THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. WAEL ABOUSSAOUD

le jeudi 17 juillet 2014

Titre :

ETUDE DU ROLE D'ADSORBANTS ALUMINO-SILICATES DANS UN PROCEDE D'OZONATION D'EAUX USEES PETROCHIMIQUES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME MARIE-HÉLÈNE MANERO

M. JEAN-STÉPHANE PIC

Rapporteurs :

Mme ISABELLE POLAERT, INSA ROUEN

Mme MICHÈLE BESSON, UNIVERSITE LYON 1

Membre(s) du jury :

M. HUBERT DEBELLEFONTAINE, INSA TOULOUSE, Président

M. GAEL PLANTARD, UNIVERSITE DE PERPIGNAN, Membre

M. JEAN-STÉPHANE PIC, INSA TOULOUSE, Membre

Mme MARIE-HÉLÈNE MANERO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Membre

A mes parents

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier très sincèrement mes trois encadrants, Marie-Hélène Manero, Jean-Stéphane Pic et Hubert Debellefontaine. Merci pour vos conseils, votre disponibilité, votre soutien et votre confiance, merci infiniment pour tout, je vous suis très reconnaissant, ce fut un énorme plaisir de travailler avec vous.

J'aimerais aussi remercier Michèle Besson et Isabelle Polaert pour avoir accepté de rapporter ce travail, mais également Gael Plantard, Caroline Andriantsiferana et Nicolas Lesage pour avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance. Merci à tous pour la discussion scientifique très enrichissante qui a eu lieu lors de ma soutenance.

Je souhaite aussi remercier nos partenaires français du projet PETZECO, Anne Galarneau, Stephan Brosillon, Jullian Vittenet, Julie Mendret et Nicolas Lesage pour les échanges fructueux que nous avons eus tout au long du projet. Merci également aux partenaires chinois de m'avoir agréablement accueilli pendant mon séjour à Pékin.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel administratif et technique des deux laboratoires LGC et LISBP, plus particulièrement Jean-Louis Nadalin, Jean-Luc Labeyrie, Claudine Lorenzon, Maria Escobar Munoz, Alain Philip, Bernard Reboul et Aurore Didi. Merci aussi aux stagiaires qui m'ont aidé dans mes travaux de recherche, Izzati, Benjamin et Sinda.

Je pense aussi aux personnes avec qui j'ai effectué des enseignements à l'IUT et à l'INSA de Toulouse ainsi qu'à l'ensemble des collègues avec lesquels j'ai passé des moments magnifiques. Un grand merci à mes amis extérieurs de ma vie professionnelle, qui m'ont toujours encouragé et permis de décompresser dans les moments les plus stressants de ma thèse.

Enfin, un remerciement spécial à mes parents et mes trois sœurs, ceux qui m'ont toujours tout donné sans rien demander en retour, qui m'ont soutenu et encouragé tout le temps. J'espère pourvoir un jour vous rendre un peu de tout ce que vous m'avez apporté.

Avant-propos

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet franco-chinois PETZECO (Petrochemical Effluent Treatment by ZEolites Combined to Ozone) financé par l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) dans son volet ECOTECH (Programme Production Durable et Technologies de l'Environnement). Le projet PETZECO vise à développer une technique de pointe pour le traitement d'eaux usées industrielles difficiles. L'idée principale de ce projet est d'utiliser l'ozone combiné avec des matériaux alumino-silicatés afin d'associer le phénomène de décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle et le processus d'adsorption de composés sur les matériaux.

Plusieurs partenaires, industriels et académiques, français et chinois, sont impliqués dans le projet PETZECO :

- Laboratoire de Génie Chimique (LGC), porteur du projet ;
- Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) de l'INSA (Institut National de Sciences Appliqués) de Toulouse ;
- Institut Européen des Membranes (IEM) ;
- Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) ;
- Société Total Petrochemicals France ;
- Chinese Research Academy of Environmental Sciences (CRAES);
- Société Origin Water Technology China.

La présente étude porte sur le développement du procédé triphasique gaz/liquide/solide. Elle a démarré en janvier 2011 et a été réalisée au sein des deux laboratoires LGC et LISBP. Nos partenaires travaillent sur le développement de nouveaux matériaux alumino-silicatés (IEM et ICGM) et la validation du procédé et son extrapolation à l'échelle industrielle (Total, CRAES).

Une partie de mes travaux a été réalisée à Pékin au sein de la CRAES pendant une période de trois mois (du 11 avril au 9 juillet 2013) durant laquelle j'ai effectué la conception et le montage d'un pilote d'ozonation et l'étude expérimentale du procédé couplant l'adsorption et l'ozonation pour le traitement d'une eau usée industrielle issue d'une usine pétrochimique chinoise.

Ces travaux ont été encadrés par le Professeur Marie-Hélène MANERO du LGC, le Maître de conférences Jean-Stéphane PIC et le Professeur émérite Hubert DEBELLEFONTAINE du LISBP.

Résumé

Les eaux usées issues de l'industrie pétrochimique contiennent des composés organiques peu ou pas biodégradables dont le traitement nécessite de faire appel à des nouvelles techniques de traitement sophistiquées. L'objectif de ce travail est d'étudier le rôle d'adsorbants alumino-silicatés dans un procédé d'oxydation avancée associant, dans un même réacteur, adsorption et oxydation à l'ozone pour le traitement de ce type d'effluents. Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur l'évaluation des performances du procédé pour l'élimination d'une molécule modèle, le 2,4-diméthylphénol, dans un réacteur agité semi-batch. Avant de coupler l'ozonation et l'adsorption, chacun des phénomènes mis en jeu a été étudié indépendamment, ce qui a permis la compréhension des mécanismes qui régissent le couplage. Deux modes de couplage ont été testés, un traitement simultané ozonation/adsorption et un traitement séquentiel ozonation puis adsorption. Dans les deux configurations, l'ajout des matériaux alumino-silicatés a eu un effet très limité sur la cinétique globale de dégradation de la molécule modèle. Par contre, l'ajout des matériaux a un effet très marqué sur la cinétique d'élimination du COT, principalement dû à un effet d'adsorption de sous-produits d'oxydation spécifiques. Il a aussi été démontré que la restauration des propriétés du solide est possible, permettant ainsi sa réutilisation. Dans un second temps, le procédé a été appliqué au traitement d'un effluent réel rejeté par une usine pétrochimique chinoise, en suivant la même démarche que celle adoptée lors de l'étude réalisée sur la molécule modèle et en utilisant un réacteur à lit fluidisé semi-batch. Les mêmes phénomènes ont été observés, confirmant l'efficacité de ce procédé pour le traitement des eaux usées pétrochimiques.

Mots clés :

Ozone, oxydation, adsorption, procédé d'oxydation avancée, matériaux alumino-silicatés, eaux usées pétrochimiques, 2,4-diméthylphénol.

Production scientifique

Publications

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Combined Ozonation Using Alumino-Silica Materials for the Removal of 2,4-dimethylphenol from Water ». *Ozone: Science & Engineering*, 36 **(2014)** 221-228.

Vittenet J., Aboussaoud W., Mendret J., Pic J.S., Debellefontaine H., Lesage N., Faucher K., Manero M.H., Thibault-Starzyk F., Leclerc H., Galarneau A. and Brosillon S., « Catalytic ozonation with γ-Al_2O_3 to enhance the degradation of refractory organics in water ». *Applied. Catalysis. A: General.* **(2014)**
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.037

Communications orales

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Comparison of pure alumina and zeolites efficiencies in 2,4-dimethylphenol removal by advanced ozonation ». *International Chemical Engineering Congress*, 16-19 décembre 2013, Djerba (Tunisie).

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Heterogeneous catalytic ozonation on alumino-silica materials for the removal of 2,4-dimethylphenol from water ». *21st Ozone World Congress and 7th Ultraviolet World Congress,* 22-26 septembre 2013, Las Vegas, Nevada (USA). **Prix du meilleur article scientifique dans la catégorie "doctorant"**.

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Réactivité des zéolithes en traitement d'effluents pétrochimiques par adsorption et ozonation catalysée ». *20èmes Journées Information Eaux 2012,* 25-27 septembre 2012, Poitiers (France).

Communications par affiche

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Petrochemical Effluents Treatment By Zeolites Combined To Ozone ». *6èmes Journées Ecotechnologies*, 8-10 novembre 2011, Orléans (France).

Aboussaoud W., Manero M.H., Pic J.S. and Debellefontaine H., « Petrochemical effluents treatment via advanced oxidation process: zeolite reactivity toward ozone and 2,4-dimethylphenol ». *IOA-EA3G International Conference & Exhibition*, 4-6 juin 2012, Toulouse (France).

