent pouvoir ainsi servir de composés modèles.

**Tableau 1 - Principaux phtalates commercialisés (Zalmanski A., 1985)**

| Nom chimique               | Abréviation courante | Structure chimique                            |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| Diméthyl phtalate          | DMP                  | $R \text{ et } R' : -CH_3$                    |
| Diéthyl phtalate           | DEP                  | $R \text{ et } R' : -C_2H_5$                  |
| Di-n-butyl phtalate        | DBP                  | $R \text{ et } R' : -C_4H_9$                  |
| Di-n-tridécyl phtalate     | DTDP                 | $R \text{ et } R' : -C_{13}H_{26}$            |
| n-butylbenzyl phtalate     | BBP                  | $R : -C_4H_9$<br>$R' : -CH_2 - C_6H_5$        |
| n-octyldécyl phtalate      | ODP                  | $R : -C_8H_{17}$<br>$R' : -C_{10}H_{21}$      |
| Di(éthyl-2-hexyl) phtalate | DEHP                 | $R \text{ et } R' : -CH_2 - CH(C_4H_9)C_2H_5$ |
| Di(isooctyl) phtalate      | DIOP                 | $R \text{ et } R' : -C_6H_{11}(CH_3)_2$       |
| Di(isononyl) phtalate      | DINP                 | $R \text{ et } R' : -C_7H_{13}(CH_3)_2$       |
| Di(isodécyl) phtalate      | DIDP                 | $R \text{ et } R' : -C_8H_{15}(CH_3)_2$       |

**Tableau 2** – Principales propriétés physico-chimiques de quelques phtalates à 25°C (**Staples C.A. et al., 1997**)

| Dénomination             | Abréviation | Masse<br>molaire<br>(g mol <sup>-1</sup> ) | Solubilité dans<br>l'eau<br>(µg L <sup>-1</sup> ) | Masse<br>volumique<br>(g cm <sup>-3</sup> ) |
|--------------------------|-------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Diméthyl phtalate        | DMP         | 194,2                                      | 4,2 10 <sup>6</sup>                               | 1,19                                        |
| Diéthyl phtalate         | DEP         | 222,2                                      | 11,0 10 <sup>5</sup>                              | 1,12                                        |
| Dipropyl phtalate        | DPP         | 250,3                                      | 1,0 10 <sup>5</sup>                               | -                                           |
| Di-n-butyl phtalate      | DBP         | 278,4                                      | 1,1 10 <sup>4</sup>                               | 1,04                                        |
| Diisobutyl phtalate      | DIBP        | 278,4                                      | 2,0 10 <sup>4</sup>                               | 1,05                                        |
| Butylbenzyl<br>phtalate  | BBP         | 312,4                                      | 2,7 10 <sup>3</sup>                               | 1,11                                        |
| Diéthylhexyl<br>phtalate | DEHP        | 390,6                                      | 3,0 10 <sup>3</sup>                               | 0,99                                        |
| Diisononyl phtalate      | DINP        | 418,6                                      | <1                                                | 0,97                                        |
| Diundécyl phtalate       | DUP         | 447,7                                      | <1                                                | 0,96                                        |
| Ditridécyl phtalate      | DTDP        | 530,8                                      | <1                                                | 0,95                                        |

## II.2. Analyse des phtalates

L'analyse des phtalates peut être réalisée par des techniques telles que la Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (CLHP) ou la Chromatographie en phase Gazeuse (CG). La CG est une méthode fiable de séparation des composés gazeux susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Dans toute méthode chromatographique, les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, et l'autre en mouvement dite phase mobile. La phase stationnaire peut être disposée soit dans une colonne et la phase mobile percole celle-ci à débit constant (chromatographie sur colonne), soit en couche mince sur un support plan (plaque de verre, film plastique) et la phase mobile est constituée d'un solvant pur ou le plus souvent d'un mélange de solvants de grande pureté introduite sur la colonne à débit constant par un système de pompage (**Claude**

**M. et al., 1996).** Les objectifs analytiques de la méthode chromatographique sont la séparation, l'identification et/ou la quantification.

Pour l'analyse des phtalates par CLHP, les phases mobiles les plus souvent utilisées sont un mélange eau/acétonitrille ou eau/méthanol, et les phases stationnaires sont des colonnes de type apolaire (C18). Pour l'analyse CG, les colonnes sont de type capillaire, le gaz vecteur utilisé étant de l'hélium ou de l'azote.

L'association des méthodes analytiques (CLHP, CG) avec une technique de détection très sensible comme la spectrométrie de masse (SM) permet une identification moléculaire avec des seuils de détection très faibles (de l'ordre de quelques nanogrammes par litre) pour chacun des constituants à identifier. La SM brise les molécules ou associe des ions à des molécules neutres pour former des assemblages électriquement chargés qui peuvent être séparés et identifiés en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ) dans un analyseur.

Selon le type de phtalate à analyser et la limite de quantification souhaitée, différents détecteurs pourront être utilisés, tels qu'un détecteur UV pour les phtalates les plus solubles (DMP, DEP) ou la spectrométrie de masse pour les phtalates les moins solubles (DEHP). Différentes conditions d'analyse de phtalates par CG et par CLHP trouvées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 3.

Selon la littérature, plusieurs méthodes analytiques peuvent être choisies pour l'analyse de phtalates. Généralement, la CG présente une meilleure sensibilité que la méthode CLHP, mais cela dépend de plusieurs facteurs comme le prétraitement et les conditions expérimentales. La CLHP peut être utilisée comme une technique particulièrement utile pour les analyses des phtalates et des produits de dégradation non volatiles (**Silva M.J. et al., 2004**). Le problème principal pendant l'analyse des phtalates est le risque de contamination, puisque les phtalates peuvent être présents dans l'eau, les solvants organiques et dans le matériau plastique. Ce risque est présent dès le prélèvement et la préparation des échantillons, jusqu'à l'analyse chromatographique. Une attention particulière doit donc être apportée sur le choix de la nature des matériaux.

**Tableau 3** - Les différentes méthodes utilisées pour l'analyse des phtalates

| <b>Phtalate analysé</b>     | <b>Méthode Analytique</b> | <b>Phase mobile ou Gaz vecteur</b> | <b>Débit (mL min<sup>-1</sup>)</b> | <b>Type de Colonne</b>          | <b>Détecteur</b> | <b>Références</b>                        |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------|------------------------------------------|
| DBP                         | CLHP                      | acétonitrile/eau (90/10)           | 1,0                                | C 18                            | UV               | <b>Li H.Y. <i>et al.</i>, 2006</b>       |
| DEP                         | CLHP                      | acétonitrile/eau (90/10)           | 0,5                                | C 18                            | UV               | <b>Mohan S.V <i>et al.</i>, 2006</b>     |
| DMP, DEP, BBP, DBP          | CLHP                      | acétonitrile/eau (95/5)            | 0,2                                | C 8                             | SM               | <b>Pérez Feas C. <i>et al.</i>, 2008</b> |
| DMP, DBP, et DEHP           | CLHP                      | méthanol/eau (80/20)               | 1,0                                | C 18                            | UV               | <b>Salim J.C. <i>et al.</i>, 2010</b>    |
| DBP                         | CLHP                      | acétonitrile/eau (5/95)            | 1,0                                | C 18                            | SM               | <b>Basaran P. <i>et al.</i>, 2010</b>    |
| DMP, DBP, BBP et DEHP       | CG                        | Azote                              | 1,5                                | Colonne Capillaire (HP Ultra 2) | SM               | <b>Roslev P. <i>et al.</i>, 2007</b>     |
| Sous produits du DEP        | CG                        | Hélium                             | 1,5                                | Colonne Capillaire (HP-5)       | SM               | <b>Xu B. <i>et al.</i>, 2007</b>         |
| DMP, DEP, DBP, BBP, et DEHP | CG                        | Hélium                             | 1,0                                | Colonne Capillaire (RTX-5 MS)   | SM               | <b>Del Carlo <i>et al.</i>, 2008</b>     |

### II.3. Utilisation et sources potentielles d'émission des phtalates

La production des phtalates a commencé dans les années 1920 puis s'est intensifiée à partir de 1950 lorsque ces composés ont été ajoutés au chlorure de polyvinyle (PVC) (**Kimber I. *et al.*, 2010**). Actuellement, les phtalates sont largement utilisés dans le domaine industriel (95% dans l'industrie des polymères et dans la fabrication de produits intermédiaires ou finis en PVC souple). Leur importance est illustrée par la production mondiale, estimée à environ 3 millions de tonnes par an. Les phtalates les plus couramment utilisés sont le DEHP (di-2-éthylhexyle phtalate), le BBP (benzylbutyle phtalate), le DBP (dibutyle phtalate), le DEP (diéthyle phtalate) et le DINP (di-isononyl phtalate). Ces composés sont présents dans plusieurs produits de consommation courante tels que les adhésifs, la vaisselle plastique, les sacs plastiques, les emballages alimentaires, les revêtements de sol, les huiles, les condensateurs électriques, les détergents, les solvants, les

produits pharmaceutiques, les fils, les câbles électriques et les produits cosmétiques (parfums, déodorants, lotions après rasage, shampoings, vernis à ongles) (**Goméz-Hens A. et al., 2003**).

Les phtalates de faible masse moléculaire, tels que le DMP, le DEP et le DBP sont plutôt utilisés dans l'industrie cosmétique. Ainsi, le DEP entre dans la composition de nombreux parfums et de produits d'hygiène personnelle (**Sekizava J. et al., 2003**). Ce composé est aussi employé dans la confection de tubulures médicales. Les composés de masse moléculaire plus importante, tels que le DEHP, le DINP et le BBP, sont largement utilisés comme plastifiants dans la fabrication du PVC (polychlorure de vinyle) et de résines comme l'acétate de polyvinyle et les polyuréthanes (**Goméz-Hens A. et al., 2003**). Approximativement 80 % de tous les plastifiants sont des phtalates. Ce sont de remarquables plastifiants du PVC, auquel ils confèrent toute sa flexibilité. La majorité des objets plastiques contiennent ainsi des phtalates, dans lesquels ils atteignent une concentration massique comprise entre 10 % et 60 %. Entre 1990 et 1995, la consommation totale de plastifiants en Europe de l'Ouest était d'environ 970 000 tonnes dont 894 000 tonnes de phtalates. En France, la consommation annuelle de DEHP s'élève à environ 35 000 tonnes et la production annuelle est d'environ de 60 000 tonnes (10 % de la production européenne) (**INERIS, 2005**).

En général, les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères mais dispersés dans leur masse afin de modifier les propriétés physiques de la matière plastique. Ceci explique qu'ils puissent être facilement relargués dans l'environnement : la dispersion de ces composés peut se produire à tous les stades de leur utilisation et de leur fabrication. Certaines études montrent que les phtalates sont ainsi présents, en quantités parfois importantes, dans les eaux de surface et les sédiments dans lesquels ils s'accumulent et d'où ils peuvent être progressivement relargués (**Staples C.A. et al., 1997**).

Lors de cette étude concernant l'élimination des phtalates, une attention particulière doit être apportée au choix des matériaux, afin de ne pas fausser les résultats par un apport « non prévu » ni quantifiable de phtalates due à l'utilisation de matériau en matière plastique.

L'utilisation de produits de substitution reste toujours très difficile, malgré l'existence d'autres familles de plastifiants (les adipates, les benzoates, les polyesters, etc...). Par exemple, la substitution du DEHP est délicate, dans la mesure où ce composé couvre un grand nombre d'usages spécifiques : le substituant doit être compatible avec le PVC, peu volatile et peu susceptible d'être extrait par l'eau tout en conservant les propriétés de plastifiant du DEHP. La substitution du DEHP peut s'effectuer en faveur de certains autres phtalates (**Bagel F.J. et al., 2011 ; INERIS, 2005 ; Agence de l'Eau Seine-Normandie, 2008**).

## II.4. Toxicité des phtalates

Les phtalates ont longtemps été considérés comme inoffensifs pour la santé humaine et n'ont fait l'objet que récemment de campagnes de mesure d'exposition et de conseils de prévention. L'exposition à ces composés est souvent difficile à évaluer en raison de la multiplicité des sources potentielles et des situations. Selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité, l'exposition et la contamination peuvent se produire par inhalation, par contact cutané ou par ingestion (**INRS, 2007**). En raison de leurs faibles tensions de vapeur, les phtalates ne présentent pas de risque immédiat pour la santé par inhalation, dans les conditions usuelles. Cependant, des aérosols à forte teneur peuvent être émis au voisinage de postes de travail dans lesquels les phtalates sont utilisés à chaud et sous pression. L'inhalation des phtalates peut résulter aussi d'usages par pulvérisation (peintures, vernis, encres). Le contact cutané avec des phtalates purs peut se produire chez les ouvriers exposés à la fabrication de ces composés. En outre, la contamination alimentaire via l'ingestion a été estimée à environ 0,25 mg par jour. Elle s'applique aussi aux bébés et aux jeunes enfants (**INRS, 2007**).

Les principales préoccupations liées à l'exposition des phtalates chez les humains sont les effets sur la reproduction, notamment les problèmes de fertilité (effet de perturbation endocrinienne), le développement des nouveau-nés et le caractère cancérogène de ces composés (**Latini G., 2003 ; Wezel A.P. et al., 2000**). Le niveau de toxicité des phtalates varie selon le type de composé. La longueur de la chaîne ester principale semble jouer un rôle déterminant : les phtalates intermédiaires (ester de dialkyles en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>) ayant le potentiel toxique le plus important. Selon l'Union Européenne (UE), le DBP et le DEHP sont dans la liste des principales substances suspectées de provoquer des perturbations endocriniennes (**Commission of the European Communities, 2007**). Ainsi, des mesures ont été prises concernant l'exposition à ces produits. A titre d'exemple, la valeur limite d'exposition professionnelle au DEHP (8 heures par jour, 40 heures par semaine) est de 5 mg m<sup>-3</sup> dans l'air en France et aux Etats-Unis.

Plusieurs études ont été réalisées vis-à-vis de la toxicité des phtalates chez les animaux. Les principaux effets de ces molécules chez les rats sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids fœtal, une augmentation de la masse des reins et une activité anti-androgène. Selon ces études, la dose létale (DL<sub>50</sub>) chez le rat pour le DEHP est estimée à 40 g kg<sup>-1</sup> et pour le DEP à 9,4 g kg<sup>-1</sup> (**Agence de l'Eau Seine Normandie, 2008 ; Benson R., 2009**). En particulier, l'effet du DEHP et de ses métabolites est particulièrement important sur les jeunes animaux (lait maternel) et par

exposition prénatale durant la gestation. Le DEHP altérerait également la fertilité chez la femelle. Une exposition orale au DEHP induit chez les rongeurs une mortalité fœtale et des malformations. Ces éléments ont amené la classification du DEHP par l'UE comme substance causant des effets toxiques sur la fertilité et le développement chez l'homme. Aucune donnée humaine sur les effets cancérogènes n'est disponible actuellement (**INRS, 2004 et 2007 ; Brignon J.M et al., 2005**).

Ces différentes données concernant la toxicité de ces polluants montrent que les phtalates présentent un risque sanitaire majeur. Il est primordial de mettre en place des techniques de traitement permettant leur élimination de l'eau. En outre, étant donné la toxicité de ces produits, une attention particulière est portée, durant la présente étude, au respect des consignes de sécurité et à celles des bonnes pratiques de laboratoire.

## **II.5. Réglementation sur les phtalates**

Du fait de la toxicité et du risque sanitaire et environnemental posés par les phtalates, les institutions compétentes ont récemment mis en place des normes plus strictes concernant la présence de ces composés dans les eaux de consommation. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édicté une recommandation dans les eaux potables à  $8 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le DEHP (**World Health Organization, 2003**), tandis que l'agence de protection de l'environnement aux États Unis a fixé une valeur de  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  pour ce même composé (**US Environmental Protection Agency, 1999**). En outre, au Canada, aux États-Unis et en Europe, l'utilisation des phtalates est interdite dans les jouets ou objets susceptibles d'être portés à la bouche des enfants et leur utilisation est maintenant soumise à un contrôle plus strict. A titre d'exemple, l'Union Européenne a mis en place certaines directives limitant l'utilisation de ces composés dans les cosmétiques et dans les emballages alimentaires (directives 2007/19/CE et 2003/36/CE).

Afin de limiter la présence de ces micro-polluants dans les eaux de consommation, il est nécessaire de limiter leur rejet dans l'environnement. Ainsi, certaines normes ont été imposées sur les rejets aqueux industriels. Par exemple, en Europe, le DEHP figure sur la liste des 41 substances prioritaires incluses dans la liste II de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000/60/CE du 23 octobre 2000 du Parlement européen) qui établit un cadre communautaire pour la protection et la gestion des eaux. L'enjeu de cette directive est d'atteindre le bon état chimique des masses d'eau en 2015 accompagné de la suppression des émissions des substances dangereuses prioritaires et d'une réduction des substances prioritaires dans le

milieu naturel pour 2021. Suite à cette directive, l'objectif fixé par le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (Sdage) concernant les phtalates, est une diminution d'au moins 30 % de leur concentration dans les rejets aqueux industriels et collectifs d'ici 2021. En outre, La Circulaire du 07 mai 2007, définissant les normes de qualité environnementale des substances dangereuses prioritaires et des substances prioritaires fixe une valeur moyenne de  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$  de phtalates dans les eaux de surface intérieures (le DEHP étant la substance de référence) (Annexe 1).

L'évolution récente de la législation a conduit à des normes beaucoup plus strictes sur le rejet de ces composés. Ceci contraint les industriels à mettre en place un contrôle plus efficace de leurs rejets aqueux. Les objectifs étant fixés à courts et moyens termes (2015 et 2021), des solutions devront rapidement être apportées.

### **III. Le couplage ozone/charbon actif**

Le couplage  $\text{O}_3/\text{CA}$  est basé sur l'interaction entre l'ozone (espèce oxydante) et le CA (matériau adsorbant). L'utilisation d'un tel couplage nécessite la compréhension et la maîtrise des deux procédés séparément ainsi que celles des différentes interactions. Dans un premier temps, l'ozonation et l'adsorption sont présentées. Dans un second temps, le couplage entre ces deux procédés est abordé.

#### **III.1. Adsorption sur charbon actif**

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus employées dans l'industrie. Elle est largement utilisée, entre autres, dans les industries pétrochimiques et chimiques ou dans les applications environnementales et pharmaceutiques. L'objectif de cette partie est de présenter le phénomène d'adsorption et les informations nécessaires à la conception et l'optimisation du procédé  $\text{O}_3/\text{CA}$ . Dans un premier temps, le charbon actif sera présenté (préparation, propriétés physico-chimiques). Dans un second temps, le procédé d'adsorption (interaction adsorbant/adsorbat) sera décrit en mettant en évidence l'influence des propriétés du CA sur ce procédé.

### III.1.1. Les charbons actifs

Les CA sont des matériaux poreux couramment utilisés depuis des siècles dans de nombreuses applications domestiques et industrielles (purification de l'air, dépollution des effluents domestiques et industriels, purification ou décoloration de produits agroalimentaires). Ces applications ont considérablement évolué, et aujourd'hui, les CA peuvent même être utilisés comme support de catalyse. En 2005, la production mondiale était estimée à 300 000 tonnes par an (**Société chimique de France, 2011**).

Les CA sont produits à partir de précurseurs hydrogénocarbonés, comme par exemple le bois et la noix de coco (tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone). Il existe d'autres exemples de précurseurs, utilisés dans la fabrication des CA dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets, tels que certains noyaux de fruits (**Foo K.Y. et al., 2009**), des résidus de la fabrication du café (cosse et grains de café défectueux (**Luiz Oliveira C.A. et al., 2009 ; Nunes A. A. et al., 2009**)). Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55 % de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35 % sous forme granulaire et 10 % sous forme de bâtonnets (Figure 3).



**Figure 3** - Photographie des différents types de CA (Source : Pica France)

### III.1.2. Préparation des charbons actifs

Les précurseurs utilisés dans la fabrication des CA, telle que les coques de noix de coco, sont d'abord poncés et broyés afin d'obtenir une poudre qui constituera la matière première. Les CA sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes : l'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant) (**Bansal R.C. et al., 1988**).

Les propriétés d'un CA vont dépendre de son mode d'élaboration, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisé.

#### **III.1.2.1. L'activation physique**

L'activation physique se déroule en deux étapes : la carbonisation de la matière première et l'activation du carbonisat obtenu lors du premier traitement thermique.

L'étape de carbonisation permet l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisat. Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1 000°C (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière-première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> et 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), qui est ensuite développée durant le processus d'activation (**Ayral C., 2009**).

L'étape d'activation est le deuxième traitement thermique oxydant dans le procédé d'activation physique. L'activation physique est une oxydation ménagée du carbonisat réalisée à haute température (entre 700°C et 1 000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les plus utilisés sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone (**Cagnon B., 2002**).

#### **III.1.2.2. L'activation chimique**

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première. Les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>). Les mélanges solides obtenus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote), de la température ambiante à des températures comprises entre 500°C et 900 °C. Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est ensuite lavé (par exemple à l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub>) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre (**Cagnon B., 2002**). La porosité du CA dépend du temps d'activation, du pourcentage massique de l'agent activant, de la température et de la nature de l'agent activant. Dans la présente étude, les CA ont été fournis par la société Pica (Vierzon, France). Ces CA ont tous été activés chimiquement.

### III.1.3. Propriétés des charbons actifs

Quel que soit le système considéré, la compréhension des mécanismes d'adsorption nécessite la caractérisation la plus fine possible de l'interface solide/liquide. Il est primordial de connaître la texture du solide par adsorption en phase gazeuse afin notamment de déterminer ses surfaces spécifiques internes et externes, son volume microporeux, sa largeur moyenne des pores ainsi que sa chimie de surface en évaluant la charge superficielle du solide et les groupements oxygénés de surface. En outre, Il est important de connaître les propriétés physico-chimiques des molécules adsorbées (solubilité de l'adsorbat), les éventuelles interactions entre les molécules dans le cas d'un mélange et également l'optimisation des paramètres expérimentaux (la cinétique d'adsorption, les conditions opératoires (Température,  $pH$ )).

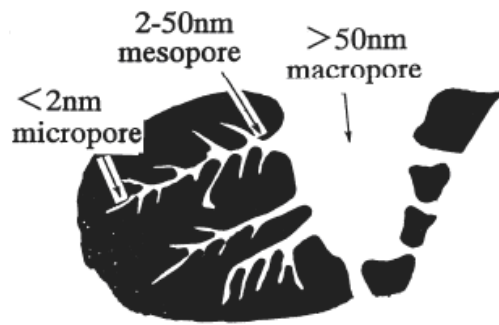
#### III.1.3.1. Les propriétés texturales

Les CA sont des matériaux très poreux pouvant posséder 3 types de pores selon leurs dimensions (Figure 4). La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) par trois domaines distincts selon la largeur de pores (Tableau 4) (Sing K.S.W. *et al.*, 1985)

**Tableau 4** - Classification des pores d'un charbon actif (Sing K.S.W. *et al.*, 1985)

| Classification | Largeur de pores (L)    | Classification |
|----------------|-------------------------|----------------|
| Macropores     | $L > 50 \text{ nm}$     | Macropores     |
| Mésopores      | $2 < L < 50 \text{ nm}$ | Mésopores      |
| Micropores     | $L < 2 \text{ nm}$      | Micropores     |

Les micropores composent la plus grande partie de la surface interne d'un CA (90 % à 95 % de la surface totale du matériau). L'adsorption s'effectue essentiellement dans ces micropores. Les mésopores et les macropores permettent l'accès à ces micropores. Ils constituent les espaces de transport dans lesquels les molécules se déplacent pour accéder aux micropores. La Figure 4 présente schématiquement la structure des pores d'un CA.



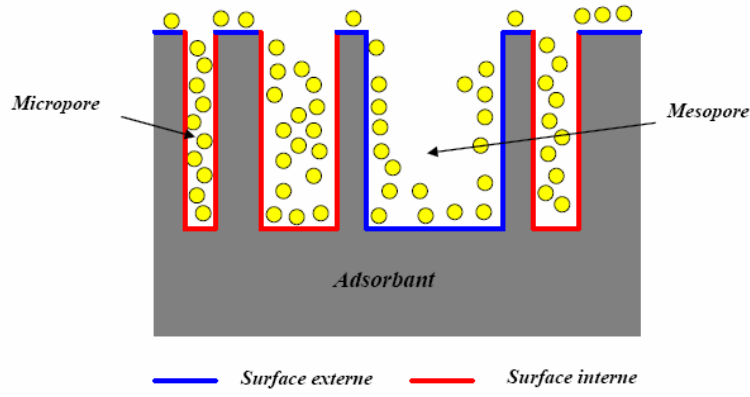
**Figure 4** - Structure de pores d'un charbon actif (**Manocha S. M., 2003**)

La caractérisation texturale des CA est normalement effectuée à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. Le matériau subit préalablement un dégazage à la température de 250°C sous vide secondaire pendant 24 heures (le temps et la température pouvant varier en fonction des matériaux). La diffusion de l'azote étant un phénomène activé thermiquement, le fait d'opérer à 77 K introduit des limitations cinétiques. L'adsorption de l'azote à 77 K ne donne pas toujours accès aux micropores les plus étroits, et pour certains CA il est nécessaire d'effectuer des isothermes d'adsorption au dioxyde de carbone à 273 K (**Cagnon B., 2002**).

A partir de ces isothermes d'adsorption et par application de différentes expressions mathématiques (théorie de Dubinin-Radushkevich (**Stoeckli H.F., 1995**), méthode alpha (**Sing K.S.W., 1989**)) les propriétés suivantes des charbons actifs peuvent être déterminées :

- le volume total de porosité spécifique ( $W_t$ ) ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
- le volume microporeux spécifique ( $W_o$ ) ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
- la largeur moyenne des micropores ( $L_o$ ) (nm)
- l'énergie caractéristique d'adsorption ( $E_o$ ) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),
- la surface externe ( $S_{ext}$ ), ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )

La Figure 5 représente la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores (rouge). La surface externe (bleu) est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'adsorbat.



**Figure 5** - Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif  
(Slasli M.A., 2002)

♦ *Théorie de Dubinin : Calcul du volume microporeux*

La théorie de Dubinin est fondée sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi (**Polanyi M., 1914**), qui a démontré que les volumes de la phase adsorbée à différentes températures sont uniquement dépendants d'un potentiel d'adsorption  $A$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ). Par application de l'équation de Dubinin, il est possible d'estimer le volume microporeux ainsi que la largeur moyenne des micropores, selon les équations suivantes :

$$A = R.T.Ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{Équation 1}$$

Avec :  $R$ , constante de gaz parfaits, ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

$T$ , température (K),

$p_0$ , pression de vapeur saturante du gaz à la température  $T$  (Pa),

$p$ , pression d'équilibre du gaz adsorbable (Pa).

Les points expérimentaux se répartissent sur une courbe caractéristique  $W = f(A)$ , et l'équation suivante permettra de calculer le volume des micropores, d'après Dubinin-Radushkevich :

$$W = W_o \cdot \exp\left(-\left(\frac{A}{\beta.E_o}\right)^2\right) \quad \text{Équation 2}$$

Avec,

$W$ , volume adsorbé à la température  $T$  sous une pression relative  $p/p_0$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ),

$W_o$ , volume spécifique microporeux ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ),

$E_0$ , énergie caractéristique de l'adsorption ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  
 $\beta$ , coefficient d'affinité du gaz (pour l'azote  $\beta = 0,35$ )  
 $A$ , le potentiel d'adsorption ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

La largeur moyenne des micropores  $L_o$  (nm) peut être calculée par l'Equation 3, d'après Dubinin-Stoeckli (**Stoeckli H.F. et al., 2001a**) :

$$L_o = \frac{10,8}{(E_o - 11,4)} \quad \text{Équation 3}$$

♦ *Méthode alpha : Calcul de la surface externe*

Pour calculer la surface externe ( $S_{ext}$ ) et le volume spécifique microporeux ( $W_o$ ) des solides microporeux, comme le CA, la méthode  $\alpha_s$  peut être appliquée selon l'Equation 4. L'avantage de la méthode  $\alpha_s$  (**Stoeckli H.F. et al., 1984, Sing K.S.W., 1989**), est qu'elle ne comporte aucune hypothèse sur le mode d'adsorption. Elle repose seulement sur la comparaison entre l'isotherme d'adsorption de l'azote de l'échantillon et l'isotherme d'un échantillon de référence non-microporeux de surface connue. La variable  $\alpha_s$  est déterminée à partir de l'isotherme de référence, à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha_s = f(p) = \frac{n}{n_{0,4}} \quad \text{Équation 4}$$

Où :

$n$ , quantité d'azote adsorbée par gramme d'adsorbant à la pression relative  $p/p_o$ ,

$n_{0,4}$ , quantité d'azote adsorbée par gramme d'adsorbant, à la pression relative  $p/p_o = 0,4$

La courbe  $\alpha_s$  de l'échantillon de référence est une droite passant par l'origine, de pente proportionnelle à sa surface. Dans le cas d'un échantillon microporeux, la surface externe diffère de celle de l'échantillon de référence. Par conséquent, sa courbe  $\alpha_s$  est également une droite passant par l'origine mais de pente différente. La surface externe de l'échantillon non microporeux correspond au rapport des deux pentes.

♦ *Calcul de la surface microporeuse et surface totale*

Pour calculer la surface microporeuse ( $S_{micro}$ ), l'équation suivante a été appliquée (Stoeckli H.F., 1995) :

$$S_{micro} = \frac{2000.W_0}{L_0} \quad \text{Équation 5}$$

La surface totale ( $S_{total}$ ) est la somme de la surface externe ( $S_{ext}$ ) et de la surface microporeuse ( $S_{micro}$ ) :

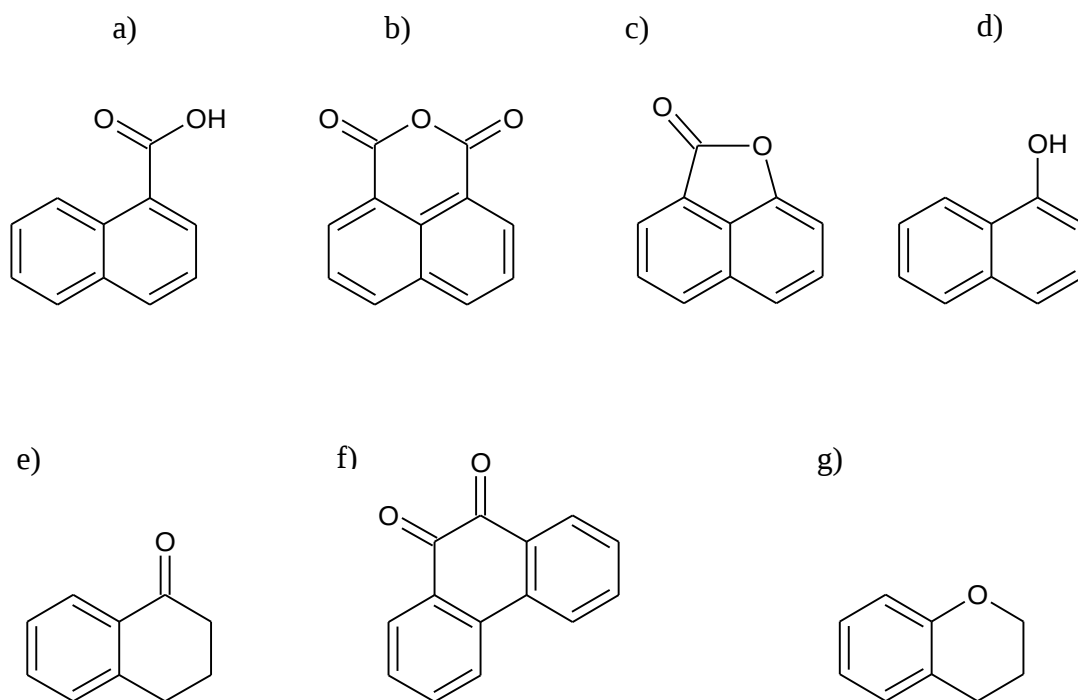
$$S_{total} = S_{micro} + S_{ext} \quad \text{Équation 6}$$

Ces différentes propriétés des charbons actifs peuvent être améliorées soit au cours de leur élaboration soit après leur élaboration, en modifiant leur texture par des techniques d'oxydation (Cagnon B., 2002).

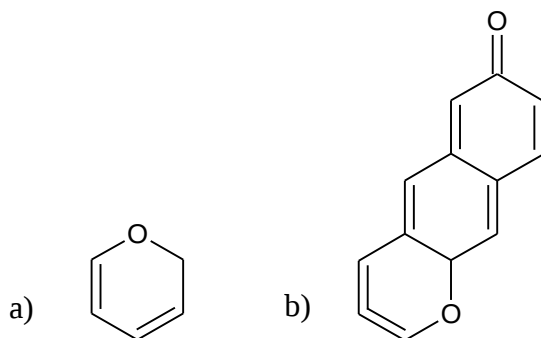
### III.1.3.2. Les propriétés chimiques

Un CA peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans un processus d'adsorption (Cagnon *et al.*, 2011). Selon la nature des groupements et le *pH* de la solution, la surface du CA peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le CA et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du CA vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires.

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un CA, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm (Boehm H.P., 2002), les fonctions acides de surface (Figure 6) sont l'acide carboxylique (a), l'anhydride carboxylique (b), et les fonctions lactone (c), phénol (d), carbonyle (e), quinone (f) et éther (xanthène) (g). Les groupements de surface basiques identifiés dans la littérature jusqu'à présent sont le chromène (a), les pyrones et les graphènes (b) (Figure 7).



**Figure 6** - Structure des fonctions de surface acides sur le CA (Boehm H.P., 2002)



**Figure 7** - Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif (Boehm H.P., 2002)

♦ *Méthode de Boehm : détermination des fonctions de surface*

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm (Boehm H.P. *et al.*, 1964). Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), carbonate de disodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl.

♦ *Le pH à charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )*

Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  correspond à la valeur de  $\text{pH}$  pour lequel la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les CA en adsorption en phase liquide). Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le  $\text{pH}$  de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le  $\text{pH}_{\text{PZC}} > \text{pH}$ , la surface du CA est chargée positivement, et lorsque  $\text{pH}_{\text{PZC}} < \text{pH}$  la surface du CA est chargée négativement (**Faria P.C.C. et al., 2004 ; Pereira M.F.R. et al., 2007**).

#### III.1.4. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide ou gazeuse et concentrée sur la surface d'un matériau solide (adsorbant). Cette séparation peut se faire selon deux types de mécanisme : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de type de Van der Waals. Il n'y a aucune interaction chimique des molécules adsorbées et l'adsorption peut se faire en plusieurs couches (les molécules de la première couche sont les sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche). Selon **Sun (Sun L.M et al., 2003)**, l'adsorption physique se produit sans modification de la structure du matériau et est parfaitement réversible. Les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression (dans le cas de l'adsorption en phase gaz) ou en augmentant la température.

Au contraire, l'adsorption chimique se réalise avec formation de liaisons de valence entre les molécules d'adsorbat et les groupements chimiques présents à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption, le phénomène pouvant être irréversible. L'adsorption chimique qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées – comme dans le cas d'une

réaction chimique - modifie les propriétés du solide et de la molécule (**Rouquerol F. et al., 2003**).

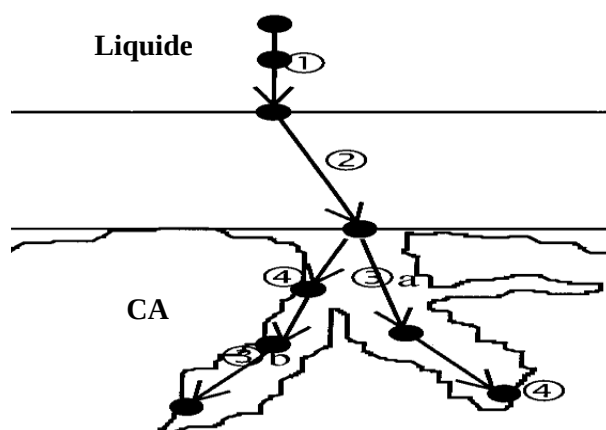
Le phénomène d'adsorption peut aussi être défini comme un processus de partage du polluant entre la solution et le matériau. Plusieurs études ont montré que l'efficacité de l'adsorption dépend non seulement des caractéristiques du charbon actif utilisé, mais aussi de celles du polluant et de la solution (**Dabrowski A. et al., 2005**). Cette efficacité d'adsorption peut être évaluée en réalisant les cinétiques et les isothermes d'adsorption.

#### **III.1.4.1. Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau. L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps peut comprendre quatre étapes (**Noll K.E. et al., 1992**) :

- 1- La première étape correspond au transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant (CA).
- 2- La deuxième étape comprend le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
- 3- La troisième étape est la diffusion des solutés à l'intérieur des pores.
- 4- La quatrième étape correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

Ces étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes de résistance en série au transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant. La Figure 8 suivante représente les quatre étapes du processus d'adsorption des molécules de solutés présentes en solution en présence de charbon actif.



**Figure 8** - Les étapes de l'adsorption (Weber W.J. *et al.*, 1987 ; Noll K.E. *et al.*, 1992)

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption  $q_t$  (mol g<sup>-1</sup>) en fonction du temps. La capacité d'adsorption au temps  $t$  est calculée selon l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \text{ (mol g}^{-1}\text{)} \quad \text{Équation 7}$$

Où :

$C_o$  et  $C_t$  (mol L<sup>-1</sup>) représentent les concentrations de l'adsorbat, respectivement à l'état initial et à l'instant  $t$  (min)

$V$  est le volume de la solution (L),

$m$  représente la masse de CA (g).

#### III.1.4.2. Isothermes d'adsorption

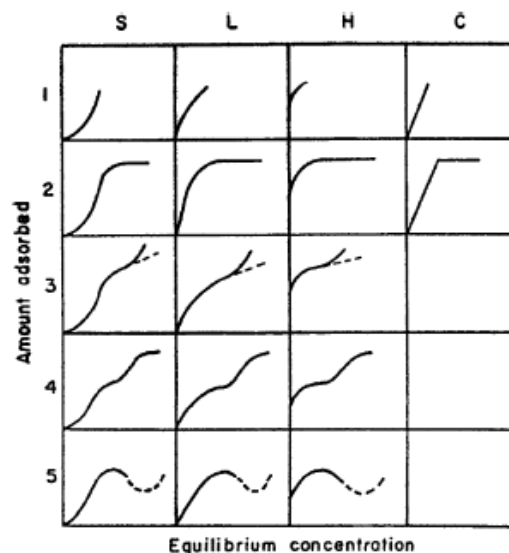
La capacité d'adsorption des CA pour un soluté ou différents composants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant afin de concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. L'étude expérimentale des variations de concentration d'un polluant ou composé permet de déterminer des isothermes d'adsorption (Pereira M.F.R. *et al.*, 2007). Les isothermes d'adsorption peuvent être également définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. Lorsque l'adsorption a lieu, il s'établit un équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution en présence du solide, soit un équilibre adsorbat-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mol g<sup>-1</sup>) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mol L<sup>-1</sup>).

Les isothermes d'adsorption en phase liquide (Figure 9) peuvent être classées en quatre types (classification de GILES) : S, L, H et C. Les sous-groupes de chaque type concernent le comportement aux concentrations élevées, la liste n'étant pas exhaustive (**Giles C.H. et al., 1974**). La forme obtenue peut dépendre du système matériau adsorbant/soluté et des conditions expérimentales. L'isotherme de type S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées.

L'isotherme de type L (isotherme de Langmuir) suggère une saturation progressive du solide. Les isothermes de Langmuir permettent d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques (ou les deux) entre les molécules de solutés et l'adsorbant.

L'isotherme de type H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type L, pour lequel la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.

Enfin, l'isotherme de type C, décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour l'adsorbant. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante, quelle que soit la concentration.



**Figure 9 - Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide**  
(Giles C.H. et al., 1974)

## III.2. Le procédé d’ozonation

Cette partie a pour objectif de décrire le procédé d’ozonation en présentant les principales propriétés de l’ozone et ses modes d’actions pour le traitement de l’eau.

### III.2.1. Généralités sur l’ozone

L’ozone a été découvert en 1781 par Martin Von Marum mais n’a été isolé qu’en 1839. La découverte des propriétés bactéricides de l’ozone par Ohlmüller en 1890 a été à l’origine de son utilisation industrielle. Ainsi, à la suite des expériences de De Méritens réalisées à l’usine de Saint-Maur, la première centrale d’ozonation a été construite en 1907 sur le site de Bon Voyage (alimentation en eau potable de la ville de Nice). L’intérêt de l’ozone est de présenter un très fort pouvoir oxydant (Tableau 5), qui permet la dégradation de certains polluants, mais aussi l’inhibition de certaines bactéries et la destruction de certains virus.

**Tableau 5 - Potentiel d’oxydation (Rodrigues A. *et al.*, 2008)**

| Oxydant            | Potentiel d’oxydation $E^{\circ}$ (V, 25°C) |
|--------------------|---------------------------------------------|
| Fluor              | 3,06                                        |
| Radical hydroxyle  | 2,80                                        |
| Ozone              | 2,07                                        |
| Peroxyde d’oxygène | 1,78                                        |
| Chlore             | 1,36                                        |
| Oxygène            | 1,23                                        |

Actuellement, l’ozone est utilisé dans plusieurs domaines tels que l’industrie agroalimentaire (ozonation du blé, dégradation de microtoxines présents dans les grains), l’industrie chimique, le traitement médical, le blanchiment de la pâte à papier, et surtout dans le domaine du traitement des eaux. Les applications de l’ozone sont multiples : désinfection, (utilisé comme agent bactéricide), oxydation de certains composés métalliques (élimination de Fe et Mg), oxydation des macropolluants et micropolluants organiques (dégradation des

pesticides et des composés odorants, augmentation de la biodégradabilité, amélioration de la floculation). (Tiwari B. K. *et al.*, 2010 ; Cullen P. J. *et al.*, 2009, Cleder A. S. *et al.*, 2010).

### III.2.2. Structure et caractéristiques de l’ozone

Les trois atomes d’oxygène de l’ozone se présentent sous la forme d’un triangle isocèle et la molécule peut être considérée comme un hybride de résonance de quatre formes mésomères (Figure 10). La molécule d’ozone possède un moment dipolaire faible de 0,53 Debye.

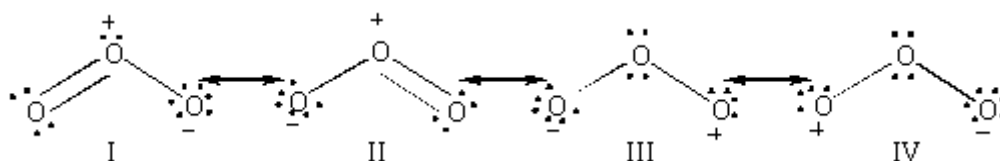


Figure 10 - Structure de l’ozone (Manley T. C. *et al.*, 1967)

Les principales caractéristiques physico-chimiques, thermodynamiques, et toxicologiques sont présentées dans le Tableau 6. A température ambiante et pression atmosphérique, l’ozone est un gaz incolore (couleur bleue lorsqu’il est observé sous une épaisseur suffisante), d’odeur caractéristique piquante et pénétrante détectable à de basses concentrations : 5 ppm en air atmosphérique. A des concentrations plus élevées, l’ozone devient extrêmement dangereux pour la santé. L’ozone étant un gaz instable, il présente des risques d’explosion à des températures élevées en présence de composés chimiques tels que l’hydrogène, le fer, le cuivre et le chrome. Enfin, il peut y avoir des risques d’incendie ou d’explosion en cas de réaction avec des matières combustibles. Dans le milieu professionnel, l’ozone est considéré comme un polluant et un composé toxique. En cas d’inhalation, l’appareil respiratoire est le plus touché. La toxicité dépend de la concentration à laquelle l’individu a été exposé. Les effets d’une exposition à l’ozone peuvent aller de la simple anesthésie olfactive réversible à des lésions pulmonaires sévères. En France, le ministère du travail a fixé, pour ce produit, la valeur limite d’exposition (VLE) à 0,4 mg m<sup>-3</sup>, et la valeur moyenne d’exposition (VME) à 0,2 mg m<sup>-3</sup> (Tableau 6) (INRS, 1997). Les résultats des études épidémiologiques ne permettent pas de conclure à un effet cancérogène de l’ozone chez l’homme.

Ces données montrent que, lors de la présente étude, il est primordial d’apporter une attention particulière à la sécurité. Ainsi, un protocole opératoire a été mis en place et suivi rigoureusement. En outre, les matériaux choisis doivent être parfaitement compatibles avec

l’ozone et des éléments de sécurité (détecteur d’ozone, système d’aspiration des gaz,...) doivent être installés.

**Tableau 6 - Propriétés physiques de l’ozone (INRS, 1997 ; Masschelein W.J., 1991)**

| Propriété                          | Valeur                      |
|------------------------------------|-----------------------------|
| Masse molaire                      | 48 g mol <sup>-1</sup>      |
| Densité (1 atm, 25°C)              | 1,66                        |
| Solubilité dans l’eau (20°C)       | 0,22 g m <sup>-3</sup>      |
| Energie de dissociation            | -144,8 kJ mol <sup>-1</sup> |
| Masse volumique (gaz) (0°C, 1 atm) | 2,5 g L <sup>-1</sup>       |
| VLE                                | 0,4 mg m <sup>-3</sup>      |
| VME                                | 0,2 mg m <sup>-3</sup>      |

### III.2.3. Production et destruction d’ozone

Du fait de son instabilité, l’ozone doit être fabriqué sur place avant utilisation (Masschelein W.J., 1991). L’ozone peut être fabriqué à partir de l’oxygène de l’air ou d’oxygène pur (industriel ou fabriqué sur place pour les gros débits).

La réaction globale de formation de l’ozone est endothermique :

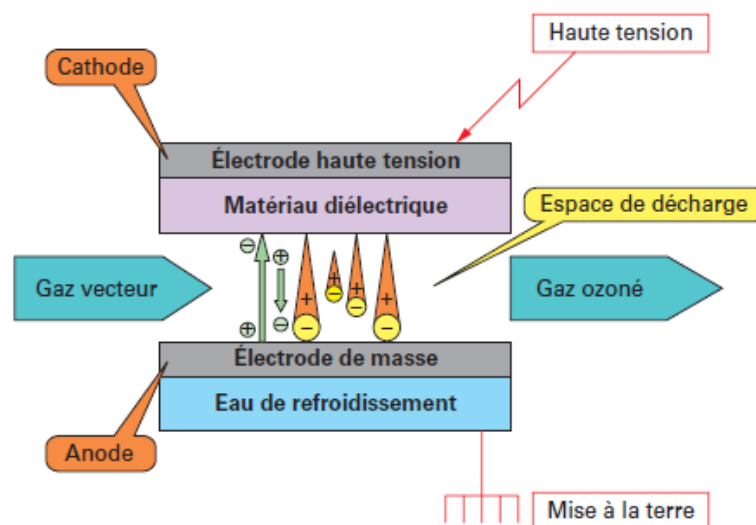


Elle implique la dissociation de l’oxygène moléculaire O<sub>2</sub> en radicaux monoatomiques O<sup>•</sup> capables de réagir avec l’oxygène. L’énergie nécessaire à la production des radicaux à partir d’oxygène peut être fournie par :

- une décharge électrique à haute tension dans un flux d’oxygène,
- l’électrolyse de l’eau,
- la photolyse de l’oxygène par irradiation UV à longueur d’onde inférieure à 220 nm.

La décharge électrique de type couronne dans un gaz contenant de l’oxygène reste la seule technique permettant la production d’ozone en quantité industrielle (> 2 kg h<sup>-1</sup>). Cette technique a pour principe d’appliquer une différence de potentiel (valeur comprise entre 3 et 20 kV) avec une fréquence suffisamment importante (de 600 à 1 200 Hz) entre deux électrodes où circule le gaz (Figure 11) (Kogelschitz U. *et al.*, 1988 ; Baig S. *et al.*, 2010).

Dans la présente étude, l’ozone est généré *in situ* par décharge électrique dans un flux d’oxygène (O<sub>2</sub>).



**Figure 11** - Principe de production d’ozone par décharge électrique (**Baig S. et al., 2010**)

L’ozone est un gaz considéré polluant dans les basses couches de l’atmosphère (il peut être à l’origine de pluies acides). En sortie de procédé, l’ozone restant dans le flux gazeux doit ainsi être éliminé (transformé en O<sub>2</sub>). Selon **Masschelein (Masschelein W.J., 1991)**, il existe deux méthodes de destruction de l’ozone : la destruction thermique, dans laquelle l’ozone va se dégrader en oxygène sous effet de la température (les températures doivent être de l’ordre de 300 à 350 °C pour un temps de réaction compris entre 2 et 4 secondes), et la destruction catalytique, qui va permettre de détruire l’ozone sous l’effet de températures moins élevées (environ 50°C). Le catalyseur est constitué en général de support d’alumine sur lesquels ont été greffés des métaux précieux qui vont adsorber l’ozone et permettre sa décomposition. Lors de la présente étude, un destructeur catalytique d’O<sub>3</sub> est utilisé.

### III.2.4. Analyse de l’ozone

#### III.2.4.1. Analyse de l’ozone en phase liquide

Il existe deux méthodes principales de dosage de l’ozone dissous : la méthode photométrique et la méthode iodométrique.

La méthode iodométrique présente l’avantage d’être relativement simple d’utilisation mais elle n’est pas sélective vis-à-vis de l’ozone : tous les composés suffisamment oxydants

peuvent réagir avec l'ion  $I^-$  et donner une valeur erronée de la mesure. Cette méthode est basée sur l'oxydation des ions iodures en iode :



L'iode formé est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour le dosage de l'ozone (**Shinyun Z. et al., 2002 ; Tong S. et al., 2010**).

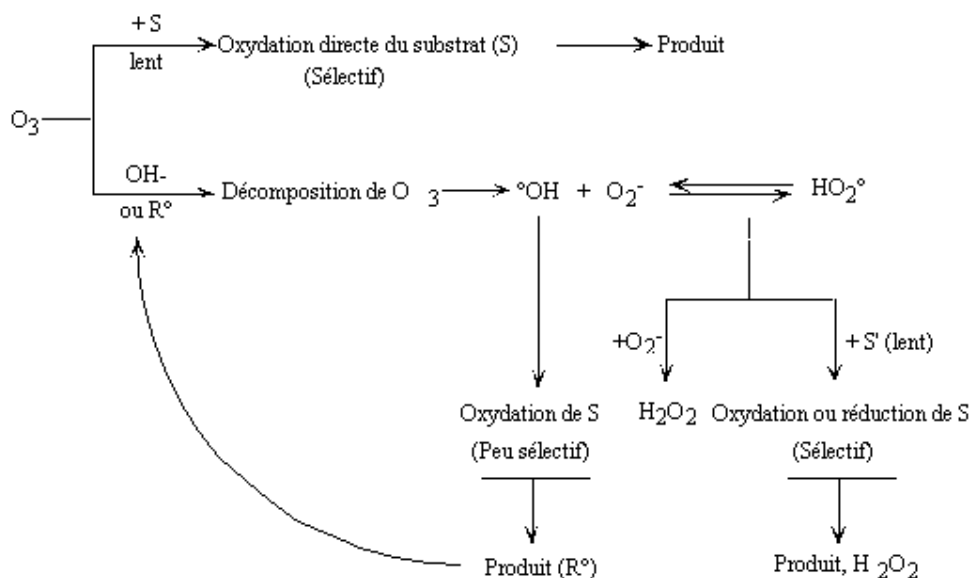
La méthode photométrique ou la méthode au carmin indigo trisulfonate (**Bader H. et al., 1981**) est adaptée pour le dosage de l'ozone dissous dans diverses eaux et permet d'atteindre des limites de détection de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Elle est basée sur la réaction rapide en milieu acide entre l' $O_3$  et le carmin indigo. Cette réaction conduit à la dégradation du carmin indigo et donc à une décoloration de la solution. Cette décoloration est suivie par spectrophotométrie UV. Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour le dosage de l'ozone dissous (**Pi Y. et al., 2005 ; Chedeville O. et al., 2009, Tong S. et al., 2010**).

#### III.2.4.2. Analyse de l'ozone en phase gaz

Le dosage de l'ozone en phase gaz peut être réalisé par la méthode spectrophotométrique à 254 nm. Le gaz circule dans une cellule traversée par un rayonnement dont la longueur d'onde correspond à un maximum d'absorption d' $O_3$ . Cette méthode est précise et rapide (temps de réponse de l'ordre de la seconde).

#### III.2.5. Modes d'action de l'ozone

L'ozone peut avoir deux façons de réagir sur les molécules. Il peut réagir directement avec les composés à oxyder (action directe ou moléculaire) ou indirectement (action indirecte ou radicalaire). Dans la réaction radicalaire, l'ozone se décompose en radicaux (notamment en radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$ ) avant de réagir avec les composés à oxyder. La Figure 12 illustre les deux modes d'action de l'ozone.



**Figure 12** - Différents modes d'action de l'ozone en solution aqueuse (**Hoigné J., 1976**)

### III.2.5.1. L'action directe

L'ozone moléculaire peut réagir directement avec les composés à oxyder, selon trois grands types de réaction :

- la cycloaddition, qui est une réaction d'addition, dans laquelle l'ozone peut intervenir au niveau de liaisons insaturées, ou d'une liaison carbone-hydrogène activée ou non. Une liaison est dite activée si l'état de transition au cours de l'ozonation est fortement stabilisée par un groupe donneur d'électrons. Les molécules concernées sont donc les alcools, les éthers, les aldéhydes et les amines (**Bailey P. S., 1978 ; Rodrigues A. et al., 2008**).
- l'attaque électrophile, qui peut avoir lieu sur des molécules à forte densité électronique tels que les composés aromatiques possédant un substituant électrodonneur et conduisant à la formation de quinone (**Dècoret C. et al., 1984**).
- l'attaque nucléophile, qui est prévue par la théorie mais peu observée dans la pratique. L'attaque de l'ozone sous la forme d'un diradical a été observée lors de l'oxydation de composés possédant un déficit électronique.

Cette action directe est sélective et conduit généralement à une oxydation incomplète des composés, les sous-produits d'ozonation pouvant être réfractaires à l'ozone (**Chedeville O., 2006**).

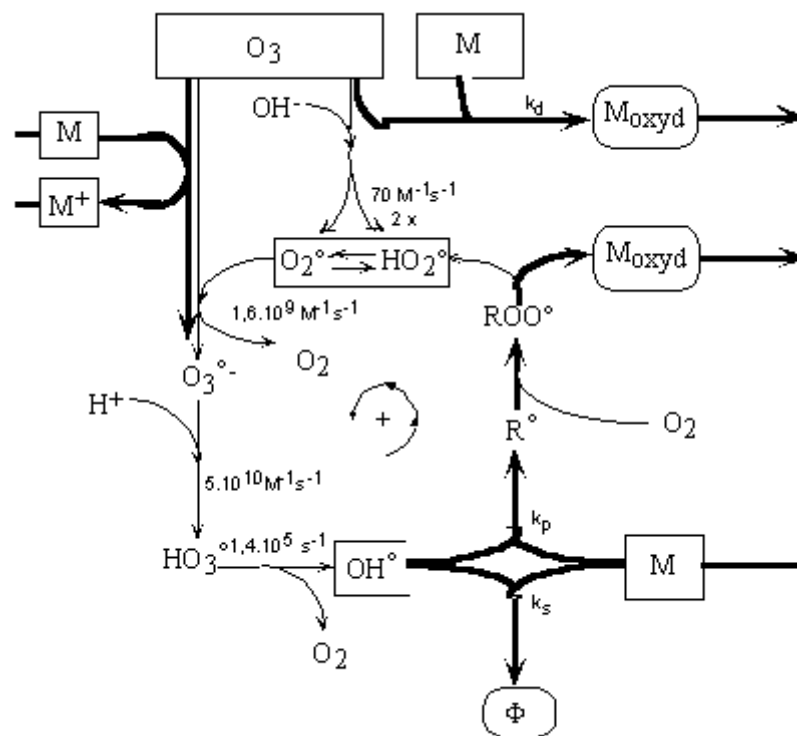
### **III.2.5.2. L'action indirecte**

L'action indirecte est due à la décomposition radicalaire de l'ozone dans l'eau conduisant à la formation de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ces radicaux sont nettement plus réactifs que l'ozone, leur potentiel d'oxydation étant estimé à 2,8 V (contre 2,07 V pour l'ozone). Cette action indirecte est ainsi moins sélective (de nombreux composés peuvent être éliminés par cette action) et peut conduire à une minéralisation complète (**Chedeville O., 2006**).

La décomposition de l'ozone dissous dans l'eau dépend de plusieurs facteurs : le *pH*, la concentration d' $\text{O}_3$ , la présence d'inhibiteurs, de propagateurs ou d'initiateurs de radicaux libres en solution. En revanche, la température ne semble jouer qu'un rôle mineur entre 15°C et 35 °C (**Chedeville O., 2006 ; Dehouli H. et al., 2010**).

Les initiateurs de radicaux libres sont des composés capables d'induire un mécanisme radicalaire en chaîne ; à titre d'exemple les ions  $\text{OH}^-$ , les substances fulviques et humiques (**Ma J. et al., 1999, Li H. Y. et al., 2006**). Les promoteurs de radicaux libres sont des composés qui, en consommant un radical, génèrent un nouveau radical actif. Ces promoteurs peuvent être l'ozone lui-même, le polluant, ou les alcools primaires (**Karpel Vel Leitner N. et al., 1997 ; Staehelin J. et al., 1982**). Les inhibiteurs sont des composés capables de réagir avec le radical hydroxyle sans génération de nouvelles espèces radicalaires, et donc, sans formation d'espèce susceptible de promouvoir la réaction de décomposition de l'ozone. Les principaux inhibiteurs rencontrés dans les eaux naturelles sont les ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) (**Niang-Gaye P. et al., 2005 ; Reckhow D. A. et al., 1986**).