Sommaire

Remerciements 3
Avant-propos 7
Résumé 11
Production scientifique 15
Sommaire 19
Liste des figures 25
Liste des tableaux 33
Nomenclature 37
Introduction générale 43
I Etude bibliographique 49
I.1 Traitement des eaux usées 51
I.1.1 Traitements classiques 51
I.1.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) 52
I.1.3 Procédé couplant adsorption et ozonation 54
I.2 L'adsorption et les adsorbants 56
I.2.1 L'adsorption 56
I.2.1.1 Définition générale 56
I.2.1.2 Cinétique d'adsorption et processus de diffusion 57
I.2.1.3 Isothermes et capacités maximales d'adsorption 63
I.2.2 Les adsorbants et leurs propriétés 66
I.2.2.1 Caractéristiques générales des adsorbants 66
I.2.2.2 Zéolithes microporeuses 67
I.2.2.3 Les matériaux mésoporeux structuré 77
I.3 L'ozone et sa réactivité dans l'eau 78
I.3.1 Généralités sur l'ozone 78
I.3.1.1 Historique et applications 78
I.3.1.2 Structure et propriétés physico-chimiques 78
I.3.1.3 Génération d'ozone 80
I.3.2 Solubilité de l'ozone dans l'eau 81

I.3.2.1 Solubilité de l'ozone dans les solutions salines 83
I.3.2.2 Influence du pH 83
I.3.3 Mécanismes d'ozonation en phase liquide : voie directe et voie indirecte 84
I.3.3.1 Réaction de l'ozone par voie moléculaire 85
I.3.3.2 Réaction de l'ozone par voie radicalaire 85
I.3.3.3 Compétition entre les réactivités moléculaire et radicalaire 87
I.4 Réactivité de l'ozone en présence des zéolithes et matériaux alumino-silicatés 89
I.4.1 Réactivité de l'ozone en présence de la faujasite-Y, mordénite et ZSM-5 89
I.4.2 Réactivité de l'ozone en présence de la LTA 90
I.4.3 Réactivité de l'ozone en présence de l'alumine-γ 91
I.4.4 Réactivité de l'ozone en présence de MCM-41 92
I.5 Conclusions du chapitre 92
II Matériels et méthodes 95
II.1 Les solutions étudiées: molécule modèle et effluent industriel 97
II.1.1 Choix du 2,4-diméthylphénol pour molécule modèle 97
II.1.2 L'effluent industriel 98
II.2 Les matériaux étudiés 99
II.3 Méthodes analytiques 100
II.3.1 Analyse des polluants 100
II.3.1.1 Chromatographie Liquide Haute Performance 100
II.3.1.2 Mesure globale de la pollution organique 102
II.3.2 Analyse de l'ozone 102
II.3.2.1 L'ozone gazeux 102
II.3.2.2 L'ozone dissous 103
II.4 Montages expérimentaux 103
II.4.1 Le réacteur agité semi-batch 103
II.4.2 Le réacteur à lit fluidisé semi-batch 106
II.5 Détermination de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone et du coefficient volumique de transfert de masse 107
III Etude de l'élimination du 2,4-diméthylphénol 111
III.1 Adsorption du 2,4-DMP 113
III.1.1 Cinétiques d'adsorption 113
III.1.1.1 Protocole opératoire 113

III.1.1.2 Résultats expérimentaux et commentaires 114
III.1.1.3 Modèles cinétiques pour l'adsorption 115
III.1.2 Isothermes d'équilibre d'adsorption 117
III.1.2.1 Protocole opératoire 117
III.1.2.2 Résultats et discussion 118
III.2 Elimination du 2,4-DMP par ozonation sans matériau 122
III.2.1 Protocole opératoire 122
III.2.2 Résultats et discussion 123
III.3 Influence des matériaux sur la décomposition de l'ozone 127
III.3.1 Protocole opératoire 127
III.3.2 Résultats et discussion 128
III.4 Elimination du 2,4-DMP par traitement simultané ozonation/adsorption 129
III.4.1 Protocole opératoire 129
III.4.2 Résultats et discussion 129
III.4.2.1 Evolution de la concentration du 2,4-DMP 129
III.4.2.2 Evolution du carbone organique total 131
III.4.2.3 Evolution du pH 132
III.4.2.4 Profils d'ozone en phase gaz et en phase liquide 135
III.4.2.5 Evolution des sous-produits d'oxydation 137
III.5 Elimination du 2,4-DMP par traitement séquentiel ozonation puis adsorption : cas de l'alumine-γ et de la faujasite-Y 138
III.5.1 Protocole opératoire 139
III.5.2 Résultats relatifs à l'alumine et discussion 140
III.5.3 Faujasite-Y 143
III.5.4 Conclusion partielle 144
III.6 Réutilisation et régénération de l'alumine-γ 144
III.6.1 Réutilisation de l'alumine-γ 144
III.6.1.1 Protocole opératoire 144
III.6.1.2 Résultats et discussion 145
III.6.2 Régénération de l'alumine-γ 147
III.6.2.1 Protocole opératoire 147
III.6.2.2 Résultats et discussion 148
III.7 Conclusions du chapitre 150

IV Application du procédé couplant ozonation et adsorption à un effluent industriel 155
IV.1 Etude de l'adsorption seule 157
IV.1.1 Vitesses d'élimination par adsorption 158
IV.1.1.1 Protocole opératoire 158
IV.1.1.2 Résultats et discussion 158
IV.1.2 Isothermes d'équilibre d'adsorption 160
IV.1.2.1 Protocole opératoire 160
IV.1.2.2 Résultats et discussion 160
IV.2 Influence de la porosité du diffuseur sur le transfert d'ozone et sur les performances de l'ozonation sans matériau 161
IV.2.1 Protocole opératoire 162
IV.2.2 Résultats et discussion 162
IV.3 Traitement simultané ozonation /adsorption 164
IV.3.1 Efficacité du traitement par ozonation sans matériau et du traitement simultané ozonation/adsorption 164
IV.3.1.1 Protocole opératoire 164
IV.3.1.2 Résultats et discussion 164
IV.3.2 Compréhension des phénomènes ayant lieu au cours du traitement simultané ozonation/adsorption 167
IV.3.2.1 Comparaison des traitements d'ozonation sans matériau, d'adsorption seule et du traitement simultané ozonation/adsorption 167
IV.3.2.2 Etude de l'adsorption des sous-produits d'oxydation 168
IV.3.2.3 Effet de la concentration du matériau sur les performances du traitement simultané ozonation/adsorption 170
IV.3.3 Etude de l'effet de la salinité de l'effluent sur l'ozonation sans matériau et sur le traitement simultané ozonation/adsorption 171
IV.3.3.1 Protocole opératoire 171
IV.3.3.2 Résultats et discussion 172
IV.4 Conclusions du chapitre 174
Conclusion générale et perspectives 177
Références bibliographiques 185

Liste des figures

Figure I.1 Distribution des publications effectuées sur les technologies d'oxydation utilisées pour le traitement des eaux usées : Ozonation (1), Fenton (2), photo-Fenton (3), photolyse/photocatalyse (4), Oxydation en voie humide (5), combinaison de différents POA (6) (O_3/UV, O_3/H_2O_2, etc.), autres technologies (7) (oxydation électrochimique, ultrasons, irradiation aux rayons γ, etc.). (Mantzavinos et Psillakis 2004) 53
Figure I.2 Représentation schématique du phénomène d'adsorption dans un grain à double porosité (Sun et Meunier 2003). 58
Figure I.3 Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes gazeux (Sun et Meunier 2003). 64
Figure I.4 Arrangement des tétraèdres dans la structure des zéolithes. 68
Figure I.5 Représentation des unités secondaires de construction de la structure des zéolithes (Marcilly 2003). 70
Figure I.6 Représentation des polyèdres composites courants dans la charpente zéolithique (Marcilly 2003). 70
Figure I.7 Structure de la faujasite (Guisnet et Ribeiro 2006). 71
Figure I.8 Structure de la mordénite (Kulprathipanja 2010). 72
Figure I.9 Structure de la ZSM-5 (Bhatia 1989). 72
Figure I.10 Structure de la zéolite A (Ruthven 1984). 73
Figure I.11 Structures des matériaux MCM-41 (a), MCM-48 (b) et MCM-50 (c), (Pullabhotla 2008). 77
Figure I.12 Dimensions de la molécule d'ozone (Rakovsky et al. 2009). 79
Figure I.13 Formes de résonance de la molécule d'ozone (Beltran 2004). 79
Figure I.14 Différents modes d'interaction de l'ozone en solution aqueuse d'après Hoigné et Bader (1976). 84
Figure I.15 Mécanisme d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure (Staehelin et al. 1984) (A) et réactions radicalaires de l'ozone en milieu aqueux en présence de matière organique (Staehelin et Hoigné 1985) (B). 87
Figure II.1 Formule semi-développée du 2,4-DMP. 98
Figure II.2 Courbe d'étalonnage du 2,4-DMP. 101
Figure II.3 Photographie du réacteur agité semi-batch. 105
Figure II.4 Schéma du réacteur agité semi-batch. 105
Figure II.5 Photographie du réacteur à lit fluidisé semi-batch. 106
Figure II.6 Schéma du réacteur à lit fluidisé semi-batch. 107

Figure II.7 Profils type d'évolution de la concentration d'ozone en phase gaz et en phase liquide dans de l'eau pure dans un réacteur semi-batch. 108
Figure III.1 Cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents matériaux. V_L = 2 L, T = 25°C, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1 g/L. 114
Figure III.2 Données expérimentales et modélisation des cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y et la mordénite. V_L = 2 L, T = 25°C, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1 g/L. 116
Figure III.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y (■) et la mordénite (♦) par le modèle de Weber et Morris. 116
Figure III.4 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la faujasite-Y. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [0,1-1] g, T = 25°C. 118
Figure III.5 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la mordénite. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [0,4-1,3] g, T = 25°C..... 119
Figure III.6 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la ZSM-5. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [11-21] g, T = 25°C. 119
Figure III.7 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de l'alumine-γ. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-25] g, T = 25°C. 120
Figure III.8 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de l'Al-MCM-41. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-15] g, T = 25°C..... 120
Figure III.9 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de la LTA. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-20] g, T = 25°C. 121
Figure III.10 Evolution des concentrations de : 2,4-DMP (■), du COT (●), de l'ozone gazeux (▬) et de l'ozone dissous (▬) pendant l'ozonation sans matériau. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 124
Figure III.11 Evolution du facteur d'accélération E (A) et du coefficient stœchiométrique apparent ν (B) entre l'ozone moléculaire et le 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, V_L = 2 L, T = 25°C..... 125
Figure III.12 Evolution de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone (k_c) en fonction de la concentration en matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 30 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, pH = 7, V_L = 2 L, T = 25°C. 128
Figure III.13 Comparaison des cinétiques d'oxydation de 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux.

$[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 130
Figure III.14 Evolution du carbone organique total éliminé de la solution pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 131
Figure III.15 Evolution pH pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 133
Figure III.16 Profils d'ozone en phase gaz et en phase liquide pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 135
Figure III.17 Evolution de la concentration du 2,4-DMP et de ses sous-produits d'oxydation pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 137
Figure III.18 Schéma global proposé pendant le traitement d'ozonation du 2,4-DMP. 138
Figure III.19 Evolution de l'élimination du COT pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de l'alumine-γ. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 140
Figure III.20 Evolution des sous-produits d'oxydation pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de l'alumine-γ. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 142
Figure III.21 Evolution de l'élimination du COT pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de la faujasite-Y. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 143
Figure III.22 Evolution de la concentration du 2,4-DMP pendant les cycles de réutilisation de l'alumine-γ sans régénération. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 145
Figure III.23 Evolution de l'élimination du COT pendant les cycles de réutilisation de l'alumine-γ sans régénération. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 146

Figure III.24 Comparaison de l'évolution de la concentration du 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en utilisant l'alumine-γ neuve, régénérée à l'ozone et régénérée thermiquement. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1,85 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C. 149
Figure III.25 Comparaison de l'évolution de la concentration du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en utilisant l'alumine-γ neuve, régénérée à l'ozone et régénérée thermiquement. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1,85 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C..... 149
Figure IV.1 Cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux. V_L = 1 L, T = 35°C, Q_{N2} = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, pH_0 = 3..... 159
Figure IV.2 Evolution du pH pendant l'étude des cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux. V_L = 1 L, T = 35°C, Q_{N2} = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, pH_0 = 3..... 159
Figure IV.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption sur les différents matériaux. $[COT]_0$ = 180 mg/L, $pH_0 \approx 3$, T = 35°C. 161
Figure IV.4 Profils d'ozone en phase gaz et dans l'eau obtenus avec deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L (eau ultra pure), T = 35°C, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, pH_0 = 5.3..... 162
Figure IV.5 Evolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau en utilisant deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L, $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, T = 35°C pH_0 = 3..... 163
Figure IV.6 Profils d'ozone en phase gaz en sortie du réacteur (A) et en phase liquide (B) pendant l'ozonation sans matériau en utilisant deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L, $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, T = 35°C pH_0 = 3..... 164
Figure IV.7 Evolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux dans le réacteur à lit fluidisé. $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3..... 165
Figure IV.8 Evolution du pH de la solution pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux dans le réacteur à lit fluidisé. $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3..... 166
Figure IV.9 Comparaison de l'évolution du carbone organique total éliminé de la solution pendant l'ozonation sans matériau, l'adsorption seule et le traitement simultané

ozonation/adsorption avec la faujasite-Y (A) ; la mordénite (B), la ZSM-5 (C) et l'alumine-γ (D). $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3. 168
Figure IV.10 Evolution de l'élimination du COT pendant le traitement d'ozonation sans matériau et les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le réacteur à lit fluidisé. $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, T = 35°C, pH_0 = 3. 169
Figure IV.11 Effet de la concentration du matériaux sur l'évolution de l'élimination du carbone organique total pendant le traitement simultané ozonation/adsorption avec la faujasite-Y (A) ; la mordénite (B), la ZSM-5 (C) et l'alumine-γ (D). $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3. 171
Figure IV.12 Comparaison de l'évolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en absence et en présence de NaCl. $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h,, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, [matériau] = 5 g/L, [NaCl] = 100 g/L, T = 35°C, pH_0 = 3. 172
Figure IV.13 Evolution du pH de la solution pendant les traitements simultanés ozonation/adsorption dans le réacteur à lit fluidisé en absence et en présence de sel. $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, [matériau] = 5 g/L, [NaCl] = 100 g/L, T = 35°C, pH_0 = 3. 173

Liste des tableaux

Tableau I.1 Principaux procédés d'oxydation avancés (Goi 2005). 54
Tableau I.2 Propriétés de la molécule d'ozone 80
Tableau I.3 Potentiels d'oxydo-réduction des espèces oxydantes usuelles 80
Tableau I.4 Divers paramètres représentant la solubilité de l'ozone dans l'eau pure à différentes températures. 82
Tableau I.5 Constantes de vitesse de réaction moléculaire et radicalaire de quelques composés organiques. 88
Tableau I.6 Comparaison des valeurs usuelles des produits $k_D[O_3]_L$ et $k_{ID}[HO°]_L$. 89
Tableau II.1 Principales caractéristiques physico-chimiques du 2,4-DMP. 98
Tableau II.2 Liste des polluants organiques identifiés dans l'effluent industriel..... 99
Tableau II.3 Principales caractéristiques des matériaux étudiés. 100
Tableau II.4 Conditions d'analyse par HPLC 101
Tableau III.1 Constantes cinétiques de l'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y et la mordénite obtenues par les modèles de représentation des cinétiques d'adsorption. 117
Tableau III.2 Coefficients de corrélation pour les différents modèles de représentation des isothermes d'équilibre d'adsorption. 121
Tableau III.3 Paramètres issus de la modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption par le modèle Langmuir-Freundlich généralisé..... 122
Tableau IV.1 Constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c 163

Nomenclature

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BTEX	Benzènes, Toluène, Ethylbenzènes et Xylènes
b	constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)
CB	coefficient de Bunsen
CBU	Composite Building Unit
COT	Carbone Organique Total
COVs	Composés Organiques Volatils
C_{eq}	concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)
C_{wm}	paramètre de l'équation de Weber et Morris ($mg.g^{-1}$)
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif ($cm^2.s^{-1}$)
E	Facteur d'accélération
FTIR	Fourier Transform InfraRed
F	coefficient de Freundlich ($mg^{-1-1/n}.L^{-1}.g^{-1}$)
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
H_2O_2	peroxyde d'hydrogène
$[HO^\circ]_L$	concentration en radicaux hydroxyle dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)
$H_{O3,eau}$	constante de Henry pour la solubilité de l'ozone dans l'eau (Pa)
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IZA	International Zeolite Association
k_c	constante cinétique d'auto-décomposition de l'ozone (s^{-1})
k_D	constante cinétique de réaction directe ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
k_{ID}	constante cinétique de réaction indirecte ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
k_i	constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)
k_La	coefficient de transfert de matière volumique (s^{-1})
k_1	constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre (min^{-1})
k_2	constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)
k_{ext}	coefficient de diffusion externe ($m.min^{-1}$)
LTA	Linde Type A
m	coefficient de partage
MCM-41	Mobil Composition of Matter-41

MFI	Mobil FIve
$[M]_L$	concentration du composé organique M dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)
n	constante du modèle de Langmuir-Freundlich généralisé
n_F	constante de Freundlich
NPOC	Non Purgeable Organic Carbon
O_3	Ozone
OVH	Oxydation en Voie Humide
$[O_3]_L$	concentration en ozone dissous dans la phase liquide ($g.m^{-3}$)
$[O_3]_{G,E}$	concentration en ozone dans la phase gaz en entrée ($g.m^{-3}$)
$[O_3]_{G,S}$	concentration en ozone dans la phase gaz en sortie ($g.m^{-3}$)
$[O_3]_L^*$	concentration en ozone dissous dans la phase liquide à l'équilibre ($g.m^{-3}$)
P	pression totale (Pa)
pH_{PZC}	pH pour lequel la charge moyenne de surface du matériau est nulle
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PTFE	Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène
q_{eq}	quantités de soluté adsorbées à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$)
Q_G	débit volumique de gaz ($m^3.s^{-1}$)
q_{max}	quantité maximale adsorbable par unité de masse ($mg.g^{-1}$)
q_t	quantités de soluté adsorbées à l'instant t ($mg.g^{-1}$)
R	rayon moyen des particules (cm)
r_{O_3}	vitesse de décomposition de l'ozone dans l'eau ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
$r_{O_3/M}$	vitesse de réaction directe ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
$r_{HO^\bullet/M}$	vitesse de réaction indirecte ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
r_M	vitesse globale d'oxydation de la matière organique M ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)
S	solubilité exprimée en $g.m^{-3}$
SBU	Secondary Building Units
t	temps (min)
T_{O_3}	quantité d'ozone transférée de la phase gaz vers la phase liquide ($g.s^{-1}$)
US	ultrason
UV	ultraviolet
V_G	volume de gaz dans le réacteur (m^3)

V_L	volume de liquide dans le réacteur (m^3)
x_{O3}	fraction molaire de l'ozone dans la phase liquide
y_{O3}	fraction molaire de l'ozone dans la phase gazeuse
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
ν	coefficient stœchiométrique apparent entre l'ozone et le 2,4-DMP
γ_{O3}	coefficient d'activité de l'ozone dans la phase liquide
2,4-DMP	2,4- diméthylphénol

Introduction générale

L'eau, source de toute vie sur terre, est une ressource naturelle limitée qui cependant est abondamment utilisée en usage domestique et, en plus larges quantités, dans les secteurs de l'agriculture et de l'industrie. Suite à ces utilisations, l'eau est souvent polluée et son rejet au milieu naturel pourrait avoir, à long terme, des conséquences sur la santé humaine et sur l'environnement. Le traitement des eaux usées s'avère ainsi indispensable, et la qualité du rejet final est, selon son origine, imposée par différentes législations en vigueur. Les eaux usées peuvent être classées en deux grandes catégories : les eaux usées urbaines et les eaux usées industrielles.

Les eaux usées urbaines, majoritairement d'origine domestique, présentent une composition pouvant varier d'une population à une autre, mais qui demeure relativement stable pour une population donnée. A l'heure actuelle, le traitement de ces eaux ne pose pas de problème particulier compte tenu de la bonne biodégradabilité des composés organiques. Elles sont généralement traitées par voie biologique dans des bassins à boues activées et les résultats obtenus par ce type de traitement sont satisfaisants. Cependant, la réglementation internationale dans le domaine de l'eau ne cesse de se durcir, plus particulièrement en Europe, et la nouvelle directive européenne (2000/60/CE) impose désormais la surveillance et l'élimination de composés spécifiques tels que les micropolluants. Ainsi, il est nécessaire de faire de plus en plus appel à d'autres technologies de traitement plus sophistiquées.