Les réactions de décomposition de l'ozone dans l'eau sont une succession de réactions radicalaires initiées notamment par l'interaction entre l'ozone et les ions hydroxydes (**Rodrigues A. et al., 2008**). Ces mécanismes de décomposition de l'ozone, présentés sur la Figure 13, ont été formalisés par différents auteurs (**Hoigné J. et al., 1983a ; Hoigné J. et al., 1983b et Staehelin J. et al., 1985**).



**Figure 13** - Réactions de décomposition de l’ozone dans l’eau en présence de solutés  
(Staehelin J. *et al.*, 1985)

Il est possible de favoriser la génération des radicaux hydroxyles par ajout d’un autre composé chimique ou par rayonnement. Les procédés basés sur ce concept (et décrits ci-après) sont appelés procédés d’oxydation avancée (POA).

### III.2.6. Influence des paramètres opératoires et de la nature de l’effluent sur le mécanisme d’ozonation

Les mécanismes réactionnels de l’ozone dépendent fortement des caractéristiques physico-chimiques des eaux traitées. Le *pH* semble être un des paramètres les plus influents sur le mécanisme d’ozonation. La voie directe a lieu principalement en milieu acide tandis que la voie indirecte est favorisée à des *pH* plus élevés par interaction entre l’ozone et les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  (Zdravka D. Q. *et al.*, 2003 ; Garoma T. *et al.*, 2009). En outre, quelques études montrent que l’ozonation d’effluents réels est généralement moins efficace que celles réalisées en laboratoire sur des effluents de synthèse. Cet effet est attribué à la présence dans les effluents réels d’inhibiteurs naturels de radicaux libres tels que les ions carbonates et bicarbonates (Isik M., 2004). Quelques études montrent aussi que les mécanismes d’ozonation peuvent être influencés par la matière à oxyder ; cette dernière (ou ses sous-

produits d'ozonation) pouvant se comporter comme un promoteur de radicaux libres (**Karpel Vel Leitner N. et al., 1997**).

### III.2.7. Cinétique d'ozonation

Selon **Hoigné (Hoigné J. et al., 1983a ; Hoigné J. et al., 1983b)**, la vitesse de décomposition des composées organiques par réaction avec l'ozone (action directe) ou avec le radical hydroxyle (action indirecte) peut être modélisée par une réaction d'ordre global 2 :

♦ *Action directe*

$$\frac{d[\text{polluant}]}{dt} = -k_{o_3} [\text{polluant}][O_3] \quad \text{Équation 10}$$

♦ *Action indirecte*

$$\frac{d[\text{polluant}]}{dt} = -k_{OH^\bullet} [\text{polluant}][OH^\bullet] \quad \text{Équation 11}$$

avec :

$[\text{polluant}]$  concentration du polluant ( $\text{mol L}^{-1}$ ),

$[OH^\bullet]$  concentration du radical hydroxyle ( $\text{mol L}^{-1}$ ),

$[O_3]$  concentration en ozone dissous ( $\text{mol L}^{-1}$ ),

$k_{O_3}$  constante de vitesse de réaction directe entre le composé et l'ozone ( $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ),

$k_{OH^\bullet}$  constante de vitesse de réaction indirecte entre le composé et les radicaux hydroxyles ( $\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).

Les constantes de vitesse d'ozonation varient selon le composé et selon l'action (directe ou indirecte). Ces constantes de vitesse d'ozonation par voie directe ( $k_{O_3}$ ) sont beaucoup plus lentes que celles correspondant à l'action par voie indirecte ( $k_{OH^\bullet}$ ) (Tableau 7).

**Tableau 7** - Constantes cinétiques de réaction directe et indirecte à température ambiante,  $pH = 7,0$  (Von Gunten U.; 2003 ; Chelme-Ayala P. *et al.*, 2010)

| Composé     | $k_{O_3}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) | $k_{OH\cdot}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|-------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Atrazine    | 6                                                | $3,0 \cdot 10^9$                                     |
| Diclofenac  | $1 \cdot 10^6$                                   | $7,5 \cdot 10^9$                                     |
| Nitrite     | $3,7 \cdot 10^6$                                 | $6,0 \cdot 10^9$                                     |
| Bromoxynil  | $2,3 \cdot 10^2$                                 | $8,5 \cdot 10^9$                                     |
| Trifluralin | $1,4 \cdot 10^2$                                 | $7,5 \cdot 10^9$                                     |

### III.2.8. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été proposés ces dernières années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classiques. Ils sont basés sur l'utilisation des radicaux hydroxyles pour éliminer les matières polluantes. Leur utilisation est justifiée par un certain nombre d'avantages : ils ne sont pas toxiques, très réactifs et peuvent conduire à une minéralisation des polluants (Mehmet A. O., 2007).

Certains POA sont basés sur la décomposition de l'ozone par voie chimique (ajout d'un autre réactif) ou par photo-décomposition (irradiation U.V.). Les différents couplages possibles avec l'ozone sont (Chedeville O., 2006) :

#### ♦ Le couplage $O_3/H_2O_2$

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), permet de décomposer l'ozone dans l'eau pour former les radicaux hydroxyles. Le peroxyde d'hydrogène se comporte comme un acide faible et se décompose partiellement dans l'eau selon la réaction suivante (Lucas M. S. *et al.*, 2010) :



Dans ce couplage, l' $O_3$  réagit préférentiellement avec la forme déprotonée de l' $H_2O_2$ . Les meilleurs résultats sont obtenus pour  $pH > pK_a \text{ } H_2O_2/H_2O$ , c'est-à-dire à  $pH$  basique.

♦ *Le couplage O<sub>3</sub>/UV*

L'irradiation des molécules d'ozone par un rayonnement U.V. peut conduire à la formation de radicaux hydroxyles selon deux voies :

- la formation d'un atome d'oxygène dans un état excité (<sup>1</sup>D), qui interagit avec une molécule d'eau pour conduire à un radical hydroxyle (OH<sup>•</sup>). La réaction est ensuite propagée par l'ozone :



- la formation de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au sein du liquide (**Benitz F.J et al., 2000**), qui conduit ensuite à la génération de radicaux.



Ce procédé nécessite que l'effluent traité ne comporte pas trop de particules ou de composés absorbant le rayonnement UV, ce qui limite souvent son utilisation.

♦ *Le couplage O<sub>3</sub>/catalyseur métallique (ozonation catalytique)*

L'ozonation catalytique consiste à accélérer le mécanisme de décomposition de l'ozone dans l'eau au moyen d'un catalyseur métallique. Ces derniers peuvent se présenter sous plusieurs formes :

- oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,...) (**Tong S. et al., 2010**)

- ions (Fe (II), Mn (II), Ni (II),...) (**Ma J. et al., 2000 ; Chandra Shekar S. et al., 2009**)

Ces procédés présentent généralement une bonne efficacité, mais nécessitent l'introduction (et donc la récupération) du catalyseur introduit.

### III.3. Le procédé de couplage ozone/charbon actif

Le couplage O<sub>3</sub>/CA n'est pas la simple addition des effets des procédés d'ozonation et d'adsorption sur CA pris séparément. Des études menées sur différents composés ont montré que la présence de CA permet d'augmenter la vitesse de dégradation des molécules et

également d'améliorer l'élimination des produits réfractaires aux méthodes de traitements classiques (**Reungoat J. et al., 2006**). L'élimination des composés organiques ainsi que de leurs sous-produits par le couplage O<sub>3</sub>/CA résulte d'une combinaison complexe de réactions homogènes (au sein du liquide) et hétérogènes (à la surface du CA). Cinq effets ont été identifiés (**Sanchez-Polo M. et al., 2005a ; Faria P. P. C. et al., 2006 ; Sanchez-Polo M. et al., 2006 ; Valdés H. et al., 2006a**) :

♦ *En phase homogène (au sein du liquide):*

1. L'ozonation directe due à une réaction de type moléculaire entre l'O<sub>3</sub> et le polluant.
2. L'ozonation indirecte, due à une réaction de type radicalaire, (les radicaux résultant de la décomposition de l'O<sub>3</sub> dans l'eau et de la dégradation de l'O<sub>3</sub> à la surface du CA).

♦ *En phase hétérogène (à la surface du CA):*

3. L'adsorption de molécules polluantes sur le CA.
4. L'ozonation directe des produits adsorbés sur le CA.
5. L'ozonation indirecte des produits adsorbés sur le CA.

En outre, certaines études ont montré que l'interaction entre O<sub>3</sub> et les groupements de surface du CA pouvait conduire à la génération de radicaux hydroxyles. Par exemple, une augmentation significative du taux de décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) en présence de CA a été mise en évidence (**Khan M. H. et al., 2008 ; Faria P. P. C. et al., 2008a ; Dehouli et al., 2010**).

Ainsi, dans ce procédé, le CA semble pouvoir jouer un rôle d'adsorbant, d'initiateur et de promoteur de radicaux libres et de support réactionnel. Afin de maîtriser puis d'optimiser ce procédé, il semble ainsi préalablement nécessaire de bien comprendre le rôle de ce matériau ainsi que l'influence de ses propriétés chimiques et texturales en fonction du système étudié.

### **III.3.1. Influence des propriétés chimiques et texturales du charbon actif**

Un CA peut avoir des groupements fonctionnels de surface à caractère acide ou basique. L'influence de la nature de ces groupements sur l'interaction O<sub>3</sub>/CA est sujette à controverses. Selon certains auteurs (**Valdés H. et al., 2006b ; Dehouli H. et al., 2010**), la

génération de radicaux hydroxyles est favorisée par la présence de groupements acides (notamment lorsque ceux-ci sont déprotonés). Selon d'autres études (**Sanchez-Polo M. et al., 2008 ; Faria P. P. C. et al., 2008a ; Faria P. P. C. et al., 2008b**) les CA présentant des groupements de surface basiques (chromènes et pyronne) sont plus efficaces dans la décomposition de l'ozone. D'après ces auteurs la réduction de l'ozone sur la surface du CA conduit à la formation de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Dans toutes ces études, il a été mis en évidence que plus un CA possède des fonctions de surface, plus l'efficacité du couplage est élevée.

Les propriétés texturales semblent aussi avoir une influence forte sur l'efficacité du procédé. Par exemple, dans une étude portant sur la cinétique de décomposition de l'ozone en présence de CA, **Faria (Faria P. P. C. et al., 2006)**, ont montré que la cinétique de décomposition était favorisée par une surface mésoporeuse ( $S_{\text{més}}$ ) et un volume microporeux ( $S_{\text{micro}}$ ) élevés. Selon ces auteurs la décomposition de l'ozone sur le CA est un phénomène de surface et donc plus la surface du CA est grande, plus l'interaction entre l'ozone et le CA sera importante. **Guiza (Guiza M. et al., 2002)** a également montré que le taux de décomposition de l'ozone est proportionnel à la surface du CA.

### III.3.2. Influence du pH

Selon le  $pH$  de la solution et le  $pH_{pzc}$  du CA, la surface du matériau adsorbant peut être chargée positivement ou négativement (voir III.1.3.2). Différents effets peuvent ainsi se produire :

- un effet de répulsion ou d'attraction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat pouvant favoriser ou défavoriser le phénomène d'adsorption. Lorsque  $pH < pH_{pzc}$ , le CA est chargé positivement et l'interaction avec le noyau aromatique riche en électron permet de favoriser l'adsorption de composés présentant un noyau aromatique. A titre d'exemple, **Venkata (Venkata M. S. et al., 2007)** ont montré que le taux d'adsorption du DEP sur un CA est d'environ 83 % à  $pH = 2,5$  alors qu'il n'est que d'environ 54 % à  $pH = 10,5$ .

- la génération des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) (**Stachelin J. et al., 1982**) par interaction entre  $\text{O}_3$  et les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$ . Un  $pH$  basique pourrait donc favoriser la dégradation des composés par voie radicalaire ;

- la génération de radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) par interaction entre les groupements acides de surface du CA et l'O<sub>3</sub> : cette interaction semble être favorisée lorsque ces groupements sont déprotonés (**Jans U. et al., 1998 ; Faria P. P. C. et al., 2006**).

Il semble donc que le *pH* de la solution puisse jouer un rôle très important vis-à-vis du mécanisme du couplage O<sub>3</sub>/CA et de son efficacité. Une attention particulière doit être apportée à ce paramètre lors de cette étude.

### III.3.3. Influence de la température

La température est un paramètre qui peut également avoir des effets sur la cinétique de réaction du procédé O<sub>3</sub>/CA. Comme pour le *pH*, l'influence de la température peut conduire à différents effets antagonistes :

- L'augmentation de la température favorise la cinétique réactionnelle, les valeurs des constantes cinétiques de réaction augmentent avec la température, selon la Loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 19}$$

Avec,

$E_a$ , l'énergie d'activation (J mol<sup>-1</sup>),

$R$ , la constante des gaz parfaits (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>),

$T$ , la température (K),

$A$ , le facteur préexponentiel (L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),

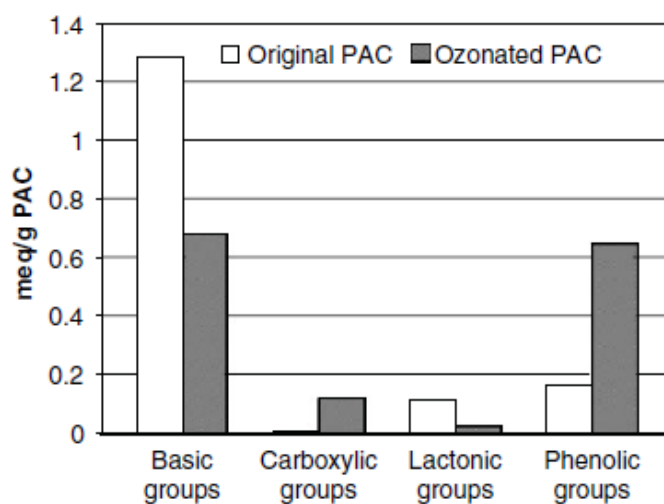
$k$ , la constante de vitesse (L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>).

- L'augmentation de la température entraîne l'instabilité et la diminution de la solubilité de l'ozone dans l'eau (**Caprio V. et al., 1982**). Cet effet pourrait défavoriser l'efficacité du procédé de couplage O<sub>3</sub>/CA, en limitant la concentration de l'O<sub>3</sub> dissous et donc l'interaction entre l'O<sub>3</sub> et le CA.

- L'augmentation de la température peut défavoriser le phénomène d'adsorption qui est généralement un processus exothermique.

### III.3.4. Modification du charbon actif après ozonation

Certains travaux montrent que l’ozone peut modifier les propriétés des CA, notamment la surface spécifique, le volume de pores et la nature des fonctions de surface. Des études portant sur l’ozonation de CA (**Lei L. et al., 2007 ; Rivera-Utrilla J. et al., 2006**), il a été montré que l’interaction entre l’O<sub>3</sub> et le matériau adsorbant peut entraîner une grande modification chimique des groupements de surface du CA. A titre d’exemple, la Figure 14 montre les modifications chimiques d’un CA soumis à l’O<sub>3</sub> dissous en phase liquide (10 minutes d’ozonation à  $pH = 7,0$ ,  $T = 25\text{ °C}$ , masse du CA :  $100\text{ mg L}^{-1}$ , concentration en ozone dissous :  $2,0 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ). Pendant le processus d’ozonation, les groupements basiques du CA diminuent, alors que les groupements acides carboxyliques et phénoliques augmentent (**Rivera-Utrilla J. et al., 2006**).



**Figure 14** - Influence de l’ozonation dans les groupements de surface des CA (**Rivera-Utrilla J. et al., 2006**)

D’autres études ont montré que l’ozonation pouvait aussi avoir des conséquences sur les propriétés texturales du CA. A titre d’exemple, **Valdés (Valdés H. et al., 2006b)** a montré que le CA soumis à l’O<sub>3</sub> présente une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux due à l’attaque de l’ozone.

Ainsi, l’ozone peut entraîner une modification significative des propriétés du CA qui pourrait diminuer ses performances au cours du temps. Toutefois, les résultats précédemment cités doivent être relativisés, dans la mesure où les études ont été réalisées en absence de composés polluants. Or, en présence de polluant, certains phénomènes pourraient intervenir : d’une part une fraction de l’ozone sera consommée par le polluant, et d’autre part, la dégradation des composés adsorbés pourrait libérer des sites actifs assurant une régénération

*in situ* du matériau adsorbant. Il est probable qu'un ratio optimal dose d'O<sub>3</sub>/masse de CA doive être défini en fonction de la concentration en polluant.

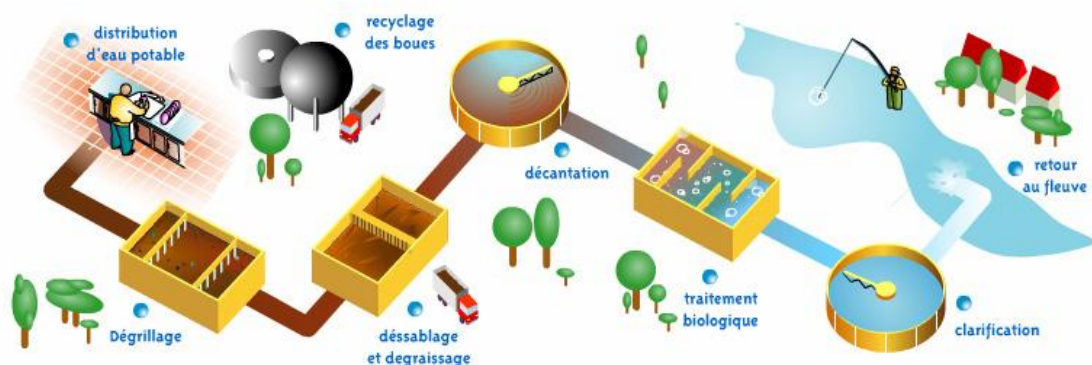
## IV. Elimination des phtalates

Plusieurs travaux ont été trouvés dans la littérature concernant l'élimination des phtalates par différentes techniques. Afin de juger de l'efficacité du couplage O<sub>3</sub>/CA, les résultats obtenus pourront être comparés à ceux de ces travaux. Avant de décrire les différents procédés testés dans la littérature pour l'élimination des phtalates, un rappel des différents procédés de traitement des eaux industrielles est effectué.

### IV.1. Le procédé de traitement classique des eaux usées

La finalité de l'assainissement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée (dite eau épurée) qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. Le choix d'un procédé de traitement des eaux industrielles est très complexe. Initialement, il est nécessaire de connaître la nature de la pollution (origine, toxicité, concentration, variabilité, composition) ainsi que le volume d'eau à traiter. En tenant compte de ces caractéristiques, plusieurs méthodes (mécaniques, biologiques, physiques ou chimiques) peuvent être envisagées afin d'épurer un effluent et satisfaire aux normes.

Le procédé classique d'épuration des eaux se compose ainsi de 3 étapes principales : le prétraitement, le traitement primaire et le traitement secondaire. Dans certains cas, une dernière étape d'affinage peut être utilisée (Figure 15).



**Figure 15** - Schéma du traitement classique des eaux usées

#### **IV.1.1. Le prétraitement et le traitement primaire**

Les eaux brutes subissent à l'arrivée dans une station d'épuration un certain nombre d'opérations mécaniques ou physiques destinées à extraire le maximum d'éléments dont la nature et la dimension constitueraient une gêne pour le traitement ultérieur. Ces opérations de prétraitement sont le dégrillage, le dessablage, de déshuilage et le dégraissage.

Le traitement primaire consiste en une décantation de l'effluent à traiter (pouvant être précédée d'une coagulation et d'une floculation) permettant d'éliminer plus de 50 % des matières en suspension, alors que le dessablage par exemple ne vise que l'élimination du sable et des autres particules relativement denses (plus lourdes que les matières organiques).

#### **IV.1.2. Le traitement secondaire**

Le traitement secondaire est réalisé par voie biologique, et/ou par voie physico-chimique. La voie biologique utilise les capacités oxydantes de micro-organismes à dégrader tout polluant organique et surtout non toxique. L'épuration biologique aérobie (dite à boues activées) est très utilisée à l'échelle industrielle. Elle consiste à développer une culture bactérienne en suspension dans un bassin d'aération, alimenté en continu par l'effluent à traiter (**Gaid A., 2008**).

Ces procédés classiques d'épuration ne permettent pas une élimination efficace des phtalates. Plusieurs études ont ainsi révélé des quantités élevées de ces micropolluants dans les eaux de sortie des stations d'épuration (**Roslev P. et al., 2007 ; Alatrisme-Mondragon F. et al., 2003**). Pour atteindre les objectifs fixés par les récentes normes environnementales, il est ainsi nécessaire d'étudier et de développer de nouvelles techniques de traitement. Un traitement le plus en amont possible (proche de la source d'émission des polluants) semble le plus indiqué afin d'utiliser une technique spécifique sur des flux limités.

#### **IV.2. L'oxydation par voie chimique**

Les techniques d'oxydation chimique consistent à utiliser le pouvoir oxydant de substances chimiques pour transformer ou détruire les polluants. Les substances oxydantes utilisables sont multiples (l'ozone, les halogènes, l'eau oxygénée). Ces procédés de traitements, contrairement aux procédés physiques, sont capables d'éliminer les polluants

jusqu'à une éventuelle minéralisation. Les inconvénients de ces techniques sont la formation de composés intermédiaires d'oxydation pouvant présenter une toxicité aussi élevée que leur précurseur.

L'ozonation de certains phtalates a déjà été étudiée (**Li H.Y. et al., 2006**). D'une part, il apparaît que ces composés sont éliminés par les voies directe et indirecte et que les paramètres opératoires (température, *pH*, concentration en ozone) influent fortement sur l'efficacité du procédé. D'autre part, ce type de procédé conduit à la formation de sous-produits d'oxydation, mais peu de données sont disponibles sur leur nature et leur toxicité.

### **IV.3. Les procédés d'oxydation avancée**

Les études réalisées avec les POA montrent que ce type de technique peut être une solution intéressante pour éliminer les phtalates. Généralement, une élimination totale de ces micropolluants est obtenue (**Chen Y.H et al., 2007 ; Xu B. et al., 2007 ; Xu B. et al., 2009**). Certains auteurs mentionnent même l'obtention d'une minéralisation très avancée (par exemple une minéralisation de 70 % du BBP a été obtenue par le couplage TiO<sub>2</sub>/UV (**Xiang-Rong X. et al., 2009**)).

Lors de ces études, les auteurs ont souligné l'importance des paramètres opératoires et notamment du *pH*. Même si les résultats semblent positifs, de nombreux POA peuvent poser problème lors de leur utilisation. Par exemple, les techniques utilisant le rayonnement UV : TiO<sub>2</sub>/UV (**Xiang-Rong X. et al., 2009**), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Xu B. et al., 2007 ; Xu B. et al., 2009**), photo-Fenton (**Chiew L.Y. et al., 2011**), ne fonctionnent pas si les effluents sont très chargés en particules ou en composés absorbant les UV. De même, les procédés basés sur l'ajout de différents produits chimiques (O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, Fenton,...) nécessitent la récupération parfois délicate de ces produits en fin de traitement.

### **IV.4. Le procédé membranaire**

La filtration membranaire (ou le procédé membranaire) est une séparation physique utilisant des membranes tubulaires ou creuses, constituées de milliers de fibres très fines. Ce procédé présente l'avantage de ne pas utiliser de produits chimiques, mais présente l'inconvénient du colmatage des membranes dans le traitement de certains effluents (**Rabiller-Baudry M., 2009**). Le procédé membranaire a été étudié par **Bodzek (Bodzek M.**

**et al., 2004)** dans la purification de l'eau et l'élimination des phtalates (DEP, DBP et DEHP). Selon leurs résultats, une élimination quasi-totale des phtalates est possible, mais cette technique pose le problème du colmatage des membranes et ne peut convenir à des effluents chargés en particules.

#### **IV.5. Elimination des phtalates par adsorption**

Les procédés d'adsorption présentent l'avantage de ne pas générer de sous-produits. **Choi (Choi K.J. et al., 2006)** ont étudié l'élimination de plusieurs substances suspectées d'être des perturbateurs endocriniens (bisphenol A, nonylphenol DEHP, DBP et DEP), par le procédé d'adsorption. Selon les résultats obtenus, l'élimination de ces polluants a été incomplète, puisque des taux d'abattement pour le DEHP, DBP et DEP de respectivement de 53 %, 49 % et 46 % ont été obtenus. Comme il a été vu précédemment, l'efficacité de ce procédé est liée aux propriétés du CA ( $pH_{PZC}$ ) et de la solution à traiter. Des effets d'attraction ou de répulsion électrostatique, dépendant de la nature de l'adsorbat et du  $pH$  de la solution, peuvent intervenir (**Mohan S.V. et al., 2006**).

Les différents travaux réalisés sur l'élimination des phtalates en phase aqueuse ont montré que ces micropolluants ne sont pas facilement éliminés. Seuls les procédés d'oxydation avancée semblent présenter des résultats intéressants avec un taux de minéralisation avancé. Cependant, très peu de résultats concernant les sous-produits d'oxydation et leur toxicité sont disponibles.

## V. Conclusion

Les phtalates sont des esters dérivés de l'acide phtalique, très peu solubles dans l'eau. Ils sont très utilisés dans l'industrie, en particulier comme plastifiants. En général, les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères et peuvent être facilement relargués dans l'environnement et notamment dans les eaux de surface et dans les sédiments où ils sont retrouvés en quantité importante. Ces polluants sont des molécules suspectées d'être des perturbateurs endocriniens et/ou des agents cancérigènes. Ils ont été classés sur l'Union Européenne en tant que substances prioritaires et des normes de plus en plus strictes imposent une réduction d'au moins 30 % de ces composés dans les rejets industriels d'ici 2021. Dans ce contexte, le développement de procédés innovants est primordial pour atteindre les objectifs fixés par les directives européennes, puisque les techniques conventionnelles de traitement semblent inefficaces pour éliminer ces micropolluants (des quantités très élevées de phtalates ont été retrouvées dans les sorties de station d'épuration).

Le couplage ozone/charbon actif est un procédé d'oxydation avancée (POA) basé sur l'interaction entre cet oxydant et ce matériau adsorbant. Des études menées sur différents composés et dans différentes conditions expérimentales ont montré que la présence de CA permet d'augmenter la vitesse de dégradation des molécules et également d'améliorer l'élimination des produits réfractaires aux méthodes de traitements classiques. L'élimination des composés organiques et de leurs sous-produits par ce couplage, résulte d'une combinaison complexe de réactions homogènes (au sein du liquide) et hétérogènes (à la surface du CA).

Les recherches bibliographiques ont permis de mettre en évidence plusieurs aspects expérimentaux importants pour cette étude. Tout d'abord, la faible solubilité des phtalates, et notamment du DEHP, entraîne des difficultés d'analyse : il peut-être nécessaire d'utiliser une technique chromatographique couplée à un spectromètre de masse. Afin de mettre en place le procédé et de l'étudier, il semble judicieux d'utiliser dans un premier temps des composés modèles tels que le DEP ou le DMP pouvant être analysés plus facilement (CLHP, détecteur UV). Dans un deuxième temps, l'étude pourra être élargie à d'autres composés tel que le DEHP.

Ensuite, dans l'optique de concevoir et dimensionner un pilote de traitement basé sur le couplage  $O_3$ /CA, il est nécessaire de connaître les cinétiques réactionnelles. Peu de données étant disponibles dans la littérature, l'étude de la cinétique de dégradation des composés cibles semble nécessaire. De plus, selon différents travaux réalisés sur des procédés

d'oxydation, ce type de procédé peut conduire à la formation de nombreux sous-produits pouvant être aussi toxiques que leur précurseur. L'efficacité de ce procédé ne peut donc être jugée sur la simple cinétique de dégradation des composés cibles, et une étude de la minéralisation et de l'évolution de la toxicité de l'effluent traité semble indispensable.

Les différentes données issues de la littérature montrent aussi qu'une optimisation de cette méthode de traitement sera nécessaire. De fait, un nombre élevé de paramètres opératoires (et notamment le *pH*) pourraient avoir une influence significative sur ce procédé. Par ailleurs, il apparaît que ce procédé permet de combiner différents effets, avec des réactions de nature radicalaire ou moléculaire pouvant se dérouler en phase liquide ou à la surface du CA. La mise en place et la maîtrise du procédé nécessite préalablement d'en connaître le mécanisme, et notamment de déterminer le rôle du CA qui peut agir en tant qu'adsorbant, initiateur ou promoteur de radicaux libres et support réactionnel. En outre, il apparaît que les propriétés chimiques (nature et quantité des fonctions de surface) et texturales du CA semblent avoir aussi une influence importante sur la performance de ce procédé. Ces propriétés devront donc être précisément déterminées avant toute étude.

Un autre paramètre semble extrêmement important pour juger des performances du couplage : la durée de vie du CA. Le procédé ne peut être jugé intéressant si un renouvellement très fréquent du CA est nécessaire. Or, certaines études montrent que les propriétés chimiques et texturales du CA soumis à l'ozone sont susceptibles d'évoluer, ce qui pourrait modifier considérablement son efficacité. Toutefois, il pourrait être très intéressant d'utiliser l'O<sub>3</sub> pour régénérer le CA pendant le traitement afin d'augmenter la durée de vie du matériau.

Enfin, ces différentes données sur les phtalates et sur le couplage O<sub>3</sub>/CA montrent qu'une attention particulière doit être apportée à la partie expérimentale. D'autre part, les phtalates et l'ozone présentent tous deux des risques importants et nécessitent la mise en place d'un protocole opératoire bien défini pour la sécurité. D'autre part, une attention particulière sera également portée aux matériaux utilisés qui devront être compatibles avec l'O<sub>3</sub> et ne pas comporter des phtalates.

**CHAPITRE 2 : DETERMINATION DES  
PROPRIETES DES CHARBONS ACTIFS ET DE LEURS  
PERFORMANCES DANS LE PROCEDE  
D'ADSORPTION**

## **I. Introduction**

Avant d'intégrer les charbons actifs dans le couplage  $O_3/CA$ , il est nécessaire de connaître leurs propriétés chimiques et texturales, ainsi que leurs performances en tant qu'adsorbant. L'objectif de cette partie est de caractériser les 4 CA commerciaux fournis par la société PICA puis de les tester dans un procédé d'adsorption du DEP. Ce composé a été choisi comme composé modèle du fait de sa présence significative dans certains rejets aqueux industriels et de sa solubilité dans l'eau ( $1,1 \text{ g L}^{-1}$ ) facilitant les analyses.

Dans une première partie, les résultats des propriétés chimiques (méthode de Boehm, mesure du  $pH_{pzc}$  et spectres IRTF) et texturales (isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K, distribution de la taille des pores et granulométrie) sont discutés. Dans une seconde partie, l'étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption du DEP est présentée. Différents modèles permettant de représenter et de comprendre ces phénomènes sont utilisés. En outre, l'influence de la température sur le processus d'adsorption est étudiée. Enfin, dans le but de comprendre ultérieurement le rôle du CA dans le couplage  $O_3/CA$ , des analyses thermogravimétriques (permettant de suivre l'évolution de la perte de masse d'un CA initialement saturé en DEP) sont présentées.

## **II. Caractérisation des charbons actifs**

### **II.1. Objectifs**

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants carbonés qui présentent diverses caractéristiques texturales et chimiques. Les caractéristiques du CA vont dépendre de la matière première utilisée et également de son mode d'élaboration, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisé.

Quatre CA granulaires (L 27, S 21, X 17 et F 22), utilisés dans les procédés d'adsorption industriels en phase liquide, ont été fournis par la société PICA. L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés chimiques et texturales grâce à différentes techniques analytiques. Ceci doit ensuite permettre de comprendre l'influence et le rôle du CA dans le couplage, et donc de choisir un CA dont les caractéristiques permettent d'avoir une efficacité maximale de traitement.

## II.2. Détermination des propriétés chimiques

### II.2.1. Lavage des charbons actifs

#### ◆ *Principe*

Les CA peuvent posséder une acidité ou une basicité résiduelle résultant de leur procédé d'activation. Cette acidité ou basicité doit être éliminée avant la détermination des fonctions de surface des CA.

#### ◆ *Méthode*

Afin de révéler une acidité ou une basicité résiduelle, une masse de 4,0 grammes de CA est introduite dans deux litres d'eau désionisée pendant 1 heure sous agitation. Après filtration, le *pH* de la solution est mesuré à l'aide d'un *pH* mètre (WTW *pH* 330). Cette procédure est répétée jusqu'à l'obtention d'un *pH* constant. Après le lavage, le CA est séché à l'étuve pendant 24 heures avant d'être utilisé.

#### ◆ *Résultats*

Le Tableau 8 présente le nombre de lavage et la quantité d'eau désionisée nécessaire pour laver 4,0 g de CA. Il apparaît que les CA nécessitent des traitements différents : la quantité d'eau utilisée varie entre 4 L (F 22) et 14 L (X 17) afin d'éliminer toute acidité ou basicité résiduelle. Pour la suite de l'étude, cette procédure de lavage sera appliquée systématiquement.

**Tableau 8** – Lavage des CA

| CA   | Nombre de lavages | Volume total H <sub>2</sub> O utilisé<br>(L) |
|------|-------------------|----------------------------------------------|
| L 27 | 3                 | 6                                            |
| S 21 | 4                 | 8                                            |
| X 17 | 7                 | 14                                           |
| F 22 | 2                 | 4                                            |

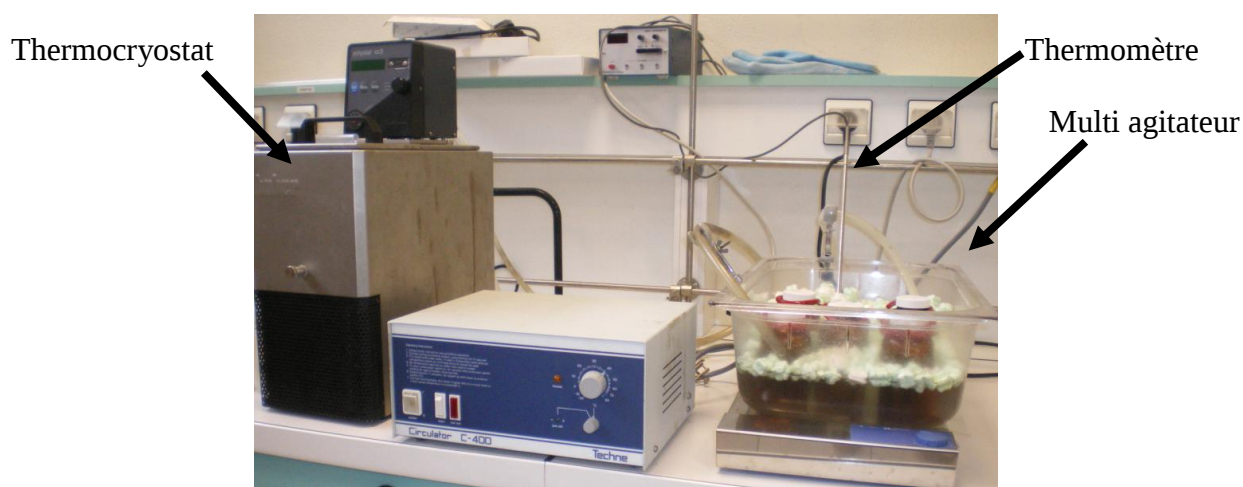
Des analyses chimiques complémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS afin de déterminer le pourcentage de C, H, N, S, H<sub>2</sub>O, Ca et P (résidus) de chaque CA avant et après lavage (Annexe 2). Il apparaît que le lavage diminue le taux de résidus et la quantité de certains minéraux, notamment le phosphore pour les matériaux activés à l'acide phosphorique.

## II.2.2.Détermination des fonctions de surface : méthode de Boehm

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un CA ont été réalisées par la méthode de Boehm dont le principe est décrit dans le chapitre 1 (III.1.3.2).

### ♦ Méthode

Un volume de 25 mL de solution NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH et HCl (0,02 mol L<sup>-1</sup>) est introduit dans différents réacteurs et mélangé avec une masse de 200 mg de CA. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation (multiagitateur IKA (Figure 16), à une température de 25°C. Après un temps d'agitation de 48 heures, le contenu de ces réacteurs est filtré à l'aide de membranes filtrantes d'un diamètre de pores de 0,45µm. Pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et NaOH (0,02 mol L<sup>-1</sup>) en excès sont titrées par dosage en retour, par une solution HCl (0,02 mol L<sup>-1</sup>). Pour le dosage des fonctions basiques, la solution d'HCl en excès est titrée en retour par une solution de NaOH (0,02 mol L<sup>-1</sup>).



**Figure 16 - Système multi-agitation**

♦ *Résultats*

Le Tableau 9 montre les résultats de la quantification des fonctions de surface acides et basiques des quatre CA étudiés. Le dosage de Boehm a été réalisé trois fois pour chaque CA afin de valider les résultats obtenus (Annexe 3).

**Tableau 9** - Quantification des groupements oxygénés de surface par la méthode de Boehm

| CA   | Carboxyliques<br>(meq g <sup>-1</sup> ) | Phénoliques<br>(meq g <sup>-1</sup> ) | Lactoniques<br>(meq g <sup>-1</sup> ) | Total<br>Acide<br>(meq g <sup>-1</sup> ) | Total<br>Basique<br>(meq g <sup>-1</sup> ) | Caractère |
|------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------|
| L 27 | 0,81                                    | 0,30                                  | 0,46                                  | 1,57                                     | 0,18                                       | Acide     |
| S 21 | 0,05                                    | 0,30                                  | 0,03                                  | 0,38                                     | 0,33                                       | Neutre    |
| F 22 | 0,13                                    | 0,14                                  | 0,05                                  | 0,32                                     | 0,26                                       | Neutre    |
| X 17 | 0,15                                    | 0,00                                  | 0,02                                  | 0,17                                     | 0,85                                       | Basique   |

Les résultats du Tableau 9 montrent que les quatre CA ont des propriétés chimiques différentes. Deux CA (L 27 et X 17) présentent un nombre de fonctions de surface élevé. Le L 27 présente une surface de groupements fonctionnels à caractère acide (total acide = 1,57 meq g<sup>-1</sup>) et le X 17 présente une surface de groupements fonctionnels à caractère basique (total basique = 0,85 meq g<sup>-1</sup>). Les CA F 22 et S 21 présentent une quantité équivalente de groupements oxygénés de surface acides et basiques. Néanmoins, la nature de leurs groupements acides diffère : le F 22 présente 44 % de groupements phénoliques, 41 % de groupements carboxyliques et 15 % de groupements lactoniques, tandis que le S 21 possède 80 % de groupements phénoliques, 14 % groupements de carboxyliques et 8,6 % de groupements lactoniques (Tableau 10).

**Tableau 10** – Répartition des groupements oxygénés de surface acides

| CA   | Carboxyliques<br>(%) | Phénoliques<br>(%) | Lactoniques<br>(%) |
|------|----------------------|--------------------|--------------------|
| L 27 | 51                   | 19                 | 30                 |
| S 21 | 14                   | 80                 | 6                  |
| X 17 | 75                   | 0                  | 25                 |
| F 22 | 41                   | 44                 | 15                 |

### II.2.3.Détermination du pH à charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

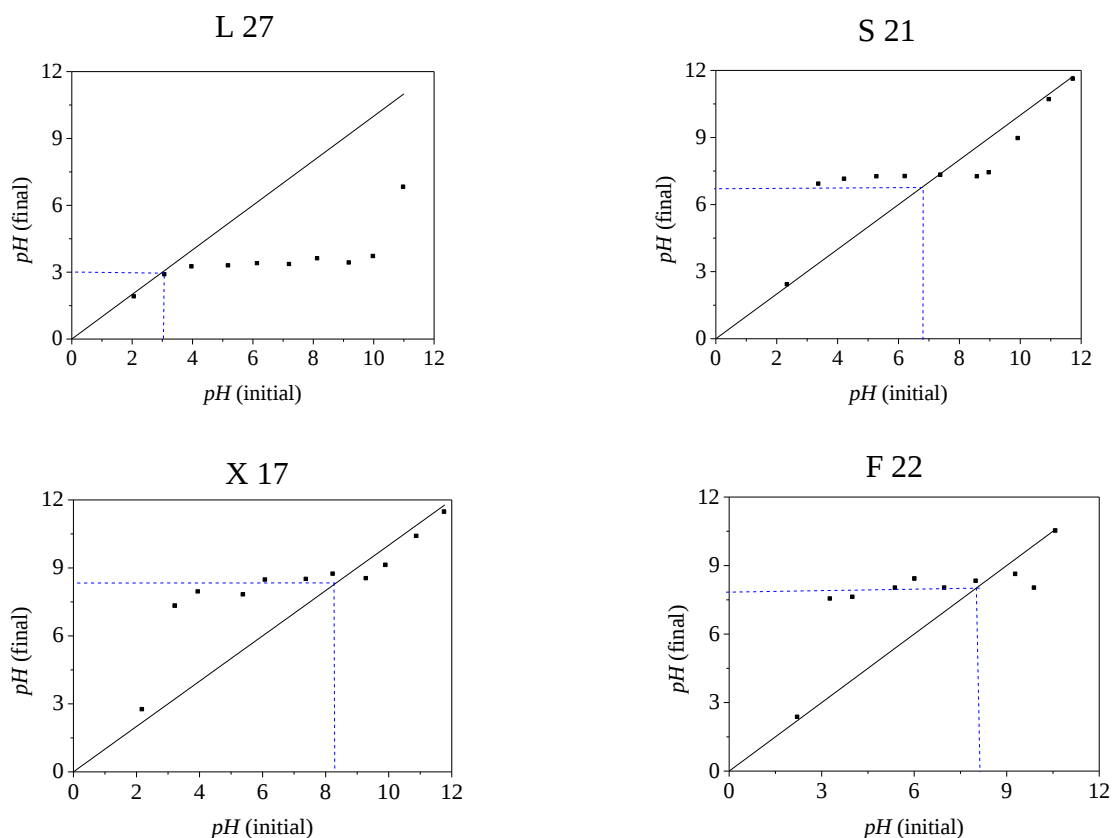
#### ♦ *Méthode*

La méthode de détermination du  $pH_{pzc}$ , décrite dans le chapitre 1, a été effectuée selon le protocole opératoire suivant (**Lopes-Ramon M.V. *et al.*, 1999 ; Faria P.C.C. *et al.*, 2004 ; Pereira M.F.R. *et al.*, 2007** ).

Un volume de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) est introduit dans les réacteurs contenant 0,15 g de CA à analyser. Le  $pH$  de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation, à une température de 25°C. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45µm. Le  $pH$  final de chaque mélange est alors mesuré. Le  $pH_{pzc}$  est déterminé par le point d'intersection de la courbe  $pH$  (final) =  $pH$  (initial) et de la première bissectrice.

#### ♦ *Résultats*

Les résultats obtenus pour chaque CA sont représentés sur la Figure 17.



**Figure 17** - Courbes de détermination du  $pH_{pzc}$  des différents CA étudiés

Le  $pH_{pzc}$  obtenu pour chaque CA (Tableau 11) est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Boehm. Les valeurs des  $pH_{pzc}$  obtenues permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un CA et de connaître, selon le  $pH$  de la solution, sa charge nette de surface. Ainsi, pour les manipulations à  $pH = 5,0$ , les CA S 21, F 22 et X 17 auront leur surface chargée positivement ( $pH_{pzc} > pH$ ) tandis que le L 27 ( $pH_{pzc} < pH$ ) aura une surface chargée négativement. Cela peut avoir une grande importance dans les interactions molécules/matériau adsorbant en phase liquide.

**Tableau 11** - Valeurs du  $pH_{pzc}$

| CA   | $pH_{pzc}$ | Caractère (Boehm) |
|------|------------|-------------------|
| L 27 | 3,0        | Acide             |
| S 21 | 7,4        | Neutre            |
| F 22 | 7,5        | Neutre            |
| X 17 | 8,2        | Basique           |

## II.2.4. Analyse IRTF

### ◆ *Principe*

Afin de confirmer les résultats obtenus avec la méthode de Boehm et la mesure du  $pH_{PZC}$ , l'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) a été utilisée. L'IRTF est également une technique très utilisée dans l'étude des fonctions de surface des CA car elle permet une estimation qualitative des groupements oxygénés.

### ◆ *Méthode*

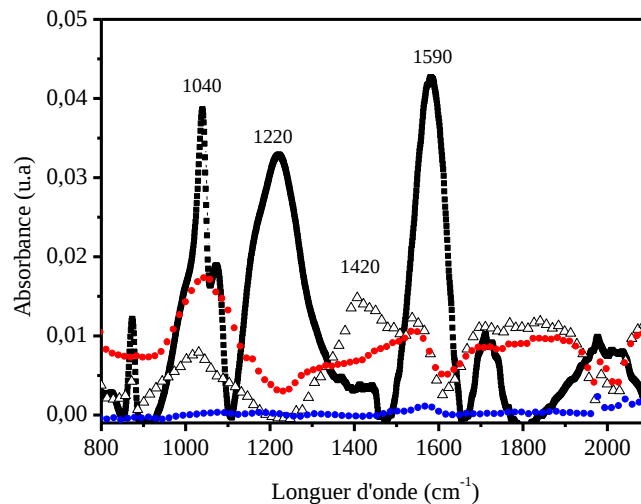
Les analyses IRTF des quatre CA ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR-TF Nicolet iS10. L'analyse des spectres IRTF peut être réalisée grâce au Tableau 12 montrant la correspondance entre les bandes d'adsorption et les fonctions chimiques à la surface du matériau (Ishizaki C. *et al.*, 1981, Cagnon B. *et al.*, 2005).

**Tableau 12** - Longueurs d'ondes caractéristiques des groupements à la surface CA

| Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Groupe ment oxygé né caractéris tique                                  |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 1100 - 1250                          | Liaison C-O (1125 : anhydride carboxylique, 1175 : Phénol)             |
| 1710 - 1750                          | Liaison C=O (acides carboxyliques, anhydride carboxylique et lactones) |
| 1500 - 1800                          | Fonctions carbonyle et quinone                                         |

### ◆ *Résultats.*

La Figure 18 présente les spectres IRTF des quatre CA.



**Figure 18** - Spectres IRTF des 4 CA utilisés (L 27 (■), F 22 (●), X 17(Δ), S 21(●))

Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par la méthode de Boehm et par la détermination du  $pH_{PZC}$ . Les CA L 27 et X 17 présentent des quantités importantes de groupements oxygénés de surface en comparaison avec les CA S 21 et F 22 dont les intensités des pics sont moins importantes. A titre d'exemple, le L 27 présente une quantité importante de groupements oxygénés entre  $1040\text{ cm}^{-1}$  et  $1220\text{ cm}^{-1}$ , domaine qui correspond à liaison C-O dans les groupements anhydrides carboxyliques ( $1125\text{ cm}^{-1}$ ) et les phénols ( $1175\text{ cm}^{-1}$ ). Une autre bande d'adsorption est observée à  $1590\text{ cm}^{-1}$ ; elle est attribuée à liaison C=O dans les acides carboxyliques.

### II.3. Détermination des propriétés texturales

#### ◆ Objectif

Les CA sont des matériaux adsorbants pouvant présenter une surface et une distribution de taille de pore plus ou moins développées. L'objectif est ici de déterminer pour chaque CA ses caractéristiques texturales, ainsi que sa distribution granulométrique.

#### ◆ Méthode

La caractérisation texturale des quatre CA a été réalisée à partir des isothermes d'adsorption à l'azote à  $77\text{ K}$  à l'aide d'un banc volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics). A

partir de ces isothermes d'adsorption et par application de différentes expressions mathématiques décrites dans le chapitre 1 (théorie de Dubinin-Radushkevich, méthode alpha), les propriétés texturales des charbons actifs ont été déterminées.

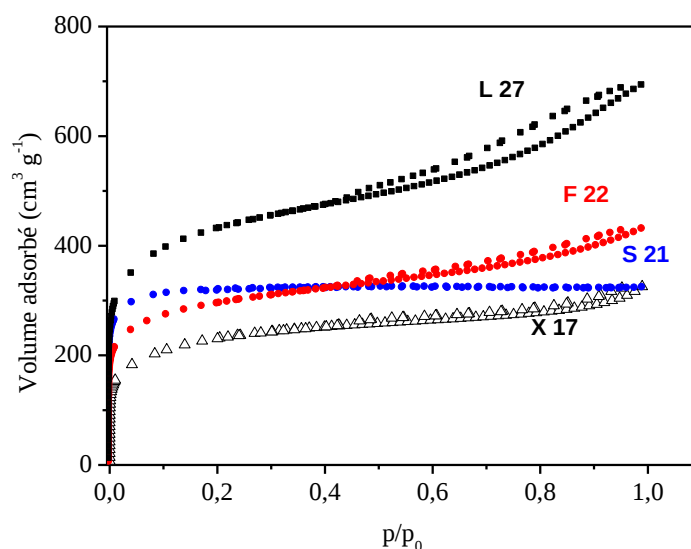
La distribution de la taille de micropores a été réalisée à l'aide du logiciel Micromeritics, par le modèle DFT (Density Functional Theory).

La distribution de taille de mésopores et macropores des quatre CA utilisés a été réalisée à l'aide d'un porosimètre au mercure (Autopore IV 9500, Micromeritics). Ces expériences ont été effectuées au Laboratoire des Composites Thermomatériaux (LCTS, Bordeaux) par Christine Picard. Le principe consiste à injecter, sous pression, un liquide non mouillant, le mercure (Hg), dans le réseau poreux de l'échantillon (CA) sous vide. Le mercure pénètre dans des pores de diamètre d'entrée d'autant plus petits que la pression exercée est élevée. La taille de pores accessible varie de 2 nm à 1000  $\mu\text{m}$ .

La distribution de la taille des particules a été réalisée par granulométrie laser à l'aide d'un granulomètre Beckman Coulter LS 230. Cet appareil est composé d'une pompe qui fait circuler les CA dans une boucle d'analyse en présence d'eau. Les particules en suspension dans l'eau sont détectées par un faisceau laser. Ces données sont modélisées à l'aide du logiciel LS 230 et les résultats, présentés sous la forme d'un graphique, donnent le volume de la population (%) en fonction du diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ ).

#### ◆ Résultats

Les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K sont présentées sur la Figure 19 et les propriétés poreuses sont données dans le Tableau 13.



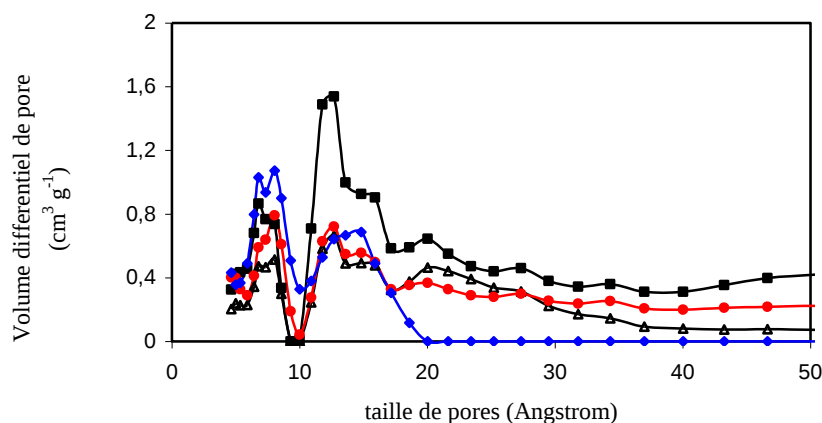
**Figure 19** - Isothermes à l'azote 77 K des 4 CA utilisés

**Tableau 13** - Propriétés poreuses des CA étudiés (N<sub>2</sub>, 77 K)

| CA   | $W_o$<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | $L_o$<br>(Å) | $S_{ext}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | $S_{micro}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | $S_{tot}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|------|---------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| L 27 | 0,57                                        | 18,5         | 444                                            | 616                                              | 1060                                           |
| S 21 | 0,47                                        | 9,7          | 18                                             | 969                                              | 987                                            |
| F 22 | 0,39                                        | 12,7         | 256                                            | 614                                              | 870                                            |
| X 17 | 0,29                                        | 15,1         | 130                                            | 384                                              | 514                                            |

La Figure 19 montre que les isothermes à l'azote des CA L 27, F 22 et X 17 présentent une boucle d'hystérésis, indiquant la présence de mésopores, contrairement au S 21 qui est exclusivement microporeux. Cela est confirmé par les résultats présentés dans le Tableau 13 qui montrent que les quatre CA ont des propriétés texturales très différentes. Le S 21 est un CA essentiellement microporeux : sa surface microporeuse est très importante (969 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et la surface externe est relativement faible ( $S_{ext} = 18$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). La largeur moyenne des pores du S 21 est de 9,7 Å, alors qu'elle est de 18,5 Å, 15,1 Å et 12,7 Å respectivement pour les CA L 27, X 17 et F 22. Les CA L 27 et F 22 présentent une surface externe importante (respectivement 444 et 256 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) et un volume microporeux spécifique ( $W_o$ ) élevé (0,57 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> pour le L 27 et 0,39 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> pour le F 22). Le X 17 présente le plus faible  $W_o$  et des surfaces totales et microporeuse plus faibles que les autres CA.

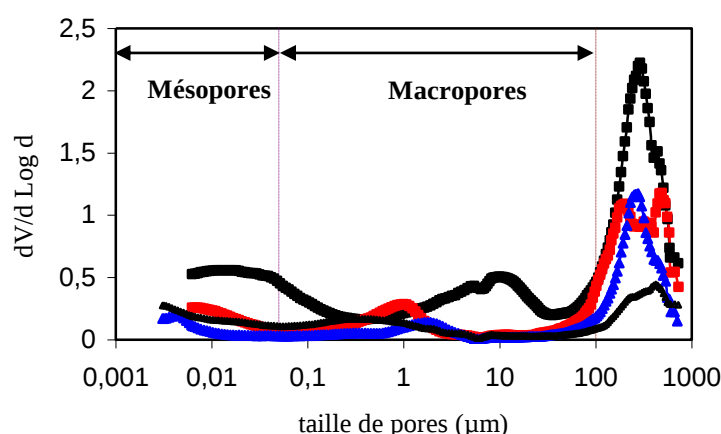
La distribution de la taille des micropores obtenue par la méthode DFT est présentée sur la Figure 20.



**Figure 20** - Distribution de la taille de pores par la méthode DFT des 4 CA utilisés (L 27 (■), F 22 (●), X 17(Δ), S 21(●))

Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment. Le L 27 présente un volume microporeux très important, le X 17 possède volume microporeux peu développé et le S 21 est essentiellement microporeux. Tous les CA présentent une distribution bimodale centrée sur 8 Å et 12 Å. Selon les résultats de cette distribution, les CA S 21, X 17, et F 22 ont le premier pic plus important que le second, contrairement au L 27.

La distribution des volumes mésoporeux et macroporeux obtenues par analyse au porosimètre à mercure est présentée Figure 21.



**Figure 21** - Distribution de la taille de pores par porosimétrie au Hg des 4 CA utilisés (L 27 (■), F 22 (●), X 17(Δ), S 21 (●))

Les distributions obtenues sont cohérentes avec les résultats précédents (Figure 20) : le L 27 présente des domaines mésoporeux et macroporeux plus importants que les autres CA. En revanche, les CA X 17 et S 21 ne possèdent pas de distribution significative au niveau des mésopores.

Le diamètre moyen des particules, obtenues par granulométrie laser, est présenté dans le Tableau 14. Les valeurs obtenues correspondent bien à des CA de type granulaire.

**Tableau 14** – diamètre moyen des CA étudiés

| CA   | $d_{moyen}$ (μm) |
|------|------------------|
| L 27 | 718              |
| S 21 | 1283             |
| F 22 | 1351             |
| X 17 | 1316             |

### **III. Détermination des performances d'adsorption des CA**

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

Les performances d'adsorption des CA peuvent être estimées au travers des cinétiques et des isothermes d'adsorption. Pour cette étude le DEP, a été choisi comme polluant cible. Les résultats seront modélisés puis discutés au regard des propriétés chimiques et texturales précédemment déterminées.

#### **III.2. Cinétique d'adsorption**

##### **III.2.1. Théorie**

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction du CA utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption sur les CA. Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ils permettent également de comprendre les phénomènes à l'interface entre le CA et les molécules de polluants en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption.

Trois modèles cinétiques sont étudiés afin de décrire le phénomène d'adsorption du DEP sur les quatre CA utilisés : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

##### **III.2.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre**

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (**Lagergren S., 1898**) a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. Il nécessite de connaître au préalable la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle a été appliqué dans plusieurs systèmes liquide-solide, et

notamment dans l'adsorption de composés organiques (**Onganer Y. et al., 1998**), de pesticides (**Hameed B.H. et al., 2009**) ou de colorants (**Tseng R.L. et al., 2010**) sur CA.

Le modèle de Lagergren s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{Équation 20}$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse du modèle de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $q_t$  la capacité d'adsorption au temps  $t$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) et  $t$  le temps (min). En intégrant l'équation 2 entre les instants initiaux (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$ ) et finaux, la relation suivante est obtenue :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t \quad \text{Équation 21}$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ ,  $k_1$  est la pente de cette droite et  $\ln(q_e)$  en est l'ordonnée à l'origine.

### III.2.1.2. Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre (**Ho Y.S. et al., 1996**, **Ho Y.S. et al., 2000**), est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption de divers composés organiques sur CA, notamment dans l'adsorption du DEP (**Venkata M. S. et al., 2007**) ou de composés phénoliques (**Wu F.C. et al., 2009**). Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (**Crini G. et al., 2007a**). Les hypothèses de ce modèle sont (**Ho Y.S. et al., 2000**) :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface du CA (adsorbant).

Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \Leftrightarrow \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \cdot dt \quad \text{Équation 22}$$

Où  $k_2$  est la constante cinétique du pseudo second ordre ( $\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

En intégrant l'équation 22 entre les instants initiaux (à  $t = 0$ ,  $q_t = 0$ ) et finaux, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Équation 23}$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ), peuvent être obtenues grâce à la représentation :  $t/q_t = f(t)$ , où  $1/q_e$  est la pente et  $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$  est l'ordonnée à l'origine.