Au contraire, les eaux usées industrielles ont des origines très diverses, par exemple les secteurs pétrochimique, agroalimentaire, pharmaceutique ou textile. La nature des effluents générés est, en conséquence, très variable et la diversité de la pollution organique et minérale qu'ils contiennent rend leur traitement beaucoup plus complexe. Plus particulièrement, les eaux usées industrielles peuvent contenir des molécules organiques peu ou pas biodégradables, voire toxiques pour les microorganismes, ce qui inhibe l'activité biologique. En conséquence, les filières de traitement biologique conventionnelles sont souvent inadaptées et le besoin de développement de nouvelles technologies plus efficaces et plus spécifiques devient impératif.

Les procédés d'oxydation, notamment par l'ozone, sont utilisés depuis longtemps dans le traitement d'effluents industriels, par exemple dans les eaux usées des activités textiles ils permettent une bonne élimination de la couleur et de la charge organique. Cependant, ils souffrent de plusieurs inconvénients en particulier la spécificité de la molécule d'ozone envers certains types de molécules seulement, les cinétiques de réaction parfois lentes (notamment si

les composés polluants sont peu concentrés) et un coût élevé de production de l'ozone, ce qui rend le procédé d'épuration cher également. Les procédés d'oxydation avancée (POA), basés sur le pouvoir oxydant élevé des radicaux hydroxyle et son caractère quasi-universel, permettent de s'affranchir de la sélectivité de l'ozone mais n'en réduisent pas pour autant le coût de traitement des effluents car ils demandent l'emploi de processus chimiques (H_2O_2, bases) ou physiques (rayonnement UV, ultrasons) pour générer les espèces radicalaires.

L'adsorption est une technique largement utilisée dans le domaine de la dépollution. Le matériau le plus utilisé est le charbon actif, qui a de très bonnes capacités de rétention. Les polluants sont ainsi retirés de l'effluent mais le problème est transféré vers le solide, qui se retrouve rapidement saturé. Le charbon est alors envoyé vers des centres de traitement, ce qui s'avère coûteux. Une autre solution est de procéder à une désorption par voie thermique ou par dépressurisation mais le traitement des composés désorbés s'avère couteux et difficile.

Une des voies déjà explorées par les équipes toulousaines pour le développement d'un nouveau procédé de traitement est de coupler l'oxydation et l'adsorption au sein d'un réacteur unique. En effet, l'association de l'ozone et de matériaux adsorbants et/ou catalytiques dans un même réacteur peut permettre d'améliorer la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle, oxydants beaucoup plus puissants que l'ozone et non sélectifs, ainsi qu'une régénération *in situ* de l'adsorbant saturé en polluants.

Les travaux réalisés précédemment dans nos équipes ont montré l'intérêt de ce type de couplage en phase gaz (thèses de Monneyron 2003 et Brodu 2012) et en phase aqueuse (thèses de Reungoat 2007 et de Merle 2009). Nos études ont montré que les charbons actifs sont trop fragiles face aux attaques de l'ozone et perdent une très grande partie de leurs sites d'adsorption. Les zéolithes, quant à elles, ont une bonne stabilité chimique et physique et ne sont pas abimées après un contact avec l'ozone. Par contre, les zéolithes utilisées ont montré leurs limites en termes de décomposition de l'ozone, en raison de leur caractère hydrophobe.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitions donc poursuivre les études sur ce procédé couplé mais en utilisant de nouvelles familles de matériaux, commerciaux ou synthétiques, qui devaient avoir des propriétés à la fois adsorbantes mais aussi catalytiques. Pour cela, une collaboration avec deux laboratoires spécialisés dans la synthèse de zéolithes (IEM et ICGM) avait été réalisée. Par ailleurs, ce travail s'inscrivait dans un projet ANR franco-chinois

(PETZECO) sur le traitement des eaux usées issues des industries pétrochimiques. Ainsi, les micropolluants ciblés étaient les Benzènes, Toluène, Ethylbenzènes et Xylènes (BTEX), les dérivés phénolés et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

Suite à des difficultés rencontrées par nos partenaires dans la synthèse de nouveaux matériaux, nous nous sommes orientés pendant un premier temps vers l'étude de zéolithes commerciales, nous avons ensuite étendu notre étude sur d'autres matériaux alumino-silicatés tels que l'alumine-γ et les alumino-silicates mésoporeux structurés.

La démarche adoptée dans ce travail consiste à caractériser chacun des phénomènes mis en jeu avant de réaliser le couplage des deux techniques. L'objectif est alors d'analyser, en premier lieu, pour une molécule toxique modèle, le 2,4-diméthylphénol, les mécanismes d'adsorption et d'ozonation indépendamment avant de réaliser le couplage. Les deux modes de couplage simultané et séquentiel sont réalisés. L'interaction entre l'ozone et les matériaux adsorbants a aussi été caractérisée et la possibilité de réutilisation de l'adsorbant a été évaluée.

En complément de cette première partie centrée sur les mécanismes élémentaires, une seconde partie de l'étude, centrée sur l'application du procédé pour le traitement d'un effluent résiduaire industriel issu d'une industrie pétrochimique chinoise est réalisée. Une démarche similaire à celle utilisée dans la première partie a été appliquée. Cette seconde partie de l'étude a nécessité la conception et le montage d'un pilote expérimental d'ozonation suivi de la réalisation des essais expérimentaux en Chine, le tout dans une période de trois mois.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres représentés ci-dessous :

- Le premier chapitre présente les bases théoriques nécessaires à la compréhension des travaux au travers d'une synthèse bibliographique portant sur l'état des lieux sur les techniques de traitement des eaux et sur les différents phénomènes intervenant dans le procédé couplant ozonation et adsorption.
- Le deuxième chapitre porte sur la description du matériel et des méthodes analytiques et de calculs mises en œuvre pour caractériser les différents phénomènes. Les deux pilotes d'ozonation utilisés sont également décrits dans ce chapitre.

- Le troisième chapitre expose les résultats de l'étude de l'élimination de la molécule modèle et la caractérisation des phénomènes ayant lieu en présence et en absence de matériaux.
- Le quatrième chapitre présente les résultats relatifs à l'application du procédé d'ozonation/adsorption sur l'effluent industriel.

Enfin, une conclusion générale récapitule l'ensemble des principaux résultats obtenus dans cette étude et les éléments nouveaux apportés par ce travail puis donne des perspectives à envisager pour la mise en œuvre du procédé couplant ozonation/adsorption pour le traitement d'eaux usées industrielles.

I Etude bibliographique

La première partie de ce chapitre est consacrée à la problématique des eaux usées industrielles et à la description des différents moyens de traitement utilisés à ce jour en mettant particulièrement l'accent sur leurs limites d'application et soulignant ainsi la nécessité de faire appel à de nouvelles techniques plus spécifiques et plus efficaces. En second lieu, les deux techniques intervenant dans le procédé de traitement des eaux par ozonation/adsorption sont présentées. Le phénomène d'adsorption et les adsorbants sont décrits, en termes de mécanismes d'adsorption et de caractéristiques et propriétés physico-chimiques des adsorbants. Ensuite les mécanismes ayant lieu lors de l'ozonation en phase liquide sont détaillés. Enfin, la réactivité de l'ozone en présence de différents types de matériaux adsorbants est exposée.

I.1 Traitement des eaux usées

Une large gamme de composés organiques est détectée dans les eaux usées industrielles. Certains de ces composés posent de sérieux problèmes pour les systèmes de traitement biologique du fait de leur résistance à la biodégradation et/ou d'effets toxiques sur les processus microbiens (Stasinakis 2008). A titre d'exemple, les effluents issus des industries chimiques, et plus particulièrement du secteur pétrochimique, contiennent souvent de nombreux composés organiques (les HAP, les composés phénolés, les BTEX, etc.) qui sont toxiques pour les microorganismes présents dans les bassins de traitement biologique et inhibent ainsi leur activité, voire les détruisent à certaines concentrations. En outre, certains secteurs tels que les industries pétrolière ou agroalimentaire génèrent des rejets chargés en sels qui, à des concentrations élevées, ont un pouvoir inhibiteur sur l'activité biologique des microorganismes (Mantzavinos et Psillakis 2004). Pour ces différentes raisons, et afin d'être traités correctement et que les normes environnementales de rejet soient respectées, les eaux usées industrielles nécessitent l'emploi de traitements spécifiques en amont ou en aval du procédé biologique, voire même en substitution de celui-ci.

I.1.1 Traitements classiques

Une filière de traitement des eaux usées industrielles est généralement constituée d'un ensemble d'unités de traitement unitaires parmi les suivantes :

- traitement primaire : cette étape vise à séparer la matière en suspension et les composés insolubles de l'eau. Ce traitement est généralement de nature physico-chimique ;
- prétraitement spécifique : l'objectif de cette étape consiste à éliminer une pollution particulière qui peut perturber le reste des étapes de la filière de traitement, par exemple les composés toxiques qui peuvent nuire à l'activité biologique des microorganismes pendant le traitement biologique. Cette étape peut consister en une transformation des composés toxiques en composés non toxiques biodégradables ;
- traitement biologique : le but de cette étape est l'élimination de la pollution organique biodégradable. Cette étape est souvent nommée traitement secondaire ; elle a lieu dans des bassins à boues activées traditionnelles, des biofiltres ou des dispositifs analogues ;
- traitement tertiaire : ce traitement vise à éliminer la pollution résiduelle qui persiste en fin de la filière de traitement, il s'agit des composés peu ou pas biodégradables souvent désignés par le terme « DCO dure ».