### III.2.1.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris (**Weber W.J. et al., 1963**), a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle a été utilisé avec succès dans quelques études sur l'adsorption sur CA de colorants (**Ho Y.S. et al., 1998**), de phtalates (**Venkata M. S. et al., 2007**) et de composés phénoliques (**Tan I.A.W. et al., 2009**). Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} \quad \text{Équation 24}$$

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

La modélisation des résultats expérimentaux selon ce modèle peut présenter une multilinéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène d'adsorption (**Noll K.E. et al., 1992**). La première étape correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe. La deuxième correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire. La troisième étape correspond à un état d'équilibre où il n'y a plus d'évolution de la capacité d'adsorption. En outre, si seule la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus, la droite passe par l'origine (**Badot P.M. et al., 2007**). Plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus le phénomène de diffusion externe joue aussi un rôle dans le contrôle du processus d'adsorption.

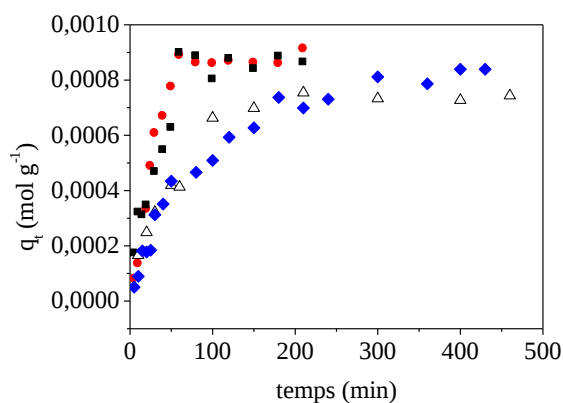
### III.2.2. Méthode

Une masse de 200 grammes de solution de DEP à une concentration de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  est introduite dans le réacteur. Le  $pH$  de la solution est ajusté à 5,0 par addition d'une solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'expérience débute lorsqu'une masse de 200 mg de CA est introduite dans les réacteurs. Les réacteurs sont maintenus sous agitation à l'aide d'un système multi-agitation (multiagitateur IKA), à une température de  $20^{\circ}\text{C}$ . Le contenu de ces réacteurs est filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores  $0,45 \mu\text{m}$  afin d'arrêter l'adsorption par séparation des phases solide et liquide après différentes durées de traitement (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240 minutes et jusqu'à 24 heures).

Les échantillons obtenus sont analysés, à l'aide d'un Spectrophotomètre UV (Jasco V-530). Les mesures de l'absorbance de ces solutions à 228 nm ont été effectuées. Cette longueur d'onde a été déterminée en réalisant le spectre d'absorption U.V. du DEP (Annexe 4). La courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant les valeurs de différentes concentrations du DEP en fonction de l'absorbance mesurée à 228 nm (Annexe 4).

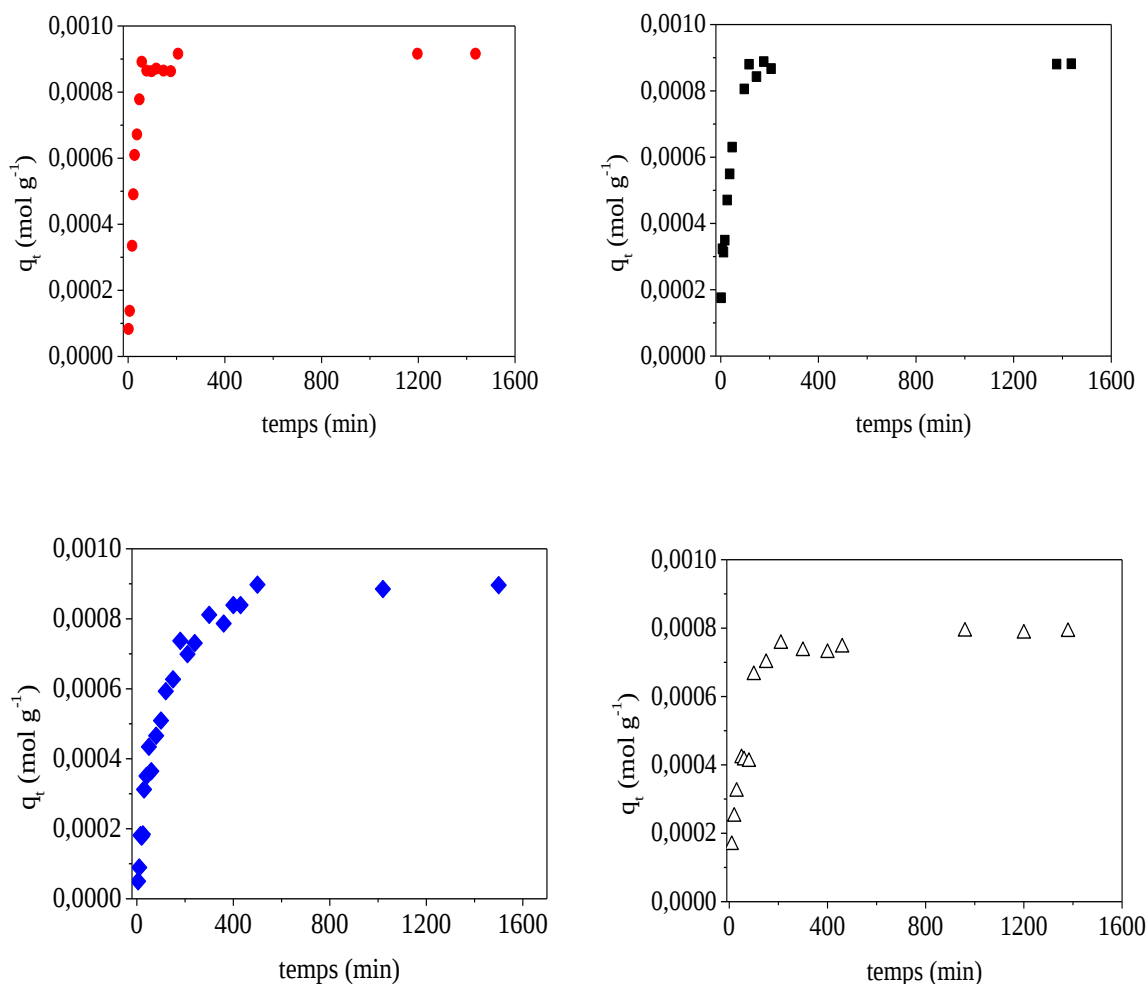
### III.2.3. Résultats

Les courbes de cinétique d'adsorption du DEP de chaque CA ont été obtenues en traçant la capacité d'adsorption  $q_t$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) au temps  $t$  en fonction du temps (min). La capacité d'adsorption a été calculée à l'aide de l'Équation 7 présentée dans le chapitre 1. L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les quatre CA (L 27, S 21, X 17 et F 22) est présentée Figure 22.



**Figure 22** - Évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les quatre CA étudiés (F 22 (●), L 27 (■), X 17(Δ), S 21(◆)), à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $pH = 5,0$

Les capacités d'adsorption ont été également obtenues à des temps supérieurs à 600 minutes (Figure 23) afin d'obtenir le plateau, notamment pour le S 21. Ces manipulations ont été effectuées 3 fois afin d'en vérifier la répétabilité (des résultats identiques ont bien été obtenus pour les 3 expériences).



**Figure 23** - Évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps sur un domaine de temps plus important pour les quatre CA étudiés (F 22 (●), L 27 (■), S 21(◆), X 17(Δ), à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 5,0$

L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps (figure 23) présente, pour tous les CA, une évolution rapide dans les premières minutes. Puis, cette évolution se ralentit jusqu'à obtenir un régime stationnaire (équilibre atteint).

Les résultats présentés sur les Figures 22 et 23 montrent que le temps d'équilibre ( $t_e$ ) diffère considérablement selon le CA utilisé. Ce temps est atteint après 60 minutes pour le L

27 et après 80 minutes pour le F 22. Au contraire, pour les CA S 21 et X 17 l'équilibre est obtenu après respectivement 500 et 250 minutes. Ces différences peuvent être expliquées par les propriétés texturales des CA. Les CA S 21 et X 17 présentent peu de surface externe et peu de mésopores. Or, ces paramètres texturaux permettent l'accès aux micropores, siège de l'adsorption. Ceci entraîne des temps d'équilibre beaucoup plus longs. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (Venkata M. S. *et al.*, 2007 ; Zhang W. *et al.*, 2008).

La capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre ( $q_e$ ) ( $\text{mol g}^{-1}$ ) a été calculée par la moyenne des points expérimentaux à l'équilibre sur le plateau (Tableau 15).

**Tableau 15** - Temps d'équilibre et capacité d'adsorption ( $q_e$ ) pour les quatre CA étudiés

| CA   | $t_e$ (min) | $q_e$ ( $\text{mol g}^{-1}$ ) |
|------|-------------|-------------------------------|
| L 27 | 60          | $9,0 \cdot 10^{-4}$           |
| S 21 | 500         | $8,7 \cdot 10^{-4}$           |
| X 17 | 250         | $7,3 \cdot 10^{-4}$           |
| F 22 | 80          | $9,0 \cdot 10^{-4}$           |

La capacité d'adsorption à l'équilibre varie de  $9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  pour les CA L 27, et F 22 à  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  pour le X 17. Ce dernier présente la plus faible capacité d'adsorption à l'équilibre avec un temps d'équilibre d'adsorption plus long que les autres matériaux adsorbants. Dans les conditions opératoires étudiées ( $T = 20^\circ\text{C}$  et  $pH = 5,0$ ), les CA les plus efficaces en termes de temps d'équilibre et de capacité d'adsorption à l'équilibre sont le F 22 et le L 27. Ces deux CA présentent un volume microporeux ( $W_o$ ) et des surfaces externes ( $S_{ext}$ ) élevés. Ces derniers peuvent favoriser l'accès aux micropores et donc permettre une meilleure capacité d'adsorption

### III.2.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

#### III.2.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux. Les résultats sont présentés dans Tableau 16 et dans l'Annexe 5.

Les coefficients de corrélation obtenus pour le modèle de pseudo-second ordre, montrent que ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption du DEP ( $R^2 > 0,99$ ). Ils sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier ordre. En outre, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des capacités d'adsorption à l'équilibre et celles calculées par le modèle du pseudo-second ordre sont faibles ( $< 9 \%$ ) tandis que pour le modèle pseudo-premier ordre ces écarts peuvent atteindre les 39 %. Compte-tenu des résultats présentés dans le Tableau 16, les constantes cinétiques  $k_2$  ( $\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) des CA peuvent être classées ainsi : F 22  $>$  L 27  $>$  X 17  $>$  S 21.

**Tableau 16** - Paramètres cinétiques des modèles du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

| CA   | $q_e \text{ exp}$<br>( $\text{mol g}^{-1}$ ) | Modèle pseudo-premier ordre                     |                         |                                |         | Modèle pseudo-second ordre                      |                         |                                                   |         |
|------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|---------|-------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|---------|
|      |                                              | $q_e \text{ calcul}$<br>( $\text{mol g}^{-1}$ ) | Ecart<br>relatif<br>(%) | $k_1$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R_1^2$ | $q_e \text{ calcul}$<br>( $\text{mol g}^{-1}$ ) | Ecart<br>relatif<br>(%) | $k_2$<br>( $\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) | $R_2^2$ |
| L 27 | $8,7 \cdot 10^{-4}$                          | $8,1 \cdot 10^{-4}$                             | 7,9                     | 0,0233                         | 0,995   | $8,9 \cdot 10^{-4}$                             | 3,4                     | 65,46                                             | 0,992   |
| F 22 | $9,0 \cdot 10^{-4}$                          | $6,5 \cdot 10^{-4}$                             | 39,1                    | 0,0299                         | 0,934   | $9,2 \cdot 10^{-4}$                             | 2,2                     | 110,48                                            | 0,992   |
| X 17 | $7,3 \cdot 10^{-4}$                          | $8,3 \cdot 10^{-4}$                             | 16,0                    | 0,0234                         | 0,920   | $7,9 \cdot 10^{-4}$                             | 7,5                     | 39,55                                             | 0,993   |
| S 21 | $8,7 \cdot 10^{-4}$                          | $8,0 \cdot 10^{-4}$                             | 7,8                     | 0,0083                         | 0,956   | $9,5 \cdot 10^{-4}$                             | 8,9                     | 14,09                                             | 0,992   |

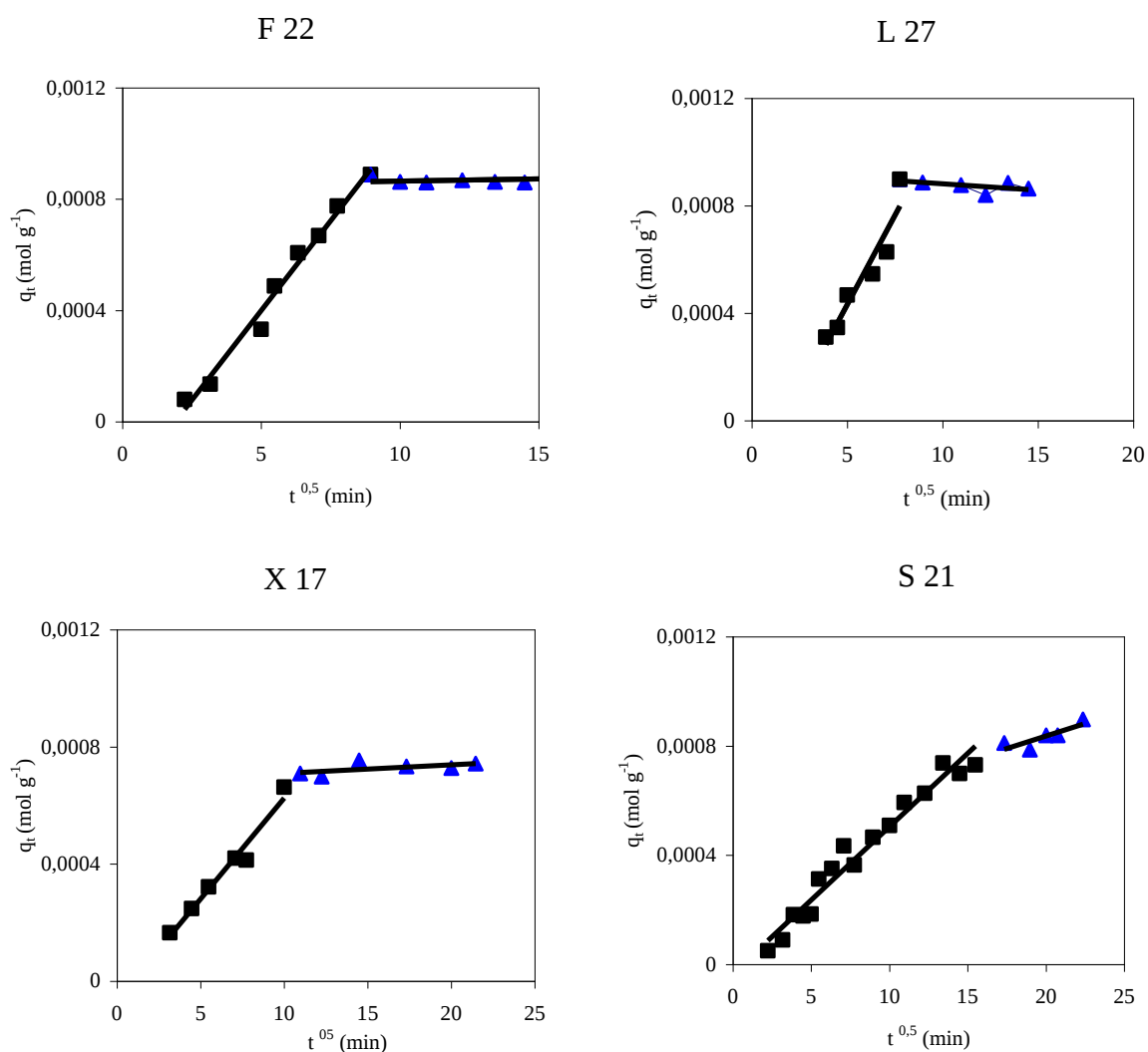
Ces résultats sont en accord avec les courbes de la capacité d'adsorption en fonction du temps présentées précédemment et montrent que les propriétés texturales des CA influent aussi sur les valeurs des constantes cinétiques. Le F 22 et le L 27, qui présentent la porosité la plus développée, ont les constantes de vitesse plus élevées que le X 17 et le S 21. En outre, il apparaît que les propriétés chimiques peuvent influencer la cinétique d'adsorption des CA. Le L 27 présente des propriétés texturales plus avantageuses que le F 22, mais ce dernier permet d'obtenir les meilleures performances d'adsorption en termes de cinétique. Ceci pourrait être expliqué par les fonctions de surface acides présentes sur le L 27. De fait, selon les résultats présentés précédemment (Tableau 11), ce CA présente un caractère acide ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3$ ) et a donc une surface chargée négativement dans les conditions opératoires utilisées. Ceci pourrait conduire à des effets de répulsions électrostatiques avec le noyau du DEP riche en électron et expliquer ainsi une diminution des performances d'adsorption du L 27 (Faria P.C.C. *et al.*, 2004 ; Pereira M.F.R. *et al.*, 2007, Venkata M. S. *et al.* 2007).

### III.2.4.2. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été également appliqué aux résultats expérimentaux. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 24 et le Tableau 17.

**Tableau 17** - Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire

| CA   | $k_i$<br>(mol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|------|-----------------------------------------------------|----------------|
| L 27 | 1,0 10 <sup>-4</sup>                                | 0,901          |
| F 22 | 1,0 10 <sup>-4</sup>                                | 0,984          |
| X 17 | 7,0 10 <sup>-5</sup>                                | 0,961          |
| S 21 | 5,0 10 <sup>-5</sup>                                | 0,980          |



**Figure 24** - Modélisation de la cinétique d'adsorption par le modèle de diffusion intraparticulaire

Selon les résultats présentés sur la Figure 24, il est possible de distinguer deux étapes successives dans le phénomène d'adsorption du DEP : une étape d'adsorption progressive du DEP et l'état d'équilibre (plateau). Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, si seule la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus, la droite passe par l'origine, ce qui n'est pas le cas dans le système pour les 4 CA étudiés (l'ordonnée à l'origine est toutefois relativement faible pour les CA X 17 et S 21). Ces résultats montrent ainsi que la diffusion externe joue aussi un rôle dans le processus d'adsorption.

### **III.3. Isotherme d'adsorption**

#### **III.3.1. Objectif**

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre d'adsorption, à une température donnée. La réalisation de ces isothermes permet d'obtenir la capacité d'adsorption maximale (utile afin de comparer le procédé d'adsorption au couplage O<sub>3</sub>/CA étudié par la suite). La modélisation de ces données permet de mieux comprendre le phénomène d'adsorption. Trois modèles très utilisés dans la littérature ont été choisis : le modèle de Freundlich (qui est une loi en puissance), le modèle de Langmuir (basé entre autre sur l'hypothèse d'une monocouche en surface) et le modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (qui repose sur le remplissage des micropores en prenant en compte la concentration à saturation).

#### **III.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption**

##### **III.3.2.1. Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich (**Freundlich H.M.F., 1906**) est basé sur la distribution des polluants entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Existence de multicouches adsorbées,
- Pas de phénomène de saturation,

- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées,
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

Ce modèle a été utilisé par différents auteurs pour représenter l'adsorption de composés organiques sur CA (**Mourão P.A.M. et al., 2006 ; Zhang W. et al., 2008**).

L'équation de Freundlich est la suivante :

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad \text{Équation 25}$$

Où :  $q_e$  est la capacité à l'équilibre ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $k_F$  est la constante de Freundlich ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $n_F$  est une constante et  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Les constantes de Freundlich ( $k_F$  et  $1/n_F$ ) dépendent du couple soluté-adsorbant. Quand la valeur de  $1/n_F$  inférieure à 1, l'adsorption est favorable ; au contraire quand la valeur  $1/n_F$  est supérieure à 1, cela indique une adsorption défavorable (**Badot P.M. et al., 2007**). La constante  $k_F$  représente l'affinité du solide pour les composés (**Limousin G., 2007**). A titre d'exemple, les valeurs trouvées pour  $1/n_F$  et  $k_F$  lors d'une étude portant sur l'adsorption du DEP sur CA étaient respectivement de 0,12 et 1,58 pour le couple CA (granulaire, volume microporeux de  $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) –DEP (**Zhang W. et al., 2008**).

### III.3.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (**Langmuir I., 1916a ; Langmuir I., 1916b**) est un des modèles les plus utilisés dans la littérature pour les phénomènes d'adsorption en phase liquide (**Ho Y.S. et al., 1998 ; Caqueret V. et al., 2008 ; Hameed B.H. et al., 2009**). Ce modèle repose sur des interactions chimiques entre les molécules de solutés et l'adsorbant. D'après les hypothèses de ce modèle, l'adsorption des molécules se produit en une seule couche (formation d'une monocouche moléculaire). Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites spécifiques, ne pouvant contenir qu'une seule molécule par site. Le modèle de Langmuir est basé sur d'autres hypothèses :

- tous les sites sont d'énergie équivalente et la surface est supposée uniforme,
- la réaction est instantanée et réversible,
- il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées,
- la chaleur d'adsorption est indépendante de la surface et donc indépendante du nombre de molécules déjà adsorbées.

Le modèle de Langmuir est défini par l'équation 26 :

$$q_e = q_{mL} \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad \text{Équation 26}$$

Cette expression peut aussi se mettre sous la forme linéarisée :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{mL}} + \frac{1}{b.q_{mL}} \quad \text{Équation 27}$$

Où  $q_e$  et  $q_{mL}$  sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et la capacité maximale d'adsorption en monocouche ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $b$  est la constante de Langmuir ( $\text{L mol}^{-1}$ ) et  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

La constante de Langmuir  $b$  ( $\text{L mol}^{-1}$ ) permet de déterminer l'énergie libre molaire de la réaction (qui représente la quantité maximale d'énergie libérée lors d'une réaction spontanée) :

$$b = b_0 \exp - \frac{\Delta G}{RT} \quad \text{Équation 28}$$

Avec,  $R$  constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $T$  la température (K).

Les paramètres du modèle sont obtenus grâce à la représentation graphique de :

$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ . Si le coefficient de corrélation est satisfaisant, les paramètres  $q_{mL}$  et  $b$  sont déduits ( $1/q_{mL}$  est la pente et  $1/b.q_{mL}$  est l'ordonnée à l'origine). Les capacités d'adsorption sont recalculées avec ces paramètres et comparées aux valeurs expérimentales.

En considérant que  $q_{mL}$  représente la capacité maximale d'adsorption en monocouche (selon de modèle de Langmuir), la surface occupée du CA (surface couverte par la molécule polluante) peut être calculée selon l'équation suivante :

$$S_{occ} = q_{mL} \cdot N_A \cdot S_{molécule} \quad \text{Équation 29}$$

Où  $q_{mL}$  est la capacité maximale d'adsorption ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $N_A$  est constante d'Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $S_{molécule}$  est la surface de la molécule adsorbée ( $\text{m}^2$ ).

Le pourcentage de la surface occupée peut être également calculé par l'équation suivante.

$$\%S_{occ} = \frac{S_{occ}}{S_{total}} \quad \text{Équation 30}$$

Où  $S_{occ}$  est la surface couverte par la molécule polluante calculée (Équation 29) ( $\text{m}^2$ ), et  $S_{total}$  est la surface totale du CA ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

### III.3.2.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK) permet de calculer la quantité maximale de remplissage des micropores et l'énergie caractéristique d'adsorption (**Stoeckli H.F. et al., 2001 b ; Mourão P.A.M. et al., 2006**). Le modèle de DRK est défini par l'équation suivante (**Kaganer M.G., 1957 ; Hugi-Cleary D. et al., 2000 ; Stoeckli H.F. et al., 2001 b**) :

$$q_e = q_{mDRK} \exp \left\{ - \left[ \frac{RT}{E_s} \ln \left( \frac{C_{sat}}{C_{eq}} \right) \right]^n \right\} \quad \text{Équation 31}$$

Où  $q_{mDRK}$  est la capacité d'adsorption maximale remplissage des micropores ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $E_s$  est l'énergie caractéristique d'adsorption ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $C_{sat}$  est la concentration à saturation de la molécule étudiée ( $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $C_{eq}$  est la concentration à l'équilibre ( $\text{mol L}^{-1}$ ). La valeur de  $n$  est de 2 pour les faibles concentrations et de 4 pour des concentrations plus importantes.

Les paramètres du modèle ( $q_{mDRK}$  ,  $E_s$ ) sont obtenus grâce à la représentation graphique de :

$$\ln(q_e) = f \left\{ RT \ln \left( \frac{C_{sat}}{C_{eq}} \right) \right\}^n \quad \text{Équation 32}$$

Il est possible de calculer le volume microporeux occupé ( $W_o$ ) par l'équation suivante (**Stoeckli H.F. et al., 2001 b**) :

$$W_{0occ} = q_{mDRK} \cdot V_{molaire} \quad \text{Équation 33}$$

Où  $W_{0occ}$  est le volume microporeux occupé ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) et  $V_{molaire}$  le volume molaire du composé ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Ainsi, une fois le volume microporeux occupé calculé, il est possible de calculer le pourcentage de volume microporeux occupé ( $\%W_{occ}$ ) par la molécule de DEP et la surface microporeuse occupée ( $S_{micro\ occ}$ ) selon les équations 34 et 35 (**Stoeckli H.F., 1995**).

$$\%W_0 = \frac{W_{DRK}}{W_o} \cdot 100 \quad \text{Équation 34}$$

$$S_{micro\ occu} = \frac{W_{oDRK} \cdot 2000}{L_o} \quad \text{Équation 35}$$

Le facteur 2000 est dû aux hypothèses de calcul de ce modèle (il est notamment supposé que les pores sont de type cylindrique). Ce modèle étant basé sur un remplissage des micropores, il peut être validé en comparant les résultats obtenus avec ceux provenant du modèle de Langmuir (si ce dernier représente correctement l'isotherme d'adsorption) avec un CA uniquement microporeux (S 21).

### III.3.3. Méthode

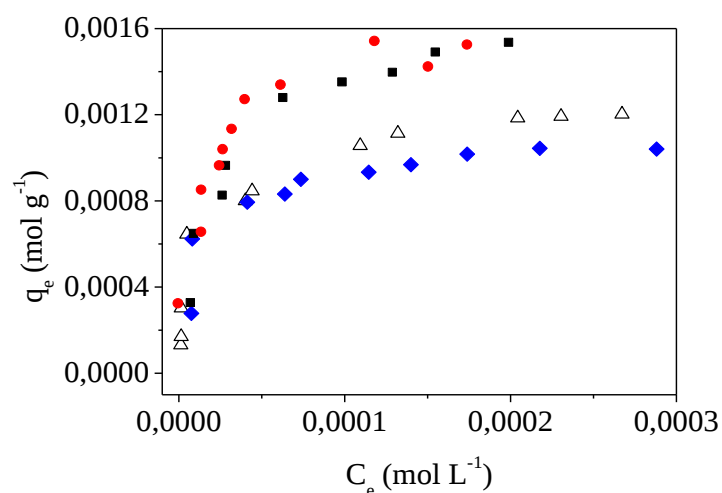
Les isothermes d'adsorption du DEP en présence de CA ont été réalisées selon le mode opératoire suivant :

Une masse de 200 grammes de solution de DEP à différentes concentrations (domaine de concentration initiale compris entre 0,037 g L<sup>-1</sup> et 0,200 g L<sup>-1</sup>) est introduit dans le réacteur. Le *pH* de la solution est ajusté à 5,0 par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'expérience débute lorsqu'une masse de 100 mg de CA est introduite dans les réacteurs. Ces derniers sont maintenus sous agitation à l'aide d'un système multi-agitation (multiagitateur IKA), à une température de 20°C, pendant 16 heures, afin que l'état d'équilibre soit obtenu pour tous les CA. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètres de pores 0,45 µm afin d'arrêter l'adsorption par séparation des phases solides et liquides. Les échantillons obtenus sont analysés par spectrométrie U.V. (228 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Jasco V-530).

### III.3.4. Résultats

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mol g<sup>-1</sup>) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mol L<sup>-1</sup>).

Les résultats des isothermes d'adsorption du DEP sur les quatre CA (L 27, S 21, X 17 et F 22) pour le même temps d'adsorption (16 heures) sont présentés sur la Figure 25.



**Figure 25** - Isothermes d'adsorption du DEP (L 27 (■), F 22 (●), S 21(◆), X 17(Δ)), à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 5,0$

Selon la classification des isothermes d'adsorption de GILES, les isothermes sont du type L, isotherme de Langmuir (caractéristiques d'une adsorption en monocouche), avec une saturation progressive du CA.

Les capacités maximales d'adsorption ( $q_{m \text{ exp}}$ ) des différents CA sont présentées dans le Tableau 18. Cette capacité d'adsorption maximale ( $q_{m \text{ exp}}$ ) a été calculée à partir du dernier point du plateau. Le taux d'abattement du polluant,  $ta_t$  (%), a été également calculé (Équation 36) :

$$ta_t = \frac{[DEP]_0 - [DEP]_t}{[DEP]_0} \cdot 100 \quad \text{Équation 36}$$

**Tableau 18** - Capacité d'adsorption à l'équilibre pour les 4 CA étudiés, à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 5,0$

| CA   | Caractère | $q_{m \text{ exp}}$ (mol g <sup>-1</sup> ) | $t_{a \text{ eq}}$ (%) |
|------|-----------|--------------------------------------------|------------------------|
| L 27 | acide     | 0,0015                                     | 79,4                   |
| F 22 | neutre    | 0,0015                                     | 80,8                   |
| X 17 | basique   | 0,0012                                     | 70,9                   |
| S 21 | neutre    | 0,0011                                     | 58,5                   |

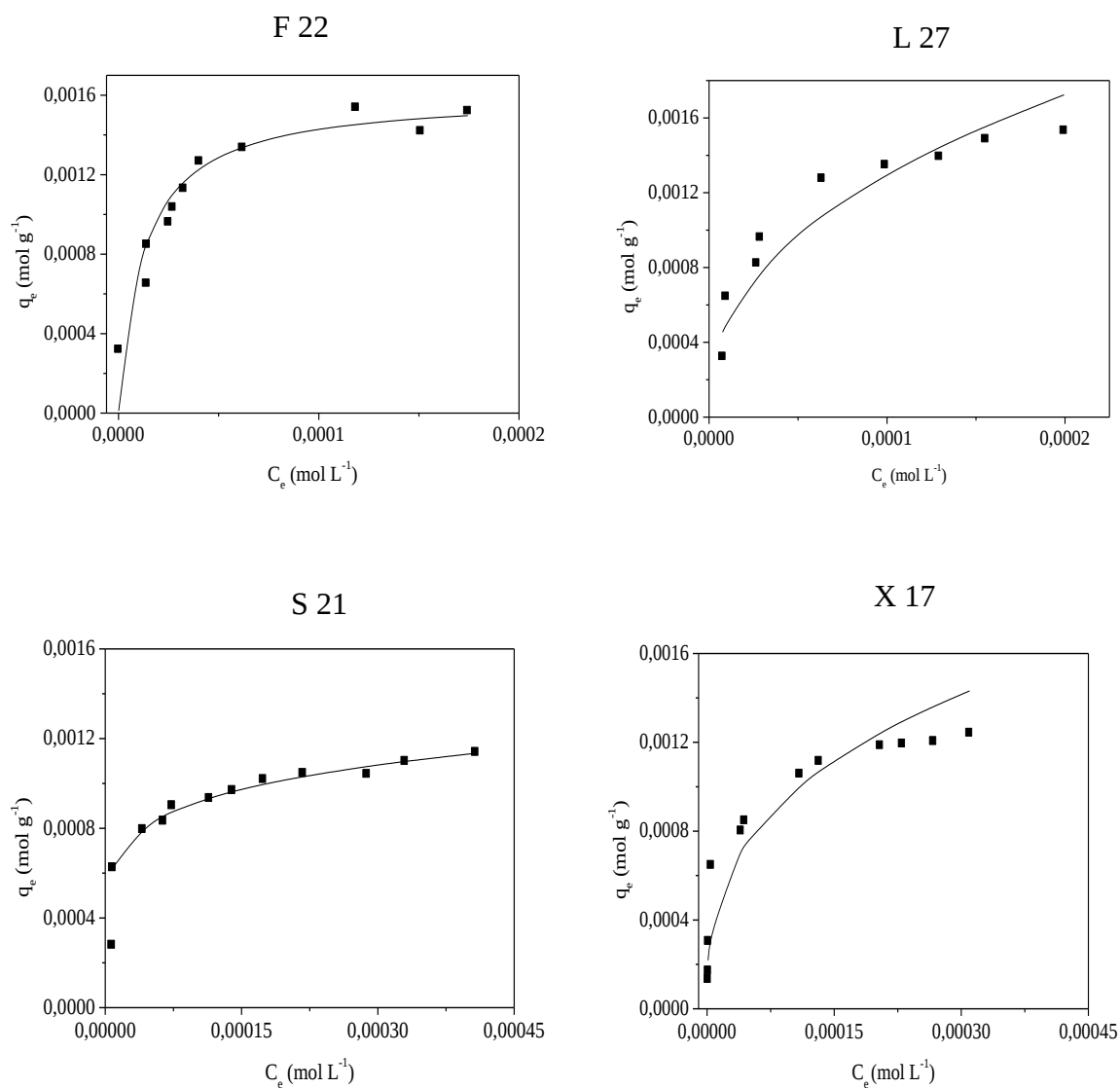
Ces résultats montrent que le F 22 (neutre) et le L 27 (acide) permettent d'obtenir une concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) plus faible et possèdent donc la meilleure capacité d'adsorption

(0,0015 mol g<sup>-1</sup>). Le S 21 (neutre) et le X 17 (basique) présentent les capacités d'adsorption les plus faibles, avec des taux d'abattement de 58,5% (S 21) et 70,9% (X 17) contre 80,8 % (F 22) et 79,4 % (L 27). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude cinétique. Ils mettent en évidence l'importance des propriétés texturales : les CA L 27 et F 22, présentant la  $S_{ext}$  la plus développée, présentent les meilleures performances d'adsorption. En outre, les effets de répulsion électrostatique entre le L 27 (dont la surface est chargée négativement à  $pH = 5$ ) et le polluant pourraient expliquer ces performances moins élevées.

### **III.3.5. Modélisation des isothermes d'adsorption**

#### **III.3.5.1. Modèle de Freundlich**

La Figure 26 montre la représentation des isothermes d'adsorption par le modèle de Freundlich ainsi que les points expérimentaux.



**Figure 26** - Isothermes expérimentales (points) et de Freundlich (trait plein) en présence des CA, à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 5,0$

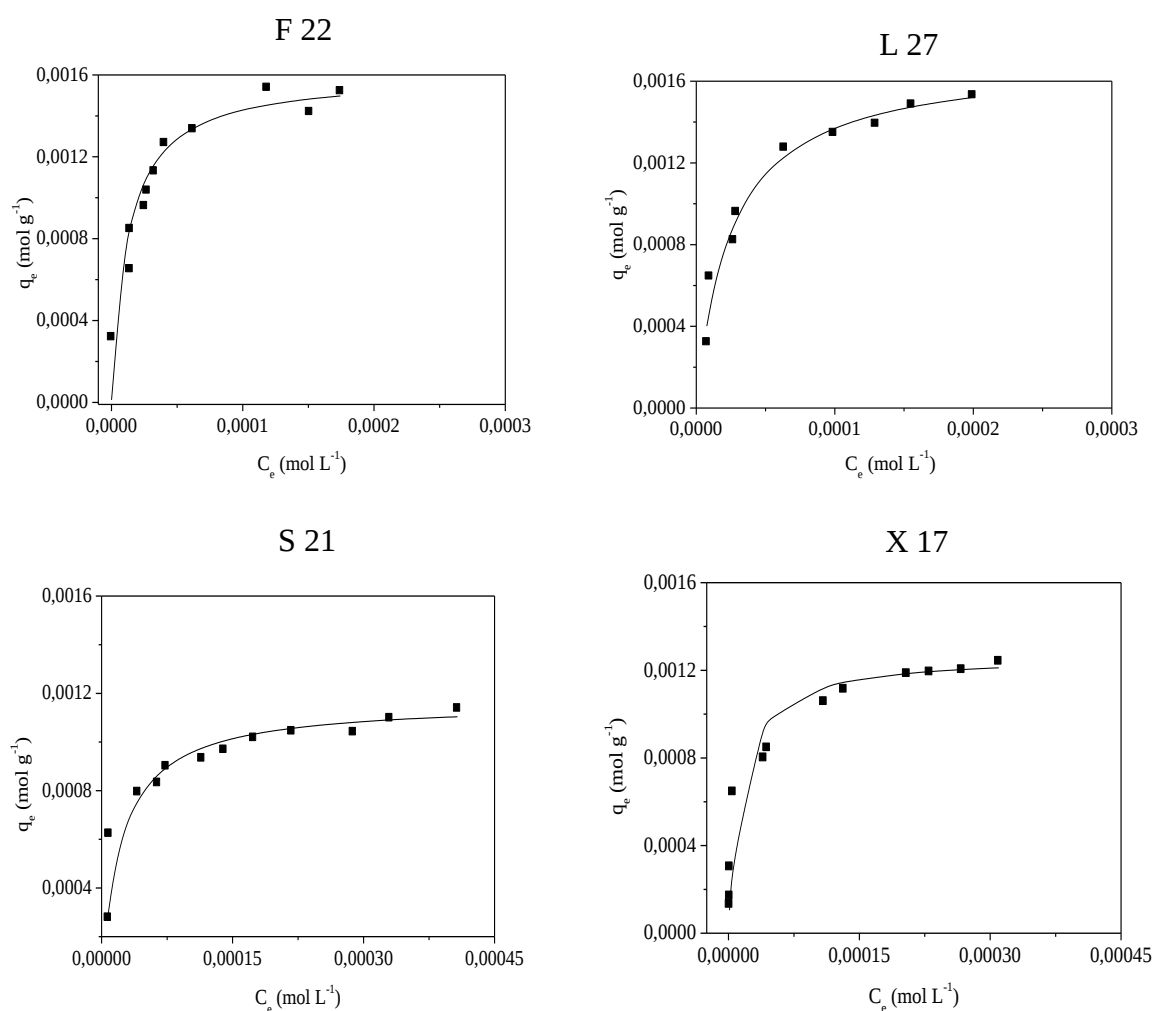
Les résultats du Tableau 19 et de la Figure 26 montrent que les coefficients de corrélation sont tous inférieurs à 0,928 et l'écart relatif entre  $q_{m\text{ exp}}$  et  $q_{e\text{ calc}}$  peut atteindre 60 % (X 17) : le modèle de Freundlich ne permet pas de représenter correctement les isothermes d'adsorption du DEP sur le CA utilisés.

**Tableau 19** - Résultats du modèle de Freundlich

| CA   | $k_F$<br>(L g <sup>-1</sup> ) | $1/n_F$ | $R^2$ | $q_{m\ exp}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{e\ calc}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | écart relatif<br>( %) |
|------|-------------------------------|---------|-------|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| L 27 | 0,050                         | 0,41    | 0,888 | $1,53 \cdot 10^{-3}$                   | $1,72 \cdot 10^{-3}$                    | 11,0                  |
| F 22 | 0,010                         | 0,22    | 0,928 | $1,52 \cdot 10^{-3}$                   | $1,55 \cdot 10^{-3}$                    | 2,0                   |
| X 17 | 0,022                         | 0,34    | 0,878 | $1,24 \cdot 10^{-3}$                   | $3,2 \cdot 10^{-3}$                     | 60,0                  |
| S 21 | 0,003                         | 0,11    | 0,871 | $1,15 \cdot 10^{-3}$                   | $1,35 \cdot 10^{-3}$                    | 14,8                  |

### III.3.5.2. Modèle de Langmuir

La Figure 27 représente, pour chacun des CA utilisés dans l'étude, les points expérimentaux et la modélisation de l'isotherme par le modèle de Langmuir.



**Figure 27** - Isothermes expérimentales (points) et de Langmuir (trait plein), à  $T = 20^{\circ}\text{C}$  et  $pH = 5,0$

**Tableau 20** - Résultats du modèle de Langmuir

| CA   | $q_{m\ exp}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{mL}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | écart relatif<br>( %) | $b$<br>(L mol <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
|------|----------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-------------------------------|-------|
| L 27 | 1,53 10 <sup>-3</sup>                  | 1,70 10 <sup>-3</sup>              | 10,0                  | 40085                         | 0,995 |
| F 22 | 1,52 10 <sup>-3</sup>                  | 1,60 10 <sup>-3</sup>              | 5,0                   | 80926                         | 0,991 |
| X 17 | 1,24 10 <sup>-3</sup>                  | 1,20 10 <sup>-3</sup>              | 3,3                   | 75443                         | 0,996 |
| S 21 | 1,15 10 <sup>-3</sup>                  | 1,26 10 <sup>-3</sup>              | 8,7                   | 240039                        | 0,999 |

Le tableau 20 montre que les coefficients de corrélation de chaque modélisation sont supérieurs à 0,991 ce qui indique une bonne correspondance entre les isothermes expérimentales et celles théoriques de Langmuir. En outre, les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales ( $q_{m\ exp}$ ) et la capacité d'adsorption calculée par le modèle ( $q_{mL}$ ) ont un écart acceptable qui varie entre 3,3 % (X 17) et 10 % (L 27).

Les capacités maximales d'adsorption selon le modèle de Langmuir (basé sur l'adsorption en monocouche) ont été étudiées par rapport à chaque surface des CA (Tableau 21).

**Tableau 21** - Corrélation entre la capacité maximale d'adsorption en monocouche et les différentes surfaces des CA

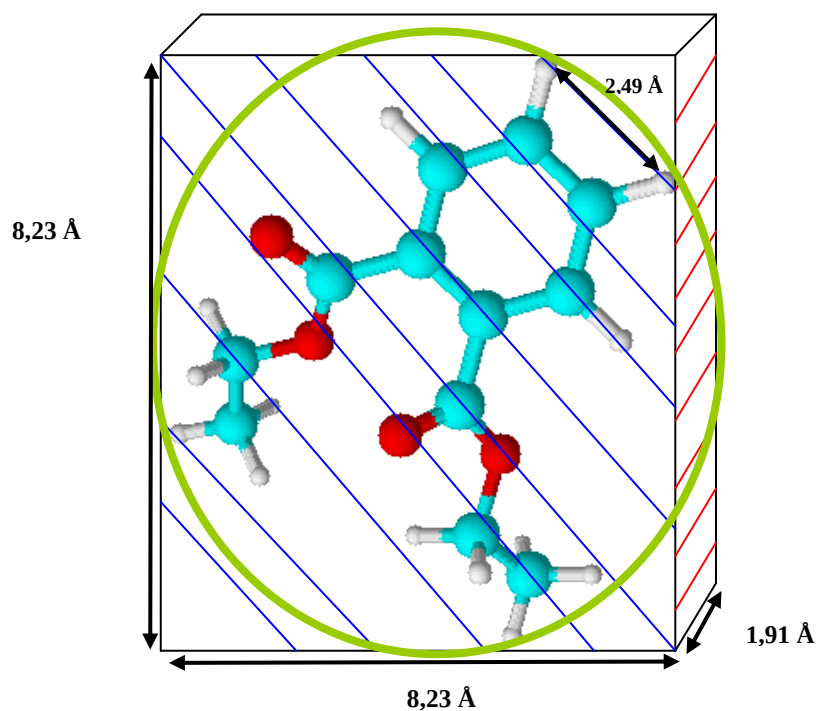
| CA   | $q_{mL}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $S_{micro}/S_{ext}$ |
|------|------------------------------------|---------------------|
| F 22 | 1,60 10 <sup>-3</sup>              | 2,40                |
| L 27 | 1,70 10 <sup>-3</sup>              | 1,38                |
| S 21 | 1,26 10 <sup>-3</sup>              | 54,4                |
| X 17 | 1,20 10 <sup>-3</sup>              | 2,95                |

Les résultats du Tableau 21 montrent que la  $S_{micro}$  joue un rôle important en corrélation avec la  $S_{ext}$ , puisque la présence de mésopores favorise l'accès aux micropores. Le CA qui présente une grande  $S_{micro}$  (S 21), n'a pas la meilleure capacité d'adsorption. Cela est expliqué par le rapport  $S_{micro}/S_{ext}$  : plus le ratio  $S_{micro}/S_{ext}$  est faible, plus le CA sera performant dans le processus d'adsorption du DEP. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (Qi J. *et al.*, 2004). Ils confirment l'importance des mésopores, qui permettent l'accès au système microporeux.

La surface occupée (surface couverte par la molécule de DEP) et le pourcentage de la surface occupée ont été également calculés (Équations 29 et 30). Pour ces calculs, la configuration d'une adsorption plane (cycle aromatique sur surface du CA) a été retenue. La surface d'adsorption calculée est ainsi (Figure 28) :

$$S_{DEP} : A^2 = (8,23)^2 = 67,73 \text{ \AA}^2 \text{ ou } 6,77 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2.$$

Il est à noter que d'autres hypothèses de calcul ont été testées et sont présentées dans l'Annexe 6. Les résultats sont présentés dans le Tableau 22.



**Figure 28** – Représentation spatiale de la molécule de DEP

**Tableau 22** – Calcul de la surface occupée

| CA   | $q_{m \text{ exp}}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{m L}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $S_{occ.}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | % $S_{occ.}$ |
|------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| F 22 | 1,52 10 <sup>-3</sup>                         | 1,60 10 <sup>-3</sup>               | 654                                             | 75           |
| L 27 | 1,53 10 <sup>-3</sup>                         | 1,70 10 <sup>-3</sup>               | 698                                             | 66           |
| S 21 | 1,15 10 <sup>-3</sup>                         | 1,26 10 <sup>-3</sup>               | 475                                             | 48           |
| X 17 | 1,24 10 <sup>-3</sup>                         | 1,20 10 <sup>-3</sup>               | 515                                             | 100          |

Ces résultats montrent que le S 21, qui possède une importante surface microporeuse ( $S_{micro} = 968 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), a un remplissage de seulement 48 % de sa surface. Ceci peut être expliqué par la valeur de largeur moyenne des pores de ce CA par rapport à la taille de la

molécule ( $L_o = 9,7 \text{ \AA}$ ) et par l'absence de mésopores qui limite l'accès au système microporeux. Ensuite, il apparaît que la surface du X 17 est totalement remplie et donc que ce CA possède une grande affinité pour le DEP. Ceci pourrait être expliqué par des interactions électrostatiques entre la surface du X 17 (chargée positivement à  $pH = 5$ ) et le DEP. Ainsi, la présence de fonctions de surfaces basiques semble favoriser le phénomène d'adsorption du DEP. Toutefois, ce CA ne présente pas la plus grande capacité d'adsorption car il est limité par sa faible surface microporeuse ( $S_{micro} = 384 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

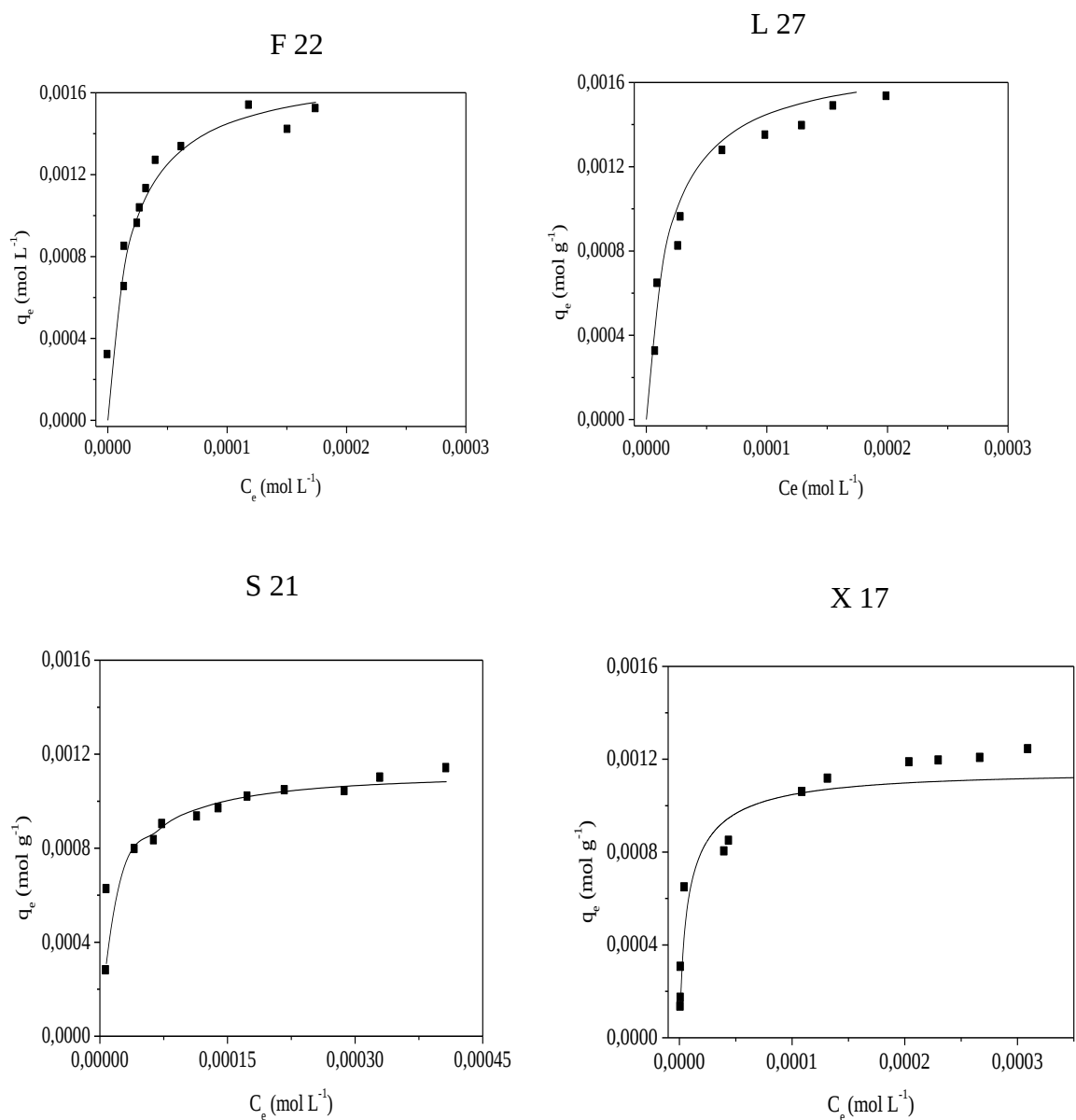
Enfin, les résultats obtenus pour le L 27 confirment l'importance des propriétés chimiques. De fait, ce CA présente les meilleures propriétés texturales mais sa surface n'est remplie qu'à 66 %. Des répulsions électrostatiques entre la surface de ce CA (chargée négativement) et le DEP pourraient expliquer ces résultats.

Selon ces résultats le F 22 est alors le CA plus performant avec 75 % de sa surface occupée, ce CA présente également des propriétés texturales intéressantes et un faible ratio  $S_{micro}/S_{ext}$ . Ces résultats sont en accord avec les cinétiques d'adsorption et montrent l'importance de la largeur des pores, des propriétés texturales et chimiques dans le phénomène d'adsorption du DEP.

#### **III.3.5.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DRK)**

Le modèle de DRK a été appliqué aux résultats expérimentaux (Figure 29 et Tableau 23).

Le volume microporeux occupé ( $W_{o\ occ}$ ) a été calculé selon l'Équation 33 avec un volume molaire du DEP ( $V_{molaire}$ ) de  $198,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  obtenu par le logiciel Chemsketck.



**Figure 29** - Isothermes expérimentales (points) et de DRK (trait plein), à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 5,0$

**Tableau 23** - Résultats du modèle de Dubinin-Radushkevich- Kaganer

| CA   | $q_{mDRK}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{m\text{ exp}}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | écart relatif<br>( % ) | $E$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $W_{o\text{ occ}}$<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | $R^2$ |
|------|--------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|-------|
| F 22 | $1,70 \cdot 10^{-3}$                 | $1,52 \cdot 10^{-3}$                         | 10,5                   | 14,5                           | 0,33                                                     | 0,929 |
| L 27 | $1,65 \cdot 10^{-3}$                 | $1,53 \cdot 10^{-3}$                         | 7,2                    | 15,1                           | 0,33                                                     | 0,931 |
| S 21 | $1,12 \cdot 10^{-3}$                 | $1,15 \cdot 10^{-3}$                         | 7,2                    | 14,9                           | 0,22                                                     | 0,933 |
| X 17 | $1,24 \cdot 10^{-3}$                 | $1,24 \cdot 10^{-3}$                         | 0,0                    | 17,2                           | 0,24                                                     | 0,944 |

Les résultats présentés sur la Figure 29 et le Tableau 23 montrent que le modèle de DRK, même si il présente de moins bons résultats que le modèle de Langmuir, permet une représentation correcte des résultats obtenus, avec de coefficient de corrélation supérieurs à 0,929 et un écart relatif maximal entre  $q_{m\ exp}$  et  $q_{mDRK}$  de 10,5 %.

Les valeurs des énergies d'adsorption calculées par le modèle de DRK sont très proches (comprises entre 14,5 kJ mol<sup>-1</sup> (F 22) et 17,1 kJ mol<sup>-1</sup> (X 17) et correspondent à celles trouvées dans la littérature pour ce type de système (Stoeckli H.F. *et al.*, 2001b).

Après avoir calculé le volume microporeux occupé de chaque CA (Tableau 23), le pourcentage du volume microporeux occupé et la surface microporeuse occupée ont pu être déterminés (Équation 34 et 35). Les résultats sont présentés dans le Tableau 24.

**Tableau 24** - Détermination du volume microporeux occupé et de la surface microporeuse occupée

| CA   | DRK                                    |                                      |                                                 |                   |                                                       |                    | Langmuir    |
|------|----------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|-------------|
|      | $q_{m\ exp}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{mDRK}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $W_{occ}$<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | % $W_0$<br>occupé | $S_{micro\ occ}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | % $S_{micro\ occ}$ | % $S_{occ}$ |
| F 22 | 1,52 10 <sup>-3</sup>                  | 1,70 10 <sup>-3</sup>                | 0,33                                            | 85                | 520                                                   | 85                 | 75          |
| L 27 | 1,53 10 <sup>-3</sup>                  | 1,65 10 <sup>-3</sup>                | 0,33                                            | 58                | 357                                                   | 58                 | 66          |
| S 21 | 1,15 10 <sup>-3</sup>                  | 1,12 10 <sup>-3</sup>                | 0,22                                            | 47                | 454                                                   | 47                 | 48          |
| X 17 | 1,24 10 <sup>-3</sup>                  | 1,24 10 <sup>-3</sup>                | 0,24                                            | 83                | 318                                                   | 83                 | 100         |

Les résultats du tableau 24 montrent que le volume microporeux occupé varie entre 47 % (S 21) et 85 % (F 22). Le modèle DRK repose sur le remplissage des micropores. Le calcul du pourcentage de la surface microporeuse occupée (%  $S_{micro\ occ}$ ) montre que le S 21 (essentiellement microporeux), n'est rempli qu'à 47 %. Les autres CA ont une surface microporeuse occupée de 83 %, 58 % et 85 % respectivement pour le X 17, L 27 et F 22. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Langmuir (%  $S_{occ}$ ). Les 2 modèles, reposant sur deux théories différentes sont complémentaires pour les systèmes CA/DEP.

Les résultats obtenus avec les modèles DRK et Langmuir et les résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes d'adsorption permettent de conclure que les CA X 17 et S 21 sont les moins performants. Le X 17 est limité par ses propriétés texturales avec des surfaces peu développées. Le S 21, avec une importante surface microporeuse ( $S_{micro} = 968$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) est limité par sa largeur de pores ( $L_o = 9,7$  Å) et sa porosité ne facilitant pas l'accès aux micropores.

Les CA L 27 et F 22 sont les plus performants. Le L 27 possède des propriétés texturales plus appropriées que celles F 22, mais pourraient être limité par des interactions électrostatiques (répulsion) entre sa surface et le polluant. Ces expériences ont mis en évidence l'importance des propriétés chimiques et texturales dans le processus d'adsorption.

### III.4. Influence de la température

Dans le cadre de cette étude d'adsorption du DEP, les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont été également réalisées à différentes températures (5°C, 10°C, 20°C et 40°C) avec le CA F 22 (ce CA étant le plus performant selon les résultats précédents). Ces expériences ont été réalisées selon les conditions expérimentales décrites en III.2.2 pour les cinétiques et III.3.3 pour les isothermes.

Les courbes représentant les cinétiques et isothermes d'adsorption du CA F 22 à différentes températures sont présentées Annexe 7. Les cinétiques ont été modélisées par le modèle du pseudo-second ordre (Tableau 25) et les isothermes par le modèle de Langmuir (Tableau 26).

**Tableau 25** - Paramètres du modèle pseudo-second ordre (cinétique) : valeurs des capacités d'adsorption expérimentales ( $q_{e\ exp}$ ) et calculées ( $q_{e\ calc}$ )

| Température | $q_{e\ exp}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{e\ calc}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | Ecart<br>(%) | $t_e$ (min) | $k_2$<br>(g mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|-------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------|-------------|---------------------------------------------------|----------------|
| 5°C         | 9,4 10 <sup>-4</sup>                   | 1,1 10 <sup>-3</sup>                    | 14,5         | 300         | 18,54                                             | 0,994          |
| 10°C        | 9,2 10 <sup>-4</sup>                   | 9,7 10 <sup>-4</sup>                    | 5,2          | 300         | 42,51                                             | 0,999          |
| 20°C        | 9,0 10 <sup>-4</sup>                   | 9,7 10 <sup>-4</sup>                    | 8,2          | 100         | 127,38                                            | 0,997          |
| 40°C        | 9,4 10 <sup>-4</sup>                   | 9,8 10 <sup>-4</sup>                    | 4,1          | 80          | 150,44                                            | 0,994          |

**Tableau 26** - Résultats du modèle de Langmuir (isothermes) pour le CA F 22 à différentes températures

| Température | $q_{m \text{ exp}}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{mL}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | Ecart<br>(%) | R <sup>2</sup> |
|-------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|--------------|----------------|
| 5°C         | 1,50 10 <sup>-3</sup>                         | 1,50 10 <sup>-3</sup>              | 0            | 0,989          |
| 10°C        | 1,50 10 <sup>-3</sup>                         | 1,60 10 <sup>-3</sup>              | 6,3          | 0,989          |
| 20°C        | 1,55 10 <sup>-3</sup>                         | 1,60 10 <sup>-3</sup>              | 3,1          | 0,995          |
| 40°C        | 1,60 10 <sup>-3</sup>                         | 1,70 10 <sup>-3</sup>              | 5,8          | 0,996          |

Selon les résultats cinétiques (Tableau 25), la température ne semble pas avoir une influence importante sur la capacité d'adsorption du DEP à différentes températures (la capacité d'adsorption à l'équilibre est d'environ 0,0009 mol g<sup>-1</sup> pour toutes les températures). En revanche, les constantes cinétiques d'adsorption modélisées par le modèle pseudo-second ordre sont influencées par la température. Le temps d'équilibre diminue de 300 minutes (5°C) à 80 minutes (40°C) et la constante de vitesse  $k_2$  augmente lorsque la température augmente :  $k_2$  évolue de 18,54 g mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (5°C) à 150,44 g mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (40°C). Ces résultats indiquent que la cinétique d'adsorption du DEP augmente avec la température.