Les systèmes de traitement tertiaires les plus courants comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'adsorption sur charbon actif et les filtres à sable (Moreno et al. 2005). Toutefois, ces méthodes de traitement ne semblent pas être assez efficaces pour produire de l'eau avec des niveaux acceptables pour les polluants les plus persistants (Mantzavinos et Psillakis 2004). C'est pourquoi des techniques alternatives telles que les techniques d'oxydation chimique, et plus particulièrement les procédés connus sous le nom de « Procédés d'Oxydation Avancée » (POA), sont alors intégrées dans les filières de traitement des eaux usées industrielles (Mohajerani et al. 2009).

I.1.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

La notion de « Procédés d'Oxydation Avancée » a été introduite par Glaze et al. (1987) qui les définissent comme les technologies dans lesquelles l'oxydation des contaminants organiques se produit principalement par des réactions avec des radicaux hydroxyle. Ces radicaux sont très réactifs et non sélectifs et sont produits au moyen d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), le rayonnement ultraviolet, les ultrasons, au contact de catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

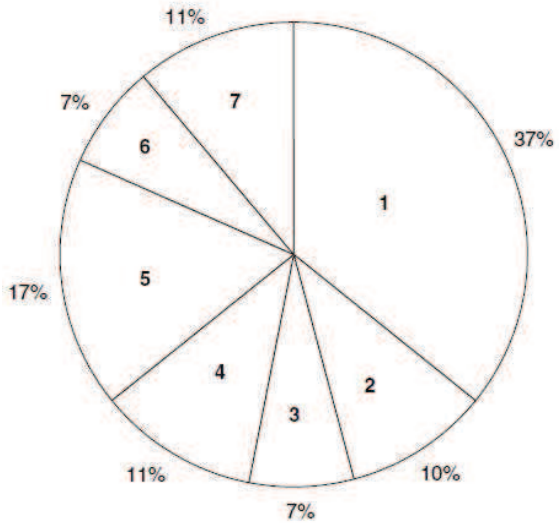

Figure I.1 Distribution des publications effectuées sur les technologies d'oxydation utilisées pour le traitement des eaux usées : Ozonation (1), Fenton (2), photo-Fenton (3), photolyse/photocatalyse (4), Oxydation en voie humide (5), combinaison de différents POA (6) (O_3/UV, O_3/H_2O_2, etc.), autres technologies (7) (oxydation électrochimique, ultrasons, irradiation aux rayons γ, etc.). (Mantzavinos et Psillakis 2004)

Les POA sont adaptés à la destruction d'une large catégorie de polluants organiques dissous tels que les hydrocarbures halogénés (trichloroéthane, trichloroéthylène), les composés aromatiques (HAP, BTEX), les composés phénolés (pentachlorophénol, nitrophénols), les détergents, les pesticides, etc (voir §I.3.3.3, Tableau I.5). Ils peuvent également être utilisés pour oxyder des polluants minéraux tels que les cyanures, les sulfures et les nitrites. En général, les POA permettent la réduction de la concentration des contaminants de plusieurs centaines de $mg.L^{-1}$ à moins de 5 $\mu g.L^{-1}$, c'est pourquoi certains auteurs les présentent comme « les procédés de traitement de l'eau du 21ème siècle » (Munter 2001).

Les POA ont été aussi utilisés avec succès en tant que méthodes de prétraitement, compte tenu de leur capacité à convertir les contaminants toxiques inhibiteurs des processus biologiques en des produits intermédiaires moins toxiques, et par conséquent davantage biodégradables (Belgiorno et al. 2010, Mohajerani et al. 2009). Les technologies d'oxydation avancée, bien que capables d'éliminer la quasi-totalité des polluants contenus dans les eaux usées, présentent cependant l'inconvénient d'un coût d'exploitation élevé par rapport aux autres procédés physico-chimiques classiques ou aux traitements biologiques (Mohajerani et al. 2009, Gulyas 1997). Par conséquent, la solution la plus raisonnable est souvent le couplage des POA avec les méthodes de traitement conventionnelles, que ce soit en amont en tant que prétraitement ou en aval en tant que traitement tertiaire, selon les caractéristiques des eaux usées à traiter.

Les POA peuvent être classés en deux grandes catégories ; les procédés photochimiques et les procédés non photochimiques (Munter 2001, Goi 2005). Le Tableau I.1 représente une liste des POA classiques. Ils sont utilisés le plus souvent en couplage entre deux techniques, en mode séquentiel ou simultané, afin d'accroitre l'efficacité globale du procédé ainsi que réduire le coût d'exploitation. La Figure I.1 présente la distribution de l'ensemble des publications réalisées sur les POA pour le traitement des eaux usées depuis 1996 selon une étude réalisée par Mantzavinos et Psillakis en 2004 et montre la place que joue l'ozone dans ces procédés. L'ozone a été utilisé en tant qu'agent oxydant en traitement des eaux depuis plus d'un siècle (Glaze et al. 1987). En effet, ce choix tient au fort pouvoir oxydant de l'ozone à température et pression ambiantes ainsi qu'au fait qu'il peut être généré sur place à partir de l'air ou d'oxygène pur, ce qui rend son application plus pratique à grande échelle. Plus de détails seront fournis au §I.3.3 sur la réactivité de l'ozone et des radicaux hydroxyle et leur efficacité dans le domaine de traitement de l'eau.

Tableau I.1 Principaux procédés d'oxydation avancés (Goi 2005).

Procédés non-photochimiques	**Procédés photochimiques**
O_3	H_2O_2/UV
O_3/H_2O_2	O_3/UV
O_3/ ultrason (US)	O_3/H_2O_2/UV
O_3/charbon actif	H_2O_2/ Fe^{2+} /UV (photo-Fenton)
O_3/catalyseur	UV/US
US	Photocatalyse : H_2O_2/TiO_2/UV
Irradiation par un faisceau d'électrons	O_2/TiO_2/UV
H_2O_2/US	UV/TiO_2
Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton)	
Electro-Fenton	
Oxydation en Voie Humide (OVH)	

I.1.3 Procédé couplant adsorption et ozonation

La technique d'oxydation par l'ozone est très répandue dans le domaine du traitement des eaux et permet une élimination réelle des polluants par oxydation. Cependant, cette technique souffre de quelques inconvénients. D'une part, la voie d'oxydation directe via l'ozone moléculaire est sélective et n'est donc efficace que sur certains composés. D'autre part, la voie d'oxydation indirecte via les radicaux hydroxyle (qui au contraire de l'ozone moléculaire

ne sont pas sélectifs et possèdent un pouvoir oxydant beaucoup plus important) souffre de la faible quantité de radicaux habituellement générés. Afin d'améliorer les performances d'ozonation, il est indispensable de promouvoir la génération de radicaux à partir de l'ozone moléculaire par différentes méthodes parmi lesquelles celles faisant appel à la catalyse hétérogène en utilisant un catalyseur solide capable d'améliorer la réaction de décomposition de l'ozone en radicaux.

L'adsorption est aussi un procédé largement utilisé en traitement de l'eau. Elle consiste à mettre l'effluent à traiter en contact avec un matériau adsorbant afin de retenir les polluants présents en phase liquide à l'intérieur de ses pores. Cette technique présente aussi plusieurs inconvénients. En effet, les matériaux adsorbants ne possèdent pas la même affinité envers toutes les molécules. Les molécules éliminées par adsorption sont sélectionnées par leurs types et leurs tailles, compte tenu du caractère très variable de la composition des eaux usées industrielles, ceci diminue significativement l'efficacité du traitement. En plus, lorsque la capacité d'adsorption du matériau est atteinte, il faut soit le remplacer, soit le régénérer. Dans les deux cas, il faut séparer le matériau de la solution, ce qui est souvent difficile et nécessite un investissement supplémentaire, par exemple en matériel de filtration dans le cas où le matériau est utilisé sous forme de poudre, et entraine une perte de matière au cours du processus de séparation. Le remplacement du matériau qui a atteint sa capacité d'adsorption par un matériau neuf est souvent coûteux, surtout si on considère qu'il s'agit du traitement d'un rejet industriel non valorisable. La régénération est souvent réalisée via un traitement thermique et nécessite aussi d'investir dans des installations spécifiques ou de sous-traiter cette opération.

L'une des voies prometteuses pour améliorer les performances de traitement des eaux par l'oxydation à l'ozone et par adsorption est celle du couplage des deux techniques au sein d'un même procédé. Un tel procédé peut présenter plusieurs avantages :

- un effet catalytique possible du matériau adsorbant sur la décomposition de l'ozone moléculaire en radicaux hydroxyle, et par conséquent une amélioration de l'oxydation par voie radicalaire ;
- une régénération *in situ* du matériau adsorbant par l'ozone et les radicaux hydroxyle qui attaquent les composés adsorbés sur le matériau ;
- une amélioration de la cinétique globale d'élimination des contaminants et par conséquent une réduction du coût de traitement.

Dans ce cadre, le choix du matériau adsorbant est un aspect très important à considérer dans la mise en œuvre du procédé couplant l'oxydation à l'ozone et l'adsorption pour le traitement des eaux usées industrielles. Le matériau idéal doit à la fois posséder de bonnes propriétés d'adsorption, ce qui se traduit par une bonne affinité pour une large gamme de polluants ; il doit aussi être un bon catalyseur de décomposition d'ozone en phase liquide. La résistance du matériau lui-même lors de son exposition à l'ozone est aussi un paramètre clé lors du choix du matériau pour une application industrielle. En effet, les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau ne doivent pas se dégrader suite à l'exposition à l'ozone.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur le couplage ozone/matériau ces dernières années, avec un intérêt particulier pour les zéolithes (Merle 2009, Reungoat 2007, Valdes et al. 2009, Valdes et al. 2012, Fujita et al. 2004b) et pour les charbons actifs (Merle 2009, Reungoat 2007, Valdes et al. 2002, Valdes et al. 2003, Valdes et Zaror 2005). Il en ressort que :

- les zéolithes sont peu performantes en termes d'adsorption, mais bon marché, comparés à d'autres catalyseurs plus coûteux tels que les catalyseurs composés d'oxydes de métaux. De plus, elles sont très stables vis-à-vis de l'ozone;
- les charbons actifs sont un peu plus performants, plus chers que les zéolithes mais sont encore bon marché. Cependant, ils sont instables à long terme (changements dans la structure physique et chimique rapidement après exposition à l'ozone).