Les isothermes d'adsorption sont correctement modélisées par le modèle de Langmuir, les écarts entre  $q_{m \text{ exp}}$  et  $q_{mL}$  étant compris entre 0 et 6%, avec un R<sup>2</sup> > 0,989 (Tableau 26). Les résultats confirment que la température ne semble pas être un paramètre influant sur la capacité d'adsorption à l'équilibre du DEP, cette dernière étant relativement constante (comprise entre 1,50.10<sup>-3</sup> mol g<sup>-1</sup> (5°C) et 1,60.10<sup>-3</sup> mol g<sup>-1</sup> (40°C)).

### III.5. Analyses thermogravimétriques (ATG)

#### ◆ Principe

Les analyses thermogravimétriques (ATG) consistent à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température par une thermobalance. Cet appareil mesure également le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique. Cette technique peut permettre d'évaluer, dans les CA, la quantité de produits déposés dans les pores. La température de désorption dépend de la nature de cette molécule adsorbée.

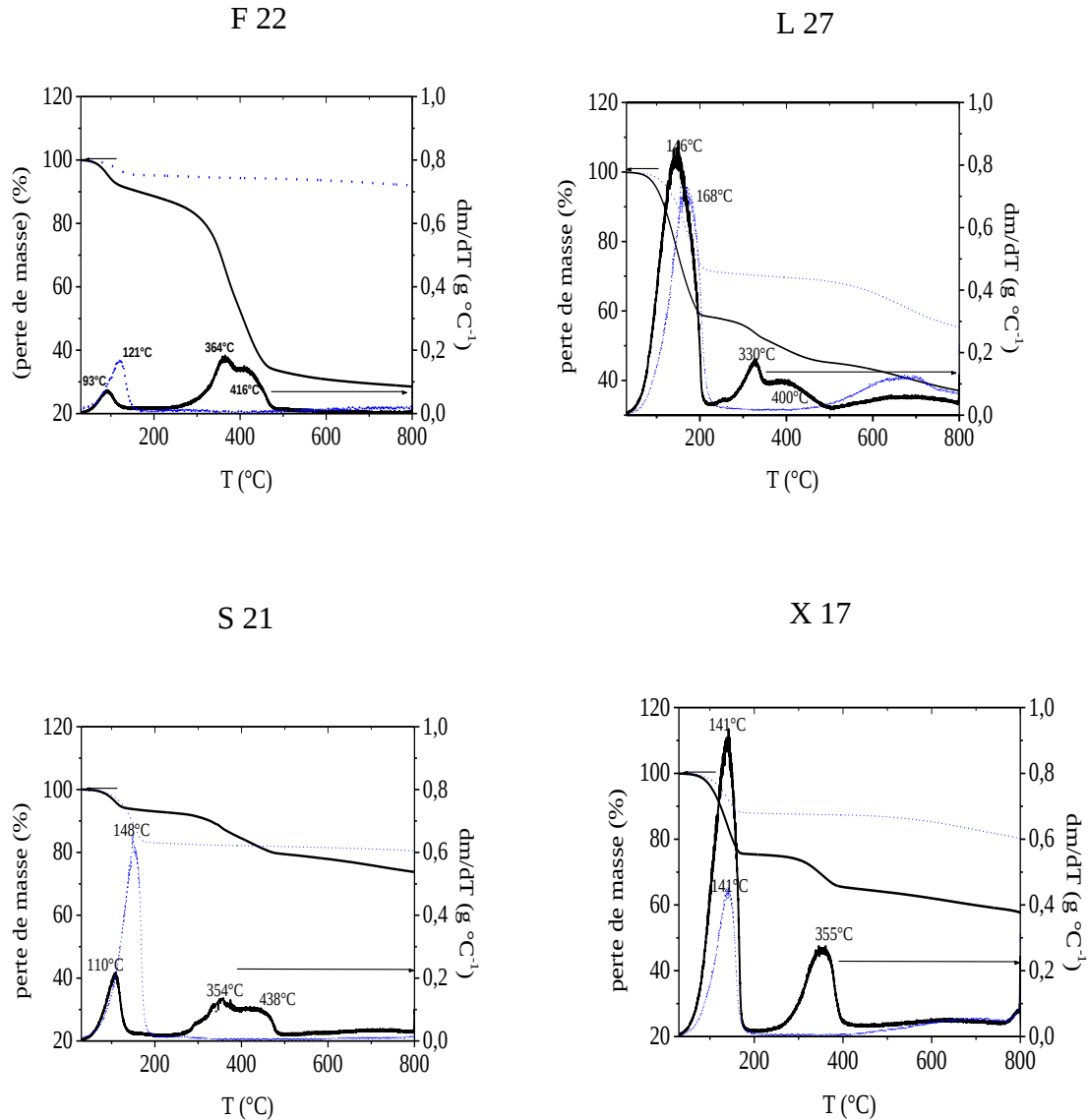
## ♦ *Méthode*

Les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'une thermobalance (Setsys 2400 Setaram) et le flux thermique et la température de décomposition du DEP ont été déterminés par un calorimètre (DSC Multi HTC, Setaram). Afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans le CA, les échantillons ont été mis à l'étuve à 80°C avant chaque ATG pendant 24 heures. Une masse de 0,2 grammes de CA est introduite dans des creusets en platine avec un débit de gaz de 10 L min<sup>-1</sup> jusqu'à obtention d'une température de 800°C avec une rampe de température de 10°C min<sup>-1</sup>. Ces échantillons sont ensuite refroidis à une vitesse de 10°C min<sup>-1</sup>. Cette procédure a été réalisée pour les CA bruts lavés et les CA saturés en DEP.

Les ATG ont été réalisées par Marina Licheron du CNRS d'Orléans (Laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, CEMHTI, CNRS-UPR 3079).

## ♦ *Résultats*

Les résultats sont présentés sur les Figures 30 et 31.



**Figure 30** - Analyse ATG des quatre CA utilisés : CA lavé bruts (pointillé bleu) CA saturés en DEP (trait plein)

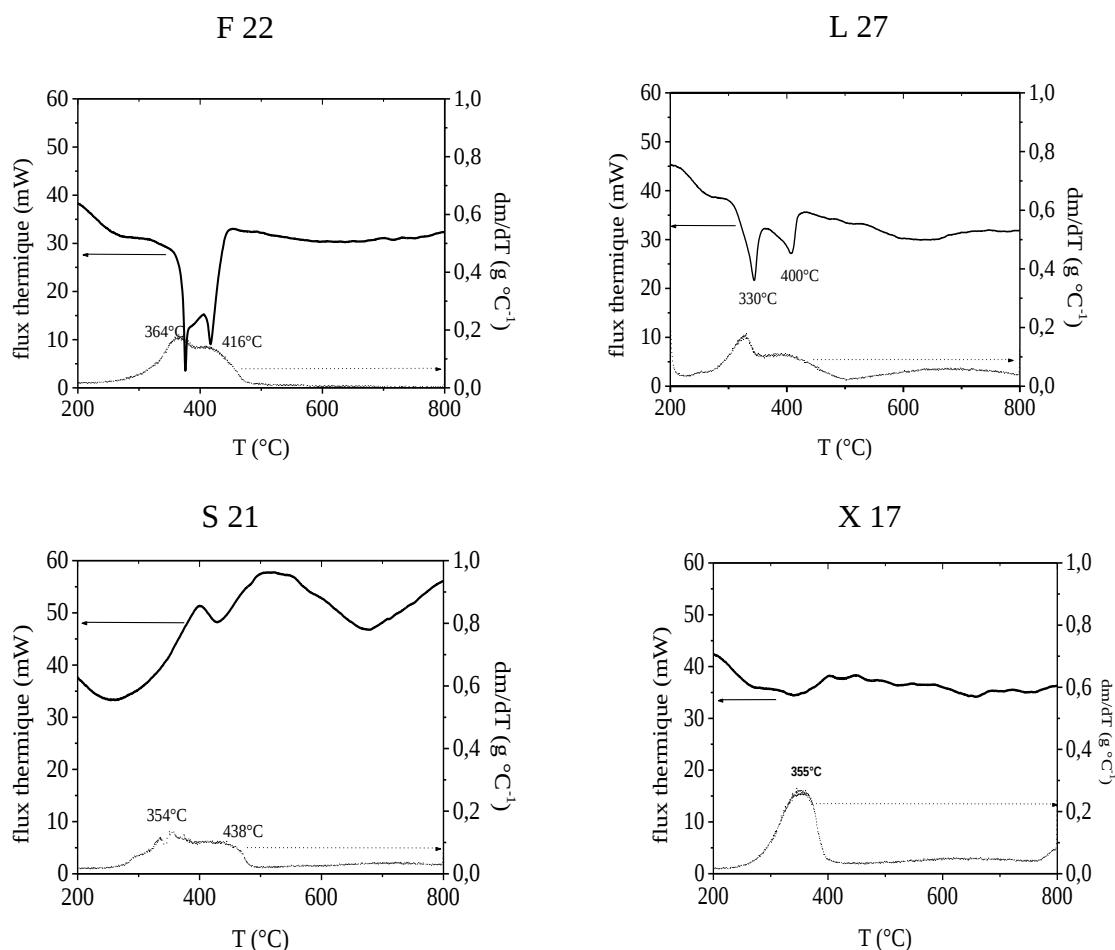
Les ATG montrent que la désorption thermique du DEP est faite en plusieurs étapes et à différentes températures. Pour chaque CA analysé, il est observé une perte de masse entre 93°C et 168°C, valeur correspondant à la désorption de l'eau (phénomène de physisorption) dans les CA bruts, ce qui signifie qu'il reste de l'eau physisorbée même après passage en étuve. Pour les CA lavés, ce taux représente entre 5 % (F 22) et 30 % (L 27) de la masse initiale.

Ces résultats montrent également que les CA L 27 et X 17 bruts possèdent des pics entre 500°C et 800°C, caractéristiques de la décomposition de groupements oxygénés de surface du CA (Cagnon B. *et al.*, 2005). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par la

méthode de Boehm et les spectres IRTF (Tableau 9) : les CA L 27 et X 17 possèdent une quantité supérieure de groupements de surface par rapport aux CA S 21 et F 22.

En outre, les résultats obtenus avec le CA saturé en DEP, montrent que la désorption du DEP se fait entre 300°C et 500°C, valeurs en accord avec la littérature (**Tatavarti A.S. et al., 2002**). Cette perte de masse représente respectivement 10,5% ; 13,5% ; 15% et 21% de la masse initiale pour le X 17, S 21, F 22, et L 27. Ces résultats sont cohérents avec les isothermes d'adsorption présentées précédemment : l'ordre des pertes de masse correspond à l'ordre des capacités d'adsorption des CA. Une deuxième ATG a été réalisée pour chaque CA après désorption et aucune perte de masse n'a été observée dans le domaine de température, ce qui montre qu'un seul traitement thermique est suffisant pour désorber complètement le DEP.

Afin d'évaluer le flux thermique de désorption de ces molécules et obtenir l'enthalpie de désorption du DEP, des analyses supplémentaires (DSC) ont été réalisées et sont présentées Figure 31. Ces analyses ont été faites entre 200 et 800 °C, domaine de température de désorption du DEP.



**Figure 31** - Analyse ATG (pointillé) et DSC (trait plein) des quatre CA saturés en DEP

Les résultats des analyses DSC montrent que les CA F 22 et L 27 présentent des pics thermiques similaires de désorption (pics compris entre 300°C et 450°C) correspondant aux pertes de masses. Les valeurs d'énergie de désorption calculées sont très proches pour le L 27 et F 22 (respectivement de 191 J g<sup>-1</sup> et 170 J g<sup>-1</sup>) et de seulement 95,1 J g<sup>-1</sup> pour le S 21. Cette valeur reste difficile à calculer pour le X 17 étant donné le profil de la courbe obtenue.

## IV. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de déterminer les caractéristiques chimiques et texturales ainsi que les propriétés en tant qu'adsorbant des quatre CA utilisés dans le couplage O<sub>3</sub>/CA.

Dans un premier temps, la détermination des propriétés des CA ont été réalisées par différents techniques d'analyse (méthode de Boehm, analyse IRTF, isothermes à l'azote, etc.). Des différences significatives ont été mises en évidence, tant au niveau textural qu'au niveau de la chimie de surface. Ceci permettra par la suite de bien comprendre l'importance de ces propriétés sur l'efficacité du CA dans le couplage, pour, à terme, définir les caractéristiques les plus adaptées.

Dans un second temps, les performances de ces matériaux en tant qu'adsorbant ont été mesurées à travers des cinétiques et des isothermes d'adsorption du DEP, choisi comme polluant modèle. Selon les résultats obtenus, il a été possible de classer les CA selon leurs performances en tant qu'adsorbant : L 27, F 22 > X 17 > S 21. Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire et comprendre les isothermes d'adsorption du DEP. La cinétique est correctement représentée par le modèle du pseudo-second ordre et les isothermes par ceux de Langmuir et DRK. Les différences de performance entre les CA peuvent être expliquées au regard de leurs propriétés. D'une part, les résultats ont mis en évidence l'importance des propriétés texturales, le volume microporeux n'étant pas le seul paramètre important. Il a été montré que l'adsorption est favorisée lorsque l'accès au système microporeux est facilité (taille des micropores élevée et surface externe développée). D'autre part, les propriétés chimiques semblent aussi jouer un rôle vis-à-vis de l'adsorption de ce polluant. Des interactions électrostatiques entre les fonctions de surface (pouvant porter une charge selon le *pH*) et le polluant pourraient être à l'origine de cette influence.

Cette étude a permis de montrer que, dans les conditions testées, un taux d'abattement maximum d'environ 80 % a pu être obtenu. Il est maintenant intéressant de comparer ces performances à celles de l'ozonation seule et surtout du couplage O<sub>3</sub>/CA. Il sera en outre

important de voir si un CA présentant les meilleures performances en tant qu'adsorbant est aussi le plus indiqué pour l'utilisation dans le couplage. Ceci permettra une meilleure compréhension du rôle du CA dans ce procédé.

**CHAPITRE 3 : ÉLIMINATION DU DIETHYL  
PHTALATE PAR LE COUPLAGE OZONE/CHARBON  
ACTIF**

## I. Introduction

Ce chapitre concerne la mise en place du procédé de couplage  $O_3/CA$  pour l'élimination des phtalates. L'objectif de ces travaux est ici de comprendre, maîtriser puis optimiser le procédé, tout en évaluant ses performances afin d'éliminer un composé modèle de la famille des phtalates, le diéthyl phtalate (DEP).

Dans un premier temps, le suivi de la cinétique de dégradation du DEP a été réalisé. Cette étude cinétique concerne d'abord l'ozonation simple du DEP en absence et en présence d'un inhibiteur de radicaux hydroxyles, afin d'estimer les constantes de vitesse de l'ozonation simple (actions directe et indirecte). Ensuite, l'ozonation du DEP a été réalisée en présence de CA. Les quatre CA commerciaux (L 27, S 21, X 17 et F 22) présentés précédemment ont été utilisés afin d'estimer leur rôle dans le procédé et l'influence de leurs propriétés texturales et chimiques sur le mécanisme et l'efficacité du couplage. Il s'agit ici notamment de savoir si l'élimination du DEP se déroule en phase homogène (au sein du liquide) ou hétérogène (à la surface du CA). En outre, un inhibiteur de radicaux hydroxyles a été ajouté afin d'estimer la contribution des mécanismes moléculaires et radicalaires dans la dégradation du DEP. Le  $pH$  pouvant être un des paramètres influant sur ce type de procédé, toutes les expériences ont été réalisées à 5  $pH$  différents ( $2,5 < pH < 7,2$ ).

Dans un second temps, l'étude de la minéralisation du DEP et de la toxicité au cours du traitement a été réalisée. Pour cela, la minéralisation du polluant au cours du temps a été suivie par mesure du Carbone Organique Total (COT) et l'évolution de la toxicité de l'effluent a été évaluée grâce à un test d'inhibition de la bioluminescence de bactéries (*vibrio fischeri*). En outre, afin de mieux comprendre le rôle du CA dans ce procédé de traitement, des analyses thermogravimétriques du CA ont été réalisées.

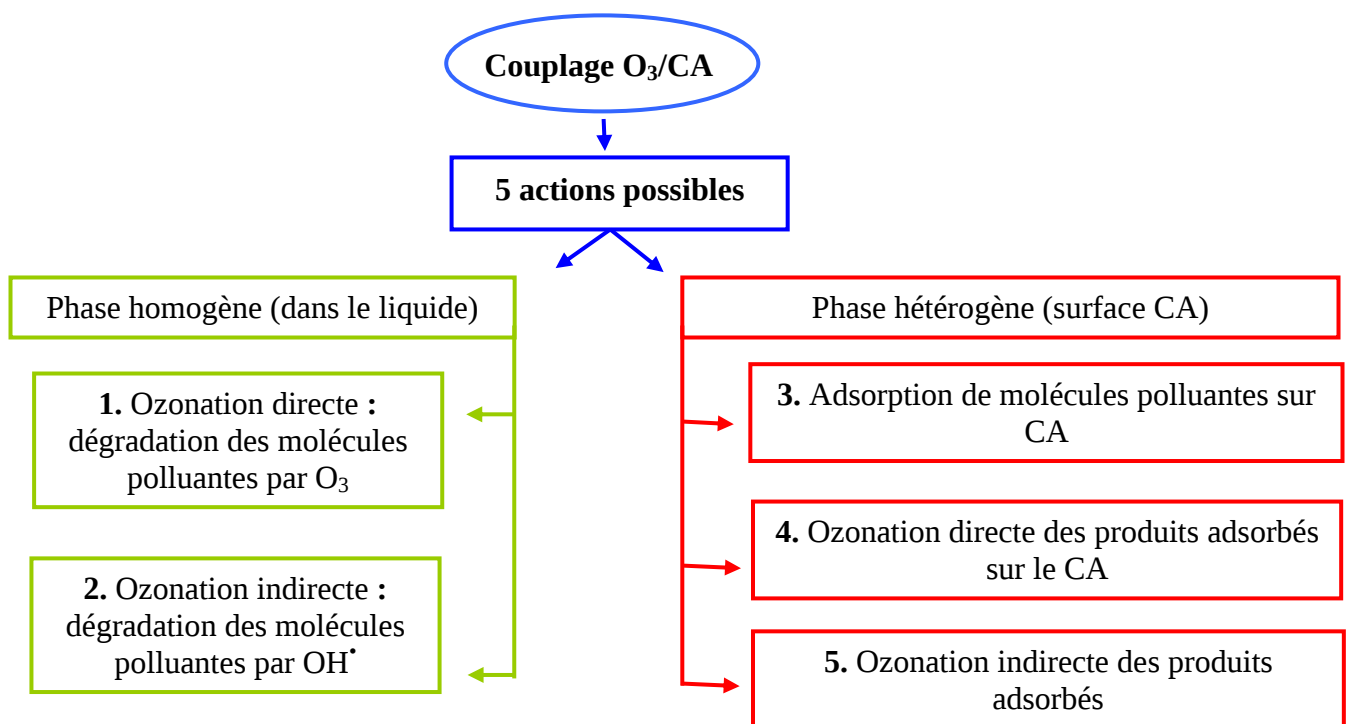
## II. Etude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA

### II.1. Objectif

L'objectif de ces travaux est d'évaluer la cinétique de décomposition du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA. Les résultats comparés à ceux de l'ozonation seule, doivent permettre de déterminer la nature des réactions et de juger de l'intérêt du couplage. En outre, il s'agit ainsi d'étudier l'influence du *pH* (expériences réalisées entre *pH* = 2,5 et *pH* = 7,2) ainsi que celles des propriétés du CA.

### II.2. Aspect théorique : étude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA

L'élimination des composés organiques par le couplage O<sub>3</sub>/CA, résulte d'une combinaison complexe de réactions homogènes (en phase liquide) et hétérogènes (à la surface du CA). Cinq actions possibles du couplage O<sub>3</sub>/CA ont été identifiées (III.3, chapitre 1) (Sanchez-Polo M. *et al.*, 2005a ; Faria P.P.C. *et al.*, 2006 ; Sanchez-Polo M. *et al.*, 2006 ; Valdés H. *et al.*, 2006a). Ces différentes actions sont présentées sur la Figure 32.



**Figure 32** – Schéma des cinq actions possibles du couplage O<sub>3</sub>/CA

La diversité des actions du couplage O<sub>3</sub>/CA rend délicate la modélisation de la cinétique de dégradation du polluant. Un modèle prenant en compte les contributions de ces différents effets a été utilisé dans le cadre de cette étude (**Sanchez-Polo M. et al., 2005a ; Faria P.P.C. et al., 2006 ; Sanchez-Polo M. et al., 2006 ; Valdés H. et al., 2006**). Dans ce modèle, une loi de vitesse est attribuée à chacune des actions du couplage et la loi de vitesse globale est alors obtenue par la somme des lois de vitesse des cinq actions. Afin de mettre en équation ces différentes lois de vitesse, plusieurs hypothèses ont été utilisées :

La concentration en O<sub>3</sub> dissous en solution est supposée constante au cours des différentes expériences. Ceci revient à supposer que la vitesse des réactions est contrôlée par la cinétique chimique et non par la diffusion de l'O<sub>3</sub> dans l'eau (régime réactionnel de type chimique  $Ha < 0,3$ , voir Annexe 11) (**Chedeville O. et al., 2007**). En outre, selon **Von Gunten (Von Gunten U., 2003)**, si la concentration en O<sub>3</sub> est constante alors la concentration en radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> peut également être supposée constante. Cette hypothèse concernant la concentration en O<sub>3</sub> dissous a été vérifiée au cours de chaque expérience par dosages au carmin indigo.

Il est de plus supposé que la cinétique d'adsorption peut être représentée par un modèle du pseudo-premier ordre par rapport au polluant (DEP). Cette approche de la cinétique d'adsorption sur CA est bien sûr une approche simplifiée au sein du couplage, puisqu'il a été montré précédemment que cette cinétique est correctement modélisée par le modèle de Ho et Mac Kay. Ceci pourrait être à l'origine d'écarts à la réalité si l'adsorption joue un rôle important dans le procédé.

Selon ces hypothèses, les lois de vitesse de chacune des actions du couplage sont :

**1** : Pour l'ozonation directe en phase liquide :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_1 \cdot [DEP] \cdot [O_3] \quad \text{Équation 37}$$

La concentration en ozone [O<sub>3</sub>] étant supposée constante, l'équation 37 devient :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{1obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 38}$$

Avec

$$k_{1obs} = k_1 \cdot [O_3] \quad \text{Équation 39}$$

2 : Pour l'Ozonation indirecte en phase liquide :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_2 \cdot [DEP] \cdot [OH^\bullet] \quad \text{Équation 40}$$

La concentration en radicaux hydroxyle  $[OH^\bullet]$  étant supposée constante :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{2obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 41}$$

Avec

$$k_{2obs} = k_2 \cdot [OH^\bullet] \quad \text{Équation 42}$$

3 : Pour l'adsorption de molécules polluantes sur le CA, la cinétique est supposée s'écrire :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_3 \cdot [DEP] \quad \text{Équation 43}$$

4 : L'ozonation directe des produits adsorbés sur le CA s'exprime selon l'équation suivante :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_4 \cdot [DEP] \cdot [O_3] \quad \text{Équation 44}$$

La concentration en ozone  $[O_3]$  étant supposée constante :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{4obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 45}$$

Avec

$$k_{4obs} = k_4 \cdot [O_3] \quad \text{Équation 46}$$

5 : L'ozonation indirecte du DEP due à l'interaction entre  $O_3$  et le CA peut être modélisée selon l'équation suivante:

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_5 \cdot [DEP] \cdot [OH^\bullet] \quad \text{Équation 47}$$

La concentration en radicaux hydroxyles  $[OH^\bullet]$  étant supposée constante :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{5obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 48}$$

Avec

$$k_{5obs} = k_5 \cdot [OH^\bullet] \quad \text{Équation 49}$$

Il est à noter que cette action comprend l'élimination du DEP à la surface du CA par des mécanismes radicalaires mais aussi en phase liquide par les radicaux ayant été initiés ou promus par l'interaction entre l'ozone et les groupements de surface du CA.

### II.2.1.Ozonation simple

D'après le modèle présenté, lors d'une ozonation simple, la cinétique de dégradation du DEP peut être modélisée par :

- Ozonation simple : ozonation directe (moléculaire) + indirecte (radicalaire)

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{1obs} \cdot [DEP] + k_{2obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 50}$$

Cette dernière expression peut être simplifiée ainsi :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{homogène} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 51}$$

$$\text{Avec } k_{homogène} = k_{1obs} + k_{2obs} \quad \text{Équation 52}$$

Ainsi, en intégrant cette équation entre l'instant initial  $t=0$  ( $[DEP] = [DEP]_0$ ) et l'instant  $t$  ( $[DEP] = [DEP]_t$ ), l'expression suivante est obtenue:

$$\int_{[DEP]_0}^{[DEP]_t} \frac{d[DEP]}{[DEP]} = -k_{homogène} \int_0^t dt \quad \text{Équation 53}$$

D'où

$$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -k_{homogène} \cdot t \quad \text{Équation 54}$$

Selon ce modèle,  $k_{homogène}$  est la pente de la droite  $\ln [DEP]_t = f(t)$ .

## II.2.2. Ozonation simple du DEP en présence d'un inhibiteur de radicaux libres

L'ozonation simple, en présence d'un inhibiteur de radicaux libres, permet d'observer simplement l'effet de l'action directe de l'ozone. La loi de vitesse est donnée par l'équation 38. En intégrant entre le temps  $t_0$  et  $t$ , l'expression suivante est obtenue:

$$\int_{[DEP]_0}^{[DEP]_t} \frac{d[DEP]}{[DEP]} = -k_{1obs} \int_0^t dt \quad \text{Équation 55}$$

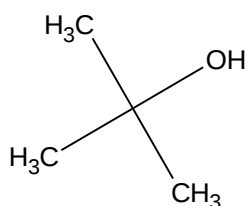
D'où,

$$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -k_{1obs} t \quad \text{Équation 56}$$

Selon ce modèle,  $k_{1obs}$  est la pente de la droite  $\ln [DEP]_t = f(t)$  obtenue lors de l'ozonation simple du DEP en présence d'un inhibiteur de radicaux libres.

Lors de cette étude, le tertio-butanol ( $t$ -BuOH, Figure 33) a été choisi en tant qu'inhibiteur de radicaux libres. Il réagit très rapidement avec les radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) ( $k_{OH, tBuOH} = 5,0 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et très lentement avec l' $O_3$  ( $k_{O_3, tBuOH} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (**Hoigné J. et al., 1983a**).

Les inhibiteurs sont des composés capables de réagir avec les radicaux hydroxyles sans génération de nouvelles espèces radicalaires, et donc sans formation d'espèces susceptibles de promouvoir la réaction de décomposition de l' $O_3$ . Dans ce cas, seule la réaction de type moléculaire sera utilisée pour dégrader le polluant.



**Figure 33** –Formule semi-développée du tertio-butanol

Les contributions cinétiques des actions moléculaires ( $\delta_{\text{homogène}}^{\text{moléculaire}}$ ) et radicalaires ( $\delta_{\text{homogène}}^{\text{radicalaire}}$ ) dans la décomposition du DEP en phase homogène (ozonation simple) peuvent être estimées selon les équations suivantes :

$$\delta_{\text{homogène}}^{\text{moléculaire}} = \frac{k_{1\text{obs}}}{k_{\text{homogène}}} \cdot 100 \quad \text{Équation 57}$$

$$\delta_{\text{homogène}}^{\text{radicalaire}} = \frac{k_{2\text{obs}}}{k_{\text{homogène}}} \cdot 100 \quad \text{Équation 58}$$

### II.2.3.Élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA

Selon le modèle utilisé, la cinétique de décomposition du DEP en présence d'O<sub>3</sub> et de CA peut se mettre sous la forme suivante :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{1\text{obs}} \cdot [DEP] + k_{2\text{obs}} \cdot [DEP] + k_3 \cdot [DEP] + k_{4\text{obs}} \cdot [DEP] + k_{5\text{obs}} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 59}$$

Cette équation peut être simplifiée en définissant une constante globale de réaction,  $k_{\text{global}}$ , somme des constantes de vitesse correspondant aux cinq différents effets :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{\text{global}} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 60}$$

Avec :

$$k_{\text{global}} = k_{\text{homogène}} + k_{\text{hétérogène}} \quad \text{Équation 61}$$

$$k_{\text{homogène}} = k_{1\text{obs}} + k_{2\text{obs}} \quad \text{Équation 62}$$

$$k_{\text{hétérogène}} = k_3 + k_{4\text{obs}} + k_{5\text{obs}} \quad \text{Équation 63}$$

En intégrant l'expression précédente entre l'instant initial  $t=0$  ( $[DEP] = [DEP]_0$ ) et l'instant  $t$  ( $[DEP] = [DEP]_t$ ), l'expression suivante est obtenue :

$$\int_{[DEP]_0}^{[DEP]_t} \frac{d[DEP]}{[DEP]} = -k_{\text{global}} \int_0^t dt \quad \text{Équation 64}$$

$$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -k_{\text{global}} \cdot t \quad \text{Équation 65}$$

Ainsi,  $k_{global}$  représente la pente de la droite  $\ln [DEP]_t = f(t)$  obtenue lors de l'ozonation du DEP en présence du CA.

La détermination de  $k_{global}$  permet de déduire la constante de vitesse des réactions hétérogènes, la constante de vitesse des réactions homogènes ayant été calculée grâce aux expériences réalisées en ozonation seule. En outre, les contributions cinétiques des mécanismes homogènes ( $\delta_{homogène}$ ) et hétérogènes ( $\delta_{hétérogène}$ ) dans l'élimination du DEP par le couplage  $O_3$  / CA seront calculées par l'équation suivante :

$$\delta_{homogène} = \frac{k_{homogène}}{k_{global}} \cdot 100 \quad \text{Équation 66}$$

$$\delta_{hétérogène} = \frac{k_{global} - k_{homogène}}{k_{global}} \cdot 100 \quad \text{Équation 67}$$

## II.2.4.Élimination du DEP par le couplage $O_3$ /CA en présence d'un inhibiteur de radicaux libres

Selon les hypothèses du modèle cinétique, pour les expériences réalisées en présence d' $O_3$ , de CA et de tBuOH, la loi de vitesse peut se mettre selon la forme :

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{1obs} \cdot [DEP] + k_3 \cdot [DEP] + k_{4obs} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 68}$$

$$-\frac{d[DEP]}{dt} = k_{global\ mol} \cdot [DEP] \quad \text{Équation 69}$$

Avec

$$k_{global\ mol} = k_{1obs} + k_3 + k_{4obs} \quad \text{Équation 70}$$

Ainsi,

$$\int_{[DEP]_0}^{[DEP]_t} \frac{d[DEP]}{[DEP]} = -k_{global\ mol} \int_0^t dt \quad \text{Équation 71}$$

En intégrant cette expression, il vient :

$$\ln \frac{[DEP]_t}{[DEP]_0} = -k_{global\ mol} \cdot t \quad \text{Équation 72}$$

Selon ce modèle,  $k_{global\ mol}$  est la pente de la droite  $\ln [DEP]_t = f(t)$  obtenue lors de l'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA en présence d'un inhibiteur de radicaux libres.

Les contributions des mécanismes moléculaires ( $\delta_{moléculaire}$ ) et radicalaires ( $\delta_{radicalaire}$ ) dans l'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/ CA seront données par :

$$\delta_{moléculaire} = \frac{k_{global\ mol}}{k_{global}} \cdot 100 \quad \text{Équation 73}$$

$$\delta_{radicalaire} = \frac{k_{global} - k_{global\ mol}}{k_{global}} \cdot 100 \quad \text{Équation 74}$$

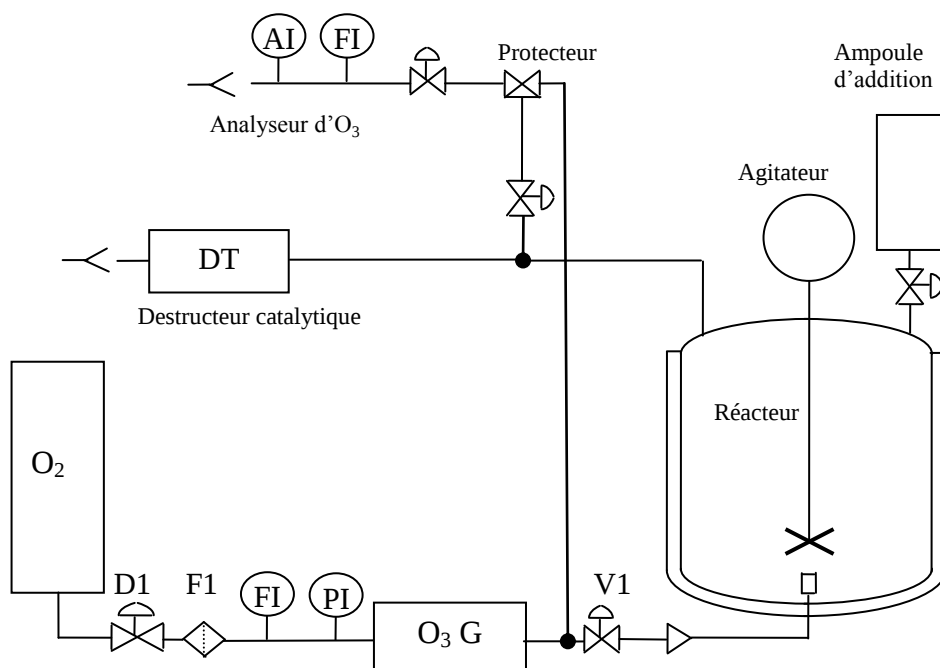
En outre, la contribution cinétique des réactions radicalaires dues à une interaction avec le CA (décomposition du DEP adsorbé ou du DEP en phase liquide),  $\delta_{CA}^{radicalaire}$  (%), est définie par :

$$\delta_{CA}^{radicalaire} = \frac{k_{global} - k_{global\ moléculaire} - k_{2obs}}{k_{global}} \cdot 100 \quad \text{Équation 75}$$

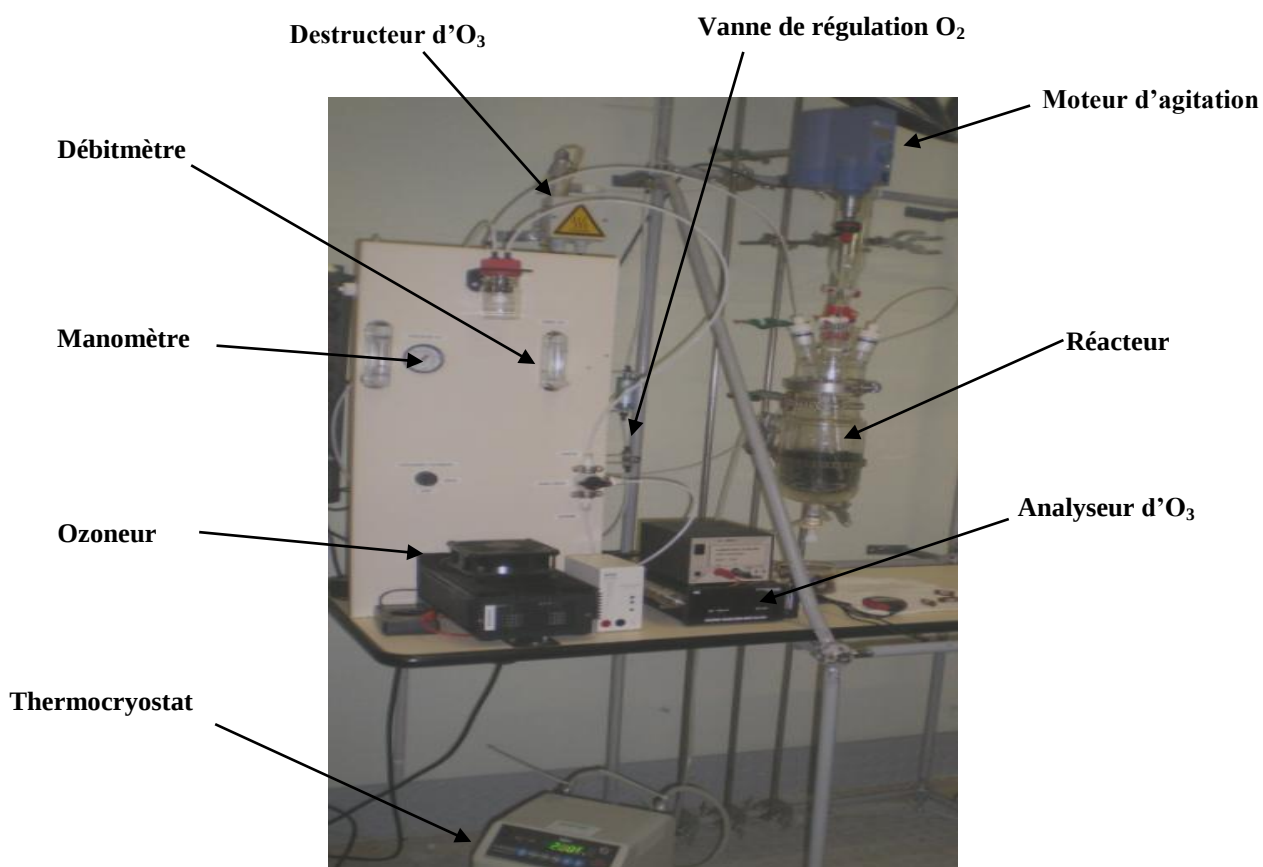
## II.3. Méthode

### II.3.1. Le pilote d'ozonation

Cette partie présente l'installation, le mode de fonctionnement et le protocole opératoire mis en place afin d'assurer le bon fonctionnement du pilote d'ozonation. Le schéma de l'installation et une photographie du montage sont présentés Figures 34 et 35.



**Figure 34** – Schéma de l'installation



**Figure 35** – Photographie du montage

Le procédé de couplage  $O_3/CA$  suppose l'utilisation d'un réacteur triphasique semi-continu, le gaz circulant de façon continue dans le réacteur. Les trois phases en présence sont :

la phase gazeuse (l'ozone), la phase liquide (l'effluent industriel à traiter) et la phase solide (le charbon actif).

L'ozone est produit à partir d'oxygène pur provenant d'une bouteille. Cette bouteille est munie d'un double détendeur HBS (D1) afin de réguler la pression de sortie d'O<sub>2</sub>. En sortie du détendeur, l'O<sub>2</sub> circule à travers un filtre à particules (F1) permettant d'éliminer les éventuelles impuretés solides dans le gaz entrant dans l'ozoneur.

Le débit de gaz est contrôlé par un débitmètre à bille (FI) (0-400 NL h<sup>-1</sup>) et la pression est mesurée grâce à un manomètre à tube de Bourdon (PI) (0-1,0 bar). Le débit gazeux peut être réglé par la vanne V1 et la pression dans le circuit est réglée par un double détendeur. Le gaz est ensuite conduit dans l'ozoneur, dont la puissance peut être contrôlée par un potentiomètre. La tension de réglage (0-5 V) est mesurée par un voltmètre. L'ozone est produit par un générateur d'ozone BMT 803 N (avec une capacité de production maximale de 250 g Nm<sup>-3</sup> et une pression absolue maximale de 2 bar). Le protocole d'utilisation de l'ozoneur est décrit en Annexe 8. L'O<sub>3</sub> est généré *in situ* par décharge électrique dans le flux d'oxygène pur. En sortie d'ozoneur, le gaz est dirigé vers le réacteur, dans lequel il est introduit grâce à un diffuseur poreux. Il est à noter qu'une fraction du flux entrant peut être dirigée vers l'analyseur d'O<sub>3</sub> afin de déterminer la concentration en O<sub>3</sub> dans le courant entrant. Cette mesure de la concentration en O<sub>3</sub> dans le gaz est réalisée par spectrophotométrie UV à 254 nm (analyseur d'ozone BMT 964), le débit du gaz à analyser pouvant varier de 0,1 à 1,0 L min<sup>-1</sup>.

En sortie de réacteur, le gaz est conduit vers un destructeur catalytique ITT (DT) permettant d'éliminer l'ozone restant éventuellement dans le gaz avant d'être rejeté dans l'atmosphère. Le catalyseur est constitué d'un support d'alumine sur lequel ont été greffés du dioxyde de manganèse, de l'oxyde de cuivre et d'aluminium qui vont adsorber l'ozone et permettre sa décomposition. Une fraction du flux sortant peut être dirigée vers l'analyseur d'ozone afin de déterminer la concentration en O<sub>3</sub> en sortie de procédé. Afin de protéger l'analyseur d'ozone, un flacon laveur a été installé afin de récupérer d'éventuelles gouttes d'eau sortantes (les composés minéraux peuvent encrasser la cellule de l'analyseur et l'eau détruit le destructeur catalytique de l'analyseur d'O<sub>3</sub>).

Il est à noter que dans l'étude de l'élimination des phtalates, le circuit gaz est composé de canalisation en PTFE (polytétrafluoroéthylène) et les différentes vannes sont en PFA (perfluoroalkoxy). Ces matériaux n'ont aucune interaction chimique avec l'ozone. Les tubes ont un diamètre interne de 3 mm et un diamètre externe de 5 mm.

Le réacteur (1 L) est muni d'une ampoule à brome par laquelle est introduite la solution à traiter, d'une seringue plongeant dans le réacteur pour la prise d'échantillon, d'un

mobile d'agitation (IKA-Weske, longueur = 30 cm) et d'une pâle d'agitation (hélice marine, diamètre = 70 mm). Tous ces éléments sont en verre. Afin de contrôler la température (20°C), un fluide provenant d'un thermocryostat (ministat Huber, Avantec) circule dans la double enveloppe du réacteur.

### II.3.2. Protocole opératoire

Un volume de 250 mL de solution de DEP à une concentration de 0,2 g L<sup>-1</sup> est introduit dans l'ampoule à addition. La solution de DEP est préparée par dilution du composé pur dans une solution tampon phosphate (la préparation de la solution tampon phosphate est présentée Annexe 12). Un volume de 500 mL de solution tampon phosphate est introduit dans le réacteur de 1 L. Pour les expériences réalisées en présence de CA, une masse de 2,0 g de CA est introduite dans le réacteur avec la solution tampon. De même, pour les expériences réalisées en présence de *tert*-butanol (*t*BuOH), une masse de 0,5 g de cet inhibiteur est ajoutée dans la solution de DEP initiale. Pour assurer sa fonction d'inhibiteur, une quantité molaire 30 fois supérieure à celle du DEP a été utilisée.

L'ozoneur est mis en fonctionnement (selon le protocole décrit Annexe 8) et les paramètres opératoires suivants sont appliqués pour toutes les manipulations (Tableau 27) :

**Tableau 27** - Paramètres opératoires de l'étude cinétique du procédé O<sub>3</sub>/CA

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| Température (°C)                             | 20  |
| Vitesse d'agitation (tr min <sup>-1</sup> )  | 300 |
| Débit O <sub>2</sub> (NL h <sup>-1</sup> )   | 40  |
| Concentration en ozone (g Nm <sup>-3</sup> ) | 50  |

La vitesse d'agitation a été choisie afin de garantir une bonne homogénéisation du système triphasique tout en évitant le phénomène d'attrition du CA. Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une seringue en verre, à des intervalles de temps choisis en fonction de la vitesse d'évolution du système (certaines manipulations préliminaires, non présentées ici, ont permis de définir des temps d'échantillonnage adaptés). Ces échantillons sont immédiatement transférés dans des récipients en verre contenant 100 µL de solution sulfite (0,1 mol L<sup>-1</sup>) afin d'arrêter le processus d'oxydation par l'ozone (le sulfite est un réducteur puissant réagissant instantanément avec l'O<sub>3</sub>,  $k_{\text{sulfite}} = 1,10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Hoigné J., 1991)). Le contenu des échantillons est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètres de pores 0,45 µm afin de

séparer la phase liquide du CA. Les échantillons obtenus sont analysés par chromatographie en phase liquide.

Il est à noter que certaines expériences (non montrées ici) ont été réalisées trois fois afin d'estimer l'écart type sur les valeurs des constantes de vitesse. Cet écart type a été estimé à  $0,001 \text{ min}^{-1}$ .

### **II.3.3. Analyses**

#### **II.3.3.1. Détermination de l'ozone dissous : méthode au carmin indigo trisulfonate**

La détermination de l'ozone dissous a été réalisée par la méthode au carmin indigo trisulfonate (analyse de l'ozone III.2.4, chapitre 1). Le détail de cette méthode et un exemple de calcul sont présentés dans l'Annexe 9.

#### **II.3.3.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)**

L'analyse des phtalates a été réalisée par CLHP. La phase mobile étant constituée d'un mélange acétonitrile (99,9 %) /eau (70/30) est introduite à un débit de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . La séparation se fait sur une colonne apolaire C18 (250 mm de longueur, 4,6 mm de diamètre intérieur), à une température de  $20^{\circ}\text{C}$ . La détection est réalisée grâce à un détecteur UV à 228 nm. Dans les conditions utilisées (Tableau 28), le temps de rétention du DEP est de 5,0 minutes.

Une courbe d'étalonnage (Annexe 10) a été obtenue en traçant l'aire du pic mesurée en fonction de la concentration en DEP. Chaque solution est analysée cinq fois. La courbe d'étalonnage met en évidence la linéarité de la courbe avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,999$ .

Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) ont été calculées (méthode décrite en Annexe 10). Pour le DEP, concernant le système utilisé la LOD est de 1 ppm et la LOQ de 3,3 ppm.

Les concentrations déterminées par CLHP ont permis de calculer le taux d'abattement du DEP,  $ta_t$  (%), défini par :

$$ta_t = \frac{[DEP]_0 - [DEP]_t}{[DEP]_0} \cdot 100 \quad \text{Équation 76}$$

Où  $[DEP]_0$  et  $[DEP]_t$  (mol L<sup>-1</sup>) sont les concentrations en DEP respectivement à l'instant initial et à l'instant  $t$ .

**Tableau 28** - Conditions d'analyse en CLHP

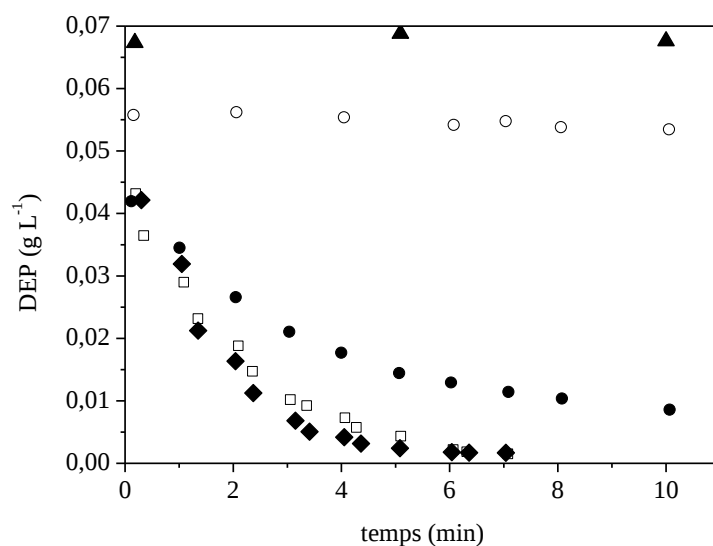
|                               |                                          |
|-------------------------------|------------------------------------------|
| Colonne                       | C 18 (250 mm x 4,6 mm)                   |
| Température colonne (°C)      | 20                                       |
| Pompe                         | Spectra-Physics System 2000              |
| Dégazeur                      | Vacuum SP Thermo-Separation Products     |
| Passeur d'échantillon         | Thermo-Separation Spectra System AS 1000 |
| Détecteur UV                  | Spectra-Physics 200                      |
| Phase mobile                  | Acétonitrile/eau (70/30)                 |
| Débit (mL min <sup>-1</sup> ) | 1,0                                      |
| Pression (bar)                | 56                                       |
| Volume d'injection (μL)       | 50                                       |
| Longueur onde UV (nm)         | 228                                      |

## II.4. Résultats et discussion

### II.4.1. Ozonation simple

#### II.4.1.1. Ozonation du DEP (DEP + O<sub>3</sub>)

La Figure 36 présente l'évolution de la concentration en DEP au cours du temps. Les résultats montrent que l'efficacité du traitement dépend fortement du  $pH$ .



**Figure 36** - Cinétique d'ozonation du DEP à différents  $pH$  (▲  $pH = 2,5$ , ○  $pH = 3,5$  ; ●  $pH = 5,6$ , □  $pH = 6,2$ , ◆  $pH = 7,2$ )

En effet, après 10 minutes de traitement, le DEP est totalement éliminé aux valeurs de  $pH$  les plus élevées (6,2 et 7,2), alors que le taux d'abattement n'est que de 4,3 % à  $pH = 2,5$  (Tableau 29).

**Tableau 29** - Taux d'abattement du DEP après 10 minutes de traitement

| $pH$ | $ta_{10}$ (%) |
|------|---------------|
| 2,5  | 4             |
| 3,5  | 24            |
| 5,6  | 88            |
| 6,2  | 100           |
| 7,2  | 100           |

La modélisation de la cinétique de dégradation du DEP (équation 54), présentée Figure 37, permet d'estimer la constante de vitesse  $k_{homogène}$  (Tableau 30). La valeur des coefficients de corrélation indiquent que le modèle décrit correctement la cinétique d'ozonation du DEP.

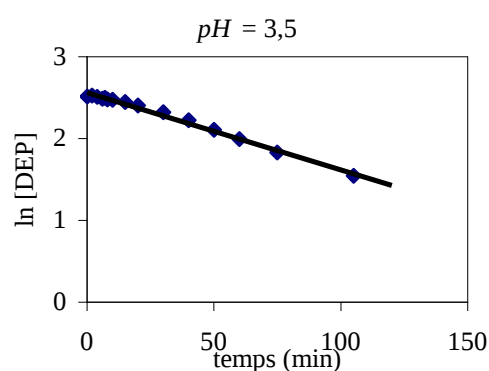
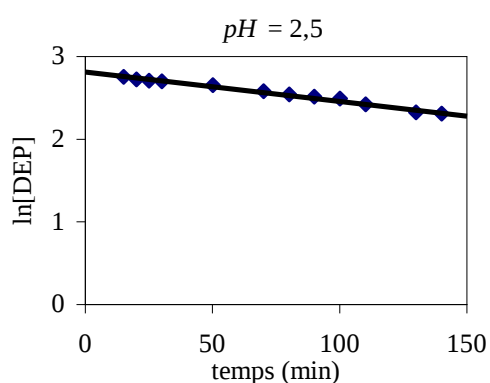
**Tableau 30** - Évolution de la constante de vitesse d'ozonation du DEP en fonction du  $pH$

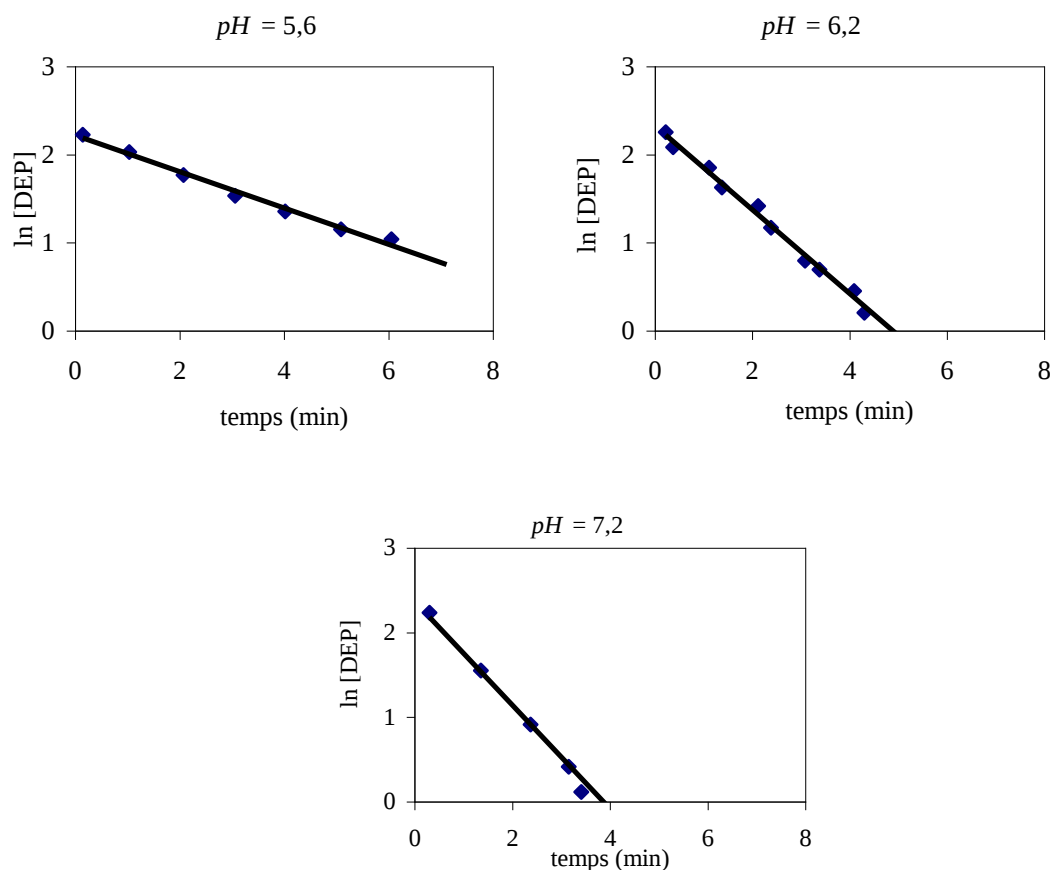
| $pH$ | $k_{homogène}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|------|-----------------------------------------|-------|
| 2,5  | 0,004                                   | 0,987 |
| 3,5  | 0,009                                   | 0,992 |
| 5,6  | 0,206                                   | 0,990 |
| 6,2  | 0,476                                   | 0,994 |
| 7,2  | 0,613                                   | 0,993 |

Ces résultats montrent une forte influence du  $pH$  sur la cinétique d'ozonation du polluant. Plus le  $pH$  est élevé, plus la cinétique d'ozonation est rapide,  $k_{homogène}$  augmentant de  $0,004 \text{ min}^{-1}$  ( $pH = 2,5$ ) à  $0,613 \text{ min}^{-1}$  ( $pH = 7,2$ ).

Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles en phase liquide générés par l'interaction entre  $O_3$  et  $OH^-$  (**Hoigné J. et al., 1983b ; Béltran F.J. et al., 2009a**). Ces radicaux, beaucoup plus réactifs que l'ozone, permettent ainsi d'augmenter la vitesse de dégradation du polluant.

Afin de vérifier cette hypothèse et d'estimer la contribution cinétique des mécanismes radicalaires intervenant lors de l'ozonation du DEP ( $\delta_{homogène}^{radicalaire}$ ) (Équation 58), des expériences ont été réalisées en présence d'un inhibiteur de radicaux libres, le tBuOH.

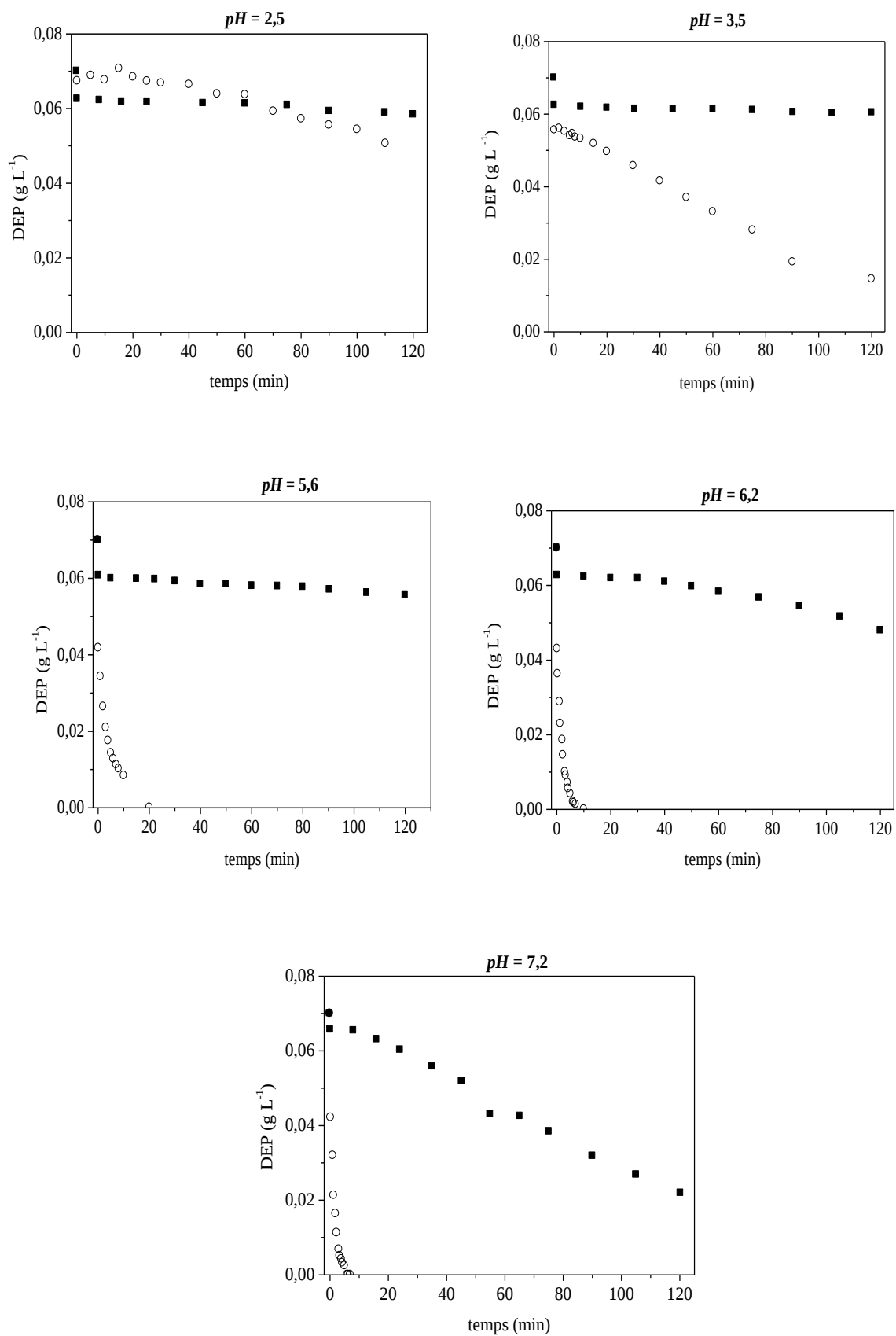




**Figure 37** - Modélisation pseudo-premier ordre de la cinétique de dégradation du DEP par ozonation

#### II.4.1.2. Ozonation du DEP en présence d'un inhibiteur de radicaux libres

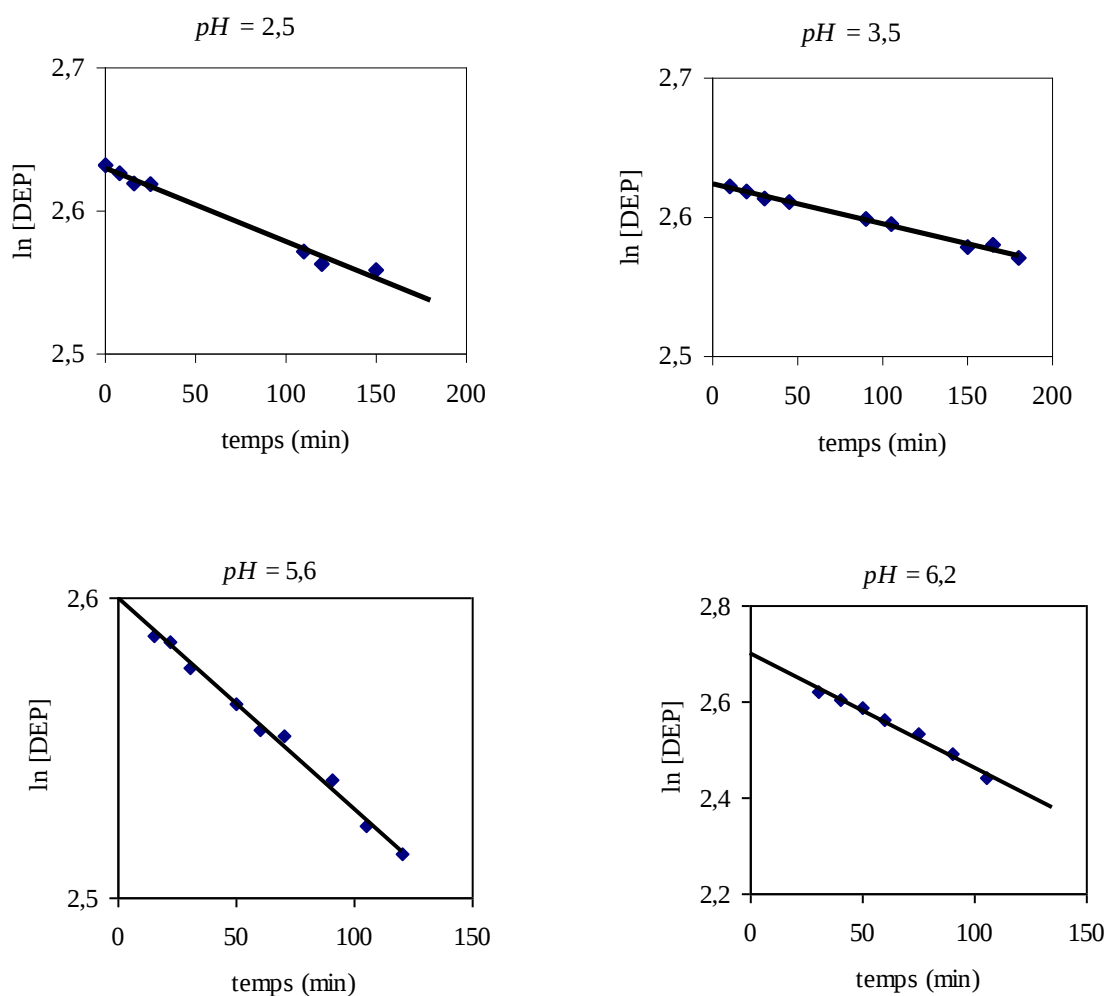
Les expériences d'ozonation ont été réalisées en présence de *t*-BuOH dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La comparaison de l'évolution de la concentration en DEP avec et sans inhibiteur de radicaux libres aux différents *pH* est présentée Figure 38.

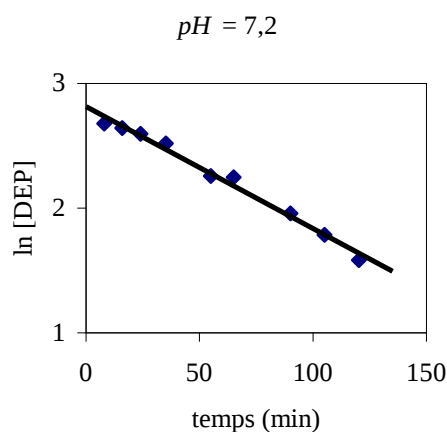


**Figure 38** - Évolution de la concentration en DEP au cours du temps lors de l'ozonation en absence (○) et en présence (■) de *t*-BuOH

Les résultats montrent que, dans toutes les conditions de  $pH$ , la dégradation du DEP est plus lente avec le  $t$ -BuOH. Cela signifie qu'une partie non négligeable des réactions sont de type radicalaire même à des valeurs de  $pH$  très acides (2,5).

Les constantes de vitesse en présence de  $t$ -BuOH ( $k_{1obs}$ ) ont été obtenues par la modélisation de pseudo-premier ordre en traçant la courbe  $\ln ([DEP]_t/[DEP]_0)$  en fonction du temps (Figure 39). Les résultats sont présentés sur le Tableau 31. En utilisant les résultats précédents ( $k_{homogène}$ ), la constante de vitesse  $k_{2obs}$  (radicalaire) a également été estimée (Équation 17).





**Figure 39** – Modélisation du pseudo-premier ordre de la cinétique de dégradation du DEP en présence de *t*-BuOH à différents  $pH$

**Tableau 31-** Valeurs de  $k_{1\text{ obs}}$  et  $k_{2\text{ obs}}$  à différentes valeurs de  $pH$

| $pH$ | $k_{1\text{ obs}}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{\text{homogène}}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $k_{2\text{ obs}}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) |
|------|---------------------------------------------|-------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 2,5  | 0,001                                       | 0,987 | 0,004                                          | 0,003                                       |
| 3,5  | 0,001                                       | 0,991 | 0,009                                          | 0,008                                       |
| 5,6  | 0,001                                       | 0,994 | 0,201                                          | 0,200                                       |
| 6,2  | 0,002                                       | 0,985 | 0,476                                          | 0,474                                       |
| 7,2  | 0,010                                       | 0,988 | 0,613                                          | 0,603                                       |

Ces résultats montrent que le modèle choisi décrit correctement la cinétique d’ozonation du DEP ( $R^2 > 0,985$ ). Comme précédemment (ozonation seule en absence de *t*-BuOH), la cinétique d’ozonation évolue en fonction du  $pH$ ,  $k_{1\text{ obs}}$  évoluant entre  $0,001\text{ min}^{-1}$  ( $pH = 2,5$ ) et  $0,010\text{ min}^{-1}$  ( $pH = 7,2$ ). En outre, il apparaît que la voie d’action directe n’est pas majoritaire, la constante cinétique d’ozonation par voie indirecte  $k_{2\text{ obs}}$  étant toujours nettement supérieure. Cette dernière dépend aussi du  $pH$ ,  $k_{2\text{ obs}}$  évoluant entre  $0,003\text{ min}^{-1}$  ( $pH = 2,5$ ) et  $0,603\text{ min}^{-1}$  ( $pH = 7,2$ ).

L’estimation de la contribution cinétique des mécanismes radicalaires ( $\delta_{\text{homogène}}^{\text{radicalaire}}$ ) (Équation 58) dans la décomposition du DEP en phase homogène est présentée Tableau 32.

**Tableau 32** - Estimation des paramètres cinétiques de l'ozonation simple du DEP

| $pH$ | $\delta_{\text{homogène}}^{\text{radicalaire}} (\%)$ |
|------|------------------------------------------------------|
| 2,5  | 86,1                                                 |
| 3,5  | 96,8                                                 |
| 5,6  | 96,5                                                 |
| 6,2  | 99,5                                                 |
| 7,2  | 98,4                                                 |

Les résultats présentés sur le Tableau 32 montrent que la dégradation du DEP par voie radicalaire est majoritaire même à  $pH$  acide ;  $\delta_{\text{homogène}}^{\text{radicalaire}}$  évoluant de 86,1 % à  $pH = 2,5$  à 98,4 % à  $pH = 7,2$ . Ceci peut être expliqué par l'interaction entre l' $O_3$  et les ions hydroxyles  $OH^-$ . Il se pourrait aussi que le DEP agisse comme un initiateur de radicaux libres. Ceci a déjà été observé dans une précédente étude concernant la décomposition par l'ozone de solutés contenant des noyaux aromatiques, dans laquelle le rôle de promoteur de radicaux libres du noyau aromatique a été mis en évidence (**Pi Y. et al., 2005**). La réaction entre les radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  (initiés par interaction entre l' $O_3$  et les ions hydroxyles  $OH^-$ ) et le noyau aromatique entraîne la formation de molécules de  $H_2O_2$ , espèce capable de générer des radicaux par interaction avec l' $O_3$ .

Cette étude montre qu'il est possible d'éliminer le DEP par ozonation simple. Cependant, en fonction des conditions opératoires, et notamment du  $pH$ , l'efficacité du procédé sera différente : l'élimination est ainsi très lente à  $pH$  très acide.

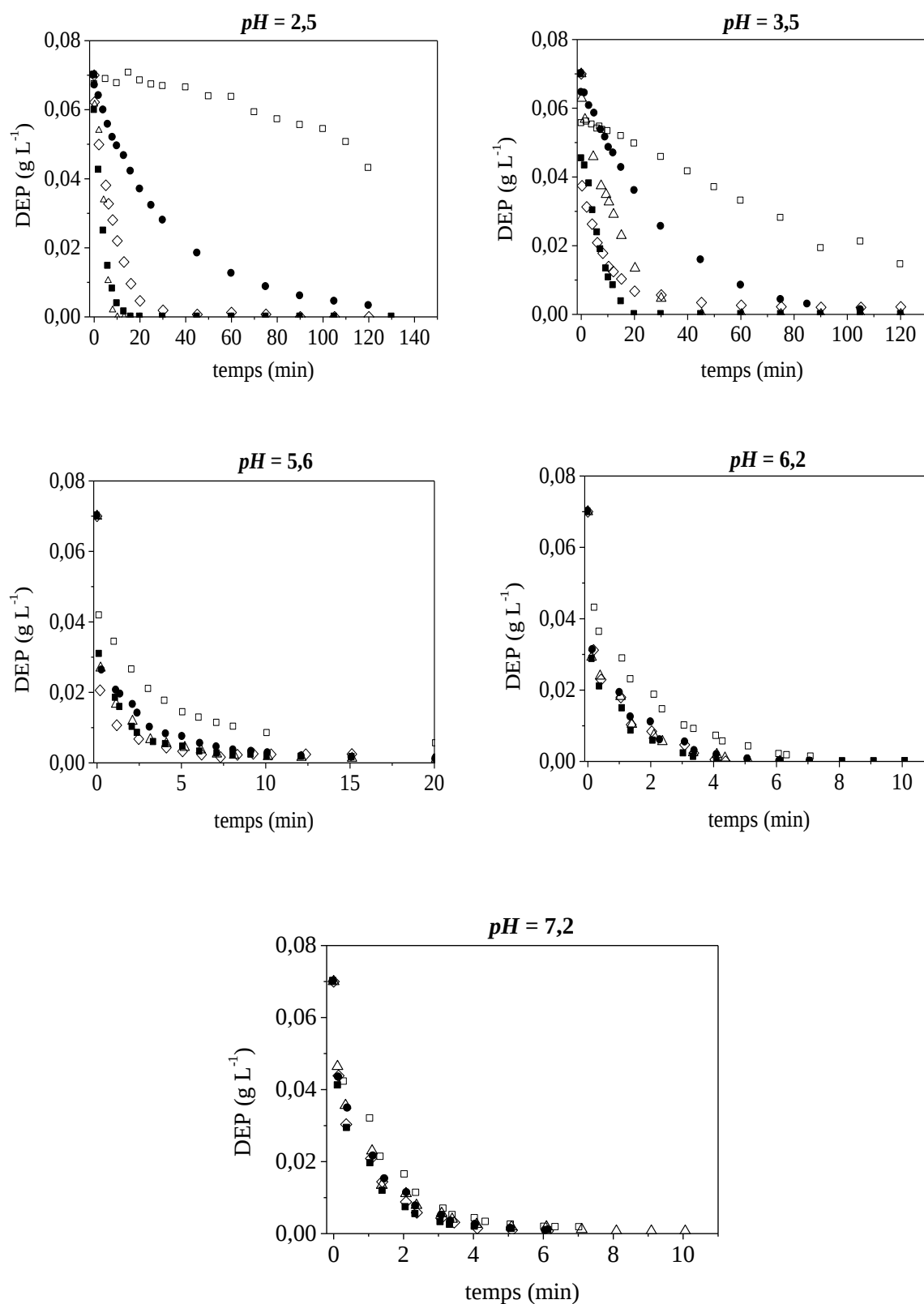
Il est maintenant important de savoir si l'utilisation du couplage  $O_3/CA$  permet d'obtenir un traitement plus efficace et si les conditions opératoires (nature du CA,  $pH$ ) influent sur ce procédé.

## II.4.2.Couplage $O_3/CA$

### II.4.2.1. Elimination du DEP par le couplage $O_3/CA$

L'ozonation du DEP a été réalisée en testant les 4 CA fournis par la société PICA (L 27, X 17, F 22 et S 21). Les expériences ont été réalisées à 20°C et aux différentes valeurs de  $pH$  étudiées précédemment. L'évolution de la concentration en DEP au cours du temps avec

les 4 CA aux différents  $pH$  est présentée sur la Figure 40. Les résultats obtenus lors de l'ozonation simple ont été ajoutés pour faciliter la comparaison des procédés.



**Figure 40** - Évolution de la concentration en DEP lors du traitement par le couplage O<sub>3</sub>/CA à différentes valeurs de  $pH$  (S 21 (●), F 22(◇), L 27 (■), X 17 (△), ozonation seule (□))

Les courbes d'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA montrent que ce couplage permet une dégradation plus rapide du polluant par rapport à celle obtenue par ozonation seule : pour tous les CA et dans toutes les conditions opératoires, l'élimination du DEP en présence de CA est plus rapide qu'en ozonation seule.

Les résultats montrent également que le couplage est surtout intéressant à *pH* acide. Ainsi, à *pH* = 2,5 le taux d'abattement après 10 minutes de traitement est de 94 % pour le couplage O<sub>3</sub>/L 27, alors que le taux d'abattement n'est que de 4,3 % en ozonation seule (Tableau 29 et 33). En outre, les résultats montrent une forte influence de la nature du CA utilisé, le L 27 présentant les meilleurs résultats et le S 21 les moins bons.

Comme pour l'ozonation seule, il apparaît que la cinétique de dégradation du DEP dépend fortement du *pH*. Ainsi pour tous les CA à *pH* = 6,2 et *pH* = 7,2, une élimination totale du DEP est obtenue en moins de 8 minutes, alors qu'à une valeur de *pH* = 2,5 il faut entre 10 minutes (X 17) et plus de 100 minutes (S 21) pour obtenir ce résultat.

**Tableau 33** - Taux d'abattement après 10 minutes de traitement par le couplage O<sub>3</sub>/CA

| <i>pH</i>            | 2,5                         | 3,5                         | 5,5                         | 6,2                         | 7,2                         |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                      | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) |
| O <sub>3</sub> seul  | 4,3                         | 24,3                        | 88,6                        | 100                         | 100                         |
| O <sub>3</sub> /L 27 | 94,0                        | 100                         | 100                         | 100                         | 100                         |
| O <sub>3</sub> /F 22 | 68,0                        | 80,0                        | 100                         | 100                         | 100                         |
| O <sub>3</sub> /X 17 | 100                         | 54,0                        | 100                         | 100                         | 100                         |
| O <sub>3</sub> /S 21 | 30,0                        | 31,0                        | 100                         | 100                         | 100                         |

Plusieurs effets peuvent être à l'origine de ce phénomène. D'une part, il a été vu précédemment qu'une augmentation du *pH* favorise l'action indirecte (plus rapide) de l'ozone en phase liquide. D'autre part, il se pourrait que la nature et l'intensité des interactions entre le CA et l'O<sub>3</sub> évoluent en fonction du *pH* en favorisant les mécanismes de type radicalaire. Cette hypothèse pourra être ultérieurement vérifiée grâce aux expériences réalisées en présence d'un inhibiteur de radicaux libres.

Les constantes de vitesse globales (*k*<sub>global</sub>) ont été obtenues par une modélisation de pseudo-premier ordre en traçant la courbe ln ([DEP]<sub>t</sub>) en fonction du temps. Les résultats sont présentés dans le Tableau 34.

**Tableau 34** – Modélisation, par le modèle du pseudo-premier ordre, de la cinétique d'élimination du DEP à différents valeurs de  $pH$  (couplage  $O_3/CA$ )

| $pH$ | 2,5                                   |       | 3,5                                   |       | 5,5                                   |       | 6,2                                   |       | 7,2                                   |       |
|------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|-------|
|      | $k_{global}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{global}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{global}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{global}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{global}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| F 22 | 0,122                                 | 0,989 | 0,085                                 | 0,994 | 0,301                                 | 0,998 | 0,640                                 | 0,979 | 0,755                                 | 0,994 |
| L 27 | 0,290                                 | 0,992 | 0,161                                 | 0,992 | 0,518                                 | 0,987 | 0,921                                 | 0,987 | 0,866                                 | 0,990 |
| S 21 | 0,027                                 | 0,998 | 0,037                                 | 0,997 | 0,258                                 | 0,998 | 0,770                                 | 0,998 | 0,697                                 | 0,993 |
| X 17 | 0,489                                 | 0,995 | 0,087                                 | 0,990 | 0,327                                 | 0,992 | 0,754                                 | 0,995 | 0,721                                 | 0,996 |

Ces résultats montrent que le modèle choisi décrit correctement la cinétique d'ozonation du DEP ( $R^2 > 0,987$ ) quelles que soient les conditions expérimentales.

Les constantes de vitesse globales ( $k_{global}$ ) obtenues sont différentes selon le CA utilisé et le  $pH$  de la solution. La détermination de  $k_{global}$  a permis de calculer la contribution des mécanismes hétérogènes ( $\delta_{hétérogène}$ ) dans le couplage  $O_3/CA$  selon les Équations 66 et 67. Les résultats sont présentés dans le Tableau 35.

**Tableau 35** - Contribution cinétique des mécanismes hétérogènes,  $\delta_{hétérogène}$ , dans le couplage  $O_3 / CA$  pour le traitement d'une solution de DEP

|      | $pH$ |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|
| CA   | 2,5  | 3,5  | 5,5  | 6,2  | 7,2  |
| F 22 | 97,0 | 88,9 | 34,3 | 25,6 | 18,8 |
| L 27 | 98,7 | 94,2 | 61,8 | 48,3 | 29,2 |
| S 21 | 86,7 | 74,8 | 23,4 | 38,1 | 11,7 |
| X 17 | 99,3 | 89,2 | 39,5 | 36,8 | 14,9 |

Cette modélisation confirme une influence très forte du  $pH$  sur la cinétique de décomposition du DEP par le couplage  $O_3/CA$ . La tendance générale est une augmentation de  $k_{global}$  lorsque le  $pH$  augmente. Ainsi, lorsque le  $pH$  évolue de 2,5 à 7,2,  $k_{global}$  évolue de 0,122  $\text{min}^{-1}$  à 0,755  $\text{min}^{-1}$  avec le F 22 ; de 0,161  $\text{min}^{-1}$  à 0,921  $\text{min}^{-1}$  avec le L 27 ; de 0,027  $\text{min}^{-1}$  à 0,770  $\text{min}^{-1}$  avec le S 21 et de 0,087  $\text{min}^{-1}$  à 0,754  $\text{min}^{-1}$  avec le X 17.

Cependant, cette évolution n'est pas linéaire. Ainsi, il apparaît une diminution de la constante de vitesse pour tous les CA (sauf pour le S 21) lorsque le  $pH$  évolue de 2,5 à 3,5 et une stagnation lorsque le  $pH$  passe de 5,6 à 7,2.

En outre, les résultats montrent que, même si le couplage permet d'améliorer la cinétique de dégradation du DEP dans toutes les conditions, c'est principalement à  $pH$  acide que l'apport du couplage est le plus intéressant : les constantes de vitesse obtenues aux  $pH$  plus élevés ( $pH > 6,2$ ) étant proches de celles obtenues en ozonation seule. Ainsi, l'ozonation simple du DEP pour un  $pH > 6,2$  est déjà relativement rapide (l'élimination totale du DEP par ozonation simple est obtenue en 7 minutes à  $pH = 6,2$  et 6 minutes à  $pH = 7,2$ ) et l'ajout de CA semble moins nécessaire (du point de vue cinétique de dégradation du DEP). Ceci est confirmé par les valeurs de  $\delta_{\text{hétérogène}}$  qui montrent que la majorité de la dégradation du DEP est due aux actions directe et indirecte de l' $O_3$  ( $25,6 < \delta_{\text{hétérogène}} (\%) < 48,3$  à  $pH = 6,2$  et  $11,7 < \delta_{\text{hétérogène}} (\%) < 29,2$  à  $pH = 7,2$ ).

Aux valeurs de  $pH$  plus acides ( $< 5,6$ ), la contribution du CA est très élevée,  $\delta_{\text{hétérogène}}$  variant entre 86,7% (S 21) et 99,3 % (X 17) à  $pH = 2,5$  et entre 74,8% (S 21) et 94,2% (L 27) à  $pH = 3,5$ . Dans ces conditions, le couplage permet une amélioration très significative de la cinétique de dégradation du polluant par rapport à l'ozonation seule. Ainsi, ce couplage présente un fort intérêt lorsque la cinétique d'ozonation en phase liquide est lente.

Enfin, ces résultats montrent que l'efficacité du couplage  $O_3/CA$  dépend fortement des propriétés du CA. Des résultats très différents ont été observés selon le CA utilisé, même si tous permettent une amélioration significative de la cinétique de dégradation du DEP. L'analyse des résultats permet d'obtenir le classement suivant :  $k_{L27} > k_{X17} > k_{F22} > k_{S21}$ . Plusieurs effets pourraient expliquer cette influence de la nature du CA.

Ce type de procédé fait intervenir des réactions triphasiques (CA/ $O_3$ /composé en phase liquide). Le transfert de matière joue donc un rôle important dans ce type de couplage. Or, le transfert de matière à l'intérieur du CA dépend notamment des macropores et mésopores (constituant la surface externe) facilitant l'accès aux micropores, dans lesquels se déroulent les phénomènes d'adsorption. A titre d'exemple, Faria (**Faria P.C.C. et al., 2006**) dans une étude concernant la cinétique de décomposition de l' $O_3$  en phase liquide par le CA, a montré que la cinétique de décomposition était favorisée par des surfaces mésoporeuses ( $S_{\text{més}})$  et microporeuses ( $S_{\text{micro}}$ ) élevées. Ceci pourrait expliquer les résultats du S 21 : ce CA est essentiellement microporeux ( $S_{\text{ext}} = 18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $S_{\text{micro}} = 969 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), ce qui ne favorise pas la diffusion des espèces ( $O_3$  et DEP) au sein de ce CA et limite donc son efficacité. Ceci montre que les propriétés texturales du CA influent sur l'efficacité du couplage et que le volume

microporeux n'est pas le seul paramètre important, le CA doit aussi présenter une surface externe élevée.

Cependant, les propriétés poreuses ne peuvent pas à elles seules expliquer l'ensemble des résultats : le X 17 ( $S_{ext} = 130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $S_{micro} = 384 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) présente des résultats aussi bons que le F 22 ( $S_{ext} = 256 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $S_{micro} = 614 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) alors que ses propriétés texturales sont moins favorables. Ceci indique que les propriétés chimiques jouent aussi un rôle important et montre l'influence des fonctions basiques : le X 17, qui ne présente pas de propriétés texturales avantageuses, permet d'obtenir des constantes de vitesse de dégradation du DEP relativement élevées. Ceci pourrait être expliqué par la présence importante de fonctions basiques à la surface du CA (total basique =  $0,85 \text{ meq g}^{-1}$ ) qui pourrait favoriser l'effet du couplage. Selon quelques études (**Sanchez-Polo M. et al., 2005a ; Sanchez-Polo M. et al., 2005b ; Faria P.C.C. et al., 2005**) les fonctions basiques de surface du CA permettent d'obtenir de meilleurs résultats dans le couplage  $\text{O}_3/\text{CA}$  grâce à l'interaction entre l' $\text{O}_3$  et les groupements basiques de type pyronne et chromène présents à la surface du CA. D'après ces auteurs, la réduction de l'ozone sur la surface du charbon résulte de la formation d'ions  $\text{OH}^-$  et de molécules d' $\text{H}_2\text{O}_2$ , espèces capables d'initier la décomposition de l'ozone en phase aqueuse et permettant également l'augmentation de la transformation de l' $\text{O}_3$  en radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ).

L'importance des propriétés chimiques est également montrée par les résultats du L 27 qui permet d'obtenir la cinétique de dégradation du DEP la plus rapide. Ce CA présente des propriétés texturales importantes ( $S_{ext} = 444 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $S_{micro} = 616 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) mais également une quantité élevée de groupements acides (total acide =  $1,57 \text{ meq g}^{-1}$ ). En outre, ce CA présente un caractère acide ( $\text{pH}_{PZC} = 3,0$ ). Or, certaines études ont montré que les fonctions acides déprotonées peuvent jouer un rôle d'initiateur de radicaux libres (**Hoigné J. et al., 1983a ; Hoigné J. et al., 1983b ; Valdés H. et al., 2006a ; Dehouli H. et al., 2010**). Ainsi, lorsque le  $\text{pH} > \text{pH}_{PZC}$ , ces fonctions acides sont déprotonées et l'efficacité du couplage semble alors être augmentée (l'interaction entre l' $\text{O}_3$  et les fonctions acides déprotonées conduit à la formation d'ions  $\text{O}_2^-$  and  $\text{O}_3^-$  augmentant les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) dans le système). Ainsi, les résultats obtenus avec le L 27 pourraient être expliqués par le nombre important de groupements carboxyliques déprotonés (total acide =  $1,57 \text{ meq g}^{-1}$ , dont  $0,81 \text{ meq g}^{-1}$  de carboxyliques) à la surface du CA qui favoriseraient la génération des radicaux libres, même à des  $\text{pH}$  relativement acides. Cette hypothèse pourra être vérifiée ultérieurement en réalisant des expériences en présence de *t*-BuOH.

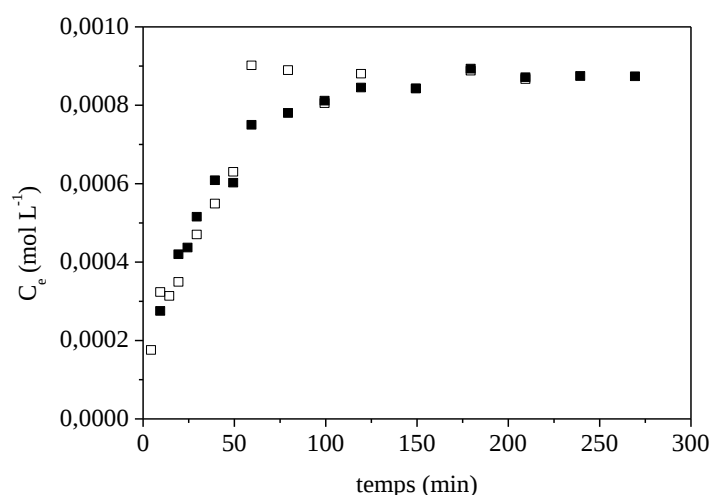
Ainsi, cette étude montre l'importance des propriétés texturales du CA (notamment les surfaces externe et microporeuse) mais également celles de ses propriétés chimiques : la

présence de groupements acides ou basiques permet de favoriser l'efficacité du procédé. Néanmoins, il est à noter qu'un effet antagoniste concernant l'influence des fonctions acides est mentionné dans la littérature : selon Jans (**Jans U. et al., 1998**), la décomposition de l' $O_3$  en présence de CA peut être due à une interaction entre les ions hydroxyles  $OH^-$  et  $O_3$  à la surface du CA. Or, lorsque le  $pH > pH_{pzc}$ , il peut se produire une répulsion électrostatique entre les ions  $OH^-$  et la surface du CA chargée négativement, limitant alors l'interaction. Dans la présente étude, cet effet ne semble pas avoir limité l'efficacité du L 27.

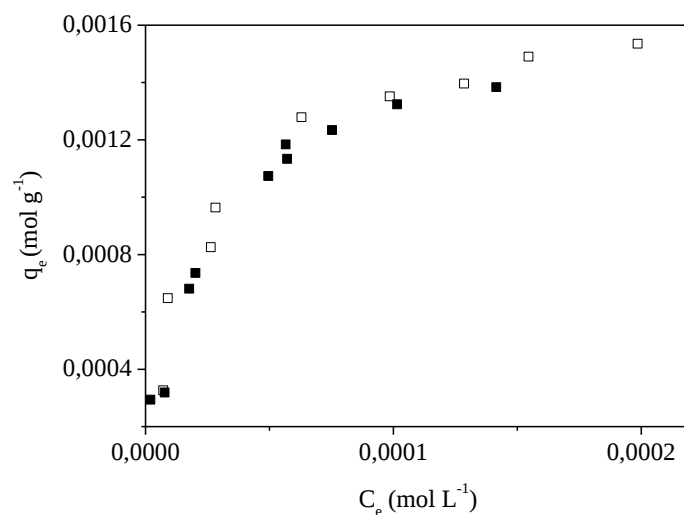
L'influence des propriétés chimiques et structurales ont été démontrées. Afin de bien maîtriser cette interaction et donc le couplage  $O_3/CA$ , il est important de comprendre comment ces différentes propriétés influent sur le couplage, et notamment la nature (moléculaire ou radicalaire) des interactions. Pour cela, des expériences en présence d'un inhibiteur de radicaux libres, le *t*-BuOH, ont été réalisées.

#### II.4.2.2. Elimination du DEP par le couplage $O_3/CA$ en présence d'un inhibiteur de radicaux libres

La détermination de la nature des réactions a été réalisée par ajout de *t*-BuOH à la solution de DEP initiale. Il a été préalablement vérifié que la présence de cet inhibiteur de radicaux libres n'influe pas sur l'adsorption du DEP sur le CA : les cinétiques (Figure 41) et isothermes (Figure 42) d'adsorption du DEP en absence et en présence de *t*-BuOH ont été réalisées.

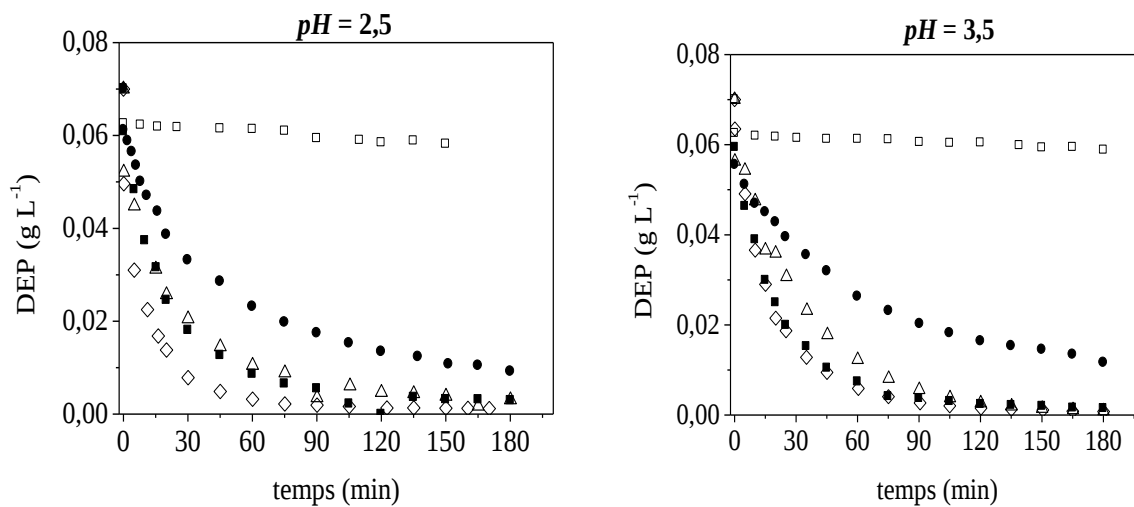


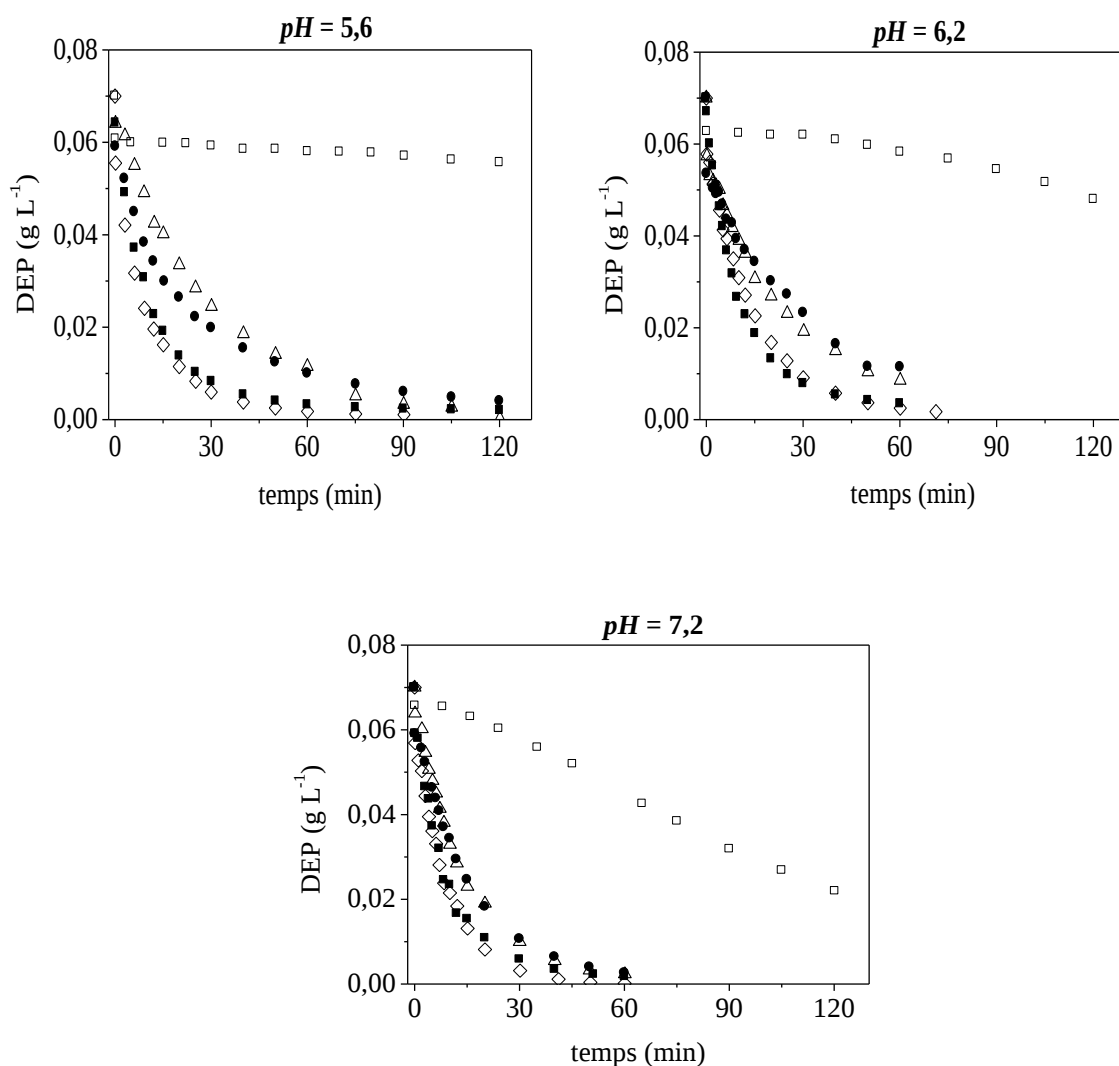
**Figure 41** - Cinétique d'adsorption du DEP sur le CA L 27 à  $pH = 5$  et  $T = 20^\circ C$  en absence (□) et en présence (■) de *t*-BuOH



**Figure 42** - Isotherme d'adsorption du DEP sur le CA L 27 à  $pH = 5$  et  $T = 20^\circ C$  en absence (□) et en présence (■) de  $t$ -BuOH

L'évolution de la concentration en DEP au cours du temps lors du couplage  $O_3/CA$  en présence de  $t$ -BuOH aux différents  $pH$  est présentée sur la Figure 43.





**Figure 43** - Évolution de la concentration du DEP lors du traitement par le couplage O<sub>3</sub>/CA en présence de *t*-BuOH à différents *pH* (S 21 (●), F 22 (◇), L 27 (■), X 17 (Δ), ozonation seule (□))

Les courbes d'élimination du DEP en présence d'un inhibiteur de radicaux libres (Figure 44) montrent que l'ajout du *t*BuOH ralentit considérablement l'élimination du DEP dans toutes les conditions de *pH* étudiées. A *pH* = 7,2, l'élimination complète du DEP n'est observée qu'après 60 minutes de traitement. Sans l'inhibiteur, cette élimination est obtenue au bout de 6 minutes (Figure 40). Les résultats montrent également que le taux d'abattement après 10 minutes de traitement à *pH* = 2,5 est de 94 % pour le couplage O<sub>3</sub>/L 27, alors que le taux d'abattement n'est que de 45 % en présence du *t*-BuOH (Tableau 36). Ces résultats mettent en évidence une contribution significative des mécanismes radicalaires dans l'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA.

**Tableau 36** - Taux d'abattement après 10 minutes de traitement d'une solution de DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA en présence de *t*-BuOH

| <i>pH</i>             | 2,5                         | 3,5                         | 5,5                         | 6,2                         | 7,2                         |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                       | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) | <i>ta</i> <sub>10</sub> (%) |
| O <sub>3</sub> / L 27 | 45                          | 46                          | 65                          | 55                          | 69                          |
| O <sub>3</sub> / F 22 | 67                          | 47                          | 65                          | 55                          | 69                          |
| O <sub>3</sub> / X 17 | 42                          | 32                          | 39                          | 44                          | 53                          |
| O <sub>3</sub> / S 21 | 32                          | 32                          | 45                          | 47                          | 51                          |

Les constantes de vitesse globale moléculaire ( $k_{global\ mol}$ ) ont été obtenues par une modélisation de pseudo-premier ordre en traçant la courbe  $\ln ([DEP]_t)$  en fonction du temps (Équation 72). Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.

**Tableau 37** - Modélisation de la cinétique d'élimination du DEP par voie moléculaire dans le couplage O<sub>3</sub>/CA à différents *pH* par le modèle de pseudo-premier ordre

| <i>pH</i> |                                                       |                |                                                       |                |                                                       |                |                                                       |                |                                                       |                |
|-----------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------|----------------|
|           | 2,5                                                   |                | 3,5                                                   |                | 5,5                                                   |                | 6,2                                                   |                | 7,2                                                   |                |
| CA        | <i>k<sub>global mol</sub></i><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k<sub>global mol</sub></i><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k<sub>global mol</sub></i><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k<sub>global mol</sub></i><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k<sub>global mol</sub></i><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| F 22      | 0,038                                                 | 0,986          | 0,031                                                 | 0,983          | 0,067                                                 | 0,987          | 0,059                                                 | 0,997          | 0,099                                                 | 0,999          |
| L 27      | 0,035                                                 | 0,978          | 0,035                                                 | 0,992          | 0,074                                                 | 0,993          | 0,073                                                 | 0,986          | 0,091                                                 | 0,995          |
| S 21      | 0,013                                                 | 0,980          | 0,011                                                 | 0,995          | 0,027                                                 | 0,991          | 0,030                                                 | 0,996          | 0,054                                                 | 0,997          |
| X 17      | 0,028                                                 | 0,991          | 0,024                                                 | 0,995          | 0,029                                                 | 0,994          | 0,034                                                 | 0,996          | 0,060                                                 | 0,997          |

Ces résultats montrent que le modèle choisi décrit correctement la cinétique de dégradation du DEP ( $R^2 > 0,978$ ). Les constantes de vitesse obtenues sont différentes selon le CA utilisé et selon le *pH* de la solution. D'après le tableau 36, ces constantes ont tendance à augmenter avec le *pH*. En outre, les résultats diffèrent selon le CA utilisé, le couplage O<sub>3</sub>/S 21 étant le moins performant. Ceci peut être expliqué par les propriétés poreuses de ce CA défavorisant le couplage, comme montré précédemment. Une fois la constante cinétique globale moléculaire calculée, il a été possible d'estimer la contribution cinétique des mécanismes radicalaires ( $\delta_{radicalaire}$ ) (Tableau 38).

**Tableau 38** - Contribution cinétique des mécanismes radicalaires  $\delta_{radicalaire}$  dans le couplage  $O_3$  / CA pour le traitement d'une solution de DEP

| <i>pH</i> | 2,5  | 3,5  | 5,6  | 6,2  | 7,2  |
|-----------|------|------|------|------|------|
| F 22      | 68,7 | 63,3 | 80,9 | 89,5 | 86,9 |
| L 27      | 87,9 | 78,5 | 85,8 | 92,0 | 89,4 |
| S 21      | 52,6 | 69,9 | 89,9 | 96,1 | 92,2 |
| X 17      | 94,3 | 72,5 | 90,9 | 95,5 | 91,7 |

Les résultats présentés dans le Tableau 38 montrent que la contribution cinétique des mécanismes radicalaires est supérieure à 50 % à tous les *pH* et pour tous les CA utilisés. L'élimination du DEP par le couplage  $O_3$ /CA est donc majoritairement réalisée par des mécanismes de type radicalaire.

Aux valeurs de *pH* les plus élevées, l'élimination du DEP semble pouvoir être attribuée au mécanisme d'ozonation indirecte ( $\delta_{radicalaire} > 86,9$  à *pH* = 7,2), le CA n'ayant qu'une influence moyenne ( $\delta_{homogène}$  variant entre 70,8 % et 88,3 %, à *pH* = 7,2). A des valeurs de *pH* plus acides, il apparaît que la dégradation du DEP est aussi majoritairement de nature radicalaire, ces dernières semblant initiées et promues par la présence du CA ( $\delta_{hétérogène}$  variant entre 86,7 % (S 21) et 99,3 % (X 17) à *pH* = 2,5). Le procédé présente donc l'avantage de permettre la génération de radicaux libres  $OH^\bullet$  même à des valeurs de *pH* acides.

Ces résultats montrent également l'importance des fonctions chimiques de surface dans la contribution cinétique des mécanismes radicalaires lors du couplage  $O_3$ /CA : Le L 27 (acide) et le X 17 (basique) favorisent ces mécanismes radicalaires (pour le L 27  $\delta_{radicalaire}$  varie entre 87,9 % (*pH* = 2,5) et 89,4 % (*pH* = 7,2) et pour le X 17  $\delta_{radicalaire}$  varie entre 72,5 % (*pH* = 3,5) et 81,7 % (*pH* = 7,2)).

La contribution cinétique de la décomposition du DEP due à des mécanismes radicalaires promus ou initiés par interaction entre l' $O_3$  et le CA ( $\delta_{CA}^{radicalaire}$ ), est déterminée grâce à l'Équation 75 et présentée par le Tableau 39 :

**Tableau 39** - Contribution des mécanismes radicalaires ( $\delta_{CA}^{\text{radicalaire}}$ ) à la surface du CA, dus à l'interaction  $O_3/CA$  à différents  $pH$  pour le traitement d'une solution de DEP

| % ( $\delta_{CA}^{\text{radicalaire}}$ ) | 2,5  | 3,5  | 5,6  | 6,2  | 7,2  |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| F 22                                     | 66,2 | 52,7 | 15,4 | 15,5 | 6,9  |
| L 27                                     | 86,9 | 72,8 | 47,8 | 40,5 | 19,8 |
| S 21                                     | 41,1 | 45,6 | 13,6 | 34,5 | 5,3  |
| X 17                                     | 93,6 | 62,1 | 30,6 | 32,6 | 7,9  |

Les résultats présentés dans le tableau 39 confirment les affirmations précédentes et précisent le rôle du CA dans le procédé : à  $pH$  acide, la principale voie d'élimination du DEP est réalisée par des réactions radicalaires dues à l'interaction entre l' $O_3$  et les groupements de surface du CA. A titre d'exemple  $\delta_{CA}^{\text{radicalaire}}$  varie de 41,1 % à 93,6 % à  $pH = 2,5$ , en fonction du matériau utilisé. Le CA joue donc clairement le rôle de promoteur et d'initiateur de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  ainsi que de support réactionnel. Ces résultats confirment aussi que plus les CA comportant des fonctions chimiques, favorisent les mécanismes radicalaires et donc l'efficacité du procédé (Tableaux 38 et 39) : les CA L 27 (acide) et X 17 (basique) favorisent la génération de radicaux. Aux valeurs de  $pH$  élevés, lorsque les réactions en phase liquide sont plus rapides la proportion des réactions se déroulant en phase liquide augmente et le CA a moins d'influence sur l'efficacité du traitement, d'où une diminution de  $\delta_{CA}^{\text{radicalaire}}$ .

### II.4.3. Conclusion

L'étude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage  $O_3/CA$  a permis d'évaluer l'efficacité de ce procédé  $O_3/CA$  pour l'élimination de ce composé modèle de la famille des phtalates.

Dans un premier temps, l'ozonation simple (phase homogène) a été réalisée et la constante de vitesse de décomposition du DEP dans le liquide, ( $k_{\text{homogène}}$ ) a été estimée par un modèle cinétique du pseudo-premier ordre. Les résultats ont montré une influence forte du  $pH$  sur la cinétique d'ozonation du polluant. Plus le  $pH$  est élevé, plus la cinétique d'ozonation est rapide,  $k_{\text{homogène}}$  variant entre  $0,004 \text{ min}^{-1}$  ( $pH = 2,5$ ) et  $0,613 \text{ min}^{-1}$  ( $pH = 7,2$ ). Ceci peut être expliqué par la présence de radicaux hydroxyles générés par l'interaction entre  $O_3$  et  $OH^-$ , la concentration de ces ions augmentant avec le  $pH$ . Ensuite, l'ozonation réalisée en présence

d'un inhibiteur de radicaux libres (*t*-BuOH), a montré que dans toutes les conditions opératoires, la dégradation du DEP est plus lente. En outre, même à des *pH* acides, une partie non négligeable des réactions est de type radicalaire. Ceci pourrait être aussi attribué au rôle de promoteur de radicaux libres du DEP. Les résultats ont montré qu'à *pH* acides, la cinétique de dégradation est relativement lente et nécessite un temps de traitement très long.

Dans un second temps, la dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA a également été étudiée avec 4 CA différents. Les courbes d'élimination du DEP obtenues montrent une dégradation plus rapide que dans le cas de l'ozonation seule. En outre, les résultats montrent que, même si le couplage permet d'améliorer la cinétique de dégradation du DEP dans toutes les conditions, c'est surtout à *pH* acide que l'apport du couplage est le plus intéressant, les constantes de vitesse obtenues ( $k_{global}$ ) aux valeurs de *pH* les plus élevées étant proches de celles obtenues en ozonation seule. Les résultats montrent également que l'efficacité du couplage O<sub>3</sub>/CA dépend fortement des propriétés chimiques et texturales du CA. Un CA présentant des surfaces externe et microporeuse élevées sera plus efficace dans ce type de couplage. La présence de fonctions de surface, qu'elles soient basiques ou acides, semble également favoriser ce couplage.

Enfin, la dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA en présence du *t*-BuOH a été réalisée afin de déterminer la nature des réactions. Les courbes d'élimination du DEP ont montré que l'ajout du *t*-BuOH ralentit considérablement l'élimination du DEP dans toutes les conditions de *pH* et avec tous les CA utilisés. Les constantes de vitesse obtenues ( $k_{global\ mol}$ ) sont également différentes selon le CA utilisé et ont tendance à augmenter avec le *pH*. La contribution cinétique des mécanismes radicalaires ( $\delta_{radicalaire}$ ) dans le couplage O<sub>3</sub>/CA a été estimée. Les résultats ont montré que cette contribution est toujours très élevée (supérieure à 50%) à tous les *pH* et pour tous les CA utilisés. L'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA est donc majoritairement réalisée par des mécanismes de type radicalaire. A *pH* acide, la principale voie d'élimination du DEP est réalisée par des réactions radicalaires se déroulant à la surface du CA ou dues à l'interaction O<sub>3</sub>/CA. Le CA joue donc clairement un rôle de promoteur et d'initiateur de radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> ainsi que de support réactionnel. A des *pH* plus élevés, l'ozonation par voie indirecte en phase homogène devient prépondérante.

Les résultats ont ainsi permis de mieux comprendre le mécanisme du couplage O<sub>3</sub>/CA. L'importance des conditions opératoires et du choix du CA ont été mis en évidence. Cependant, dans cette partie, seule la cinétique de dégradation du DEP a été étudiée. Or l'oxydation suppose la dégradation des molécules en sous-produits pouvant eux présenter une certaine toxicité. Afin de juger de l'efficacité du procédé, il faut alors connaître l'évolution de ces sous-produits et leur toxicité. La dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA se déroulant

majoritairement par des mécanismes radicalaires, le traitement pourrait éventuellement conduire à une minéralisation complète. Cela pourrait s'avérer nécessaire et extrêmement intéressant selon la toxicité des sous-produits. La suite de l'étude consiste ainsi à étudier la minéralisation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA. Il sera notamment intéressant de voir si à *pH* élevé, le couplage, dont l'intérêt semble mineur vis-à-vis de la cinétique d'élimination du DEP, ne permet pas une amélioration significative dans la minéralisation du polluant. En outre, le CA semble jouer un rôle de support réactionnel. Ceci signifie que l'ozonation pourrait régénérer *in situ* le CA et prolonger ainsi sa durée de vie, ce qui pourrait être économiquement très intéressant. Il serait ainsi nécessaire de suivre l'état du CA et notamment d'évaluer la quantité de composés adsorbés par des analyses thermogravimétriques.

### **III. Etude de la minéralisation et de la toxicité du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA**

#### **III.1. Objectif**

L'étude cinétique a montré l'intérêt du couplage vis-à-vis de la dégradation du polluant cible, notamment à *pH* acide. Afin de juger de l'efficacité du traitement, il est maintenant nécessaire de s'interroger sur le devenir de ce produit cible, en suivant l'évolution de la minéralisation (transformation de ces polluants en eau et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)) et de la toxicité de l'effluent au cours du traitement. En fait, l'oxydation suppose la génération de sous-produits d'oxydation pouvant être aussi toxiques (voire plus toxiques) que leur précurseur. A titre d'exemple, certains auteurs ont montré que les sous-produits d'ozonation formés à partir de différents polluants (composés pharmaceutiques comme le bezafibrate ou l'estradiol (**Dantas F.R. et al., 2007 ; Salter D. et al., 2010**), colorants industriels (**Gamal El-Din M. et al., 2006**)) sont plus toxiques que le polluant initial.

Le suivi de la minéralisation a été réalisé par mesure du carbone organique total (COT) et celui de la toxicité par mesure de l'inhibition de la bioluminescence de bactéries *vibrio fischeri*. Les expériences ont été réalisées entre *pH* = 2,5 (pour lequel le couplage est plus intéressant que les procédés classiques) et *pH* = 7,2 (afin de vérifier si à défaut d'être avantageux sur la cinétique de dégradation du polluant cible, ce couplage présente un intérêt en termes de toxicité pour l'élimination des sous-produits de dégradation). Les deux CA (L 27 et X 17) présentant les propriétés chimiques et texturales les plus adaptées au couplage O<sub>3</sub>/CA

et ayant conduit aux meilleurs résultats cinétiques ont été utilisés. En outre, afin de comprendre le rôle du CA et d'obtenir des informations sur sa durée de vie au sein du couplage, certaines analyses (thermogravimétriques, IRTF, isothermes à l'azote à 77 K) ont été réalisées à différentes étapes au cours du traitement.

## III.2. Méthode

### III.2.1. Protocole opératoire

Le pilote d'ozonation utilisé pour l'étude de la minéralisation et de la toxicité est celui décrit précédemment pour l'étude cinétique (II.3.1). Initialement, le réacteur est chargé avec 750 mL d'une solution de DEP ( $0,617 \text{ g L}^{-1}$ ) dont la teneur en COT est de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ . Cette solution est préparée avec une solution tampon phosphate ( $pH = 2,5, 5,6$  ou  $7,2$ ). Pour les expériences réalisées en présence de CA, une masse de 2,0 g de CA est ensuite introduite. L'ozone, fabriqué à partir d'oxygène pur dans un ozoneur (BMT 903 N), est alors introduit en fond de réacteur par un diffuseur poreux à la concentration de  $140 \text{ g Nm}^{-3}$  et à un débit gazeux de  $50 \text{ NL h}^{-1}$  afin de maintenir une concentration constante en  $\text{O}_3$  dissous dans la solution (concentration mesurée par la méthode au carmin indigo). Les paramètres opératoires suivants ont été appliqués pour toutes les manipulations (Tableau 40) :

**Tableau 40** - Paramètres opératoires de l'étude de la minéralisation du DEP

|                                               |     |
|-----------------------------------------------|-----|
| Température ( $^{\circ}\text{C}$ )            | 20  |
| Vitesse d'agitation ( $\text{tr min}^{-1}$ )  | 300 |
| Débit gaz ( $\text{NL h}^{-1}$ )              | 50  |
| Concentration en ozone ( $\text{g Nm}^{-3}$ ) | 140 |
| Temps (min)                                   | 400 |

Pour le suivi du COT, un volume de 10 mL d'échantillon est prélevé après différents temps de réaction. Immédiatement après le prélèvement, un volume de 200  $\mu\text{L}$  d'une solution de sulfite de sodium 0,1 M est introduit dans l'échantillon afin d'éliminer l'ozone dissous. Les échantillons sont ensuite filtrés ( $0,45 \mu\text{m}$ ) afin de séparer le liquide du CA. Pour le suivi de la toxicité, 250 mL d'échantillon étant nécessaires pour l'analyse, une expérience a du être

réalisée pour chaque point (60, 200 et 400 min). Lors de ces expériences de mesure de la toxicité, l’ozone dissous est éliminé par stripping à l’oxygène.

### III.2.2. Analyses

#### III.2.2.1. Analyse du carbone organique total (COT)

Dans l’eau, le carbone total (CT) se répartit en carbone organique total (COT) et carbone inorganique (CI). Ce dernier correspond à la présence d’ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et de dioxyde de carbone dissous.

Les mesures en CT et CI de la solution ont été réalisées à l’aide d’un COT-mètre TOC-V<sub>CSH</sub> Shimadzu. Le protocole opératoire des analyses CT et CI ainsi que le schéma représentant le fonctionnement du COT-mètre sont présentés en Annexe 13. Les courbes d’étalonnages CT et CI sont présentées dans l’Annexe 13.

La teneur en COT est déduite des deux mesures précédentes :

$$C_{COT} = C_{CT} - C_{IC} \quad \text{Équation 77}$$

Où,  $C_{COT}$  est la concentration en carbone organique total ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{CT}$  est la concentration en carbone total ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{IC}$  est la concentration en carbone inorganique ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

La mesure du COT de la solution initiale,  $COT_0$ , et du COT à l’instant  $t$ ,  $COT_t$ , permet de calculer le taux de minéralisation du DEP,  $t_{mt}$  (%), selon l’Équation suivante :

$$t_{mt} = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \cdot 100 \quad \text{Équation 78}$$

#### III.2.2.2. Analyse de la concentration en DEP

La concentration en DEP a été suivie par CLHP selon les paramètres définis précédemment lors de l’étude cinétique (II.3.3.2).

#### III.2.2.3. Analyse de la toxicité

La toxicité des effluents a été déterminée par des tests d’inhibition de la bioluminescence de bactéries *vibrio fischeri*. Ces analyses ont été réalisées par un laboratoire spécialisé SGS, selon la norme ISO 11348-2.

Ces tests ont été réalisés à 15°C en ajoutant du NaCl jusqu'à obtenir une salinité de 20 %. Pour chaque échantillon testé, plusieurs mesures sont réalisées à différentes dilutions. Les résultats obtenus permettent de déterminer la fraction de la concentration initiale de l'échantillon entraînant 50 % d'inhibition de la bioluminescence des bactéries en 30 minutes ( $CE_{50-30min}$ ). Une faible valeur de  $CE_{50-30min}$  traduit donc d'une toxicité élevée de l'effluent.