I.2 L'adsorption et les adsorbants

I.2.1 L'adsorption

Cette partie est surtout dédiée à la définition générale du phénomène d'adsorption, à la description des mécanismes de transport de matière dans les adsorbants et à l'introduction des méthodes de calcul des capacités d'adsorption et de détermination des paramètres cinétiques.

I.2.1.1 Définition générale

Selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption peuvent exister :

- l'adsorption physique (ou physisorption) ;

- l'adsorption chimique (ou chimisorption).

I.2.1.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique se produit lorsque l'adsorbat est retenu à la surface de l'adsorbant par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals ou de forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation ayant lieu lorsque l'adsorbant possède une structure ionique comme celle des zéolithes. La force des liaisons créées entre l'adsorbat et l'adsorbant est comprise entre 5 et 40 $kJ.mol^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. En raison de leur faible niveau d'énergie, les interactions qui lient l'adsorbat à l'adsorbant sont réversibles et la désorption des molécules peut être totale. L'adsorption physique, lorsqu'elle a lieu, est très rapide, peut s'effectuer en monocouche ou multicouche, et n'est généralement limitée que par les phénomènes de diffusion.

I.2.1.1.2 Adsorption chimique

Lors de l'adsorption chimique, un transfert d'électrons a lieu entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. La chimisorption est spécifique des fonctions compatibles adsorbat/adsorbant et les interactions sont beaucoup plus fortes que celles ayant lieu lors de la physisorption avec une énergie supérieure à 100 $kJ.mol^{-1}$; ces fortes énergies rendent l'adsorption chimique difficilement réversible. Elle se caractérise par des vitesses d'adsorption lentes et une désorption difficile. De plus, au contraire de la physisorption, l'adsorption chimique ne permet la fixation des molécules qu'en monocouche. En effet, la chimisorption est monomoléculaire à cause des liaisons de valence entre les molécules d'adsorbat et les sites actifs de surface de l'adsorbant, excluant ainsi la possibilité d'adsorption d'autres couches. De ce fait, la capacité maximale d'adsorption du matériau est limitée.

I.2.1.2 Cinétique d'adsorption et processus de diffusion

Au cours de l'adsorption d'une molécule sur un matériau adsorbant, le transfert a lieu de la phase fluide (liquide ou gaz) vers les sites actifs de surface de l'adsorbant. Ce processus suit généralement plusieurs étapes représentées sur la Figure I.2 :

- la migration de l'adsorbat à partir de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbant ;

- le transfert de matière externe : l'adsorbat diffuse dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant ;
- le transfert de matière intra-particulaire : dans le cas d'un adsorbant à double porosité, cette étape peut être divisée en deux sous-étapes ; le transfert de matière interne macroporeux correspondant à la diffusion des molécules de la surface vers l'intérieur des grains dans les macropores et mésopores, puis le transfert interne microporeux correspondant à la diffusion dans les micropores ;
- la réaction de surface : cette étape consiste en l'adsorption proprement dite de l'adsorbat sur un site actif de surface à l'intérieur des pores de l'adsorbant par physisorption ou chimisorption.

La première étape peut être maîtrisée avec une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide ; par conséquent, la cinétique globale d'adsorption est le plus souvent contrôlée par la résistance au transfert de matière au cours du processus de diffusion externe et/ou intra-particulaire.

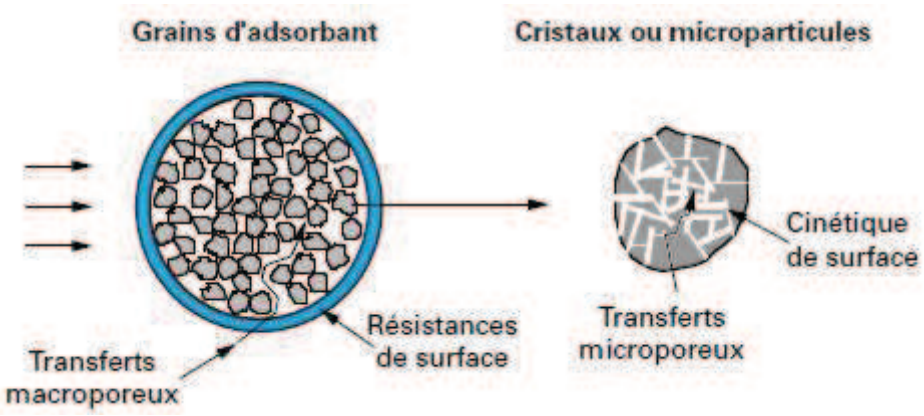

Figure I.2 Représentation schématique du phénomène d'adsorption dans un grain à double porosité (Sun et Meunier 2003).

L'adsorbant idéal doit non seulement posséder une forte capacité d'adsorption mais doit aussi adsorber rapidement. La cinétique d'adsorption est donc un facteur important dans le choix du matériau et de son mode d'emploi. En général, les données expérimentales sur les cinétiques d'adsorption sont obtenues en étudiant la variation des quantités adsorbées en fonction du temps. Les résultats expérimentaux relatifs aux cinétiques d'adsorption sont ensuite modélisés afin de déterminer les mécanismes de transfert de matière ayant lieu lors de l'adsorption.

I.2.1.2.1 Cinétique d'adsorption

Pour ce qui concerne l'étape d'adsorption proprement dite (la réaction de surface), les modèles cinétiques les plus cités dans la littérature sont les suivants :

- le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren (Lagergren 1898, Ho et McKay 1999, Ho et al. 2000, Ho et al. 2000a, Srivastava et al. 2006, Hameed et al. 2007, Crini et Badot 2007, Renault et al. 2008, Tseng et al. 2010, Tan et Hameed 2010, Belaid et Kacha 2011), représenté par l'expression de l'Équation 1 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1\left(q_{eq} - q_t\right) \qquad \text{Équation 1}$$

avec ;

q_{eq}, q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t ($mg.g^{-1}$)

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps (min)

Cette expression représente une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation devient :

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{\ln 10}t \qquad \text{Équation 2}$$

- le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay (Ho et McKay 1999, Ho et al. 2000, Ho et al. 2000a, Srivastava et al. 2006, Hameed et al. 2007, Crini et Badot 2007, Renault et al. 2008, Tan et Hameed 2010, Belaid et Kacha 2011) représenté par l'expression de l'Équation 3 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2\left(q_{eq} - q_t\right)^2 \qquad \text{Équation 3}$$

avec ;

q_{eq}, q_t : quantités de soluté adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant t ($mg.g^{-1}$)

k_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)

t : temps (min)

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo-second ordre global pour la réaction d'adsorption. Après linéarisation, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \qquad \text{Équation 4}$$

Pour de nombreux procédés d'adsorption, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren n'a été jugé approprié que pour les premières 20 à 30 minutes d'adsorption (Crini et Badot 2007, Aly et al. 2014). En traçant le graphique de $\ln(q_{eq} - q_t)$ en fonction de temps, si une ligne droite est obtenue, l'adsorption suit alors ce modèle et k_1 peut être évaluée. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et McKay est habituellement valable pour une plus large gamme de temps d'adsorption (Crini et Badot 2007, Aly et al. 2014). Si le modèle de pseudo-second ordre de Ho et McKay est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption, cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par la chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (Ho et McKay 1999, Ho et al. 2000, Crini et Badot 2007, Tan et Hameed 2010, Aly et al. 2014).

Le traçage du graphique de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps permet d'évaluer k_2.

I.2.1.2.2 Processus de diffusion

- Transfert de matière externe

Le transfert de matière externe s'effectue par diffusion moléculaire de l'adsorbat au travers de la couche limite de fluide qui entoure grain d'adsorbant. Comme la concentration en adsorbat dans la phase fluide est supérieure à celle à la surface du grain d'adsorbant, il existe un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant, ce qui provoque par conséquent la diffusion des molécules d'adsorbat.

La cinétique de transfert est caractérisée par le coefficient de diffusion externe k_{ext} qui peut être estimé par de nombreuses corrélations empiriques données dans la littérature. L'expression cinétique suivante est très souvent employée pour modéliser la diffusion externe d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide (Al Mardini 2008, Belaid et Kacha 2011).