La valeur de  $CE_{50-30min}$  permet d'estimer la toxicité de la solution exprimée en unité de toxicité (TU). Cette unité, définie par l'Équation 79, est utilisée pour classifier la toxicité de la solution (Tableau 41) (Gamal El-Din M. *et al.*, 2006 ; Urtiaga A. *et al.*, 2006 ; Güneş E.H. *et al.*, 2008).

$$TU = \frac{100}{CE_{50-30min}} \quad \text{Équation 79}$$

**Tableau 41** – Echelle de toxicité des test d'inhibition de la bioluminescence de *vibrio fischeri*

| TU       | 0           | < 1         | 1 -10   | > 10         | > 100               |
|----------|-------------|-------------|---------|--------------|---------------------|
| Toxicité | Non toxique | Peu toxique | Toxique | très toxique | Extrêmement toxique |

#### III.2.2.4. Analyse thermogravimétrique des charbons actifs

Les analyses thermogravimétrique des CA ont été réalisées selon les paramètres définis précédemment (III.5, chapitre 2) afin d'estimer la quantité de produits déposés dans les pores du CA après différents temps de traitement.

### **III.3. Résultats et discussion**

#### **III.3.1. Manipulations préliminaires**

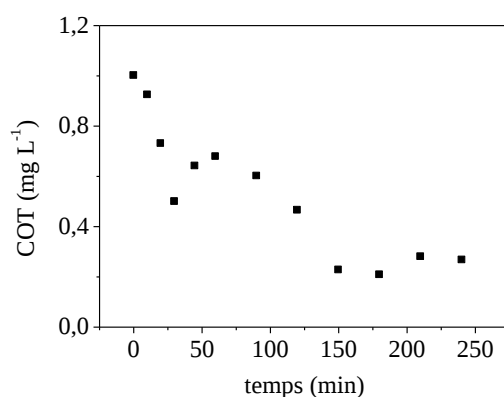
Préalablement à l'étude de la minéralisation du DEP, il est nécessaire de s'assurer que la teneur du COT mesurée correspond à la présence du DEP et de ses sous-produits et non à d'autres sources. D'une part, il est possible que le CA (qui est un matériau par définition carboné) puisse relarguer du carbone organique lors de son introduction en phase aqueuse. D'autre part, certaines études mentionnent une modification progressive des propriétés chimiques lorsque ce dernier est en contact avec l'ozone (oxydation des fonctions de surface) (**Alvarez P.M. *et al.*, 2005 ; Rivera-Utrilla J. *et al.*, 2006 ; Cagnon B. *et al.*, 2011**). Il est donc préalablement nécessaire d'analyser et éventuellement de quantifier l'évolution du COT d'une solution contenant du CA et soumise aux conditions d'ozonation définies précédemment (Tableau 40).

Pour cela, certaines manipulations préliminaires ont été réalisées avec chaque CA :

1. Le CA a été introduit dans une solution tampon, afin d'évaluer la quantité de carbone relarguée au cours du temps.
2. Le CA a été introduit dans une solution tampon en présence d'O<sub>3</sub>.

##### **III.3.1.1. Evolution du COT dans une solution contenant du CA**

L'évolution du COT d'une solution tampon phosphate, dans laquelle a été introduite une masse de 2,0 g de CA, a été suivie (L 27,  $pH = 5,6$ ). Les résultats sont présentés sur la Figure 44.



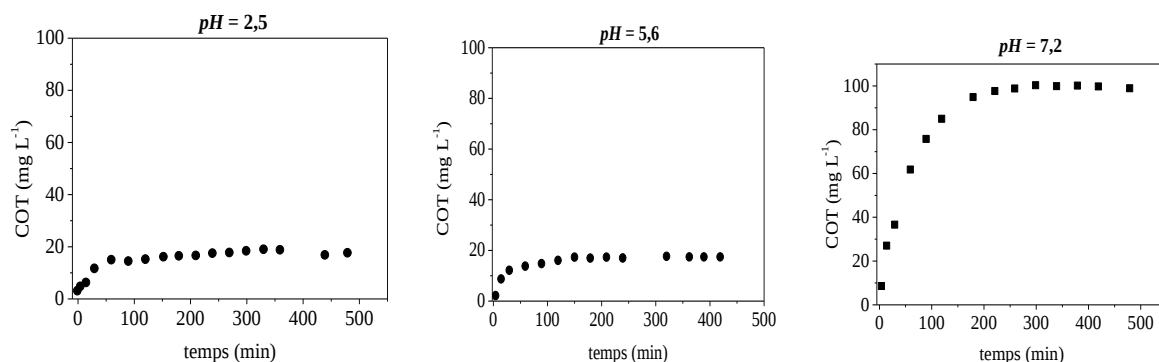
**Figure 44** - Évolution du COT dans une solution contenant du L 27

Aucun rejet significatif de carbone n'a été observé. Ainsi, au bout de 250 minutes une quantité maximale de 0,2 mg L<sup>-1</sup> a été observée, valeur inférieure à la limite de quantification de l'appareil (5 ppm). Le procédé d'adsorption seul ne relargue pas une quantité de composé carboné dans la solution qui pourrait interférer dans les résultats des expériences ultérieures.

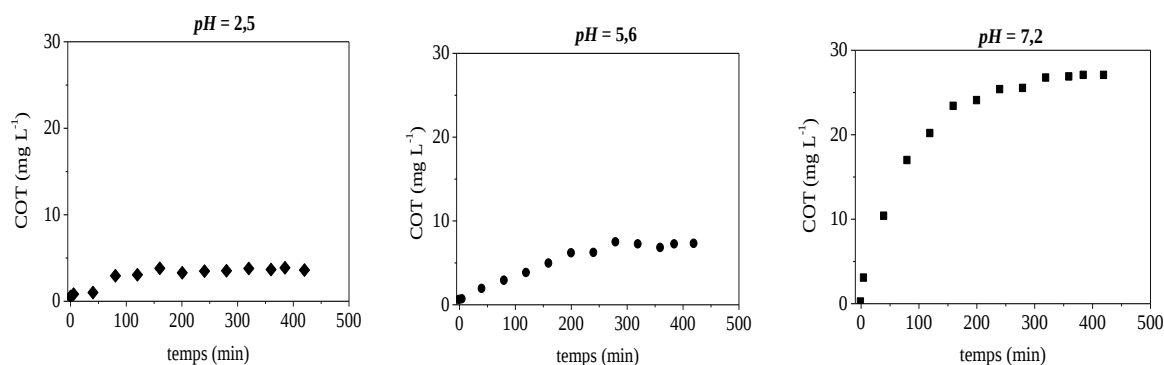
### III.3.1.2. Evolution du COT dans une solution contenant du CA et soumise à l'O<sub>3</sub>

Afin d'estimer la quantité de carbone relargué par les CA en présence d'ozone, plusieurs expériences ( $pH = 2,5$  ; 5,6 et 7,2) ont été réalisées avec les 2 CA choisis pour cette étude. Pour chaque expérience, le CA a été mis en phase aqueuse puis l'ozone a été introduit en continu, selon les paramètres opératoires décrits dans le Tableau 39.

L'évolution de la concentration du COT au cours du temps avec les CA L 27 et X 17 aux différents  $pH$  est présentée sur les Figures 45 et 46. Un test de répétabilité (même expérience réalisée 3 fois) a été réalisé avec le CA L 27 à  $pH = 2,5$  (des résultats identiques ont bien été obtenus pour les 3 expériences (les valeurs sont représentées par la moyenne des trois)).



**Figure 45** - Évolution du COT dans une solution contenant du L 27 et soumise à l'O<sub>3</sub>



**Figure 46** - Évolution du COT dans une solution contenant du X 17 et soumise à l'O<sub>3</sub>

Les résultats présentés sur les Figures 46 et 47 montrent qu'il existe une quantité significative de carbone rejetée dans la solution quand les CA sont en présence d'O<sub>3</sub>. Cette quantité relarguée est différente selon le CA étudié et le *pH* de la solution : plus le *pH* est élevé plus cette quantité est importante. Ainsi le L 27 relargue une quantité d'environ 100 mg L<sup>-1</sup> de COT à *pH* = 7,2, tandis qu'à *pH* acide (2,5 et 5,6) environ 20 mg L<sup>-1</sup> de COT sont relargués dans la solution. Cette quantité supérieure du L 27 est due au nombre de fonctions de surface très élevé (Tableau 9). Cette influence du *pH* est aussi vérifiée pour le X 17. Il est à noter que les valeurs obtenues sont tout à fait répétables (résultats identiques obtenus sur les 3 expériences réalisées avec le L 27 à *pH* = 7,2).

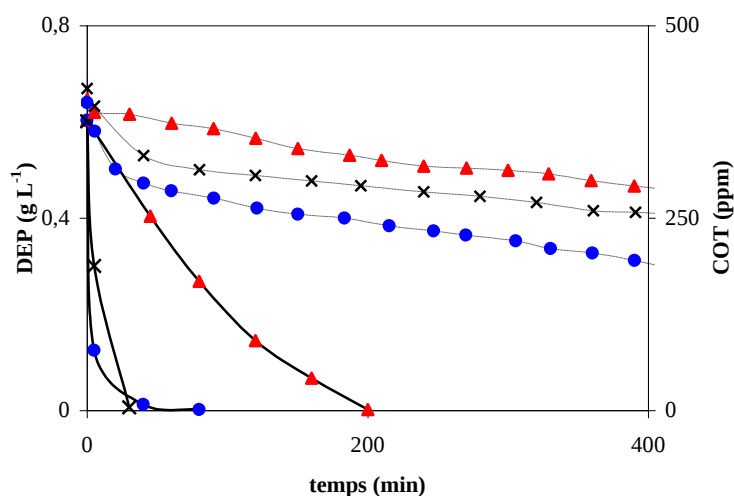
Selon différents auteurs, la présence de matière carbonée en solution suite à l'ozonation provient de réactions entre l'O<sub>3</sub> et les groupements de surface du CA, pouvant conduire au relarguage de composés tels que l'acide acétique ou l'acide formique (**Rivera-Utrilla J. et al., 2002b ; Rivera-Utrilla J. et al., 2003**).

Selon les résultats de ces expériences préliminaires, il est nécessaire de tenir compte de cet effet de relarguage du CA soumis à l'O<sub>3</sub> pour pouvoir analyser la minéralisation du DEP. Pour la suite de l'étude, il sera tenu compte de ce phénomène en soustrayant à chaque analyse de COT la valeur du blanc obtenue dans les mêmes conditions opératoires (mais en absence de DEP) et après le même temps de traitement. Il est important de noter que cette hypothèse de travail a déjà été utilisée précédemment (**Beltrán F.J. et al., 2009b**).

### III.3.2. Ozonation simple

L'ozonation simple du DEP a été réalisée afin d'estimer l'efficacité de ce type de procédé pour minéraliser ce polluant. Ces expériences ont été réalisées à différents *pH* (2,5,

5,6, et 7,2) afin de voir l'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement. La Figure 47 présente l'évolution de la concentration en COT et en DEP au cours du temps.



**Figure 47** - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par ozonation à  $pH = 2,5$  (▲),  $pH = 5,6$  (x) et  $pH = 7,2$  (●)

Les résultats concernant l'évolution du DEP présentés sur la Figure 47 confirment les observations réalisées lors de l'étude cinétique : ils montrent que l'élimination totale du DEP est possible par ozonation et que la vitesse d'élimination dépend fortement du  $pH$ . Ainsi cette élimination totale a été obtenue en moins de 25 minutes à  $pH = 7,2$  alors que plus de 200 minutes ont été nécessaires à  $pH = 2,5$ . Ces résultats montrent également que l'ozonation du DEP conduit à une minéralisation lente, incomplète et dépendant du  $pH$  : après 400 min de traitement, le taux de minéralisation est de 28,6 % à  $pH = 2,5$  alors qu'il est de 53,0 % à  $pH = 7,2$  (Tableau 41). Cette différence de vitesse de minéralisation en fonction du  $pH$  est due à une décroissance plus rapide dans les premières minutes (tant qu'il reste du DEP en solution), l'évolution du COT étant ensuite relativement similaire à tous les  $pH$  (l'évolution des courbes est quasi-parallèle). Ceci montre que les sous-produits sont nettement moins réactifs vis-à-vis de l'ozone.

Selon différents auteurs, la réaction de décomposition des phtalates par ozonation est réalisée par cycloaddition et par attaque électrophile. Les principaux sous-produits identifiés lors de l'ozonation de phtalates (non réalisé lors de cette étude) sont par exemple l'acide oxalique, l'acide formique, le peroxyde de d'hydrogène, le d-tartrate de diméthyle (Annexe 14) (Mallevialle J. *et al.*, 1991 ; Chen Y.H *et al.*, 2007).

Les valeurs de toxicité, mesurées après différents temps de traitement (60 min, 200 min et 400 min) sont présentées dans le Tableau 42.

**Tableau 42** - Évolution de la minéralisation et de la toxicité de la solution de DEP traitée par ozonation simple

| Temps<br>(min) | <i>pH</i> = 2,5              |           | <i>pH</i> = 5,6              |           | <i>pH</i> = 7,2              |           |
|----------------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|                | <i>tm<sub>t</sub></i><br>(%) | <i>TU</i> | <i>tm<sub>t</sub></i><br>(%) | <i>TU</i> | <i>tm<sub>t</sub></i><br>(%) | <i>TU</i> |
| 0              | 0                            | 4,5       | 0                            | 5,2       | 0                            | 3,1       |
| 60             | 0,7                          | 9,1       | 23,0                         | 9,1       | 28,8                         | < 1,25    |
| 200            | 18,8                         | 7,1       | 30,1                         | 5,9       | 38,9                         | < 1,25    |
| 400            | 28,6                         | 11,1      | 38,8                         | 6,6       | 53,0                         | < 1,25    |

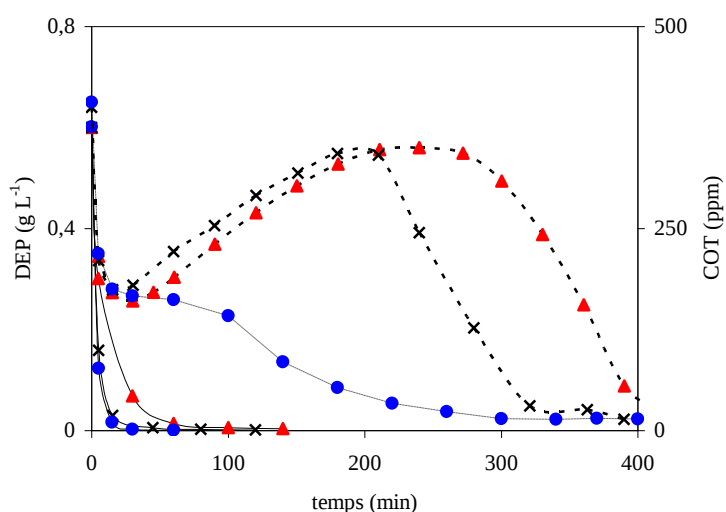
Les résultats d'analyse de la toxicité montrent que certains sous-produits d'oxydation peuvent présenter une toxicité plus élevée que leurs précurseurs. A titre d'exemple, à *pH* = 2,5 et *pH* = 5,6, une toxicité supérieure à celle de la solution de départ a été obtenue après 400 minutes de traitement (respectivement 11,1 TU – très toxique- et 6,6 TU - toxique). Ce n'est qu'à *pH* = 7,2, où la minéralisation est plus avancée (*tm*<sub>400</sub> = 53,0 %), qu'une diminution significative de la toxicité a été observée, avec une toxicité finale inférieure à 1,25 TU (peu toxique).

L'ensemble de ces résultats confirme que le procédé d'ozonation simple ne semble pas adapté au traitement de ce type de composé en conditions acides : même si une élimination du DEP est possible (toutefois lente lorsque la valeur du *pH* diminue), les sous-produits d'ozonation représentent un problème majeur du fait de leur toxicité. A titre d'exemple, la solution à traiter (initialement classée toxique) a été classée très toxique après 400 min de traitement à *pH* = 2,5. Ainsi, ces sous-produits moins réactifs vis-à-vis de l'ozone (d'où une minéralisation incomplète montrée précédemment), induisent une toxicité plus importante de l'effluent traité. Il n'y a qu'à *pH* = 7,2 (où la minéralisation est la plus avancée) qu'une diminution significative de la toxicité a pu être observée (*TU* < 1,25, peu toxique). Ces résultats indiquent que l'efficacité d'un procédé d'élimination du DEP par oxydation est strictement liée à une minéralisation avancée. A cette valeur de *pH*, la voie radicalaire est favorisée et pourrait conduire à un autre schéma réactionnel avec des sous-produits moins toxiques que ceux obtenus par ozonation directe.

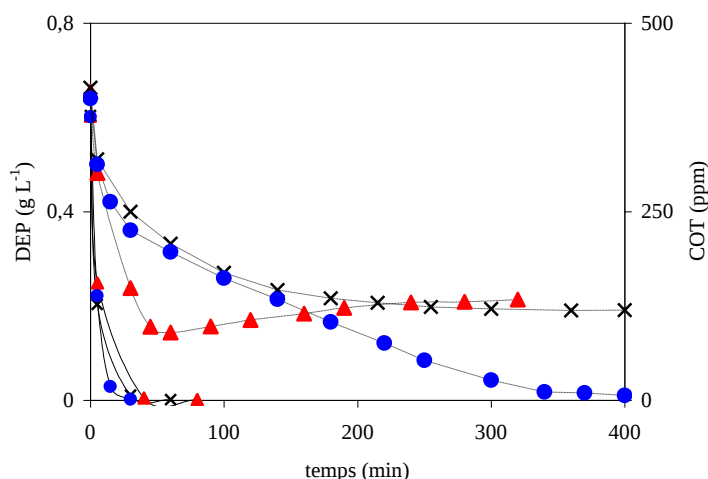
Il est maintenant important de savoir si l'utilisation du couplage O<sub>3</sub>/CA permet d'obtenir un traitement plus efficace. En outre, il sera également important de déterminer les conditions opératoires (nature du CA, *pH*) favorisant ce procédé.

### III.3.3. Couplage O<sub>3</sub>/CA

L'étude de la minéralisation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA a été réalisée en utilisant les CA L 27 et X 17 aux 3 *pH* précédemment cités et selon les paramètres opératoires décrits dans le Tableau 40. L'évolution de la teneur en COT et de la concentration en DEP au cours du temps est présentée Figure 48 (L 27) et Figure 49 (X 17).



**Figure 48** - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par le couplage O<sub>3</sub>/L 27 *pH* = 2,5 (▲), *pH* = 5,6 (x) et *pH* = 7,2 (●)



**Figure 49** - Évolution de la concentration en DEP (traits pleins) et du COT (traits pointillés) lors du traitement par le couplage O<sub>3</sub>/X 17 à  $pH = 2,5$  (▲),  $pH = 5,6$  (x) et  $pH = 7,2$  (●)

L'évolution de la concentration en DEP au cours du temps, présentée sur les Figures 48 et 49, montre que le couplage O<sub>3</sub>/CA permet une élimination totale et rapide du DEP, même à  $pH$  acide : le DEP est totalement et très rapidement éliminé avec les deux CA utilisés. Le procédé O<sub>3</sub>/CA apparaît donc efficace dans toutes les conditions opératoires utilisées vis-à-vis de la dégradation du DEP.

Pour l'évolution de la minéralisation, les résultats présentés sur les Figures 48 et 49 montrent l'intérêt et l'efficacité du couplage : dans toutes les conditions opératoires, une minéralisation totale a été obtenue pour le couplage O<sub>3</sub>/L 27. Pour le couplage O<sub>3</sub>/X 17, les résultats obtenus sont moins intéressants mais restent significativement meilleurs que ceux obtenus avec l'ozonation seule, puis qu'une élimination totale est aussi obtenue à  $pH = 7,2$ , tandis qu'à  $pH = 2,5$  le taux de minéralisation est de 68,1 %. Comme pour l'ozonation seule, il apparaît que la vitesse de la minéralisation dépend fortement du  $pH$ . Ainsi, après 200 min de traitement par le couplage O<sub>3</sub>/L 27 le taux de minéralisation à  $pH = 2,5$  et  $pH = 7,2$  sont respectivement de 16,3 % et 89,2 %.

Ainsi à  $pH = 7,2$  pour les deux CA utilisés, une élimination totale du COT est obtenue ( $ta_{400} > 97$  % pour les deux CA utilisés), alors qu'à  $pH = 2,5$  cette élimination est plus lente ( $ta_{400}$  de 68,1 % pour le CA X 17).

Ces résultats montrent également que le CA utilisé et le  $pH$  influent sur les mécanismes du couplage. Avec les deux CA, une évolution de la minéralisation très différente est observée. Pour le couplage O<sub>3</sub>/L 27, aux valeurs de  $pH$  plus acides ( $pH = 2,5$  et  $pH = 5,6$ ), la minéralisation se fait en trois phases, avec initialement une décroissance rapide du COT,

puis une augmentation progressive, et enfin une diminution rapide jusqu'à minéralisation totale (Figure 48). Ces phénomènes peuvent être expliqués de la façon suivante :

**Phase 1 : Diminution du COT :** la décroissance rapide du COT est attribuée à l'élimination du DEP et à l'adsorption du DEP et de ses sous-produits d'oxydation. Ceci est confirmé par les ATG (présentées ultérieurement).

**Phase 2 : Augmentation du COT :** ce phénomène ne peut être attribué qu'à la désorption (relargage) des composés adsorbés oxydés *in situ* par l'ozone (les analyses HPLC démontrant qu'il ne s'agit pas de DEP). Cette oxydation conduit à la formation de sous-produits d'ozonation plus polaires que leurs précurseurs et présentant moins d'affinité avec le CA. Les propriétés texturales de ce dernier ( $L_o = 18,5 \text{ \AA}$ , Tableau 13, chapitre 2) favorisent ce phénomène de désorption qui conduit alors à une augmentation du COT en solution.

**Phase 3: Diminution du COT :** Ces sous-produits sont ensuite progressivement éliminés, jusqu'à une minéralisation totale de l'effluent. La dégradation relativement rapide de ces sous-produits (qui semblaient peu réactifs vis-à-vis de l'ozone seul) montre que la présence de CA favorise les mécanismes de type radicalaire. Les réactions entre l'ozone et les groupements de surface du CA accélèrent la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et favorisent la minéralisation.

La diminution du COT lors de cette phase pourrait aussi être attribuée à un effet d'adsorption du CA. Or, les ATG, présentées Figure 50, et discutées ultérieurement, montrent que le CA ne semble pas avoir de composés adsorbés à sa surface en fin de traitement. Cette étape de diminution du taux en COT n'est donc pas attribuée à une ré-adsorption des sous-produits formés dans le CA, mais bien à leur élimination.

La toxicité mesurée après différentes durées de traitement (60 min, 200 min et 400 min) est présentée dans les Tableaux 43 et 44.

**Tableau 43** - Évolution du taux de minéralisation et de la toxicité au cours du traitement d'une solution de DEP par le couplage  $\text{O}_3/\text{L 27}$

| $\text{pH} = 2,5$ | $\text{pH} = 5,6$ | $\text{pH} = 7,2$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|
|-------------------|-------------------|-------------------|

| Temps<br>(min) | $tm_t$<br>(%) | TU     | $tm_t$<br>(%) | TU   | $tm_t$<br>(%) | TU     |
|----------------|---------------|--------|---------------|------|---------------|--------|
| 0              | 0             | 4,5    | 0             | 5,3  | 0             | 3,1    |
| 60             | 53,2          | 4,8    | 47,7          | 8,3  | 60,3          | < 1,25 |
| 200            | 16,3          | 9,1    | 14,7          | 11,1 | 89,2          | 0      |
| 400            | > 97          | < 1,25 | > 97          | 0    | > 97          | 0      |

**Tableau 44** - Évolution du taux de minéralisation et de la toxicité au cours du traitement d'une solution de DEP par le couplage O<sub>3</sub>/X 17

| <i>pH</i> = 2,5 |                               |           | <i>pH</i> = 5,6               |           | <i>pH</i> = 7,2               |           |
|-----------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| Temps<br>(min)  | <i>tm</i> <sub>t</sub><br>(%) | <i>TU</i> | <i>tm</i> <sub>t</sub><br>(%) | <i>TU</i> | <i>tm</i> <sub>t</sub><br>(%) | <i>TU</i> |
| 0               | 0                             | 4,5       | 0                             | 5,3       | 0                             | 3,1       |
| 60              | 78,0                          | 4,2       | 50,0                          | 5,0       | 51                            | < 1,25    |
| 200             | 69,6                          | 3,7       | 68,1                          | 2,3       | 77,6                          | < 1,25    |
| 400             | 68,1                          | 4,2       | 82,8                          | < 1,25    | > 97                          | < 1,25    |

Les résultats présentés sur les Tableaux 43 et 44 montrent que le couplage O<sub>3</sub>/CA permet une diminution de la toxicité de l'effluent. Celle-ci est bien plus élevée que celle obtenue par ozonation simple. Il apparaît même qu'une détoxification totale de l'effluent est possible. Une toxicité nulle avec le L 27 à  $pH = 5,6$  (après 400 min) et à  $pH = 7,2$  (après 200 min) a été obtenue. En outre, ces résultats montrent qu'une minéralisation avancée est nécessaire pour obtenir une diminution significative de la toxicité. Tant que les sous-produits de dégradation du DEP sont présents en solution, la toxicité reste élevée (par exemple, à  $pH = 2,5$  et avec le L 27, la toxicité est estimée à = 9,1 TU (toxique) au bout de 200 minutes de traitement alors que la minéralisation est de 16,3 %). Ces différents résultats montrent également que le CA utilisé influe sur l'évolution de la toxicité au cours du traitement. A titre d'exemple, le L 27 semble plus efficace que le X 17, puisqu'en fin de traitement, il conduit à  $pH = 5,6$  et  $pH = 7,2$  à une détoxification totale de l'effluent, et à  $pH = 2,5$ , la solution traitée

n'est que « peu toxique » ( $TU < 1,25$ ). Le X 17 permet d'obtenir de moins bons résultats, ce dernier restant néanmoins bien supérieurs à ceux de l'ozonation simple.

Les résultats de toxicité ont mis en évidence que le couplage  $O_3/CA$  génère la présence de sous-produits d'oxydation du DEP. Ces sous-produits formés semblent même être plus toxiques que ce micropolluant vis-à-vis des bactéries *vibrio fischeri*. Toutefois, cette méthode peut, à l'inverse d'une méthode classique, permettre d'obtenir une minéralisation avancée s'accompagnant d'une détoxification de l'effluent.

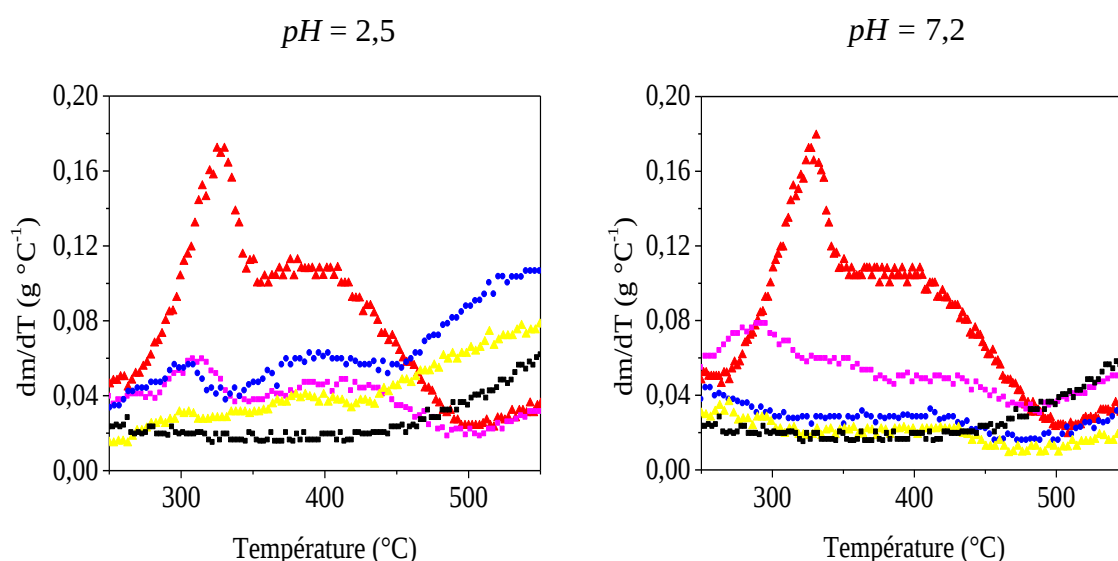
Lors de cette étude, les sous-produits formés par oxydation du DEP n'ont pas été identifiés. Certaines études portant sur la décomposition du DEP par d'autres procédés d'oxydation avancée (notamment le couplage  $UV/H_2O_2$ ), mentionnent la présence de sous-produits tels que l'acide benzoïque et le benzoate d'éthyle. Un schéma de dégradation du DEP est présenté Annexe 15 (Mallevialle J. *et al.*, 1991 ; Xu B. *et al.*, 2007 ; Chen Y.H *et al.*, 2007).

### III.3.4. Détermination du rôle du CA

Les résultats précédents ont montré que le couplage peut permettre une détoxification totale de l'effluent. Au cours du traitement, différents phénomènes ont pu être observés, notamment celui de la désorption lors de l'utilisation du L 27. Ceci pourrait indiquer que le CA joue, dans ce couplage, un rôle de support réactionnel prépondérant (favorisant les interactions  $DEP/O_3$  ou  $DEP/OH^\bullet$ ) et ne semble pas intervenir en tant qu'adsorbant, avec rétention « définitive » des composés à la surface. Cette caractéristique du couplage  $O_3/CA$  pourrait se révéler économiquement très intéressante car l'ozone assurerait ainsi la régénération *in situ* du CA, entraînant une diminution de la fréquence de renouvellement du CA. Pour vérifier cette hypothèse, des ATG ont été réalisées à différents instants du traitement (Figure 50). Ces analyses, présentées précédemment (III .5, chapitre 2), permettent de détecter la présence de composés adsorbés à la surface du CA. En plus de l'analyse des composés adsorbés, il est important de savoir si le CA évolue au cours du temps suite à son utilisation dans le couplage. Ainsi, le suivi des propriétés chimiques (IRTF) et texturales (isotherme d'adsorption à l'azote à 77K) a été réalisé pour les CA après différents temps de traitement.

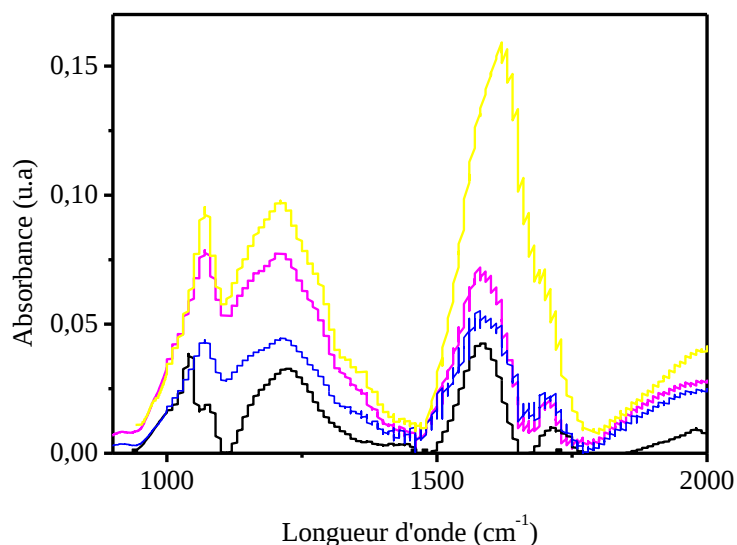
Les résultats des ATG (réalisées après 60, 200 et 400 min de traitement lors du couplage  $O_3/L\ 27$ , à  $pH = 2,5$  et  $pH = 7,2$ ) sont présentés sur la Figure 50. Ils peuvent être

comparés à ceux obtenus avec ce CA brut lavé (blanc) et ce CA saturé en DEP. Ces analyses montrent qu'à  $pH = 2,5$  une diminution significative de la quantité du DEP au sein du CA est observée, même si ce composé n'est pas totalement éliminé de la surface du CA au bout de 400 minutes de traitement. En revanche à  $pH = 7,2$  il est remarqué une nette diminution de la quantité du DEP au cours du temps. En fin de traitement (400 minutes), les courbes sont superposées avec le L 27 brut lavé : dans ces conditions opératoires, le CA ne comporte pas de DEP. Ceci confirme que le CA joue un rôle de support réactionnel et qu'il est régénéré *in situ* par l' $O_3$ . En outre, ces résultats confirment une évolution du système plus lente lorsque le  $pH$  diminue : dans les conditions acides, les produits retenus à la surface de CA mettent plus de temps à être éliminés.



**Figure 50** - Analyse thermogravimétrique du L 27 après 60 min(■), 200 min(●), 400 min (▲) de traitement, du L 27 brut lavé (■) et du L 27 saturé en DEP (▲)

L'analyse IRTF du CA L27 (utilisé à  $pH = 7,2$ ) est présentée sur la figure 51. Les résultats montrent qu'il existe une évolution progressive des propriétés chimiques du CA : les bandes caractéristiques des groupements oxygénés présentent une intensité plus forte lorsque le temps de traitement augmente. Ceci démontre que le contact entre l'ozone et le CA conduit à une augmentation des groupements oxygénés. En revanche, les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K (Annexe 16) ne font apparaître aucune différence significative au niveau des propriétés texturales entre le CA brut et le CA utilisé dans le couplage. Ces résultats sont en accord avec ceux de Cagnon (**Cagnon et al., 2011**), montrant qu'une ozonation en phase liquide du CA (même en l'absence de polluant) ne conduit pas à des modifications significatives de ses propriétés texturales.



**Figure 51 :** spectres IRTF du L 27 après 60 min (—), 200 min (—), 400 min (—) de traitement et du L 27 brut lavé (—)

En conclusion, ces résultats mettent en évidence un autre point fort de ce couplage : agissant principalement en tant que support réactionnel dans ce procédé, le CA pourrait être régénéré *in situ*, ce qui conduirait à une diminution de sa fréquence de régénération et de renouvellement (donc à une diminution importante des coûts de fonctionnement). Cependant, une évolution des propriétés chimiques du CA a été observée, avec une augmentation des groupements oxygénés de surface qui pourrait rendre le matériau plus performant pour les cycles de traitement suivant. Il est important de noter que cet effet a été enregistré alors qu'aucune optimisation de la quantité d'ozone fournie n'a été effectuée. Cette optimisation, pouvant permettre une diminution de ces modifications, devra être effectuée. En parallèle, il serait intéressant d'analyser l'impact de l'augmentation de ces groupements sur l'efficacité du procédé.

## IV. Conclusion

Ce chapitre concerne l'élimination du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA. Dans un premier temps, la cinétique de dégradation du DEP a été étudiée et a permis d'évaluer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination de ce composé. Les résultats ont montré une forte influence du *pH* sur la cinétique d'ozonation du polluant. Plus la valeur de *pH* est élevée, plus la cinétique d'ozonation est rapide ; la constante de vitesse d'ozonation simple variant entre 0,004 min<sup>-1</sup>

( $pH = 2,5$ ) et  $0,613 \text{ min}^{-1}$  ( $pH = 7,2$ ). Dans un second temps, la dégradation du DEP par le couplage  $O_3/CA$  a également été étudiée avec 4 CA différents. Les résultats ont montré que, même si le couplage permet d'améliorer la cinétique de dégradation du DEP dans toutes les conditions, c'est surtout à des valeurs de  $pH$  acides que l'apport du couplage est le plus intéressant, les constantes de vitesse ( $k_{global}$ ) obtenues aux  $pH$  plus élevés étant proches de celles obtenues en ozonation seule. Ainsi ce procédé semble présenter un intérêt majeur vis-à-vis des composés réfractaires à un traitement d'oxydation classique. Les résultats montrent également que l'efficacité du couplage  $O_3/CA$  dépend fortement des propriétés chimiques et texturales du CA. Un CA présentant des surfaces externe et microporeuse élevées sera plus efficace dans ce type de couplage. La présence de fonctions de surface, qu'elles soient basiques ou acides, semble aussi favoriser ce procédé. La contribution cinétique des mécanismes radicalaires ( $\delta_{radicalaire}$ ) dans le couplage  $O_3/CA$  a également été estimée. Les résultats ont montré que cette contribution est toujours très élevée (supérieure à 50%) à toutes les valeurs de  $pH$  et pour tous les CA utilisés. L'élimination du DEP par le couplage  $O_3/CA$  est donc majoritairement réalisée par des mécanismes de type radicalaire : à  $pH$  acide, la principale voie d'élimination du DEP est réalisée par des réactions radicalaires se déroulent à la surface du CA ou dues à l'interaction  $O_3/CA$ . Le CA joue donc clairement un rôle de promoteur et d'initiateur de radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  ainsi que de support réactionnel.

Ensuite, l'étude de la minéralisation du DEP et de la toxicité au cours du traitement a été réalisée. D'une part, les résultats obtenus avec le procédé d'ozonation seul ont montré que l'ozonation du DEP conduit à une diminution du COT relativement lente et incomplète à tous les  $pH$ . Ceci montre que les sous-produits sont nettement moins réactifs vis-à-vis de l'ozone. Les analyses de la toxicité montrent que le procédé d'ozonation simple ne semble pas adapté au traitement de ce type de composé, surtout à des valeurs de  $pH$  acides : certains sous-produits d'oxydation peuvent présenter une toxicité plus élevée que leurs précurseurs.

Les résultats obtenus avec le couplage  $O_3/CA$  ont démontré la grande efficacité de ce procédé, tant au niveau de sa capacité de minéralisation du polluant (pouvant être réfractaire à l'ozonation simple) qu'au niveau de la diminution significative de la toxicité. Il a en outre été montré que, dans ce procédé, le CA joue un rôle d'initiateur et de promoteur de radicaux libres (favorisé par un nombre élevé de groupements de surface) et de support réactionnel (favorisé par une surface externe et une surface microporeuse élevées). A la fin du traitement, le polluant cible n'est pas adsorbé sur le CA. La régénération *in situ* du CA par l'ozone est un avantage pour ce procédé puisqu'il conduit à une diminution des coûts de régénération des matériaux adsorbants. Cependant, il sera préalablement nécessaire de réaliser une

optimisation de la dose d'O<sub>3</sub> afin de ne pas avoir une évolution trop rapide des propriétés du CA.

Une dernière étape est nécessaire avant de valider cette méthode de traitement. Le couplage O<sub>3</sub>/CA n'a ici été testé qu'avec des effluents de synthèse (eau désionisée dopée en DEP). Afin de valider cette méthode, il est maintenant nécessaire d'étudier les performances de ce couplage sur des matrices plus complexes, c'est-à-dire des eaux de différentes origines dopées avec plusieurs composés de la famille des phtalates.

## **CHAPITRE 4 : TRAITEMENT DE MATRICES NATURELLES DOPEES EN PHTALATES**

## I. Introduction

Les résultats précédents ont montré l'efficacité du couplage  $O_3/CA$  tant au niveau de la cinétique de dégradation qu'au niveau de la minéralisation du polluant et de la détoxification de la solution pour l'élimination du DEP présent en phase aqueuse. Ces résultats ont aussi montré que l'élimination du DEP par ce procédé est majoritairement réalisée par des mécanismes de type radicalaire dus aux interactions entre l'ozone et les groupements de surface du CA. Des résultats positifs ayant été obtenus sur ce composé modèle introduit dans de l'eau désionisée, l'étude et la validation du procédé peuvent être poursuivis en utilisant des effluents réels. Aussi, il semble nécessaire de tester ce procédé sur d'autres composés de la famille des phtalates afin d'évaluer une éventuelle relation entre la structure du composé et l'efficacité du procédé. Ainsi, l'efficacité de ce procédé doit être éprouvée sur des effluents d'origine naturelle pouvant contenir des inhibiteurs naturels de radicaux libres tels que les ions carbonates ou bicarbonates et des molécules organiques.

L'objectif de ce chapitre est ainsi d'étudier les performances du couplage  $O_3/CA$  pour le traitement d'un mélange de composés de la famille des phtalates (DEP, DMP, DEHP) dans diverses matrices telles que les eaux de la Loire, du Loiret et une eau de sortie de station d'épuration.

Cette étude sera réalisée par un suivi de la cinétique de dégradation des polluants. Les deux CA (L 27 et X 17) les plus efficaces pour l'élimination du DEP seront utilisés. Dans un premier temps, la dégradation du mélange de phtalates (introduits dans de l'eau désionisée) sera réalisée à trois  $pH$  différents. Dans un second temps, différentes matrices seront dopées par un mélange de phtalates (DEP, DMP, DEHP). Les résultats seront comparés à ceux obtenus par les techniques d'ozonation et d'adsorption utilisées séparément.

## **II. Etude de la cinétique de dégradation d'un mélange de phtalates par le couplage O<sub>3</sub>/CA**

### **II.1. Méthode**

#### **II.1.1.Modèle théorique**

Le modèle théorique est identique à celui utilisé dans l'étude de la cinétique de dégradation du DEP par le couplage O<sub>3</sub>/CA (II. 2, chapitre 3). Ce modèle cinétique est basé sur la somme des contributions des différents effets (en phase homogène ou hétérogène) se produisant lors du couplage O<sub>3</sub>/CA. Dans le cas présent, aucune expérience ne sera réalisée en présence de *t*-BuOH. Selon les hypothèses de ce modèle, les expériences réalisées en présence d'ozone seul permettront de déterminer la constante de vitesse de dégradation des polluants en phase homogène (Équation 51). Celles réalisées en présence du couplage O<sub>3</sub>/CA permettront de déterminer la constante de vitesse globale (Équation 65) et celles réalisées uniquement en présence de CA permettront de déterminer la constante cinétique d'adsorption,  $k_3$  (Équation 43).

#### **II.1.2. Protocole opératoire**

Le pilote d'ozonation utilisé pour cette étude est celui décrit précédemment pour l'étude cinétique (III.3.1, chapitre 3).

Un volume de 750 mL de la solution de phtalates est introduit dans l'ampoule à addition. La concentration en DMP et DEP est de 0,08 g L<sup>-1</sup> et la concentration en DEHP est de l'ordre de la limite de solubilité de ce composé (0,003 g L<sup>-1</sup>). La solution de phtalates est préparée par dilution de ces trois composés purs dans la matrice à étudier (eau désionisée, eau du robinet, eau de la Loire, eau du Loiret et eau de sortie de station d'épuration). Pour les expériences réalisées en présence de CA, une masse de 2,0 g de CA est initialement introduite dans le réacteur et est recouverte de 50 mL de la matrice utilisée dans l'expérience (afin de ne pas mettre en contact direct le CA et l'O<sub>3</sub> avant le début de l'expérience). L'ozone est ensuite introduit par un diffuseur poreux à la concentration de 50 g Nm<sup>-3</sup> et à un débit gazeux de 40

NL h<sup>-1</sup> afin de maintenir une concentration constante en ozone dissous dans la solution tout au long de l'expérience. Dès que la production d'ozone se stabilise (après environ 10 minutes), l'expérience débute en introduisant la solution à traiter dans le réacteur grâce à l'ampoule à addition. Les paramètres opératoires présentés dans le Tableau 45 ont été appliqués pour toutes les manipulations.

**Tableau 45** - Paramètres opératoires de l'étude de la complexification de matrices

|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| Température (°C)                             | 20  |
| Vitesse d'agitation (tr min <sup>-1</sup> )  | 300 |
| Débit gaz (NL h <sup>-1</sup> )              | 40  |
| Concentration en ozone (g Nm <sup>-3</sup> ) | 50  |

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une seringue en verre, à des intervalles de temps choisis en fonction de la vitesse d'évolution du système. Immédiatement après le prélèvement, un volume de 100 µL d'une solution de sulfite de sodium 0,1 M est introduit dans l'échantillon afin d'éliminer l'ozone dissous. Les échantillons sont ensuite filtrés (0,45 µm) afin de séparer le liquide des éventuels grains de CA ayant pu être prélevés.

### II.1.3. Analyses

#### II.1.3.1. Analyse du carbone organique total (COT)

Les mesures en CT et CI des différentes matrices ont été réalisées à l'aide d'un COT mètre TOC-V<sub>CSH</sub> Shimadzu, selon les paramètres définis précédemment lors de l'étude de la minéralisation (III.2.2.1, chapitre 3).

#### II.1.3.2. Analyse de la concentration en phtalates

Les concentrations en DMP et DEP ont été suivies par CLHP selon les paramètres définis lors de l'étude cinétique (II.3.3.2, chapitre 3). Les pics des 2 produits sont bien résolus, avec un temps de rétention de l'ordre de 3,9 min pour le DMP et de 5,0 min pour le DEP.

Les analyses du DEHP ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS par CLHP couplée avec un spectromètre de masse (le fragment recherché (M+H) a un rapport m/z = 391). La courbe d'étalonnage a été réalisée par dilutions successives du DEHP dans

l'acétonitrile. Dans les conditions opératoires utilisées (Tableau 46), la limite de quantification du DEHP est de 0,01  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tableau 46** - Conditions d'analyse en CLHP-SM

|                                            |                                          |
|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| Colonne                                    | MN Nucleodur C 18                        |
| Température colonne ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 30                                       |
| Phase mobile                               | Acétonitrile/eau (93/7)                  |
| Débit ( $\text{mL min}^{-1}$ )             | 0,30                                     |
| Détecteur UV                               | Agilent G1315A, 220 nm                   |
| Détecteur SM                               | 1100 MSD (Agilent), Electrospray positif |

### II.1.3.3. Analyse de la demande chimique en oxygène

#### ◆ *Principe*

La demande chimique en oxygène (DCO), exprimée en  $\text{mg d'O}_2$  par litre, correspond à la quantité d'oxygène qui a été consommée par voie chimique pour oxyder l'ensemble des matières oxydables présentes en solution. La DCO est un indicateur global de pollution fréquemment utilisé dans le domaine du traitement de l'eau. Il permet une estimation de la charge polluante de l'effluent à traiter.

Cette mesure est réalisée par une oxydation à chaud, en milieu acide et en présence d'un oxydant puissant, le dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ). Les composés organiques oxydables réduisent l'ion dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en ion chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ), de couleur verte. La quantité de  $\text{Cr}^{3+}$  produite est mesurée en utilisant un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 620 nm.

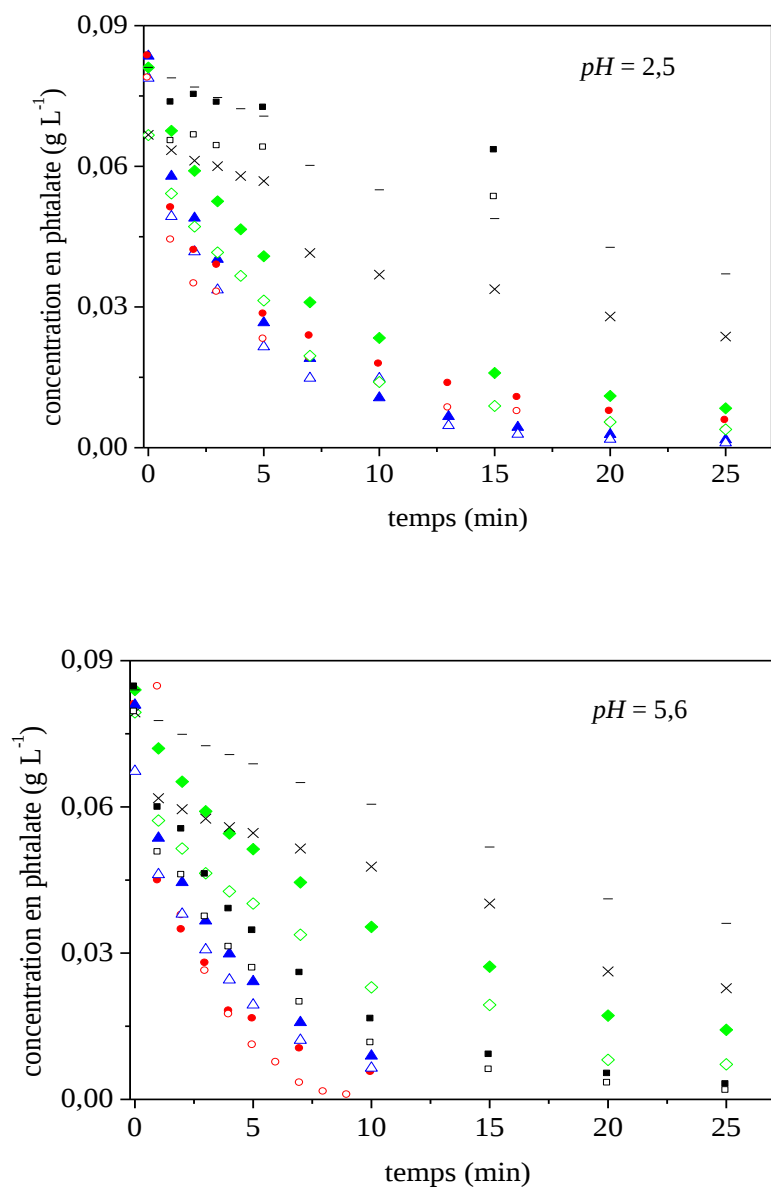
#### ◆ *Protocole opératoire*

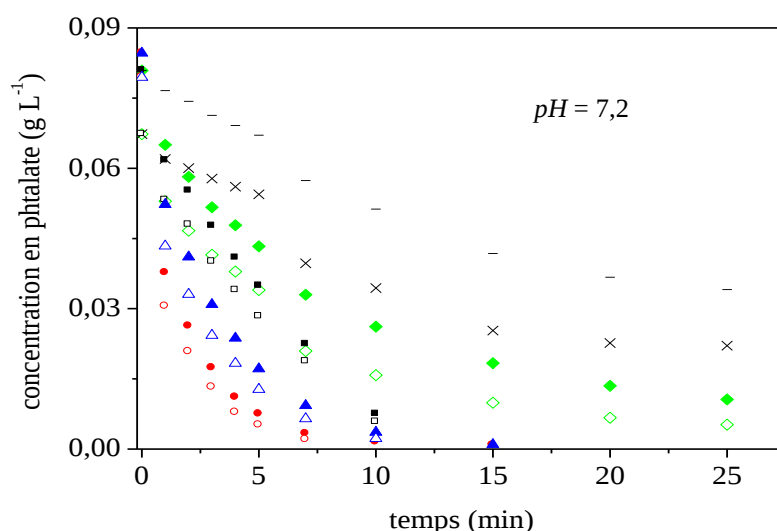
Les mesures de DCO ont été réalisées par méthode colorimétrique à l'aide d'un DCO-mètre PhotoLab 56. Un volume de 2 mL d'échantillon à analyser est ajouté à chaque tube de DCO (ces tubes contiennent les réactifs nécessaires à l'oxydation, la gamme 25-1500  $\text{mg L}^{-1}$  d' $\text{O}_2$  a été utilisée). Le tube est alors fermé, le mélange homogénéisé puis placé dans le réacteur à 148  $^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. Le tube est ensuite refroidi à température ambiante puis est placé dans le spectrophotomètre UV, permettant la lecture directe de la DCO.

## II.2. Résultats et discussion

### II.2.1. Mélange de phtalates avec l'eau désionisée

Lors de cette première série d'expériences, la cinétique de dégradation des trois phtalates (DEP, DMP, DEHP) a été étudiée. Ce mélange a été préparé dans de l'eau désionisée à 3  $pH$  différents ( $pH = 2,5$  ; 5,6 et 7,2). L'évolution de la concentration en DMP et DEP lors des différents traitements (ozonation, adsorption et couplages  $O_3/L\ 27$  et  $O_3/X\ 17$ ) est présentée Figure 52.





**Figure 52** - Évolution de la concentration en DMP et DEP dans l'eau désionisée lors du traitement par le couplage  $O_3/L\ 27$  (DMP (●), DEP (○)),  $O_3/X\ 17$  (DMP (▲) DEP (△)), ozonation seule (DMP (■), DEP (□)), Adsorption sur L 27 (DMP (◆), DEP (◇)), Adsorption sur X 17 (DMP (-), DEP (x))

Les courbes d'élimination du DMP et DEP montrent que pour les trois  $pH$  étudiés et avec les deux CA utilisés, le couplage  $O_3/CA$  permet une élimination plus rapide des polluants que les autres techniques (selon les courbes, l'élimination est nettement plus lente avec les procédés d'adsorption et ozonation seule). Il faut également noter que ces résultats confirment que le L 27 est un meilleur adsorbant (pour les phthalates) que le X 17 (chapitre 2).

La comparaison des différentes courbes met en évidence un autre avantage du couplage : alors que l'efficacité du procédé d'ozonation est fortement influencée par le  $pH$  (évolution lente à  $pH = 2,5$  et plus rapide à  $pH = 7,2$ ), le couplage est nettement moins affecté par ces variations de  $pH$  et permet de garantir une efficacité élevée dans toutes les conditions. Cela indique que le couplage  $O_3/CA$  permet d'initier et de promouvoir des radicaux libres quelle que soit la valeur du  $pH$  et donc même à  $pH$  acide.

Les différentes constantes de vitesse de dégradation sont présentées dans le Tableau 47.

**Tableau 47** – Constante de vitesse de dégradation du DMP et DEP dans l'eau désionisée à différents *pH*

|                       | $k_{DMP}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{DEP}$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
|-----------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| <i>pH</i> = 2,5       |                                    |       |                                    |       |
| Ozonation seule       | 0,010                              | 0,99  | 0,013                              | 0,980 |
| Adsorption X 17       | 0,039                              | 0,956 | 0,031                              | 0,984 |
| Adsorption L 27       | 0,059                              | 0,908 | 0,075                              | 0,902 |
| O <sub>3</sub> / X 17 | 0,087                              | 0,986 | 0,103                              | 0,989 |
| O <sub>3</sub> / L 27 | 0,157                              | 0,982 | 0,173                              | 0,978 |
| <i>pH</i> = 5,6       |                                    |       |                                    |       |
| Ozonation seule       | 0,130                              | 0,992 | 0,146                              | 0,989 |
| Adsorption X 17       | 0,024                              | 0,984 | 0,033                              | 0,982 |
| Adsorption L 27       | 0,049                              | 0,952 | 0,134                              | 0,962 |
| O <sub>3</sub> / X 17 | 0,202                              | 0,996 | 0,238                              | 0,986 |
| O <sub>3</sub> / L 27 | 0,235                              | 0,970 | 0,266                              | 0,950 |
| <i>pH</i> = 7,2       |                                    |       |                                    |       |
| Ozonation seule       | 0,165                              | 0,988 | 0,182                              | 0,988 |
| Adsorption X 17       | 0,029                              | 0,974 | 0,104                              | 0,969 |
| Adsorption L 27       | 0,079                              | 0,974 | 0,104                              | 0,969 |
| O <sub>3</sub> / X 17 | 0,296                              | 0,998 | 0,341                              | 0,995 |
| O <sub>3</sub> / L 27 | 0,397                              | 0,981 | 0,501                              | 0,986 |

Les coefficients de corrélation montrent que le modèle décrit correctement la cinétique de dégradation des deux phtalates. Il faut toutefois noter que la modélisation de la cinétique d'adsorption est moins bonne, comme pouvaient le laisser prévoir les hypothèses utilisées et les résultats obtenus précédemment (chapitre 2). De fait, la cinétique d'adsorption a ici été modélisée par un modèle de cinétique chimique du premier ordre, alors qu'il a été montré précédemment que ce phénomène est correctement représenté par un modèle de cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre. En outre, la modélisation de la cinétique de dégradation du DEHP n'a pu être réalisée car ce composé, introduit en quantités faibles (limite de solubilité) est éliminé trop rapidement. Des traces de DEHP ont été détectées dans les

premières minutes de traitement uniquement avec les procédés d'adsorption. Pour l'ozonation et le couplage, ce composé est éliminé de manière quasi-immédiate.

L'évolution des concentrations en polluants et les constantes cinétiques obtenues montrent que la sélectivité du traitement vis-à-vis des polluants dépend de la technique utilisée. Ainsi, l'ozonation ne semble pas présenter de sélectivité vis-à-vis des phtalates. Dans toutes les conditions de  $pH$ , l'évolution de la concentration est similaire pour les deux composés et les constantes de vitesse correspondantes sont très proches. A titre d'exemple, à  $pH = 5,6$  avec ce procédé d'ozonation,  $k_{DEP} = 0,146 \text{ min}^{-1}$  et  $k_{DMP} = 0,130 \text{ min}^{-1}$ . Avec le procédé d'adsorption, la vitesse d'élimination des phtalates semble dépendre des propriétés physico-chimiques du polluant, le DEP étant plus facilement éliminé que le DMP. Ceci pourrait être expliqué par la différence de solubilité des deux molécules : plus une espèce est soluble (dans ce cas, le DMP) moins elle s'adsorbe sur un même adsorbant (**Yaacoubi A. et al., 1991 ; Singh S. et al., 2006**).

Pour le couplage  $O_3/CA$ , les résultats montrent que, quel que soit le CA utilisé, ce procédé ne présente pas de sélectivité significative vis-à-vis des deux molécules. A titre d'exemple, pour le couplage  $O_3/ L 27$  à  $pH = 5,6$ ,  $k_{DEP} = 0,266 \text{ min}^{-1}$  et  $k_{DMP} = 0,235 \text{ min}^{-1}$ . Ceci pourrait être attribué à la nature radicalaire (et donc peu sélective) des réactions. Ces résultats indiquent ainsi que l'effet du couplage n'est pas lié à la nature des substituants des phtalates et que cette technique pourrait être appliquée avec succès aux autres composés de la famille de micropolluants. En outre, les constantes de vitesse montrent une accélération des réactions lorsque le  $pH$  augmente, comme montré précédemment (Chapitre 3).

Les résultats confirment que l'adsorption n'est pas une action prépondérante du couplage : alors que le X 17 présente des performances relativement faibles en tant qu'adsorbant, il permet une élimination très rapide des polluants lorsqu'il est utilisé dans le couplage. Ceci pourrait être attribué aux nombreux groupements de surface basiques présents sur ce CA et favorisant la génération de radicaux.