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \cdot \left(\frac{a}{V}\right) \cdot \left(C_t - C_{eq}\right) \qquad \text{Équation 5}$$

La forme intégrée de cette expression est la suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_t - C_{eq}}\right) = k \cdot \left(\frac{a}{V}\right) \cdot t = k_{ext} \cdot t \qquad \text{Équation 6}$$

avec ;

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

a : aire de l'interface solide/liquide (m^2)

V : volume de la solution (m^3)

k_{ext} : coefficient de diffusion externe ($m.min^{-1}$)

t : temps (min)

Le tracé de $\ln\left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_t - C_{eq}}\right)$ en fonction du temps de réaction t permet d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction. Comme l'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant, l'étape de diffusion externe est rarement déterminante lorsque le système expérimental est bien agité. La cinétique de transfert dépend aussi de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

- Transfert de matière inta-particulaire

De nombreux articles faisant référence à l'approche cinétique de diffusion intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963) qui portent sur l'adsorption de composés aromatiques sur du charbon actif. Le modèle développé par Weber et Morris est un modèle empirique qui prend ses bases des travaux plus anciens développés par Boyd et al. (1947) qui ont étudié l'adsorption d'ions à partir des solutions aqueuses sur des zéolithes. Conformément aux travaux de Weber et Morris, la quantité de soluté adsorbée est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse k_i. L'expression cinétique de la diffusion intra-particulaire est souvent présentée simplement, y compris dans la bibliographie récente (Ho et al. 2000a,

Srivastava et al. 2006, Karadag 2007, Crini et Badot 2010, Hameed et al. 2007, Renault et al. 2008, Tan et Hameed 2010, Belaid et Kacha 2011, Sousa Neto et al. 2012) par l'expression suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_{wm} \qquad \text{Équation 7}$$

avec ;

q_t : quantité de soluté adsorbée à l'instant t ($mg.g^{-1}$)

k_i : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)

C_{wm} : paramètre de l'équation de Weber et Morris ($mg.g^{-1}$)

t : temps (min)

Le modèle de Weber et Morris est couramment utilisé pour identifier les mécanismes ayant lieu lors du processus d'adsorption. En traçant la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ représentative de ce modèle, des informations utiles pour la distinction des différents processus sont tirées. Si la courbe obtenue est une droite passant par l'origine ($C_{wm} = 0$), l'adsorption sera alors gouvernée uniquement par un mécanisme de diffusion intra-particulaire ; la constante de vitesse k_i étant la pente de la droite. Dans le cas où C_{wm} est différent de zéro, le phénomène d'adsorption est plus complexe. La déviation de ligne droite à partir de l'origine indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle l'adsorption et que la diffusion externe est aussi impliquée (Srivastava et al. 2006, Hameed et al. 2007, Renault et al. 2008, Ho et al. 2000a, Tan et Hameed 2010, Crini et Badot 2010, Sousa Neto et al. 2012). La valeur du paramètre C_{wm} donne aussi une information sur l'épaisseur de la couche limite autour du grain d'adsorbant : plus la valeur de C_{wm} est importante plus l'épaisseur de la couche limite est large (Karadag 2007, Kavitha et Namasivayam 2007, Renault et al. 2008, Hameed et al. 2008, Tan et Hameed 2010, Sousa Neto et al. 2012). Dans le cas d'adsorbants possédant une double porosité, la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ présente souvent plusieurs segments linéaires. Il a été proposé par certains auteurs que ces segments linéaires représentent progressivement la diffusion dans les macropores/mésopores puis dans les micropores (Srivastava et al. 2006, Crini et Badot 2010, Sousa Neto et al. 2012).

La diffusion peut être caractérisée de façon globale par un coefficient de diffusion effectif qui peut être déterminé selon l'Équation 8 (Crini et Badot 2010, Tsibranska et Hristova 2011, Mihaly Cozmuta et al. 2012) :

$$k_i = 6\frac{q_{eq}}{R}\sqrt{\frac{D_{eff}}{\pi}} \qquad \text{Équation 8}$$

avec ;

D_{eff} : coefficient de diffusion effectif ($cm^2.s^{-1}$)

R : rayon moyen des particules (cm)

I.2.1.3 Isothermes et capacités maximales d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différentes molécules contenues dans un fluide (liquide ou gaz) constitue l'un des facteurs le plus déterminants pour les performances des procédés de traitement faisant appel à l'adsorption. Il est par conséquent essentiel de connaître les capacités maximales d'adsorption des adsorbants pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement le procédé.

L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe représentant, à l'équilibre et à température constante, la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de la même molécule en phase fluide.

I.2.1.3.1 Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La forme des isothermes d'équilibre d'adsorption fournit des informations sur les mécanismes mis en jeu lors du processus d'adsorption. De nombreux modèles mathématiques peuvent être ajustés aux données expérimentales ; ils doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales. La Figure I.3 présente les cinq types d'isothermes répertoriés par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUAPC) dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ces mêmes types d'isothermes sont aussi applicables pour l'étude de l'adsorption en phase liquide.

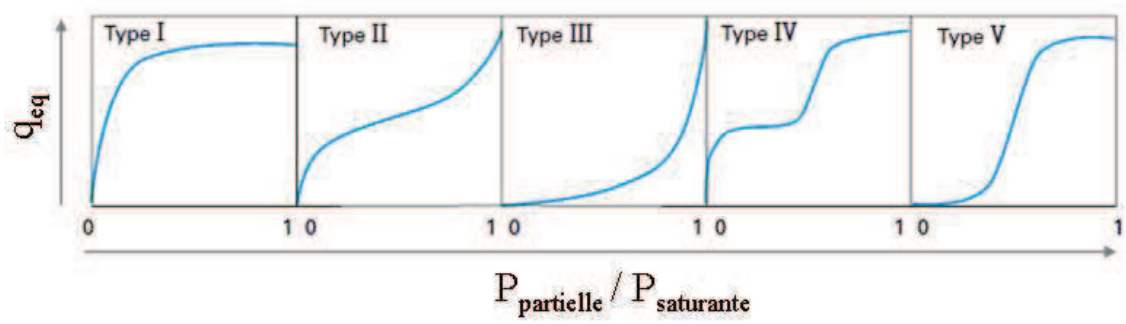

Figure I.3 Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes gazeux (Sun et Meunier 2003).

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux. Elles reflètent une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec une saturation progressive des sites d'adsorption tous sensiblement équivalents. Ces isothermes se caractérisent par un plateau indiquant l'absence de formation de multicouches et sont souvent représentées par le modèle de Langmuir qui sera abordé dans le paragraphe suivant.

Les isothermes de type II et III sont observées dans le cas des adsorbants ayant une porosité hétérogène avec des distributions larges de tailles de pores. Une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche a lieu jusqu'à la condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions adsorbat/adsorbat plus fortes que les interactions adsorbat/adsorbant.

Les isothermes de type IV sont souvent associées aux adsorbants de type mésoporeux. Les deux paliers observés résultent de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que les interactions des molécules adsorbées entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la saturation de la première couche est atteinte.

Enfin, les isothermes de type V sont rencontrées dans le cas d'adsorbants microporeux où des multicouches sont formées dès les faibles concentrations. Ces isothermes se caractérisent par l'existence d'interactions intermoléculaires à l'état adsorbé importantes, les interactions adsorbat/adsorbant étant plus faibles.

I.2.1.3.2 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La plupart des isothermes rencontrées dans le cas de l'adsorption en phase liquide sont de type I et II. De nombreux modèles mathématiques ont été développés pour représenter les isothermes d'équilibre d'adsorption des composés purs. Nous allons ici nous limiter à la description des modèles les plus utilisés ; le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé, compte tenu de la simplicité de leurs expressions mathématiques et de leur représentation correcte pour la majorité des isothermes d'équilibre d'adsorption en phase liquide.

Lorsque l'adsorption se produit en monocouche, sur des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, l'un des modèles d'isothermes les plus connus est applicable, celui de Langmuir. Ce modèle décrit très bien les isothermes de type I en phase liquide selon l'Équation 9.

$$q_{eq} = q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \qquad \text{Équation 9}$$

avec ;

q_{eq} : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

q_{max} : quantité maximale adsorbable par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

b : constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)

C_{eq} : concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

q_{max} représente la quantité maximale pouvant être adsorbée sur le matériau à la température de l'expérience. Elle correspond à une saturation complète des sites d'adsorption en monocouche. La constante de Langmuir b donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, plus elle est élevée plus l'affinité est forte.

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. L'expression mathématique relative à ce modèle est donnée par l'Équation 10. Ce modèle n'est valable que dans le domaine de faibles concentrations et ne prévoit malheureusement pas de capacité maximale d'adsorption.

$$q_{eq} = F \cdot C_{eq}^{1/n_F}$$ Équation 10

avec ;

q_{eq} : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

F : coefficient de Freundlich ($mg^{-1-1/n}.L^{-1}.g^{-1}$)

C_{eq} : concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

n_F : constante de Freundlich

Les paramètres F et n_F sont caractéristiques du couple adsorbant/adsorbat et dépendent de la température.

Le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé est une combinaison des deux modèles de Langmuir et de Freundlich. Il permet de modéliser les isothermes d'adsorption en monocouche sur des surfaces hétérogènes en plus de tenir compte d'une éventuelle adsorption compétitive. Ce modèle, comme celui de Langmuir, permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption. L'expression mathématique relative à ce modèle est donnée par l'Équation 11.

$$q_{eq} = q_{max} \cdot \frac{(b \cdot C_{eq})^{1/n}}{1 + (b \cdot C_{eq})^{1/n}}$$ Équation 11

avec ;

q_{eq} : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

q_{max} : quantité maximale adsorbable par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

b : constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)

C_{eq} : concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

n : constante du modèle de Langmuir-Freundlich généralisé

I.2.2 Les adsorbants et leurs propriétés

I.2.2.1 Caractéristiques générales des adsorbants

Généralement, pour qu'un matériau adsorbant soit intéressant pour des applications industrielles, il faut qu'il possède une importante capacité d'adsorption. Cette capacité

d'adsorption est liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants sont ceux qui possèdent un réseau poreux très développé ainsi qu'une surface spécifique importante.

Le réseau poreux d'un adsorbant est généralement constitué de pores de tailles différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. Le réseau poreux de l'adsorbant développe un certain volume permettant d'accueillir les molécules d'adsorbat. La classification des pores adoptée par l'IUPAC est fondée sur leur taille. Selon cette classification, il existe trois types de pores :

- les micropores dont le diamètre est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le diamètre est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le diamètre est supérieur à 50 nm.

La surface spécifique d'un adsorbant, généralement exprimée en $m^2.g^{-1}$, est la surface disponible pour adsorber une monocouche de molécules d'adsorbat sur la totalité des pores. Elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est celle relative aux parois des mésopores et des macropores, en plus de la surface non poreuse. La surface interne est uniquement celle des parois des micropores.

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories selon leur structure :

- les adsorbants homogènes constitués d'un seul matériau ayant une structure poreuse qui s'étale sur toute l'échelle d'un grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants homogènes est les charbons actifs ;
- les adsorbants hétérogènes constitués de microparticules d'adsorbant homogène agglomérées grâce à un liant souvent inerte et de composition différente de celle de l'adsorbant, formant ainsi un plus gros grain. L'exemple le plus connu d'adsorbants hétérogènes est les zéolithes, souvent mises en forme de bâtonnets ou de billes.