## **II.2.2. Traitement d'un mélange de phtalates dans différentes matrices**

L'objectif de cette partie est de tester les performances du procédé de couplage  $O_3/CA$  sur des matrices plus complexes. Pour cela quatre matrices ont été étudiées : l'eau du robinet, l'eau de la Loire, l'eau du Loiret et l'eau de sortie de station d'épuration (STEP) de l'Ile Arrault à Orléans (traitement des eaux usées de 100.000 équivalents habitants). Les analyses

de cette dernière matrice sont présentées dans l'Annexe 17. Ces matrices ont été dopées avec le mélange de trois phtalates (DMP, DEP et DEHP).

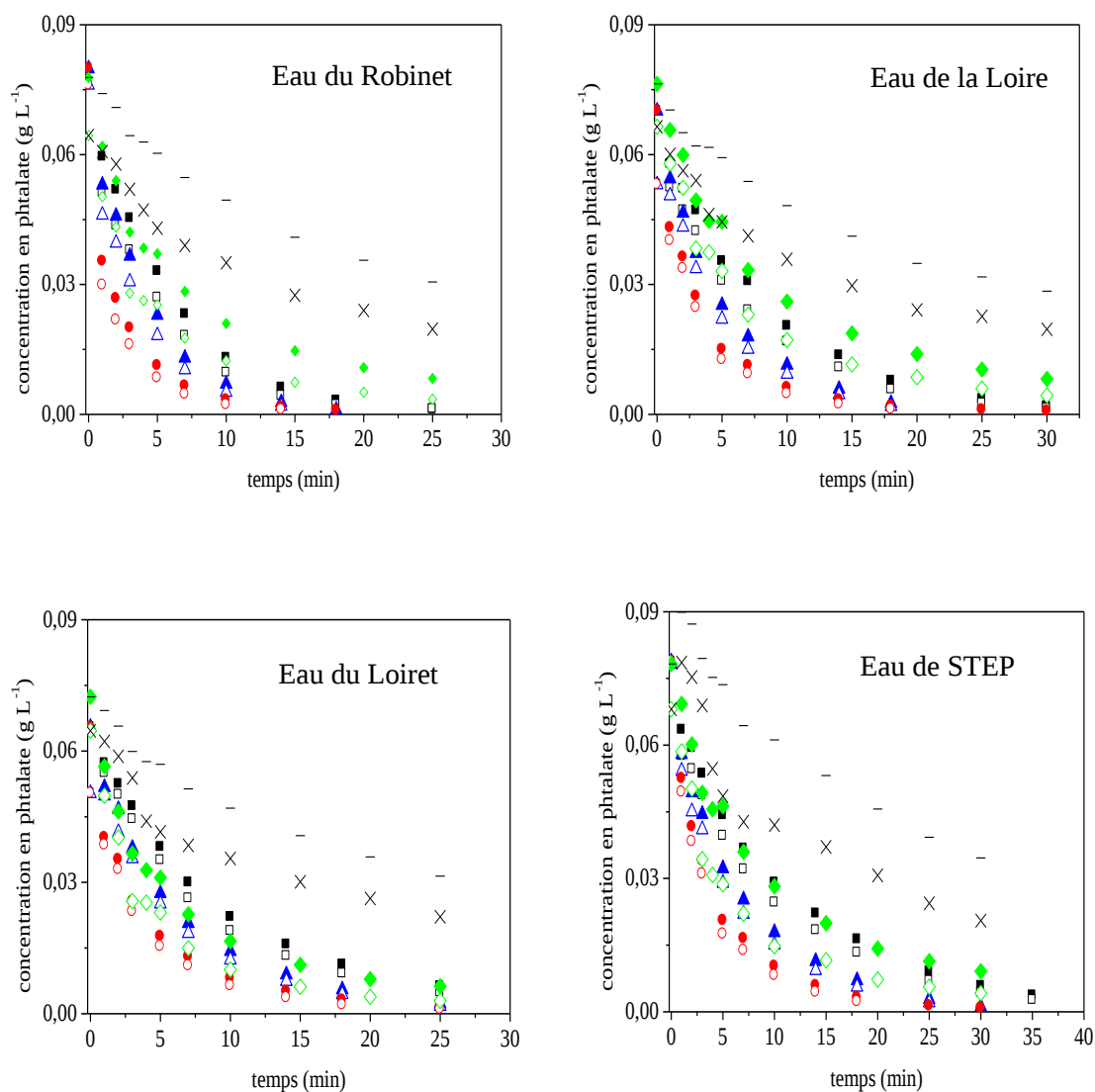
Les mesures de DCO, du carbone inorganique (représentatif de la teneur des ions carbonates et bicarbonates, inhibiteurs de radicaux libres) et du *pH* de ces différentes matrices sont présentées dans le Tableau 48.

**Tableau 48** - Analyses chimiques des matrices étudiées

|                 | DCO (mg L <sup>-1</sup> ) | CI (mg L <sup>-1</sup> ) | <i>pH</i> |
|-----------------|---------------------------|--------------------------|-----------|
| Eau du Robinet  | 32                        | 5                        | 6,9       |
| Eau de la Loire | < 26                      | 21,63                    | 8,6       |
| Eau du Loiret   | < 26                      | 19,44                    | 7,5       |
| Eau de STEP     | 42                        | 49,65                    | 7,2       |

L'eau de sortie de la STEP (DCO = 42 mg L<sup>-1</sup>) présente la charge polluante la plus élevée. En outre, elle contient aussi une teneur en carbone inorganique élevée (49,65 mg L<sup>-1</sup>), alors que pour les eaux de Loire et du Loiret ces valeurs sont plus basses (environ 20 mg L<sup>-1</sup>). Les valeurs de *pH* de ces différentes eaux varient entre 6,9 (robinet) et 8,6 (eau de la Loire). Il est à noter que la valeur de la DCO de l'eau du robinet (mesurée plusieurs fois) semble anormalement haute.

L'évolution de la concentration en DMP et DEP au cours du temps dans les différentes matrices lors du traitement par les procédés d'adsorption, d'ozonation et de couplage O<sub>3</sub>/ L 27 et O<sub>3</sub>/ X 17 est présentée Figure 53.



**Figure 53** - Évolution de la concentration en DMP et DEP dans différentes matrices lors du traitement par le couplage O<sub>3</sub>/L 27 (DMP (●), DEP (○)), O<sub>3</sub>/X 17 (DMP (▲) DEP (△)), ozonation seule (DMP (■), DEP (□)), adsorption sur L 27 (DMP (◆), DEP (◇)), adsorption sur X 17 (DMP (-), DEP (x))

Les courbes d'élimination des phtalates (DMP et DEP) montrent que pour les quatre matrices étudiées, l'élimination est plus lente avec les procédés d'adsorption et ozonation seule et beaucoup plus rapide avec le couplage O<sub>3</sub>/CA. Ces résultats montrent également que le couplage O<sub>3</sub>/L 27 est plus performant que le couplage O<sub>3</sub>/X 17.

Les différentes constantes de vitesse de dégradation sont présentées dans le Tableau 49.

**Tableau 49** – Constantes de vitesse de dégradation du DMP et DEP dans différentes matrices

|                                      | $k_{DMP}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $k_{DEP}$<br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------------------------------------|-----------------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
| Eau du Robinet ( $pH = 6,9$ )        |                                   |                |                                   |                |
| Ozonation seule                      | 0,177                             | 0,998          | 0,194                             | 0,997          |
| Adsorption X 17                      | 0,036                             | 0,988          | 0,045                             | 0,976          |
| Adsorption L 27                      | 0,079                             | 0,958          | 0,102                             | 0,954          |
| O <sub>3</sub> / X 17                | 0,235                             | 0,998          | 0,256                             | 0,997          |
| O <sub>3</sub> / L 27                | 0,262                             | 0,970          | 0,292                             | 0,970          |
| Eau de la Loire ( $pH = 8,6$ )       |                                   |                |                                   |                |
| Ozonation seule                      | 0,118                             | 0,999          | 0,126                             | 0,998          |
| Adsorption X 17                      | 0,023                             | 0,979          | 0,029                             | 0,983          |
| Adsorption L 27                      | 0,056                             | 0,940          | 0,090                             | 0,968          |
| O <sub>3</sub> / X 17                | 0,120                             | 0,997          | 0,187                             | 0,997          |
| O <sub>3</sub> / L 27                | 0,190                             | 0,978          | 0,208                             | 0,990          |
| Eau du Loiret ( $pH = 7,5$ )         |                                   |                |                                   |                |
| Ozonation seule                      | 0,094                             | 0,996          | 0,100                             | 0,992          |
| Adsorption X 17                      | 0,023                             | 0,982          | 0,029                             | 0,981          |
| Adsorption L 27                      | 0,086                             | 0,950          | 0,101                             | 0,966          |
| O <sub>3</sub> / X 17                | 0,131                             | 0,953          | 0,138                             | 0,998          |
| O <sub>3</sub> / L 27                | 0,135                             | 0,977          | 0,159                             | 0,980          |
| Eau de sortie de STEP ( $pH = 7,2$ ) |                                   |                |                                   |                |
| Ozonation seule                      | 0,083                             | 0,995          | 0,089                             | 0,998          |
| Adsorption X 17                      | 0,026                             | 0,973          | 0,028                             | 0,963          |
| Adsorption L 27                      | 0,071                             | 0,976          | 0,091                             | 0,953          |
| O <sub>3</sub> / X 17                | 0,131                             | 0,996          | 0,133                             | 0,998          |
| O <sub>3</sub> / L 27                | 0,148                             | 0,990          | 0,179                             | 0,991          |

La valeur des constantes cinétique de dégradation des phtalates diffère selon la matrice utilisée. En dépit de son  $pH$  (le plus bas des quatre matrices utilisées), c'est avec l'eau du robinet que les cinétiques de dégradation des micropolluants sont plus rapides. Des évolutions plus lentes ont été observées avec les eaux de surface ou l'eau de sortie de STEP. A titre d'exemple, pour le DMP, pour le couplage O<sub>3</sub>/ L 27,  $k_{DMP}$  varie entre 0,135 min<sup>-1</sup> (eau du Loiret) et 0,190 min<sup>-1</sup> (eau de la Loire). Ceci pourrait être attribué à l'effet inhibiteur des ions

carbonates et bicarbonates présents en solution. De fait, l'eau du robinet, dont la teneur en CI est la moins élevée, présente les cinétiques de dégradation les plus rapides. A l'inverse, avec l'eau de sortie de STEP (dont la teneur en CI est la plus forte), les cinétiques sont plus lentes pour le DMP,  $k_{global}$  variant de  $0,131 \text{ min}^{-1}$  (X 17) et  $0,148 \text{ min}^{-1}$  (L 27). Ceci a été observé dans d'autres études portant sur l'oxydation avancée. Il est apparu la présence dans les effluents réels d'inhibiteurs naturels de radicaux libres ralentit les cinétiques par rapport à celles obtenues en laboratoire sur des effluents de synthèse (Isik M., 2004).

Toutefois, même s'il existe un ralentissement dans les cinétiques d'élimination des phtalates, le couplage  $\text{O}_3/\text{CA}$  permet une dégradation totale et rapide de ces micropolluants, en comparaison aux procédés classiques. Ce procédé reste alors très avantageux, même avec des matrices complexes. À titre d'exemple, les constantes de vitesse du DMP en eau de STEP sont de  $0,148 \text{ min}^{-1}$  (couplage  $\text{O}_3/\text{L 27}$ ) contre  $0,083 \text{ min}^{-1}$  (ozonation seule) et  $0,071 \text{ min}^{-1}$  (adsorption sur L 27). Ces résultats démontrent que le couplage  $\text{O}_3/\text{CA}$  s'avère très efficace même lorsqu'il est utilisé sur des matrices plus complexes. Ceci pourrait être dû aux nombreux effets du couplage qui lui permettent de conserver une efficacité élevée dans différentes conditions, contrairement aux procédés classiques.

En outre, selon les résultats obtenus par le Service Central d'Analyse du CNRS, le DEHP a été totalement éliminé dans toutes les conditions opératoires (limite de quantification de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ), ce qui confirme l'intérêt majeur de ce procédé vis-à-vis de l'élimination de cette famille de polluants.

### III. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de ces travaux ont démontré l'intérêt de ce couplage pour l'élimination des phtalates dans les effluents aqueux. D'une part, cette méthode semble être efficace vis-à-vis des composés de cette famille de polluants : des différentes expériences réalisées avec le couplage, le DEHP a été totalement éliminé et les évolutions du DMP et du DEP ont été relativement proches. D'autre part, quelles que soient les conditions de traitement (mélange de phtalates, matrices plus ou moins complexes), le couplage permet d'obtenir les résultats les plus intéressants en termes de cinétique de dégradation des polluants. Il est toutefois important de noter que, même s'il permet d'obtenir les meilleurs résultats, l'efficacité du procédé peut être affectée par la présence d'inhibiteurs de radicaux libres

(certains étant naturellement présents dans les eaux). Il ne pourra pas être appliqué dans le cas d'effluents trop chargés en ces composés.

Au niveau du choix du CA, ces résultats ont confirmé que les performances en tant qu'adsorbant ne sont pas les plus importantes. Ici, le X 17 dont les performances d'adsorption sont relativement modestes, présente une très bonne efficacité dans le couplage. Ceci peut être attribué au fait que le CA joue un rôle de support réactionnel et d'initiateur et de promoteur de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ .

La validation de ce procédé à l'échelle laboratoire (cinétique rapide, détoxification totale possible, minéralisation totale et application réussie à des matrices plus complexes) permet maintenant d'envisager son application au traitement en continu d'effluents réels pollués.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse est l'étude du procédé de couplage  $O_3/CA$  pour l'élimination des phtalates, micropolluants dont la présence dans les eaux de surface et les sédiments est actuellement une préoccupation majeure. L'enjeu de l'étude est de proposer une méthode innovante permettant d'éliminer ces micropolluants en phase aqueuse. Il s'agit notamment de proposer une solution permettant le respect des objectifs de qualité des eaux, fixés par l'Union Européenne (échéance en 2021).

Les travaux ont été réalisés en trois phases successives : la détermination des propriétés chimiques et texturales de charbons actifs, ainsi que leurs performances en tant qu'adsorbant, l'étude de l'efficacité du couplage  $O_3/CA$  pour éliminer ces polluants (cinétique, minéralisation et toxicité) et l'application du procédé de couplage  $O_3/CA$  à des matrices plus complexes.

Dans un premier temps, les caractéristiques des CA, tant au niveau chimique qu'au niveau textural, ont été déterminées grâce à diverses analyses. L'étude des performances d'adsorption du CA vis-à-vis du DEP, choisi comme polluant modèle, a été réalisée au moyen de cinétiques et isothermes d'adsorption. Les résultats ont permis de relier ces performances aux propriétés chimiques et texturales du CA. Ainsi, l'adsorption de ce type de composé est favorisée lorsqu'un CA présente un volume microporeux développé, avec une surface externe favorisant l'accès à ce volume microporeux. En outre, les propriétés chimiques, et notamment la charge superficielle de surface (dépendant du  $pH$ ), peuvent induire des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion. Dans les conditions opératoires choisies, un abattement maximal en polluant de seulement 80 % a pu être obtenu avec le procédé d'adsorption. Cette efficacité moyenne, associée au problème de saturation et de régénération des CA, rend ce type de technique (dite classique) peu adaptée à l'élimination des phtalates.

Dans un second temps, l'étude du couplage  $O_3/CA$  a été réalisée. Une étude cinétique a permis de mettre en évidence l'intérêt de cette méthode par rapport aux méthodes classiques. Dans toutes les conditions utilisées, le couplage, basé sur différentes actions se déroulant en phase homogène ou à la surface du CA, a permis une élimination plus rapide du polluant. Un modèle global du premier ordre basé sur la somme des contributions des différentes actions du couplage a permis d'une part, de représenter correctement la cinétique de dégradation du DEP, et d'autre part d'estimer la contribution cinétique des réactions

hétérogènes (dus à la présence du CA) et des réactions radicalaires à l'élimination du polluant. Il a ainsi pu être montré que le couplage prend tout son intérêt lorsque les conditions opératoires rendent difficile l'élimination du polluant. A titre d'exemple, dans des conditions acides, cette méthode permet de garantir de très bons résultats (du point de vue de la cinétique de dégradation des polluants), alors qu'un procédé d'ozonation simple présente des résultats médiocres. Ceci pourrait être attribué aux nombreux effets du couplage, et notamment à l'initiation et à la promotion de réactions radicalaires. Il a aussi été mis en évidence que dans toutes les conditions, la dégradation des polluants par le couplage est très majoritairement de nature radicalaire. Ces mécanismes sont notamment dus aux interactions entre l'oxydant et les groupements de surface du CA. L'efficacité du couplage est ainsi étroitement liée aux propriétés chimiques (nombre élevé de fonctions de surface) et texturales (volume microporeux et surface externe développés) du CA. En outre, il a été montré qu'un CA n'a pas besoin d'être un bon adsorbant vis-à-vis du polluant cible pour se montrer efficace lors du couplage  $O_3/CA$ . Ceci est dû au fait que l'adsorption n'est pas une des principales actions lors du couplage et que le CA joue principalement le rôle de support réactionnel et d'initiateur et de promoteur de radicaux.

Ensuite, le suivi de la minéralisation a été réalisé par mesure du carbone organique total et celui de la toxicité par mesure de l'inhibition de la bioluminescence de bactéries *vibrio fischeri*. La grande efficacité de ce procédé, tant au niveau de sa capacité de minéralisation du polluant (une minéralisation complète peut être obtenue) qu'au niveau de la diminution significative de la toxicité a été démontrée. En revanche, dans le procédé d'ozonation seul, la minéralisation est relativement lente et incomplète. En outre, ces procédés d'oxydation conduisent à des sous-produits présentant une certaine toxicité (parfois plus élevée que le polluant cible). Ces résultats soulignent la nécessité d'atteindre un certain niveau de minéralisation avant d'arrêter le traitement. Cette minéralisation avancée, possible avec le couplage  $O_3/CA$ , ne peut être obtenue avec une ozonation simple.

Les résultats obtenus lors de cette étape ont mis évidence un autre point fort du couplage : selon les analyses de l'état du CA (ATG, IRTF), une régénération *in situ* de ce matériau adsorbant par l'ozone peut être possible. Il a ainsi été montré qu'il n'y avait pas de DEP à la surface du CA en fin de traitement. Parallèlement, une absence d'évolution des propriétés texturales mais une légère évolution des propriétés chimiques ont pu être observées. Ainsi, ce procédé pourrait assurer une régénération du CA sans une modification importante de ses propriétés, sous réserve d'une phase préalable d'optimisation de la quantité d'ozone fournie au système. Ceci pourrait conduire à une importante diminution des coûts de fonctionnement liés à la régénération ou au renouvellement du CA.

Dans un troisième temps, les performances de ce procédé ont été étudiées avec l'utilisation de matrices plus complexes (eaux naturelles de surface et eau de sortie de STEP) dopées en phtalates (DEP, DMP et DEHP). Avec les différentes matrices étudiées, l'élimination est beaucoup plus rapide avec le couplage O<sub>3</sub>/CA qu'avec les procédés classiques. De plus, il a été montré que, même si les performances du procédé sont restées très satisfaisantes, un ralentissement dans les cinétiques d'élimination des phtalates a été observé. Cet effet est dû à la présence d'inhibiteurs de radicaux libres, tels que les ions carbonates et bicarbonates. Ce procédé, dont l'action se fait principalement par voie radicalaire, ne pourra pas être utilisé avec des effluents trop chargés en ce type de composés.

En conclusion, ce procédé a permis une élimination totale et rapide des composés cibles, même présents dans des matrices complexes. En outre, il conduit à une diminution significative de la toxicité, liée à la minéralisation avancée du polluant. Cette technique semble donc présenter de très nombreux avantages pour le traitement des phtalates en phase aqueuse. Cependant, certaines améliorations ou études complémentaires doivent être réalisées.

D'une part, les travaux présentés ont été réalisés en mode discontinu. Il s'agit maintenant d'envisager un traitement en continu. La réalisation d'un pilote d'ozonation pourra être envisagée en utilisant les données précédemment obtenues. Ce pilote devra être dimensionné en fonction des contraintes industrielles (notamment le temps de contact) et des cinétiques réactionnelles. Une étude de son fonctionnement, des conditions opératoires (débits, concentration d'ozone, hauteur du lit de CA) devra être réalisée. En outre, l'évolution du CA au cours du temps (régénération, vieillissement au cours du temps) devra être suivie afin de confirmer le potentiel de cette méthode vis-à-vis de la régénération *in situ* de l'adsorbant. Une étude complémentaire concernant l'effet de l'ozone sur les propriétés et les performances du CA en tant qu'adsorbant ou pour son utilisation dans le couplage pourrait être réalisée.

D'autre part, cette étude a mise en évidence la génération de sous-produits toxiques. Il sera important d'identifier et d'éventuellement quantifier ces sous-produits. En outre, l'analyse de toxicité de ces sous-produits, mesurée dans un premier temps par l'inhibition de la bioluminescence de bactéries *vibrio fischeri*, devra être complétée par d'autres tests de toxicité (test poisson, algue, crustacé ou encore test sur des cellules humaines).

Enfin, il serait également intéressant de poursuivre cette étude avec d'autres composés classés comme substances prioritaires et dangereuses prioritaires dans le cadre de la DCE. Actuellement, les stations d'épuration sont confrontées au problème du traitement de polluants dits émergents, tels que les composés pharmaceutiques. Ces composés sont au

centre des préoccupations, comme en témoigne le plan national interministériel sur les résidus de médicaments dans les eaux (2010 – 2013). A l'inverse des techniques conventionnelles peu efficaces, le couplage  $O_3/CA$  semble présenter les caractéristiques nécessaires au traitement de ces polluants. Avec ce type de composé, la mise en place de techniques analytiques spécifiques permettant notamment de déterminer les mécanismes de dégradation sera primordiale.

# ANNEXES

## I. Annexe 1 : Normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>)

"Normes de qualité environnementale provisoires (NQE<sub>p</sub>)" à retenir pour les substances prioritaires figurant à l'annexe X de la DCE

| N°UE<br>(1) | N°UE<br>DCE<br>(2) | Nom de la substance                  | N° CAS<br>(Chemical<br>Abstracts<br>Service) | NQE <sub>p</sub> (µg/l)<br>Eaux de<br>surface<br>intérieures<br>(3) | NQE <sub>p</sub> (µg/l)<br>Eaux de<br>transition<br>(3) | NQE <sub>p</sub> (µg/l)<br>Eaux marines<br>intérieures et<br>territoriales(3) | Sédiments |
|-------------|--------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|             | 1.                 | Alachlore                            | 15972-60-8                                   | 0,3                                                                 | 0,3                                                     | 0,3                                                                           | s.o.      |
| 3           | 2.                 | Anthracène                           | 120-12-7                                     | 0,1                                                                 | 0,1                                                     | 0,1                                                                           | suivi     |
| 131         | 3.                 | Atrazine                             | 1912-24-9                                    | 0,6                                                                 | 0,6                                                     | 0,6                                                                           | s.o.      |
| 7           | 4.                 | Benzène                              | 71-43-2                                      | 10                                                                  | 8                                                       | 8                                                                             | s.o.      |
|             | 5                  | Pentabromodiphényléther <sup>c</sup> | 32534-81-9                                   | 0,0005                                                              | 0,0002                                                  | 0,0002                                                                        | suivi     |
| 12          | 6.                 | Cadmium et ses composés              | 7440-43-9                                    | 5                                                                   | 5 D <sup>(4)</sup>                                      | 2,5 D <sup>(4)</sup>                                                          | suivi     |
|             | 7.                 | C10-13-chloroalcanes                 | 85535-84-8                                   | 0,4                                                                 | 0,4                                                     | 0,4                                                                           | suivi     |
|             | 8.                 | Chlorfenvinphos                      | 470-90-6                                     | 0,1                                                                 | 0,1                                                     | 0,1                                                                           | suivi     |
|             | 9.                 | Chlorpyrifos                         | 2921-88-2                                    | 0,03                                                                | 0,03                                                    | 0,03                                                                          | suivi     |
| 59          | 10.                | 1,2-Dichloroéthane                   | 107-06-2                                     | 10                                                                  | 10                                                      | 10                                                                            | s.o.      |
| 62          | 11.                | Dichlorométhane                      | 75-09-2                                      | 20                                                                  | 20                                                      | 20                                                                            | s.o.      |
|             | 12.                | Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)     | 117-81-7                                     | 1,3                                                                 | 1,3                                                     | 1,3                                                                           | suivi     |
|             | 13.                | Diuron                               | 330-54-1                                     | 0,2                                                                 | 0,2                                                     | 0,2                                                                           | s.o.      |
| 76          | 14.                | Endosulfan                           | 115-29-7                                     | 0,005                                                               | 0,0005                                                  | 0,0005                                                                        | suivi     |
|             | 15.                | Fluoranthène                         | 206-44-0                                     | 0,1                                                                 | 0,1                                                     | 0,1                                                                           | suivi     |
| 83          | 16.                | Hexachlorobenzène                    | 118-74-1                                     | 0,03                                                                | 0,03                                                    | 0,03                                                                          | suivi     |
| 84          | 17.                | Hexachlorobutadiène                  | 87-68-3                                      | 0,1                                                                 | 0,1                                                     | 0,1                                                                           | suivi     |
| 85          | 18.                | Hexachlorocyclohexane                | 608-73-1                                     | 0,1                                                                 | 0,02                                                    | 0,02                                                                          | suivi     |
|             | 19.                | Isoproturon                          | 34123-59-6                                   | 0,3                                                                 | 0,3                                                     | 0,3                                                                           | s.o.      |
| Métal       | 20.                | Plomb et ses composés                | 7439-92-1                                    | 7,2                                                                 | 7,2                                                     | 7,2                                                                           | suivi     |
| 92          | 21.                | Mercure et ses composés              | 7439-97-6                                    | 1                                                                   | 0,5 D <sup>(4)</sup>                                    | 0,3 D <sup>(4)</sup>                                                          | suivi     |
| 96          | 22.                | Naphthalène                          | 91-20-3                                      | 2,4                                                                 | 1,2                                                     | 1,2                                                                           | suivi     |
| Métal       | 23.                | Nickel et ses composés               | 7440-02-0                                    | 20                                                                  | 20                                                      | 20                                                                            | suivi     |
|             | 24.                | Nonylphénols                         | 25154-52-3                                   | 0,3                                                                 | 0,3                                                     | 0,3                                                                           | suivi     |
|             | 25.                | Octylphénols                         | 1806-26-4                                    | 0,1                                                                 | 0,01                                                    | 0,01                                                                          | suivi     |
|             | 26.                | Pentachlorobenzène                   | 608-93-5                                     | 0,007                                                               | 0,0007                                                  | 0,0007                                                                        | suivi     |
| 102         | 27.                | Pentachlorophénol                    | 87-86-5                                      | 2                                                                   | 2                                                       | 2                                                                             | suivi     |

| N°UE<br>(1) | N°UE<br>DCE<br>(2) | Nom de la substance                                 | N° CAS<br>(Chemical<br>Abstracts<br>Service) | NQEp (µg/l)<br>Eaux de<br>surface<br>intérieures<br>(3) | NQEp<br>(µg/l)<br>Eaux de<br>transition<br>(3) | NQEp (µg/l)<br>Eaux marines<br>intérieures et<br>territoriales(3) | Sédiments |
|-------------|--------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 99          | 28.                | Hydrocarbures<br>aromatiques polycycliques<br>(HAP) | Sans objet                                   | Sans objet                                              | Sans objet                                     | Sans objet                                                        |           |
|             |                    | Benzo(a)pyrène                                      | 50-32-8                                      | 0,05                                                    | 0,05                                           | 0,05                                                              | suivi     |
|             |                    | Benzo(b)fluoranthène                                | 205-99-2                                     | Σ = 0,03                                                | Σ = 0,03                                       | Σ = 0,03                                                          | suivi     |
|             |                    | Benzo(k)fluoranthène                                | 207-08-9                                     |                                                         |                                                |                                                                   | suivi     |
|             |                    | Benzo(g,h,i)perylène                                | 191-24-2                                     | Σ = 0,002                                               | Σ = 0,002                                      | Σ = 0,002                                                         | suivi     |
|             |                    | Indeno(1,2,3-cd)pyrène                              | 193-39-5                                     |                                                         |                                                |                                                                   | suivi     |
| 106         | 29.                | Simazine                                            | 122-34-9                                     | 1                                                       | 1                                              | 1                                                                 | s.o.      |
|             | 30.                | Composés du tributylétain                           | 688-73-3                                     | 0,0002                                                  | 0,0002                                         | 0,0002                                                            | suivi     |
| 117<br>118  | 31.                | Trichlorobenzènes<br>(tous les isomères)            | 12002-48-1                                   | 0,4                                                     | 0,4                                            | 0,4                                                               | suivi     |
| 23          | 32.                | Trichlorométhane                                    | 67-66-3                                      | 12                                                      | 12                                             | 12                                                                | s.o.      |
| 124         | 33.                | Trifluraline                                        | 1582-09-8                                    | 0,03                                                    | 0,03                                           | 0,03                                                              | suivi     |

L'Intégralité du document se trouve dans la circulaire du 07 mai 2007 publiée au Journal Officiel de la République française.

## II. Annexe 2 : Analyses chimiques globales des CA

Les analyses chimiques globales des charbons actifs sont le taux de cendres (ou pourcentage de résidu) et les analyses C, H, N, S, Ca et H<sub>2</sub>O. Les analyses élémentaires des quatre CA ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS (Tableau 1).

| CA        | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | Ca       | P         | Résidu (%) | H <sub>2</sub> O (%) |
|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|-----------|------------|----------------------|
| L 27 brut | 67,48 | 1,93  | 0,25  | <0,10 | 0,22%    | 4,32 %    | 4,04       | 4,96                 |
| L 27 lavé | 57,96 | 1,62  | 0,19  | <0,10 | 600 ppm  | 1,53%     | 1,04       | 26,87                |
| F 22 brut | 80,26 | <0,30 | 0,33  | 0,72  | 600 ppm  | 236 ppm   | 13,75      | 1,59                 |
| F 22 lavé | 80,60 | 0,82  | 0,29  | 0,39  | 207 ppm  | 238 ppm   | 11,26      | 4,36                 |
| S 21 brut | 93,02 | 0,74  | 0,21  | 0,11  | <600 ppm | 256 ppm   | 2,24       | 2,35                 |
| S 21 lavé | 82,28 | 0,85  | 0,24  | <0,10 | <600 ppm | <1000 ppm | 0,10       | 16,16                |
| X 17 brut | 80,83 | 1,05  | 0,74  | 0,53  | 1,78%    | 147 ppm   | 11,69      | 1,47                 |
| X 17 lavé | 76,34 | 0,97  | 0,60  | 0,46  | 1,01%    | <1000 ppm | 10,80      | 12,08                |

**Tableau 1-** Analyses élémentaires des CA utilisés

Les résultats du tableau 1 montrent que les CA F 22, X 17 et S 21 ne présentent pas une grande différence en pourcentage de carbone (environ 80 %), excepté le L 27 qui présente un taux de carbone de 67,48 %. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs trouvées dans la littérature (**Altenor S. et al., 2009 ; Cagnon B. et al., 2009**).

Les teneurs en résidus de ces charbons commerciaux sont relativement faibles pour les CA L 27 et S 21 (< 4 %), tandis que pour le CA F 22 et X 17 ces valeurs ne sont pas négligeables (> 11 %). Le résidu ou taux de cendres peut parfois perturber l'adsorption. Ces valeurs de résidus sont plus faibles avec le CA lavé. Il est observé aussi que les CA lavés ont globalement un taux de H<sub>2</sub>O supérieur aux CA bruts malgré leur passage à l'étuve à 80°C. En outre, le lavage entraîne une diminution du taux en Ca et P (phosphore qui est dû à leur activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

### III. Annexe 3 : Dosages de Boehm

La quantification de groupements acides et basiques a été effectuée à travers les calculs suivants :

Exemple : Dosage NaOH par HCl

- Quantité de matière avant dosage :  $n_{iNaOH} = C_i \cdot V_{NaOH48H}$
- Quantité de matière restant (après dosage):  $n_{i\text{restante}} = V_{eq} \cdot C_{HCL}$
- Quantité de matière qui réagit (acides) :  $n_{réagit} = n_{iNaOH} - n_{i\text{restante}}$
- Fonctions acides (meq g<sup>-1</sup>):  $\frac{n_{réagit}}{m_{CA}} \cdot 100$

Chaque dosage a été réalisé trois fois et le calcul de l'écart type et du coefficient de corrélation ont été réalisés.

| L 27                                  | HCl par NaOH | NaOH par HCl | NaHCO <sub>3</sub> par HCl | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par HCl |
|---------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| N <sub>1</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,20         | 1,59         | 0,79                       | 1,33                                    |
| N <sub>2</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,18         | 1,53         | 0,86                       | 1,22                                    |
| N <sub>3</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,16         | 1,57         | 0,77                       | 1,25                                    |
| Moyenne (meq g <sup>-1</sup> )        | 0,180        | 1,56         | 0,807                      | 1,267                                   |
| écart type                            | 0,020        | 0,027        | 0,053                      | 0,063                                   |
| CV                                    | 0,12         | 0,02         | 0,06                       | 0,04                                    |

**Tableau 1-** Résultats dosages Boehm pour le CA L 27

| F 22                                  | HCl par NaOH | NaOH par HCl | NaHCO <sub>3</sub> par HCl | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par HCl |
|---------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| N <sub>1</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,24         | 0,31         | 0,16                       | 0,03                                    |
| N <sub>2</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,28         | 0,31         | 0,11                       | 0,0009                                  |
| N <sub>3</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,25         | 0,34         | 0,12                       | 0                                       |
| Moyenne (meq g <sup>-1</sup> )        | 0,257        | 0,320        | 0,130                      | 0,013                                   |
| écart type                            | 0,021        | 0,017        | 0,026                      | 0,017                                   |
| CV                                    | 0,08         | 0,05         | 0,204                      | 1,32                                    |

**Tableau 2-** Résultats dosages Boehm pour le CA F 22

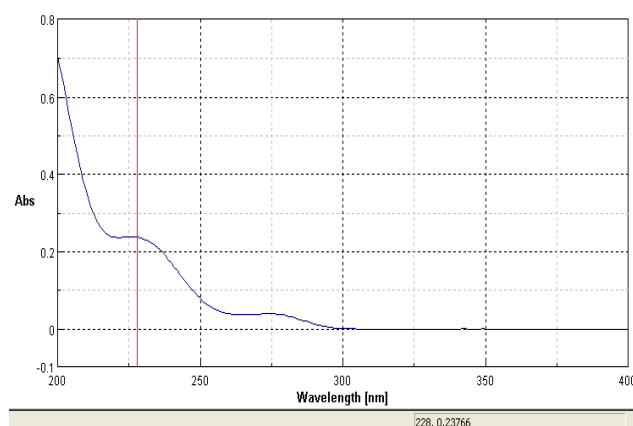
| <b>X 17</b>                           | HCl par NaOH | NaOH par HCl | NaHCO <sub>3</sub> par HCl | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par HCl |
|---------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| N <sub>1</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,76         | 0,17         | 0,22                       | 0,12                                    |
| N <sub>2</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,84         | 0,21         | 0,16                       | 0,17                                    |
| N <sub>3</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,94         | 0,11         | 0,17                       | 0,31                                    |
| Moyenne (meq g <sup>-1</sup> )        | 0,847        | 0,163        | 0,183                      | 0,202                                   |
| écart type                            | 0,090        | 0,050        | 0,030                      | 0,100                                   |
| CV                                    | 0,11         | 0,31         | 0,18                       | 0,48                                    |

**Tableau 3-** Résultats dosages Boehm pour le CA X 17

| <b>S 21</b>                           | HCl par NaOH | NaOH par HCl | NaHCO <sub>3</sub> par HCl | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par HCl |
|---------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|
| N <sub>1</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,34         | 0,40         | 0,06                       | 0,07                                    |
| N <sub>2</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,35         | 0,32         | 0,06                       | 0,08                                    |
| N <sub>3</sub> (meq g <sup>-1</sup> ) | 0,31         | 0,33         | 0,04                       | 0,04                                    |
| Moyenne (meq g <sup>-1</sup> )        | 0,333        | 0,350        | 0,051                      | 0,063                                   |
| écart type                            | 0,021        | 0,044        | 0,010                      | 0,021                                   |
| CV                                    | 0,06         | 0,13         | 0,19                       | 0,33                                    |

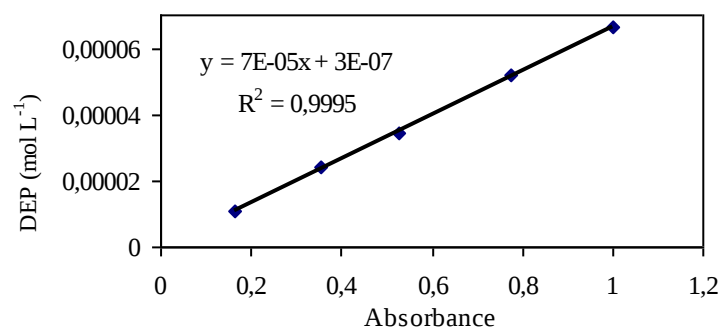
**Tableau 4-** Résultats dosages Boehm pour le CA S 21

#### IV. Annexe 4 : Courbe d'étalonnage UV



**Figure 1**– Spectre UV du DEP

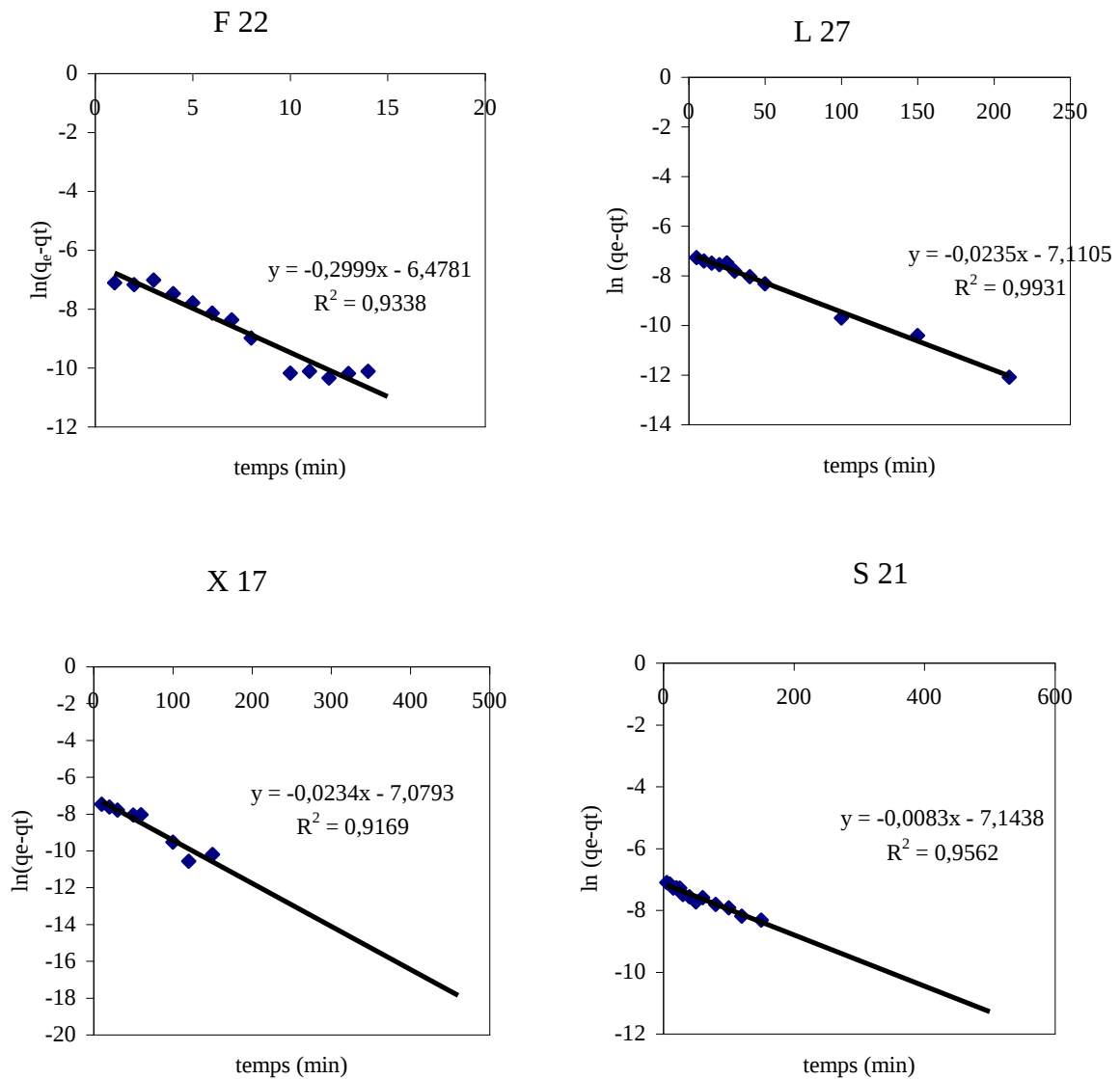
La courbe d'étalonnage suivante a été obtenue en traçant les valeurs de différentes concentrations du DEP en fonction de l'absorbance mesurée à 228 nm.



**Figure 2**– Courbe d'étalonnage du DEP à  $\lambda = 228$  nm.

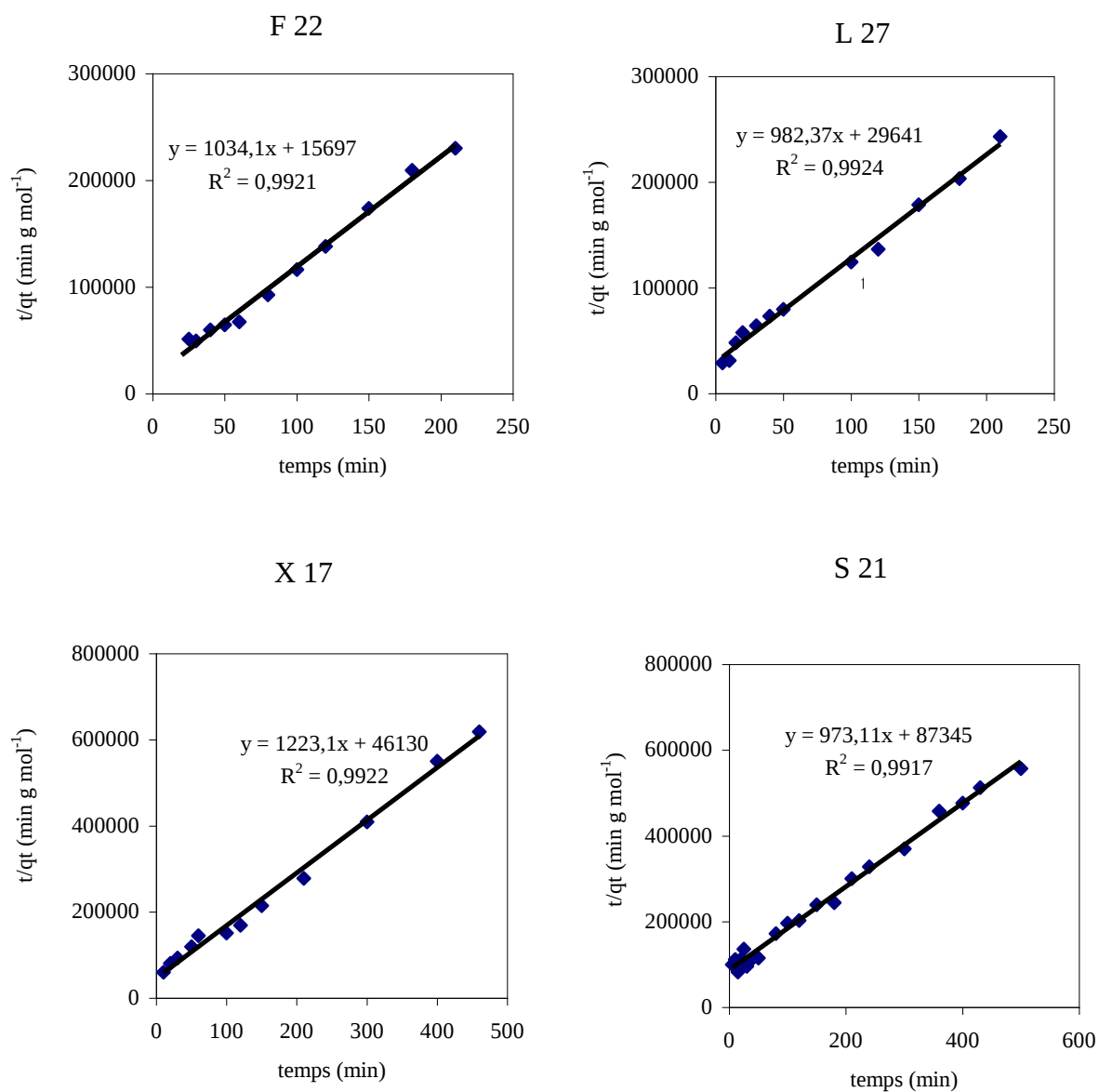
## V. Annexe 5 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du DEP

### ♦ *Modèle du pseudo-premier ordre*



**Figure 1** – Modélisation de la cinétique d'adsorption (modèle du pseudo-premier ordre)

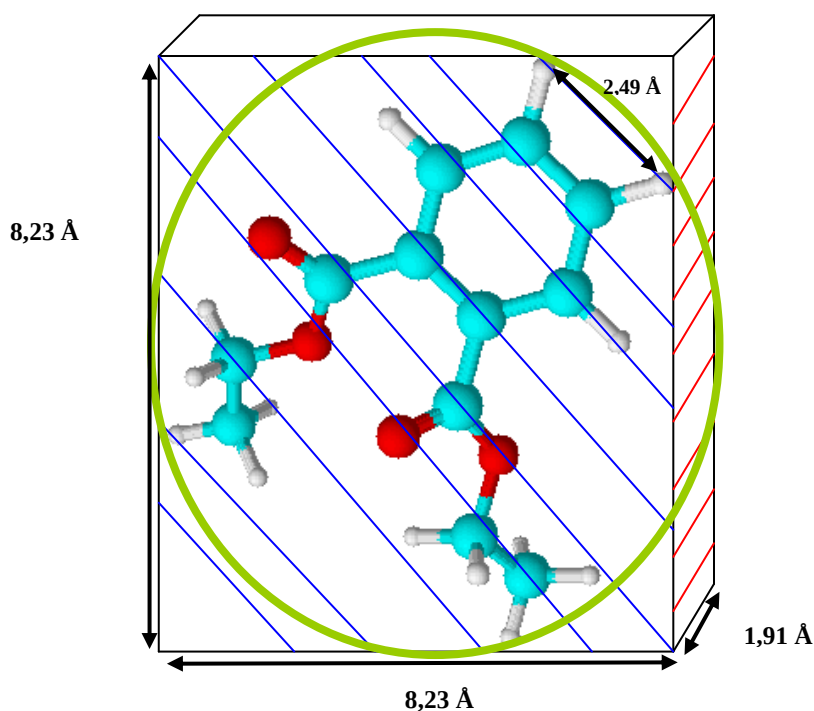
◆ *Modèle du pseudo-second ordre*



**Figure 2** – Modélisation de la cinétique d'adsorption (modèle du pseudo-second ordre)

## VI. Annexe 6 : Les hypothèses d'adsorption du DEP

La représentation de la molécule de DEP est présentée Figure 1. Les différentes côtes mentionnées ont été obtenues grâce au logiciel Chemskech. Ces côtes ont été utilisées pour calculer la surface de la molécule et en déduire le taux de surface occupée (Tableau 1).



**Figure 1** - Molécule de DEP selon hypothèse 1 (bleu) configuration plane, hypothèse 2 (rouge) position verticale et hypothèse 3 (verte) disque

**Hypothèse 1** : la surface occupée a été calculée selon l'hypothèse d'adsorption en position horizontale (carré) de la molécule de DEP dans le CA. La surface du DEP est alors :  
 $S_{\text{DEP}} : \text{\AA}^2 = (8,23)^2 = 67,73 \text{\AA}^2$  ou  $6,77 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ .

**Hypothèse 2** : la surface occupée a été calculée selon l'hypothèse d'adsorption en position verticale de la molécule de DEP dans le CA. La surface du DEP est alors :  
 $S_{\text{DEP}} : \text{\AA}^2 = (1,91) \cdot (8,23) = 15,70 \text{\AA}^2$  ou  $1,57 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

**Hypothèse 3 :** la surface occupée a été calculée selon l'hypothèse d'adsorption correspondant à la surface du disque:

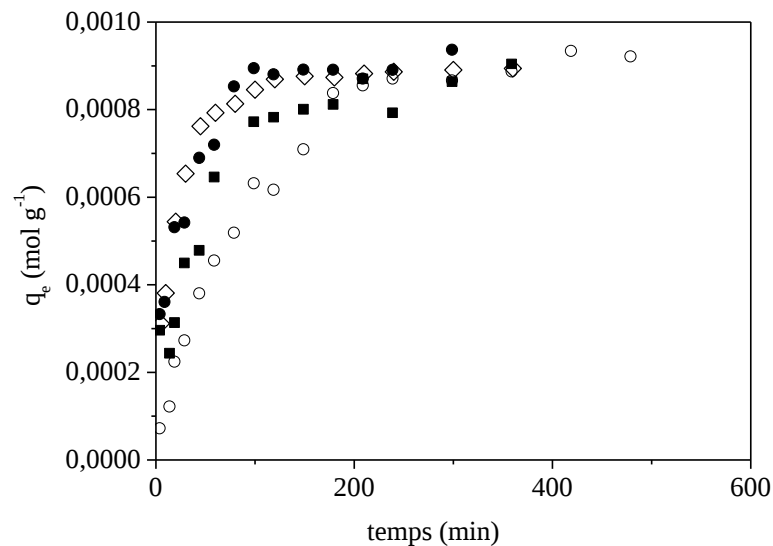
$$S_{\text{DEP}} : A^2 = \pi r^2 : \pi (4,98)^2 = 77,87 \text{ \AA}^2 \text{ ou } 7,79 \text{ E}^{-19} \text{ m}^2$$

**Tableau 1** - Surface occupée selon les trois hypothèses

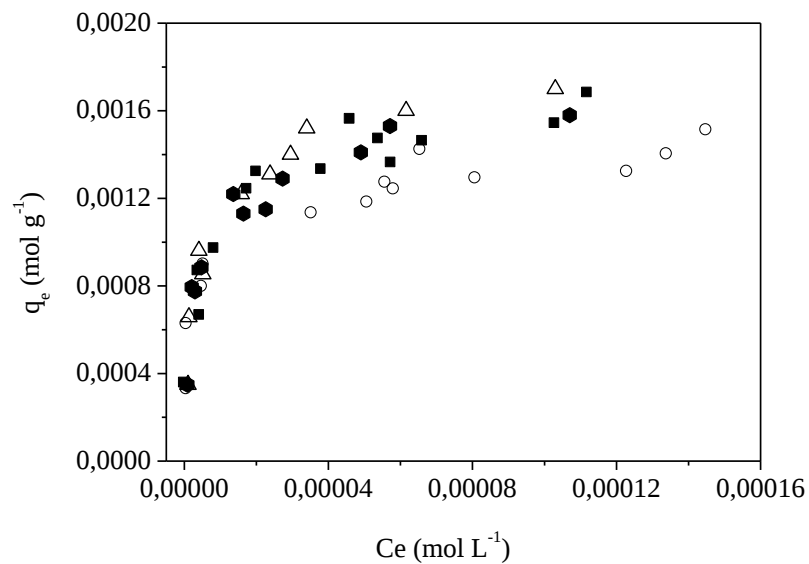
| CA   | $q_{m \text{ exp}}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $q_{m \text{ L}}$<br>(mol g <sup>-1</sup> ) | $S_{\text{occ.}}$ % $S_{\text{occ.}}$            |             | $S_{\text{occ.}}$ % $S_{\text{occ.}}$            |             | $S_{\text{occ.}}$ % $S_{\text{occ.}}$            |             |
|------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------|-------------|
|      |                                               |                                             | Hypothèse 1<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Hypothèse 1 | Hypothèse 2<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Hypothèse 2 | Hypothèse 3<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Hypothèse 3 |
| F 22 | 1,52 10 <sup>-3</sup>                         | 1,60 10 <sup>-3</sup>                       | 654                                              | 75          | 152                                              | 17          | 752                                              | 86          |
| L 27 | 1,53 10 <sup>-3</sup>                         | 1,70 10 <sup>-3</sup>                       | 698                                              | 66          | 162                                              | 15          | 802                                              | 76          |
| S 21 | 1,14 10 <sup>-3</sup>                         | 1,14 10 <sup>-3</sup>                       | 475                                              | 48          | 110                                              | 11          | 547                                              | 55          |
| X 17 | 1,24 10 <sup>-3</sup>                         | 1,24 10 <sup>-3</sup>                       | 515                                              | 100         | 119                                              | 23          | 593                                              | 115         |

Les résultats montrent que la configuration la plus crédible par rapport aux valeurs calculées est en position horizontale (hypothèse 1). L'hypothèse 2 (verticale) n'est pas adaptée pour représenter l'adsorption du DEP puisque très peu de surface du CA est occupée. L'hypothèse 3 (disque) ne peut être utilisée car elle conduit à une sursaturation de la surface occupée (par exemple 115% de la surface totale du CA X 17 est occupée).

## VII. Annexe 7 : Cinétiques et Isothermes d'adsorption du DEP à différentes températures



**Figure 1** – Cinétique d'adsorption du DEP avec le CA F 22, à  $pH = 5,0$  et à différentes températures (( $\circ$ )  $5^{\circ}\text{C}$ , ( $\blacksquare$ )  $10^{\circ}\text{C}$ , ( $\bullet$ )  $20^{\circ}\text{C}$ , ( $\diamond$ )  $40^{\circ}\text{C}$ )



**Figure 2** – Isothermes d'adsorption du DEP avec le CA F 22, à  $pH = 5,0$  et à différentes températures (( $\circ$ )  $5^{\circ}\text{C}$ , ( $\blacksquare$ )  $10^{\circ}\text{C}$ , ( $\bullet$ )  $20^{\circ}\text{C}$ , ( $\diamond$ )  $40^{\circ}\text{C}$ )

## VIII. Annexe 8 : Protocole d'utilisation de l'ozoneur

Ce protocole a été mis en place pour toutes les expériences d'ozonation afin d'éviter toute mauvaise manipulation pouvant entraîner la dégradation du matériel ou la mise en danger de l'opérateur.

**Mise en route :** Les étapes suivantes devront être successivement réalisées :

- 1° : Mettre en marche l'extraction d'air de l'atelier demi-grand.
- 2° : Vérifier que la vanne de régulation du débit d'O<sub>2</sub> (V1) dans le montage est fermée.
- 3° : Ouvrir la bouteille d'oxygène (située hors de l'atelier) et vérifier la pression d'O<sub>2</sub> dans la bouteille ( $P > 10$  bar), ainsi que la pression dans le circuit gaz ( $P < 1$  bar).
- 4° : Vérifier que la pression dans le circuit d'ozone est conforme à la pression réglée au niveau de la bouteille.
- 5° : Ouvrir la vanne de régulation du flux d'O<sub>2</sub> (V1).
- 6° : Vérifier le débit en O<sub>2</sub> sur le débitmètre (ne jamais dépasser 180 L min<sup>-1</sup>).
- 7° : Réaliser le test d'étanchéité afin de vérifier qu'il n'y a pas de fuite : utiliser le détecteur de fuites en le dispersant autour du réacteur et au niveau des différents raccords (la fuite sera caractérisée par la présence de bulles). Vérifier que la prise d'échantillon est fermée.
- 8° : Vérifier que l'ozoneur est sur OFF et le potentiomètre de réglage de la puissance de l'ozoneur à 0 %.
- 9° : Mettre toute l'installation sous tension. Faire un balayage à l'O<sub>2</sub> pendant 15 minutes. Régler le zéro de l'analyseur avant d'allumer l'ozoneur.
- 10° : Mettre en marche le détecteur d'ozone dans l'air ambiant.
- 11° : Mettre l'ozoneur sous tension. Attention : lorsque l'ozoneur est sous tension, l'O<sub>3</sub> est produit même si le potentiomètre est à 0 %. Allumer le voltmètre mesurant la tension en sortie du potentiomètre permettant de régler la production d'O<sub>3</sub>.
- 12° : Régler la production en O<sub>3</sub> en utilisant le potentiomètre ('puissance ozoneur' entre 0 % et 100 %).
- 13 : Vérifier la production de l'ozoneur en O<sub>3</sub> qui sera affichée par l'analyseur d'ozone (g Nm<sup>-3</sup>). Si besoin régler le débitmètre situé à gauche de l'analyseur d'ozone (ne jamais dépasser 0,2 L min<sup>-1</sup>).

### **Arrêt du système :**

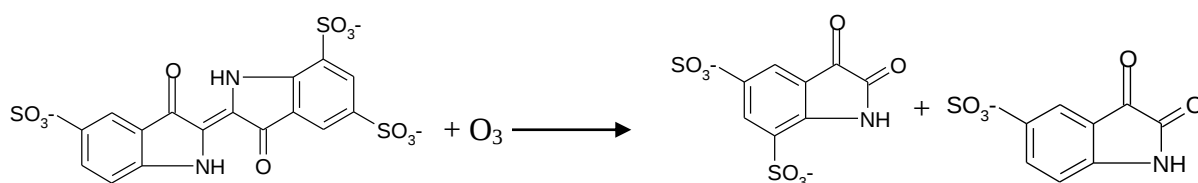
- 1° : Couper la production de l’ozoneur en ramenant le potentiomètre à 0 %, puis en mettant l’ozoneur hors tension.
- 2° : Attendre environ 15 minutes (la concentration en O<sub>3</sub> dans le flux de sortie sera nulle).
- 3° : Couper l’interrupteur électrique de l’installation/Eteindre le voltmètre.
- 4° : Fermer la vanne de régulation d’O<sub>2</sub> et fermer la bouteille d’O<sub>2</sub>.
- 5° : Vidanger le réacteur.
- 6° : Eteindre le détecteur d’ozone dans l’air ambiant.
- 7° : Eteindre l’extraction d’air du local.



**Arrêt d’urgence:** dans le cas d’un problème avec l’utilisation de l’ozone (odeur, fuites), couper l’alimentation électrique de l’ozoneur et s’éloigner de l’installation. Prévenir le responsable de la sécurité au sein de l’atelier demi-grand.

## IX. Annexe 9 : Dosage de l’ozone dissous dans l’eau : méthode au carmin indigo trisulfonate

Cette méthode est adaptée pour le dosage de l’ozone dissous dans diverses eaux et permet d’atteindre des limites de détection de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ . Elle est basée sur la réaction, rapide en milieu acide, entre l’ $\text{O}_3$  et le carmin indigo. Cette réaction conduit la dégradation du carmin indigo et donc à une décoloration de la solution. L’attaque moléculaire de l’ozone est réalisée sur la liaison insaturée de la molécule de carmin indigo :



**Figure 1-** Réaction entre  $\text{O}_3$  et le carmin indigo trisulfonate

Cette décoloration est suivie par spectrophotométrie UV, le pic d’absorption de l’indigo-trisulfonate se situant à 600 nm. La concentration en ozone est déduite à partir de la loi de Beer Lambert.

Cette méthode est particulièrement intéressante car elle peut être adaptée facilement à des gammes de concentrations très variées sans nécessité d’effectuer plusieurs étalonnages. En outre, les produits formés pendant le traitement avec l’ozone n’ont qu’un effet négligeable et lent, aucune formation de produits secondaires colorés n’est observée à 600 nm et les produits ne consomment plus d’ozone par la suite (**Bader H. *et al.*, 1991**).

### IX.1. Réactifs et préparation des solutions

Pour la réalisation de cette méthode, les réactifs nécessaires sont :

- le sel de potassium d’acide indigo trisulfonate,
- l’acide ortho phosphorique,
- le dihydrogénophosphate.

La solution de dosage est préparée à partir d’une solution mère :

*Solution mère* : 0,77 g de carmin indigo trisulfonate et 1 mL de l'acide ortho phosphorique sont introduits dans une fiole de 1 L complétée à l'eau distillée.

*Solution de dosage* : 100 mL de solution mère, 10 g de dihydrogénophosphate de sodium et 7 mL de l'acide ortho phosphorique sont introduits dans une fiole jaugée de 1 litre complétée à l'eau distillée.

## IX.2. Mode opératoire et prélèvement des échantillons

Pour la réalisation du dosage, selon la concentration en  $O_3$  dissous, un volume plus ou moins important de solution de dosage est nécessaire. Pour toutes les analyses, l'absorbance de la solution est comparée à l'absorbance d'une solution témoin, dans laquelle la solution à analyser est remplacée par de l'eau distillée. A titre d'exemple :

- Solution témoin : dans une fiole de 25 mL, introduire 20 mL de la solution de dosage et compléter avec l'eau distillée.
- Echantillon : dans une fiole de 25 mL, introduire 20 mL de la solution de dosage et compléter à la solution à analyser.

Le prélèvement des échantillons à analyser doit être réalisé avec quelques précautions, puisque l'ozone n'est pas stable dans l'eau et peut être facilement dégazé. Il est conseillé de laisser couler l'eau ozonée pendant quelques instants afin de vidanger le dispositif de prise d'échantillon, faire attention au débit de sortie, couvrir les fioles avec un bouchon et faire les analyses le plus rapidement possible.

## IX.3. Expression des résultats

La détermination de la concentration en  $O_3$  est réalisée de la manière suivante :

La loi de Beer Lambert relie l'absorbance de la solution à sa concentration :

$$A = \varepsilon.l.C \quad (\text{Équation 1})$$

Où: A est l'absorbance de la solution à une longueur d'onde donnée,  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption moléculaire ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $l$  est le chemin optique (cm) et C est la concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ ),

En suivant la stœchiométrie de la réaction de dosage, le bilan matière s'écrit :

$$C_{O_3,éch} = C_{i,témoin} - C_{i,éch} \quad (\text{Équation 2})$$

2)

Avec :  $C_{O_3,éch}$  est la concentration en ozone dissous dans l'échantillon ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $C_{i,témoin}$  est la concentration en carmin indigo de la solution témoin ( $\text{mol L}^{-1}$ ), et  $C_{i,éch}$  est la concentration en carmin indigo restant dans l'échantillon ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

D'après la loi de Beer Lambert :

$$C_{O_3,éch} = \frac{A_{témoin} - A_{éch}}{\varepsilon \cdot l} \quad (\text{Équation 3})$$

Lors de la préparation de l'échantillon les solutions ont été diluées. Ainsi, pour calculer la concentration en ozone dans la solution, il faut effectuer une correction de volume par l'équation suivante :

$$C_{O_3,éch} = \frac{A_{témoin} - A_{éch}}{\varepsilon \cdot l} \cdot \frac{V_{total}}{V_{éch}} \quad (\text{Équation 4})$$

Avec :  $V_{total}$  le volume de l'échantillon (mL) et  $V_{éch}$  le volume de la solution à analyser dans l'échantillon (mL).

Le coefficient d'absorption du carmin indigo trisulfonate étant de  $2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , le poids moléculaire de l'ozone étant de  $48 \text{ g mol}^{-1}$  et le chemin optique étant de 1 cm, l'expression simplifiée pour le calcul de la concentration en ozone dissous sera :

$$C_{O_3,éch} (\text{gm}^{-3}) = \frac{A_{témoin} - A_{éch}}{0,42} \cdot \frac{V_{total} (\text{mL})}{V_{éch} (\text{mL})} \quad (\text{Équation 5})$$

#### ◆ Exemple de résultats

Les résultats obtenus pour les manipulations de l'étude cinétique de dégradation du DEP par ozonation simple à  $pH = 2,5$  sont présentés dans le tableau suivant :

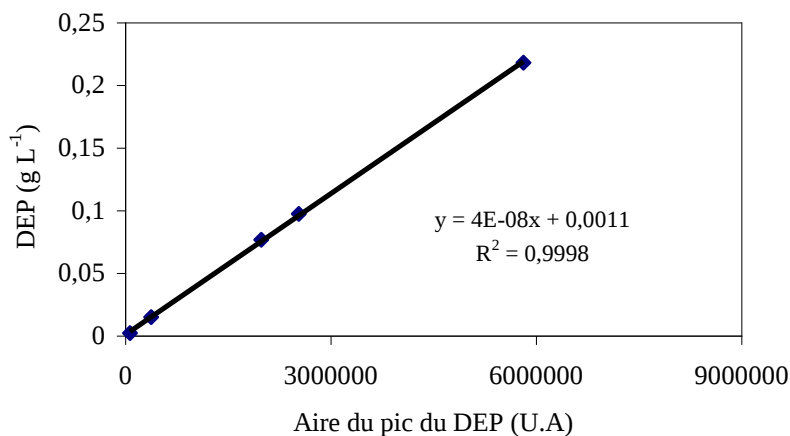
- Solution témoin : 18 mL de la solution de dosage + 7 mL de l'eau distillée
- Echantillon à analyser : 18 mL de la solution de dosage + 7 mL de l'échantillon à analyser

**Tableau 1-** Résultats dosage de l’ozone dissous dans l’eau

| Echantillon/<br>temps (min) | [O <sub>3</sub> ]<br>(g Nm <sup>-3</sup> ) | Volume total (Solution<br>de dosage + eau ozoné)<br>(mL) | Absorbance | [O <sub>3</sub> ] dans<br>l’échantillon<br>(g m <sup>3</sup> ) |
|-----------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 40                          | 55                                         | 25,11                                                    | 0,140      | 11,85                                                          |
| 61                          | 55                                         | 25,98                                                    | 0,068      | 11,62                                                          |
| 97                          | 55                                         | 25,60                                                    | 0,217      | 10,82                                                          |
| 120                         | 55                                         | 24,84                                                    | 0,338      | 11,07                                                          |
| 140                         | 55                                         | 25,05                                                    | 0,623      | 10,39                                                          |
| Témoin                      |                                            | 25,25                                                    | 1,480      | 0                                                              |

Les résultats obtenus sont cohérents avec la solubilité de l’ozone dans l’eau (0,22 g m<sup>-3</sup>), puis que pour une concentration en ozone de 55 g N<sup>-3</sup>, la concentration en ozone dissous devrait être de 12 g m<sup>-3</sup>.

## X. Annexe 10: Courbe d'étalonnage CLHP



**Figure 1-** Courbe d'étalonnage du DEP pour la chromatographie CLHP

### ♦ Limite de détection

La limite de détection (LOD) est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales.

$$\text{LOD} : S / N=3$$

Où: S est la hauteur du pic (mm) et N est l'amplitude du signal (mm) qui correspond au bruit de fond.

### ♦ Limite de quantification :

La limite de quantification (LOQ) est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable dans les conditions expérimentales.

$$\text{LOD} : S / N=10$$

## XI. Annexe 11 : Caractéristiques des différents régimes réactionnels

Le transfert de matière peut se faire avec ou sans réaction chimique. Le nombre de Hatta ( $Ha$ ) est un critère très important dans le cas d'un transfert avec réaction chimique. Il donne une information sur la compétition entre la vitesse de la réaction et la vitesse de diffusion à l'intérieur du film liquide et indique le lieu de la réaction chimique. L'expression du nombre de Hatta dans le cas où un gaz A est adsorbé dans le liquide pour réagir avec un soluté B selon la réaction (**Roustan M., 2003**):

$A + \nu B \xrightleftharpoons{k_2} C$ ,  $k_2$  étant la constante cinétique de la réaction, et donnée par la réaction :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_{O_3/polluant} \cdot C_{polluant}^0 \cdot D_{O_3}}}{k_1},$$

Où,  $k_{O_3/polluant}$  : constante de vitesse ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ),  $C_{polluant}^0$  : concentration du polluant au sein du liquide ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $D_{O_3}$  : coefficient de diffusion de l'ozone dans la phase liquide ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ),  $k_1$  : coefficient de transfert ( $\text{m s}^{-1}$ )

Ce rapport entre la vitesse de diffusion et la vitesse de réaction au sein du film du liquide définit donc le critère de Hatta. Il permet de connaître le phénomène contrôlant le transfert de matière et de choisir les caractéristiques que doit posséder les réacteur/contacteur gaz/liquide pour être adaptés au problème. Le nombre de Hatta va fixer les différentes situations possibles des régimes réactionnels. Chaque régime est caractérisé par des propriétés particulières, indiquant le lieu de la réaction chimique (Tableau 1).

**Tableau 1** - Caractéristiques des différents régimes réactionnels (**Roustan M., 2003**)

| Ha              | Caractéristique du régime                                                                                                                        |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Ha < 0,3$      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction très lente qui a lieu exclusivement au sein du liquide</li> </ul>                              |
| $Ha < 0,3$      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction lente qui a lieu au sein du liquide</li> </ul>                                                 |
| $0,3 < Ha < 3$  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction modérément rapide qui a lieu en partie dans le film et en partie au sein du liquide</li> </ul> |
| $Ha > 3$        | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction rapide qui a lieu exclusivement dans le film liquide.</li> </ul>                               |
| $Ha$ très grand | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Réaction instantanée dans le film</li> </ul>                                                            |

## **XII. Annexe 12 : Préparation de la solution tampon phosphate**

Les différentes solutions tampons sont réalisées par mélange en proportions précises (Tableau suivant) de solution de dihydrogénophosphate de potassium à M/15 (9,08 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  par litre) et une solution de di-sodium hydrogénophosphate (9,47 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  par litre).

| <i>pH</i> | $\text{Na}_2\text{HPO}_4$<br>à M/15 | $\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>à M/15 |
|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 5,6       | 10,0 ml                             | 190,0 ml                           |
| 6,2       | 36,0 ml                             | 164,0 ml                           |
| 7,2       | 143,0 ml                            | 57,0 ml                            |

### **XIII. Annexe 13: Protocole opératoire pour les analyses COT**

#### **Mesure du carbone total (CT)**

Un volume précis d'échantillon à analyser est injecté dans le four en quartz à 720°C contenant un catalyseur permettant de transformer des atomes de carbone organique en dioxyde de carbone, CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> formé est détecté par une cellule infrarouge avec un signal proportionnel à la quantité de carbone (le carbone est oxydé et libéré sous forme de CO<sub>2</sub>). Le gaz vecteur entraîne le flux gazeux de CO<sub>2</sub> le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement et les halogènes (qui peuvent attaquer la cellule infrarouge), puis entre dans un détecteur infrarouge, qui mesure la concentration en CO<sub>2</sub> permettant via la courbe d'étalonnage de déduire la concentration en carbone de l'échantillon.

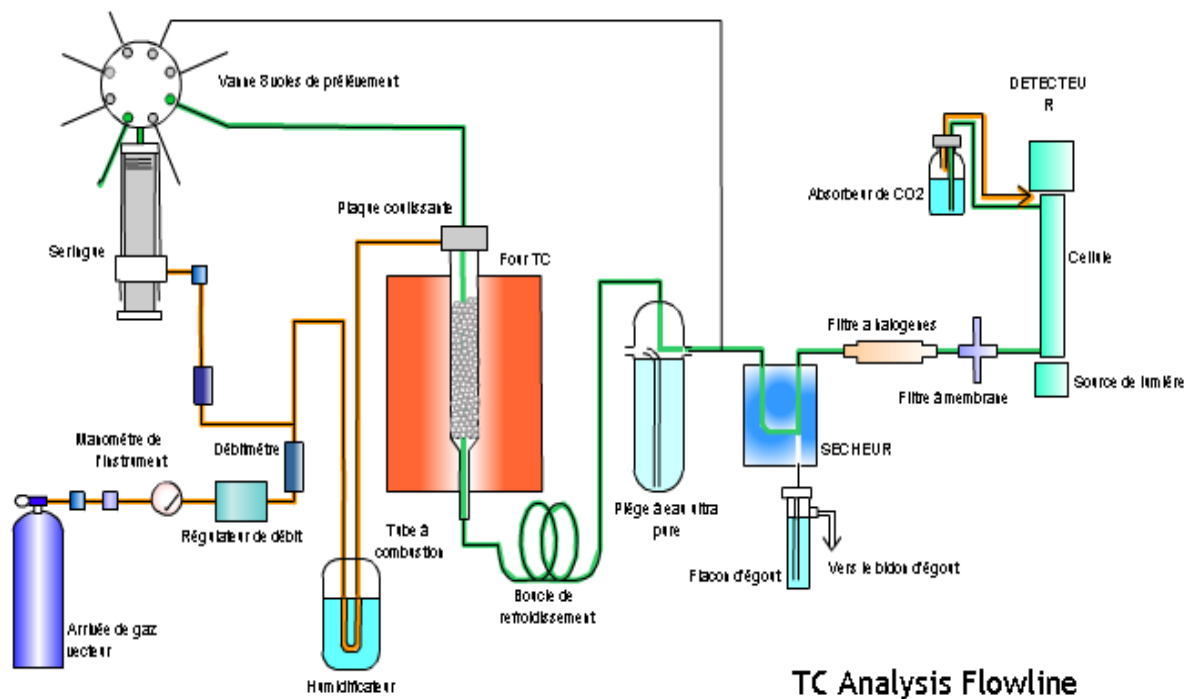
#### **Mesure du carbone inorganique (CI)**

Le carbone inorganique correspond au carbone contenu dans le dioxyde de carbone dissous dans l'eau et le carbone que l'on trouve dans les carbonates. Les échantillons sont acidifiés à l'aide d'acide chlorhydrique afin d'obtenir un *pH* inférieur à 3. Le CO<sub>2</sub> et le carbone dissous dans l'échantillon sont évaporés par barbotage de l'air ou du gaz ne contenant pas d'azote ou de dioxyde de carbone à travers l'échantillon.

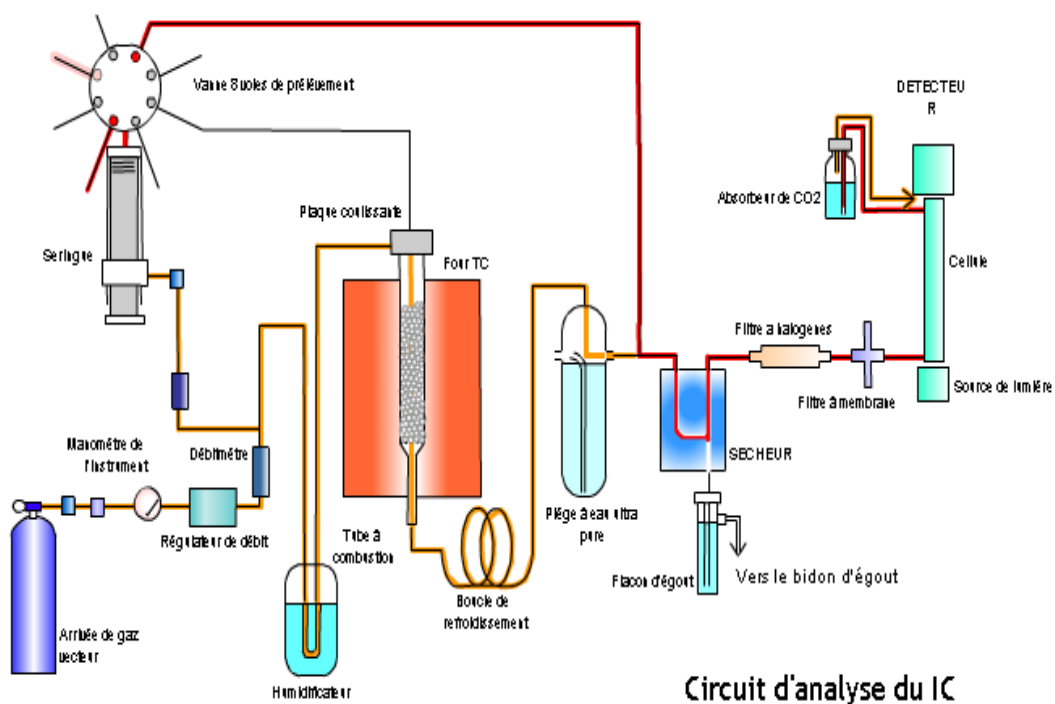
Le schéma représentatif du fonctionnement du COT-mètre pour l'analyse en CI et CT est présenté Figures 1 et 2.

Les courbes d'étalonnage pour la mesure en CT et en CI ont été réalisées en traçant les valeurs de l'aire du pic mesurée en fonction des concentrations (Figure 3 et 4). Les courbes d'étalonnage en CT ont été obtenues à partir d'une solution mère de bétaïne 1000 mg L<sup>-1</sup>. Les courbes en IC ont été obtenues à partir d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) à 250 mg L<sup>-1</sup> et à 50 mg L<sup>-1</sup> en IC.

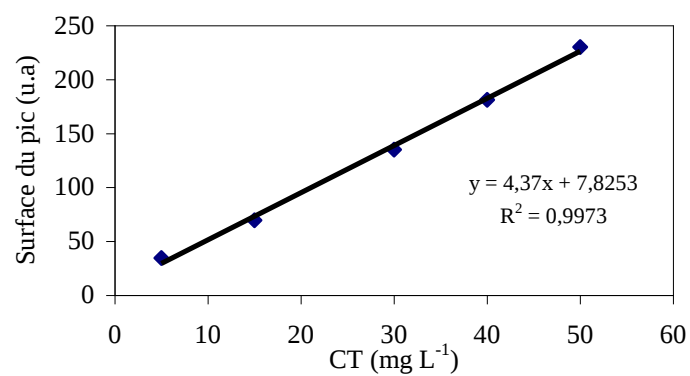
Chaque échantillon est analysé 3 fois. Une quatrième analyse a été réalisée dans le cas où le coefficient de variation (CV) est supérieur à 2%. Les courbes d'étalonnage mettent en évidence la relation linéaire existant entre l'aire des pics et la concentration des produits avec des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,997$ .



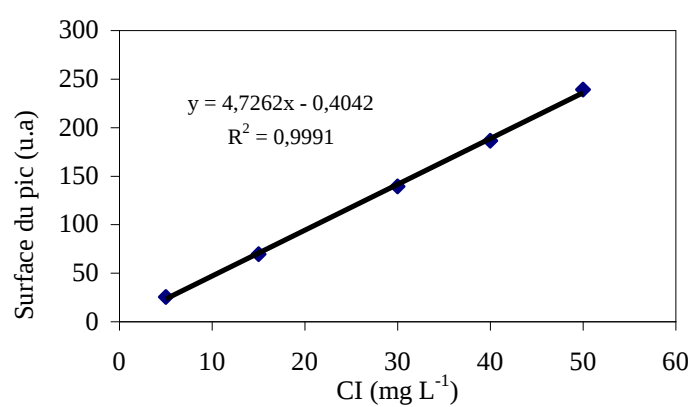
**Figure 1-** Schéma de fonctionnement du COT-mètre pour l'analyse CT



**Figure 2-** Schéma de fonctionnement du COT-mètre pour l'analyse CI

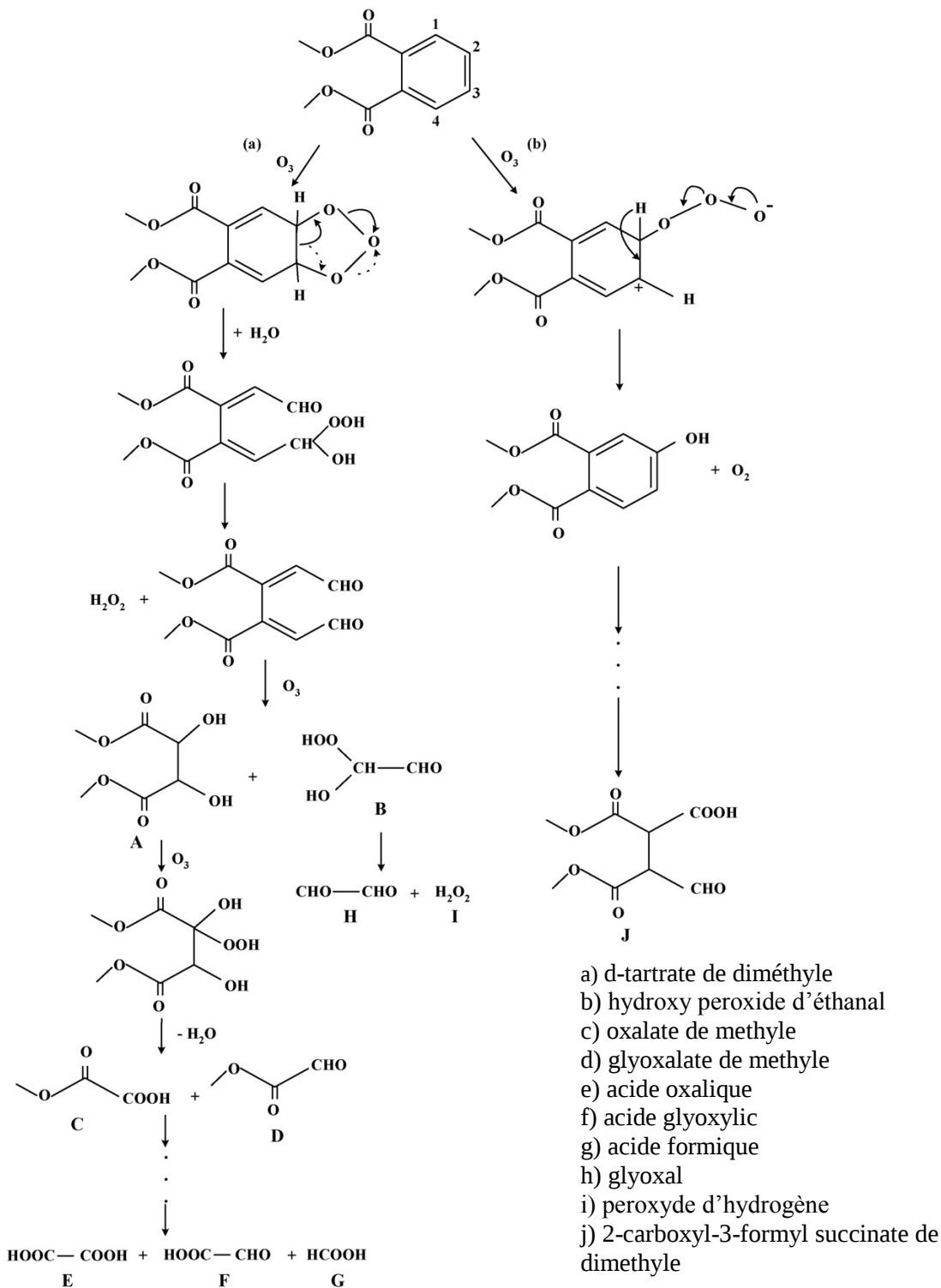


**Figure 3-** Courbe d'étalonnage en CT à 50 mg L<sup>-1</sup>



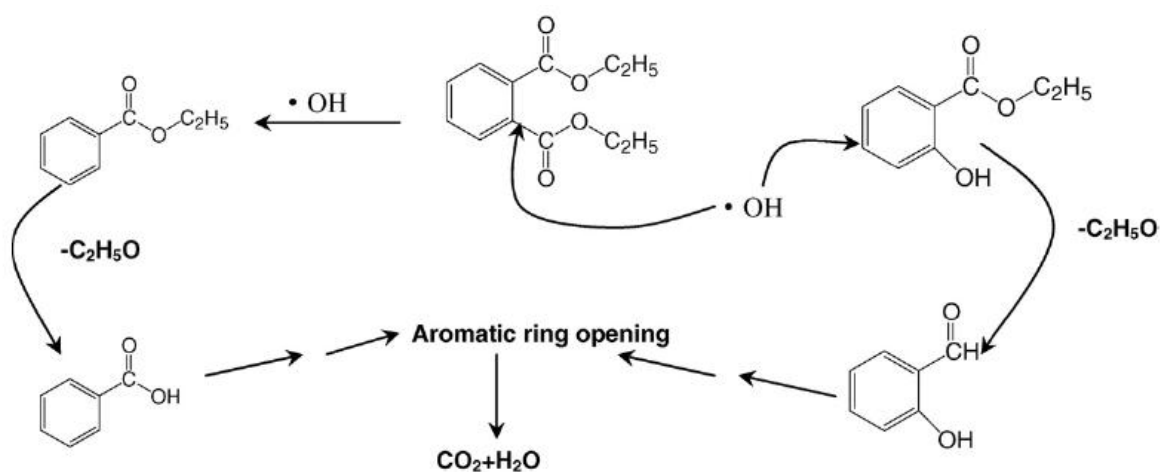
**Figure 4-** Courbe d'étalonnage en CI à 50 mg L<sup>-1</sup>

## XIV. Annexe 14: Mécanisme de dégradation du DMP par ozonation



**Figure 1- Mécanisme de dégradation du DMP par ozonation simple (Chen Y.H *et al.*, 2007)**

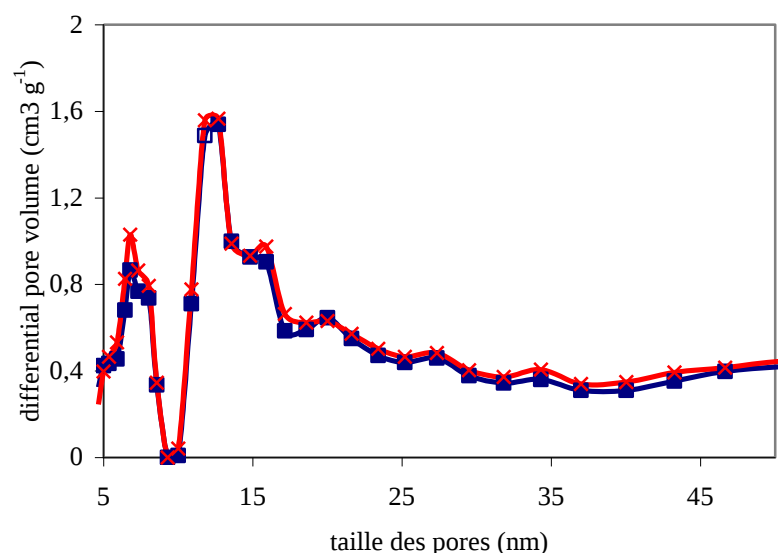
## XV. Annexe 15: Mécanisme de dégradation du DEP par les radicaux hydroxyles



**Figure 1-** Mécanisme de dégradation du DEP par les radicaux hydroxyles (Xu B. *et al.*, 2007)

## XVI. Annexe 16 : Evolution des propriétés texturales du CA au cours du traitement

La Figure 1 présente la distribution de taille des micropores et mésopores du L27 brut et du L 27 après 200 min d'utilisation dans le couplage O<sub>3</sub>/CA. Aucune différence significative n'est observée.



**Figure 1-** Distribution de la taille des pores par la méthode DFT pour le L27 brut (■) et après 200 min d'utilisation dans le couplage O<sub>3</sub>/CA (x)

Les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K ont permis de déterminer les propriétés texturales du CA. Les résultats, présentés ici pour le 27 après 200 minutes de traitement, ne font pas apparaître de différence significative.

**Tableau 1-** Evolution des propriétés texturales du L27 au cours de son utilisation dans le procédé de couplage O<sub>3</sub>/CA

| CA             | $W_0$<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | $Lo$<br>(Å) | $S_{ext}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | $S_{micro}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | $S_{total}$<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|----------------|---------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| L 27 brut      | 0,57                                        | 18,5        | 444                                            | 616                                              | 1060                                             |
| L 27 (200 min) | 0,60                                        | 18,7        | 464                                            | 642                                              | 1106                                             |

## **XVII.      Annexe 17 : Analyses de l'eau de sortie de station d'épuration de l'Ile Arrault**

Le Tableau suivant présente les résultats des analyses des eaux épurées du dimanche 29 mai 2011 prélevées et analysées le lundi 30 mai 2011.

**Tableau 1** – Analyse des eaux épurées de la station d'épuration de l'Ile Arrault

|                                              |      |
|----------------------------------------------|------|
| DCO (mg L <sup>-1</sup> )                    | 42   |
| Phosphore total (mg L <sup>-1</sup> )        | 0,25 |
| Matières en suspension (mg L <sup>-1</sup> ) | 10   |
| <i>pH</i>                                    | 7,2  |

## BIBLIOGRAPHIE

### A

**Agence de l'Eau Seine Normandie**, Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales du bassin Seine-Normandie, 2008.

**Alatrisme-Mondragon F., Iranpour R., Ahring B. K.**, Toxicity of di-(2-ethylhexyl) phthalate on the anaerobic digestion of wastewater sludge, *Water Research* 37, 1260-1269, 2003.

**Altenor S., Carene B., Emmanuel E., Lambert J., Ehrhardt J.J., Gaspard S.**, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials* 165, 1029-1039, 2009.

**Alvarez P. M., Garcia-Araya J. F., Beltran F. J., Masa F. J., Medina F.**, Ozonation of activated carbon: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions, *Colloid and Interface Science* 283, 503-512, 2005.

**Arrêté du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, *Journal Officiel de l'Union Européenne*, 3 mars 1998.

**Ayral C.**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

### B

**Bader H., Hoigné J.**, Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Research* 15, 449-456, 1981.

**Bader H., Hoigné J.**, Ozone et ozonation des eaux, coordonné par Masschelein W.J., Lavoisier, chapitre 7, 201-211, 1991.

**Badot P. M., Conte E., Gravier E., Bernard-Brunel P., Fahys B., Crini G.**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 5, 187-234, 2007.

- Bagel F. J., Décaudin B., Neuville S., Chopineau J., Odou P., Sautou V.,** Phtalates in medical devices for parenteral and enteral nutrition, *Nutrition Clinique et métabolisme* 25, 15-23, 2011.
- Baig S., Mouchet P.,** Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau, *Les Techniques de l'Ingénieur*, W 2702, 2010.
- Bailey P. S.,** Ozonation in organic chemistry, Olefinic compound, *Academic Press Vol I*, 15-37, 1978.
- Bansal R. C., Donnet J. B., Stoeckli F.,** Active Carbon, *Library of Congress Cataloging*, 1988.
- Basaran P., Demirbas R. M.,** Spectroscopic detection of pharmaceutical compounds from an aflatoxigenic strain of *Aspergillus parasiticus*, *Microbiological Research* 165, 516-522, 2010.
- Béltran F.J., Pocostales P., Alvarez P., Oropesa A.,** Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 163, 768-776, 2009a.
- Béltran F. J., Pocostales J. P., Alvarez P. M., Jaramillo J.,** Mechanism and kinetic considerations of TOC removal from the powered activated carbon ozonation of diclofenac aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 169, 532-538, 2009b.
- Benitz F. J., Beltran-Ferida J., Acero F. J. Rubio F. J.,** Contribution of free radicals to chlorophénols decomposition by several advanced oxidation processes, *Chemosphere* 41, 1271-1277, 2000.
- Benson R.,** Hazard to the developing male reproductive system from cumulative exposure to phthalate esters-dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diethylhexyl phthalate, dipentyl phthalate, and diisodononyl phthalate, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 53, 90-101, 2009.
- Bodzek M., Dudziak M., Luks-Betlej K.,** Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates, *Desalination* 162, 121-128, 2004.
- Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R.,** Surface oxides on carbon, *Angew Chemistry*, 669, 1964.
- Boehm H. P.,** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon* 40, 145-149, 2002.
- Brignon J. M., Malherbe L.,** INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des Risques), Rapport des Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 2005.

## C

**Cagnon B.**, Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2002.

**Cagnon B., Py X., Guillot A., Joly J.P., Berjoan R.**, Pore structure modification of pitch-based activated carbon by NaOCl and air oxidation/pyrolysis cycles, *Microporous and Mesoporous Materials* 80, 183-193, 2005.

**Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambart G.**, Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors, *Bioresource Technology* 100, 292-298, 2009.

**Cagnon B., Chedeville O., Cherrier J.F., Caqueret V., Porte C.**, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: comparasion to the raw material, *Journal of the Taiwan Institute if Chemical Engineers*, Article in press, 2011.

**Caqueret V., Bostyn S., Cagnon B., Fauduet H.**, Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons, *Bioresource Technology* 99, 5814-5821, 2008.

**Caprio V. Insola A., Lignola P. G.**, A new attempt for the evaluation of the adsorption constant of ozone in water, *Chemical Engineering Science* 37, 122-124, 1982.

**Chandra Shekar S., Keshav S., Bunkar R., Sharma M., Singh B., Nigam A., Mahato T., Viayaraghavan R.**, Ozone assisted partial oxidation of DMS to DMSO on Fe based, *Catalysis Communications* 11, 77-81, 2009.

**Chedeville O.**, Couplage de procédés d’ozonation et d’un éjecteur tubulaire pour le traitement d’effluents aqueux industriels. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.

**Chedeville O., Debacq M., Ferrante Almanza M., Porte C.**, Use of an ejector for phenol containg water treatment by ozonation, *Separation and Purification Technology* 57, 201-208, 2007.

**Chedeville O., Debacq M., Porte C.**, Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation, *Desalination* 249, 865-869, 2009.

**Chelme-Ayala P., Gamal M., Smith D. W.**, Kinetic and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation, *Chemosphere* 78, 557-562, 2010.

**Chen Y. H., Shang N. C., Hsieh D. C.**, Decomposition of dimetyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation, *Journal of Hazardous Materials* 157, 260-268, 2007.

**Chiew L. Y., Suyin G., Hoon K. N.**, Review: Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils, *Chemosphere* 83, 1414-1430, 2011.

**Choi K. J., Kim S. G., Kim C. W., Park J. K.,** Removal efficiencies of endocrine disrupting chemical by coagulation/flocculation ozonation powdered/granular carbon adsorption, and chlorination, *Korean Journal of Chemical Engineering* 23, 399-408, 2006.

**Claude M., Jardy A.,** Méthodes chromatographiques, *Les Techniques de l'Ingénieur*, PE 1445, 1996.

**Cleder A. S., Siminionato E. L., Bertoli S. L., Wisniewski A., Radetski C. M.,** Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products and environmental toxicity of treated wastewater, *Journal of Hazard Materials* 175, 235-240, 2010.

**Commission of the European Communities,** Commission staff working document on the implementation of the Community strategy for endocrine disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, Brussels, 2007.

**Crini G., Badot P. M., Crini N. M., Torri G.,** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 1, 50-56, 2007a.

**Cullen P.J., Tiwari B.K., Donnell O., Muthukumarappan K.,** Modelling approaches to ozone processing of liquid foods, *Trends in food Science and Technology* 20, 125-136, 2009.

## **D**

**Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M.,** Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, *Chemosphere* 58, 1049-1070, 2005.

**Dantas F. R., Canterino M., Marotta R., Sans C., Esplugas S., Andreozzi R.,** Bezafibrate removal by means of ozonation: Primary intermediates, kinetics, and toxicity assessment, *Water Research* 41, 2525-2532, 2007.

**Dargnant C., Chevreuil M.,** Analyse des sources de contamination du réseau hydrographique par les phtalates, Rapport de DEA, Université Pierre et Marie Curie, 2004.

**Dehouli H., Chedeville O., Cagnon B., Caqueret V., Porte C.,** Influence of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process, *Desalination* 253, 12-16, 2010.

**Dècoret C., Royer J., Legube B., Dorè M.,** Experimental and theoretical studies of the mechanisms of the initial attack of ozone on some aromatics in aqueous medium, *Environmental Technology Letters* 5, 207-218, 1984.

**Del Carlo M., Pepe A., Sacchetti G., Compagnone D., Mastrocola D., Cichelli A.,** Determination of phthalate esters in wine using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Food Chemistry* 111, 771-777, 2008.

## F

**Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M.,** Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research* 38, 2043-2052, 2004.

**Faria P. C. C., Orfão J. J. M., Pereira M. F. R.,** Mineralisation of coloured solutions by ozonation in the presence of activated carbon, *Water Research* 39, 1461-1470, 2005.

**Faria P. C. C., Pereira M. F. R.; Orfão J. J. M,** Ozone decomposition in Water by activated carbon: influence of chemical and textural properties, *Industrial Engineering Chemistry Research* 45, 2715-2721, 2006.

**Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M,** Activated carbon ozonation of oxamic and oxalic acids, *Applied Catalysis B: Environmental* 79, 237-24, 2008a.

**Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M,** Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon, *Applied Catalysis B: Environmental* 83, 150-159, 2008b.

**Foo K. Y., Hameed B. H.,** Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon : Application to environmental problems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 2495-2504, 2009.

**Freundlich H. M. F.,** Over the adsorption in solution, *Journal of Physical Chemistry* 57A, 385-470, 1906.

## G

**Gaid A.,** Traitement des eaux résiduaires, *Techniques de l'Ingénieur*, CE 220, 2008.

**Gamal El-Din M., Smith W. D., Al Momani F., Wang W.,** Oxidation of resin and fatty acids by ozone: kinetics and toxicity study, *Water Research* 40, 392-400, 2006.

**Garoma T., Matsumoto S.,** Ozonation of aqueous solution containing bisphenol A: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* 167, 1185-1191, 2009.

**Giles C. H, Smith D., Huitson A.,** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *Journal Colloid Interface* 47, 755-765, 1974.

**Goméz-Hens A., Aguilar-Caballeros M. P.,** Social and economic interest in the control of phthalic acid esters, *Trends in Analytical Chemistry* 22, 2003.

**Guiza M., Ouderni A., Ratel A.,** Decomposition of dissolved ozone in the presence of activated carbon : an experimental study, *Ozone Science Engineering* 24, 227-237, 2002.

**Günesf E. H., Günes Y., Talinie I.,** Toxicity evaluation of industrial and land base sources in a river basin, *Desalination* 226, 348-356, 2008.

## **H**

**Hameed B. H., Salman J. M., Ahmad A. L.,** Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of Hazardous Materials* 163, 121-126, 2009.

**Ho Y. S., Wasse D. A. J, Forster C. F.,** Kinetic studies of competitive heavy meal adsorption by sphagnum moss peat, *Environmental Technology* 17, 71-77, 1996.

**Ho Y. S., McKay G.,** Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection* 76, 183-191, 1998.

**Ho Y. S., McKay G.,** The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research* 34, 735-742, 2000.

**Hoigné J., Bader H.,** The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research* 10, 377-386, 1976.

**Hoigné J., Bader H.,** Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I : non dissociating organic compounds, *Water Research* 17, 173-183, 1983a.

**Hoigné J., Bader H.,** Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water (dissociating organic compounds), *Water Research* 17, 185-194, 1983b.

**Hoigné J.,** in *Ozone et ozonation des eaux*, coordonnée par Masschelein W.J., chapitre 3, 68-72, Lavoisier, 1991.

**Hugi-Cleary D., Stoeckli F.,** On the use of standard DRK isotherms in Dubinin's t/F method, *Carbon* 38, 1309-1313, 2000.

## **I**

**INERIS** (Institut National d'Environnement industriel et de risques), Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, di(2-éthylhexyl) phtalate, 1-32, 2005.

**INRS** (Institut National de Recherche et de Sécurité), Evaluation de l'exposition professionnelle du phtalate de di(2-éthylhexyle) DEHP, Fiche toxicologique 161, 2007.

**INRS** (Institut National de Recherche et de Sécurité), Les phtalates, Le point des connaissances, ED5010, 2004.

**INRS** (Institut National de Recherche et de Sécurité), Ozone : fiche toxicologique n°43, 1997.  
**Ishizaki C., Marti I.**, Surface oxide structures on a commercial activated carbon, Carbon 19, 409-412, 1981.

**Isik M.**, Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition, Enzyme and Microbial Technology 35, 399-404, 2004.

## **J**

**Jans U., Hoigné J.**, Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, Ozone: Sciences Engineering 20, 67-90, 1998.

## **K**

**Kaganer M. G.**, A method for the determination of specific surfaces from the adsorption of gases (English translation), Proceedings of the USSR Academy of Sciences 116, 603-605, 1957.

**Karpel Vel Leitner N., Doré M.**, Mechanism of the reaction between hydroxyl radical and Glycolic, Glyoxylic, Acetic and Oxalic Acids in aqueous solution: Consequence of Hydrogen peroxide consumption in the  $H_2O_2/UV$  and  $O_3/H_2O_2$  systems, Water Research 31, 1383-1397, 1997.

**Khan M. H., Jung J. Y.**, Ozonation catalysed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase, Chemosphere 72, 690-696, 2008.

**Kimber I., Dearman J. R.**, An assessment of the ability of phthalates to influence immune and allergic responses, Toxicology 271, 73-82, 2010.

**Kogelschitz U., Elaissou B., Hirth M.**, Ozone generation from oxygen and air: discharge physics and reaction mechanisms, Ozone Science Technology 10, 367-378, 1988.

## **L**

**Lagergren S.**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24, 1-39, 1898.

**Langmuir I.**, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society 40, 1361-1368, 1916a.

**Langmuir I.**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Journal of the American Chemical Society 38, 2221-2295, 1916b.

**Latini G., De Felice C., Presta G., Del Vecchio A., Paris I., Ruggieri F., Mazzeo P.**, Exposure to di(2-ethylhexyl)phthalate in humans during pregnancy. A preliminary report, Biology of the Neonate 83, 2003.

**Lei L., Gu L., Zhang X., Su Y.**, Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon, Applied Catalysis A : general 327, 287-294, 2007.

**Li H. Y., Qu J. H., Liu H. J.**, Removal of a type of endocrine disruptors –di-n-butyl phthalate from water by ozonation, Journal of Environmental Sciences 18, 845-851, 2006.

**Limousin G.**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 3, 106-131, 2007.

**Lopes-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F.**, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, Carbon 37, 1215-1221, 1999.

**Lucas M. S., Peres J., Puma G. L.**, Treatment of winery wastewater by ozone advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale column reactor and process economics, Separation and Purification Technology 72, 235-241, 2010.

**Luiz Oliveira C. A., Pereira E., Guimaraes I. R., Vallone A., Pereira M., Mesquita J. P., Sapag K.**, Preparation of activated carbon from coffee husks utilizing FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents, Journal of Hazardous Materials 165, 87-94, 2009.

## **M**

**Ma J., Graham N. J. D.**, Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation : influence of humic substances, Water Research 33, 785-793, 1999.

**Ma J., Graham N. J. D.**, Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation— influence of radical scavengers, Water Research 34, 3822-3828, 2000.

**Mallevalle J., Duguet J. P.**, dans Ozone et ozonation des eaux, coordonnée par Masschelein W.J., chapitre 14, 121-151, Lavoisier, 1991.

**Manley T. C., Niegowski S. J.**, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. London, Interscience Publisher 14, 410-432, 1967.

**Manocha S. M.**, Porous carbons, Sadhana 28, 335-348, 2003.

**Masschelein W. J.**, Ozone et ozonation des eaux, 2<sup>ème</sup> éd., Lavoisier Paris, 385, 1991.

**Mehmet A. O.**, dans *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 8, 308-347, 2007.

**Mohan S. V, Shailaja S., Krishna M. R., Sarma P. N.**, Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 146, 278-282, 2006.

**Mourão P. A. M., Carrott P. J. M., Ribeiro Carrot M. M. L.**, Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork, *Carbon* 44, 2422-2429, 2006.

## N

**Niang-Gaye P., Karpel V. L. N.**, Contribution of carbonate radicals to atrazine a oxidation during ozonation of aqueous solutions containing bicarbonate ions, *Revue des Sciences de l'Eau* 18, 65-86, 2005.

**Noll K. E., Gournaris V., Hou W.S.**, Adsorption theory in: *Adsorption technology for air and water pollution control*, Lewis Publishers, 1992.

**Nunes A. A., Franca A. S., Oliveira L. S.**, Activated carbon from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresource Technology* 100, 1786-1792, 2009.

## O

**Onganer Y., Temur C.**, Adsorption dynamics of Fe (III) from aqueous solutions onto activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science* 205, 241-244, 1998.

## P

**Pereira M. F. R., Orfão J. J. M, Figueiredo J. L.**, dans *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 7, 268-271, 2007.

**Pérez Feas C., Barciela Alonso M. C., Pena-Vasquez E., Herbello Hermello P., Bermejo-Barrera P.**, Phthalates determination in physiological saline solutions by HPLC-ES-MS, *Talanta* 75, 1184-1189, 2008.

**Pi Y., Schumacher J., Jekel M.,** Decomposition of aqueous ozone in the presence of aromatic organic solutes, *Water Research* 39, 83-88, 2005.

## Q

**Qi, J., Guo Y., Xu H.,** Adsorption of phenolic compounds micro- and-mesoporous rice husk-based active carbons, *Materials Chemistry and Physics* 87, 96-101, 2004.

## R

**Rabiller-Baudry M.,** Nettoyage et colmatage des membranes de filtration, *Les Techniques de l'Ingénieur*, J 2797, 2009.

**Reckhow D. A., Legube B., Singer P. C.,** The ozonation of organic halide precursors; effect of bicarbonate, *Water Research* 20, 987-998, 1986.

**Reungoat J., Pic J. C., Manero M. H., Correia F., Debellefontaine H.,** Traitement avancé de micropolluants organiques dans l'eau par couplage entre adsorption sur charbon actif et ozonation avancée, *Colloque international TICE 2006*, Toulouse, France.

**Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M.,** Ozonation of 1,3,6 naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase, *Applied Catalysis B: environmental* 39, 319-329, 2002a.

**Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M., Mondoca M. A., Zaror C. A.,** Effect of ozone and ozone/activated carbon on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, 883-890, 2002b.

**Rivera-Utrilla J., Sanchez-Polo M.,** Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6 – naphthalenetrisulphonic acid with ozone, *Carbon* 41, 303- 307, 2003.

**Rivera-Utrilla J., Méndez-Dias J. Sánchez-Polo M., Ferro-Garcia M. A.,** Removal of the surfactant sodium docecylbenzenesulphonate from water by simlteeous use of ozone and powdered activated carbon : Comparison with systems based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Research* 40, 1717-1725, 2006.

**Rodrigues A., Rosal R., Perdigon-Mélon J. A., Mezcua M., Aguera A. Hernando M. D., Leton P. Fernandez A. R., Garcia-Calvo E.,** Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment, dans *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2008.

**Roslev P., Vorkamp K., Aarup, J., Frederiksen K., Nielsen P. H.,** Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant, *Water Research* 41, 969-976, 2007.

**Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J.,** Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Les Techniques de l'Ingénieur, P 1050, 2003.

**Roustan M.,** Transfert gaz –liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, INSA, chapitre 4, 131-165, 2003.

## S

**Salim J. C., Liu H., Kennedy F. J.,** Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products, Carbohydrate Polymers 81, 640-644, 2010.

**Salter D., Magdeburg A., Oehlmann J.,** Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an *in vitro* test battery, Water Research 44, 2610-2620, 2010.

**Sánchez-Polo M., Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J.,** Kinetics of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid ozonation in presence of activated carbon, Carbon 43, 962-969, 2005a.

**Sánchez-Polo M., Von Gunten U., Rivera-Utrilla J.,** Efficiency of activated carbon to transform into OH radicals: Influence of operational parameters, Water Research 39, 3189-3198, 2005b.

**Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.,** Ozonation naphthalenetrisulphonic acid in the presence of activated carbon prepared from petroleum coke, Applied Catalysis B 67, 113-120, 2006.

**Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Prados-Joya G., Ferro-Gracia M. A., Bautista-Toledo I.,** Removal of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, from water by using the ozone/ carbon system, Water Research 42, 4163-4171, 2008.

**Sekizava J., Dobson S., Touch Ralph J.,** Diéthyl phthalate, Concise international chemical assessment, ISSN 1020-6167, 2003.

**Shinyun Z., Xuesong Z., Daotang L.,** Ozonation of naphthalene acids in aqueous solution. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability, Water Research 36, 1237-1243, 2002.

**Silva M. J. , Slakman A. R., Reidy J. A., Preau J. L., Herbert A. R., Samandar E., Needham L. L., Calafat A. M.,** Analysis of human urine for fifteen phthalate metabolites using automated solid-phase extraction, Journal of Chromatography B 805, 161-167, 2004.

**Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T.,** IUPAC, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure and Applied Chemistry 57, 603-619, 1985.

**Sing K.S.W.**, The use of physisorption for the characterization of microporous carbons, Carbon 27, 5-11, 1989.

**Singh S. ,Yenkie M. K. N.**, Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon, Journal of the Chinese Society 53, 325-334, 2006.

**Slasli M. A.**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.

**Société chimique de France**, <http://www.societechimiquedefrance.fr>.

**Staehelin J., Hoigné J.**, Decomposition of Ozone in Water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environmental Science and Technology 16: 676-681, 1982.

**Staehelin J., Hoigné J.**, Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, Environmental Science and Technology 19: 1206-1213, 1985.

**Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J.**, The environmental fate of phthalates esters: a literature review, Chemosphere 35, 667-749, 1997.

**Stoeckli H. F., Kraehenbuehl F.**, The external surface of microporous carbons, Carbon 22, 297-299, 1984.

**Stoeckli H. F.**, Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques, In Porosity in carbons-Characterization and Applications, London, 67-92, 1995.

**Stoeckli H. F., Lopez-Ramon M. V., Hugli-Cleary D.**, Micropores sizes in activated carbon determined from Dubinin-Radushkevish equation, Carbon 39, 1115-1116, 2001a.

**Stoeckli H. F., Lopez-Ramon M. V., Moreno-Castilla C.**, Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by activated carbons, described by the Dubinin-Astakhov equation, Langmuir 11, 3301-3306, 2001b.

**Sun L. M., Meunier F.**, Adsorption, aspects théoriques, Les techniques de l'Ingénieur, J 2730, 2003.

## **T**

**Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H.**, Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, Journal of Hazardous Materials 164, 473-482, 2009.

**Tatavarti A. S., Dollimore D., Alexander K. S.**, A thermogravimetric analysis of non-polymeric pharmaceutical plasticizers : kinetic analysis, method validation and thermal stability evaluation, AAPS PharmaSci 4, 1-4, 2002.

**Tseng R. L., Wu F. C., Juang R. S.,** Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41, 661-669, 2010.

**Tiwari B. K., Brennan C. S., Curran T., Gallagher E., Cullen P. J., Donnell C. P. O.,** Application of ozone in grain processing, *Journal of Cereal Science* 51, 248-255, 2010.

**Tong S., Shi R., Zhang H., Ma C.,** Catalytic performance of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy) propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water, *Journal of Environmental Science* 22, 1623-1628, 2010.

## U

**Urtiaga A., Abellan M. J., Irabien A., Ortiz I.,** Use of membrane contactor as an efficient alternative to reduce effluent ecotoxicity, *Desalination* 191, 79-85, 2006.

**US Environmental Protection Agency,** Introduction to Water Policy Standards, Office of Water, Washington, 1999.

## V

**Valdés H., Zaror A. C.,** Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole by activated carbon: Kinetic approach, *Chemosphere* 65, 1131-1136, 2006a.

**Valdés H., Zaror A. C.,** Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: influence of carbon chemical surface properties, *Journal of Hazardous Materials B* 137, 1042-1048, 2006b.

**Venkata M. S., Shailaja S., Rama C. M., Sarma P. N.,** Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 146, 278-282, 2007.

**Von Gunten U.,** Ozonation of drinking water: Part I: Oxidation kinetics and product formation, *Water Research* 37, 1443-1467, 2003.

## W

**Weber W. J., Morris J. C.,** Kinetics of adsorption on carbon solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers* 89, 31-39, 1963.

**Weber W. J., Smith J. M.**, Simulation and Design models for adsorption processes, Environment Science Technology 21, 1040-1050, 1987.

**Wezel A. P., Van Vlaardinger P. , Posthumus R., Crommentuijn G. H., Sijim D. T. H. M.**, Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties, Ecotoxicology and Environmental Safety 46, 305-321, 2000.

**World Health Organization (WHO)**, chapter 8: Chemical Aspects, Guidelines for drinking-water quality, third ed. (Draft), Geneva, 2003.

**Wu F. C., Tseng R. L., Huang S.C., Juang R. S.**, Characteristics of pseudo-second order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini review, Chemical Engineering Journal 151, 1-9, 2009.

## **X**

**Xu B., Nai-Yun G., Xiao-Feng S., Sheng-Jin X., Min R., Simonnot M., Causserand C., Jain-Fu J.**, Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Journal of Hazardous Materials B 139, 132-139, 2007.

**Xu B., Nai-Yun G., Hefa C., Sheng-Jin X., Min R., Dan-dan Z.**, Oxidative degradation of dimethyl phthalate (DMP) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, Journal of Hazardous Materials 162, 954-959, 2009.

**Xiang-Rong X., Shen-Xin L., Xiao-Yan L., Ji-Dong G., Feng C., Xiang-Zhong L., Hua-Bin L.**, Degradation of n-butyl phthalate using TiO<sub>2</sub>/UV, Journal of Hazardous Materials 164, 527-532, 2009.

## **Y**

**Yaacoubi A., Mazet M., Disart O.**, Compétition d'adsorption de deux solutes sur charbon actif: cas du dodecyl sulphate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research 25, 929-937, 1991.

## **Z**

**Zalmanski A.**, Phthalates, Les Techniques de l'Ingénieur., J 6020, 1985.

**Zdravka D. Q., Roustan M.**, Transfer gaz –liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, coordonné par Roustan M, INSA, chapitre 13, 589-618, 2003.

**Zhang W., Xu Z., Pan B., Hong C., Jia K., Jiang P., Zhang Q.,** Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents, *Journal of Colloid and Interface Science* 325, 41-47, 2008.

## RESUME

Le respect des normes de rejets aqueux industriels imposées par la directive cadre sur l'eau (échéances en 2021) concernant les micropolluants, et notamment les phtalates, nécessite la mise au point de procédés de traitement innovants. L'étude du procédé basé sur le couplage ozone/charbon actif a ainsi été effectuée. Après la détermination des propriétés chimiques et texturales des charbons actifs testés, l'efficacité de ce couplage pour l'élimination des phtalates a été éprouvée selon plusieurs critères : cinétique d'élimination des polluants cibles, évolution de la minéralisation et de la toxicité au cours du traitement. La comparaison des résultats obtenus avec ceux de méthodes classiques (ozonation et adsorption seules) a mis en évidence le fort potentiel du couplage ozone/charbon actif, qui permet d'obtenir une élimination rapide des polluants ainsi qu'une minéralisation et une détoxification avancées dans toutes les conditions expérimentales testées. Ce couplage c'est aussi révélé efficace lors du traitement de matrices plus complexes, telle qu'une eau de sortie de station d'épuration. En outre, cette étude a permis de déterminer les propriétés chimiques et texturales du charbon actif favorisant ce procédé. Il a aussi été montré que ce matériau joue un rôle d'initiateur et de promoteur de radicaux libres (les réactions sont très majoritairement de nature radicalaire) ainsi que de support réactionnel. Enfin, cette étude a montré qu'une régénération *in situ* du matériau, économiquement très intéressante, pourrait être obtenue au cours du traitement.

**Mots-clés :** ozone, charbon actif, phtalate, micropolluant.

## ABSTRACT

In order to comply with the standards governing the discharge of industrial effluents (Water Framework Directive, target date 2021) concerning micropollutants, in particular phthalates, innovative wastewater treatment processes have to be used. The present research addresses this issue through a study of ozone/activated carbon coupling. After determining the textural and chemical properties of several activated carbons, the efficiency of this coupling for the removal of phthalates was tested according to the following criteria: degradation kinetics of the target pollutants and evolution of both toxicity and mineralization during the process. Compared to the classical methods (ozonation or adsorption used separately), coupling proved to be highly efficient. It enables the fast removal of pollutants with a significant decrease in mineralization and toxicity. Coupling also proved to be efficient for the treatment of more complex matrices such as municipal wastewater treatment outflow. Moreover, the activated carbon properties which favour the process have also been determined. It is shown that, in this coupling, the material acts as a radical initiator and promoter (the reactions are mainly radical in nature) and as a reaction support. Lastly, the study also shows that *in situ* regeneration of the activated carbon, which would be economically attractive, could be achieved during the process.

**Keywords :** ozone, activated carbon, phthalate, micropollutant.

**Laboratoire :** Institut de Chimie Organique et Analytique, Laboratoire des Procédés Chimiques, Rue d'Issoudun, BP 16729, 45 067 Orléans, cedex 2.