I.2.2.2 Zéolithes microporeuses

I.2.2.2.1 Généralités

Le terme « zéolithe », apparut pour la première fois en 1756 dans une publication du minéralogiste suédois Axel Frederick Cronstedt. Les zéolithes sont des matériaux alumino-silicatés cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4

reliés entre eux par leurs sommets occupés par les atomes d'oxygène comme le montre la Figure I.4. Du fait de leur organisation cristalline en anneaux de plusieurs tétraèdres élémentaires, cette structure confère aux zéolithes un réseau de micropores de forme et de taille parfaitement homogènes qui les distinguent des autres adsorbants.

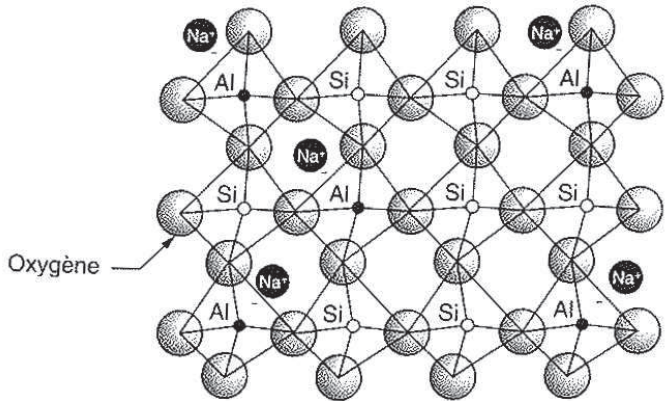

Figure I.4 Arrangement des tétraèdres dans la structure des zéolithes.

Le tétraèdre AlO_4 est porteur d'une charge négative qui est neutralisée par un cation métallique M^{n+} introduit au cours de la synthèse de la zéolithe, appelé cation de compensation de charge ou cation compensateur, généralement alcalin tel que Li^+, Na^+, K^+ ou alcalino-terreux tel que Ca^{2+} et Mg^{2+}. Ce cation compensateur est facilement échangeable et peut être notamment remplacé par un ou deux protons. La formule générale des zéolithes est la suivante :

$$M_{x/n}^{n+}\,[(AlO_2^-)_x\,(SiO_2)_y\,],\,mH_2O \qquad \text{Équation 12}$$

Compte tenu de leur structure cristalline spécifique, les zéolithes présentent des propriétés d'adsorption intéressantes. En effet, la taille précise des canaux formés par l'agencement de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 confère aux zéolithes une sélectivité vis-à-vis des molécules à adsorber, limitée à celles ayant une taille inférieure à l'ouverture des pores ; c'est l'effet de tamis moléculaire. Cependant, en raison des vibrations des atomes d'oxygène de la charpente, des molécules de taille légèrement supérieure à l'ouverture des pores peuvent pénétrer. A l'inverse, les cations compensateurs peuvent obstruer partiellement les ouvertures des pores limitant ainsi l'accès des molécules de taille inférieure à l'intérieur du réseau poreux.

Les zéolithes peuvent être soit naturelles soit synthétiques. Compte tenu des nombreuses possibilités d'agencement des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 et du grand intérêt des chercheurs pour la conception et la performance des zéolithes, 218 structures cristallines différentes sont à ce jour référencées par l'International Zeolite Association (IZA), dont la majorité sont des zéolithes synthétiques. Seules les structures des zéolithes étudiées seront détaillées dans le paragraphe suivant : la faujasite-Y, la ZSM-5, la mordénite et la LTA.

Mis à part leurs propriétés texturales intéressantes, les zéolithes sont aussi connues pour leur stabilité thermique et mécanique, ce qui en fait des matériaux potentiels pour les applications industrielles, utilisés dans de nombreux secteurs, par exemple en tant que catalyseurs dans l'industrie pétrochimique, en tant qu'adsorbants dans les procédés de purification et de séparation et aussi dans les procédés faisant appel à l'échange cationique.

I.2.2.2.2 Propriétés structurales

La maille cristallographique élémentaire des zéolithes est généralement complexe, raison pour laquelle les réseaux cristallins formant la structure de la zéolithe ont été classés en utilisant des structures plus petites appelés unités secondaires de construction ou SBU (Secondary Building Units) à partir desquelles différents polyèdres composites appelés aussi cages ou CBU (Composite Building Unit) sont formés. L'assemblage de plusieurs cages donne naissance à des super-cages construisant ainsi le réseau cristallin complet de la zéolithe. Les SBU et CBU les plus rencontrés sont respectivement représentées sur la Figure I.5 et sur la Figure I.6.

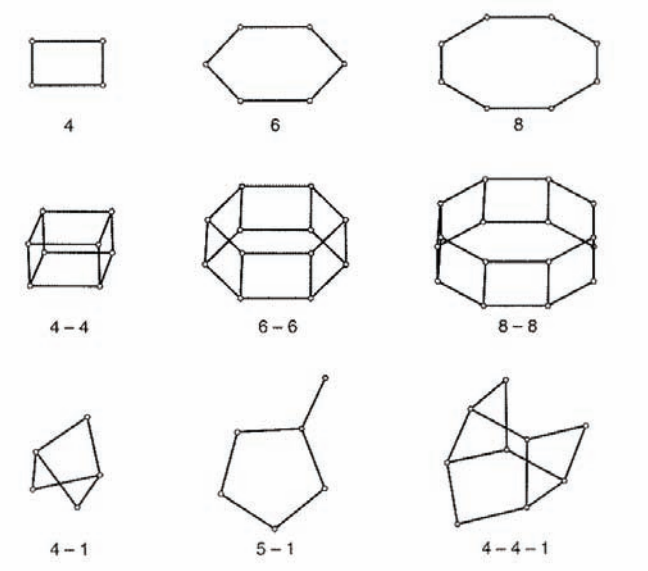

Figure I.5 Représentation des unités secondaires de construction de la structure des zéolithes (Marcilly 2003).

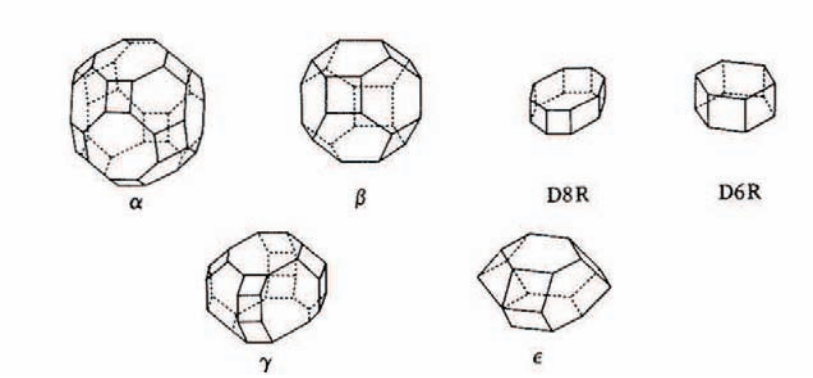

Figure I.6 Représentation des polyèdres composites courants dans la charpente zéolithique (Marcilly 2003).

- La faujasite

La faujasite est composée d'un empilement de cages sodalite appelés aussi cages β (voir Figure I.6) de diamètre interne de l'ordre de 6,6 Å et de diamètre d'ouverture de 2,2 Å. Du fait du faible diamètre d'ouverture des cages sodalite, seules de petites molécules telles que l'eau peuvent y pénétrer. Ces cages sodalite, assemblées entre elles par des prismes hexagonaux, appelés aussi D6R (voir Figure I.6), donnent la structure finale cubique de la faujasite représentée sur la Figure I.7. Les supercages formées par cet empilement, appelées aussi cages α, ont un diamètre interne de 13 Å et un diamètre d'ouverture de 7,4 Å par lesquelles elles communiquent avec 4 autres supercages. Cette configuration permet ainsi l'accès à de nombreuses molécules organiques de tailles plus au moins importantes, à l'opposé des cages sodalite peu accessibles.

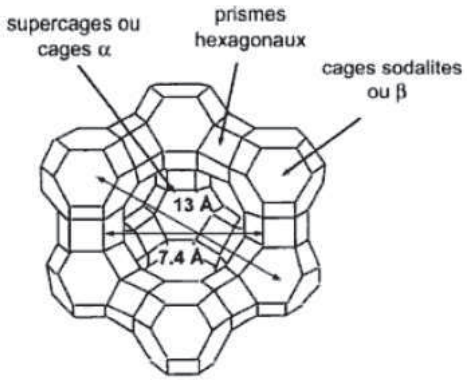

Figure I.7 Structure de la faujasite (Guisnet et Ribeiro 2006).

La faujasite se situe parmi les zéolithes les plus poreuses avec un volume vide représentant environ 50% de son volume total (Breck 1974), mais elle existe en très faible quantité à l'état naturel. Les méthodes de synthèse permettent d'obtenir deux faujasites nommées X et Y qui se distinguent uniquement sur la base de leur rapport Si/Al, compris entre 1 et 1,5 pour la faujasite-X et entre 1,5 et 3 pour la faujasite-Y. Un traitement de désalumination doit donc systématiquement être appliqué à ces zéolithes pour les rendre plus hydrophobes.

- La mordénite

La mordénite possède une structure complexe qui peut être représentée comme un assemblage de chaines parallèles. Ces chaines sont constituées d'unités secondaires de type 5.1 (voir Figure I.5) et sont reliées en avant, en arrière et de chaque côté à d'autres chaines identiques de manière à former des canaux cylindriques allant dans une seule direction cristallographique. Ces canaux sont délimités par une ouverture légèrement ovale de dimensions 6,5×7 Å. Deux autres canaux plus petits sont identifiés au niveau de la structure de la mordénite. Les premiers sont très peu ouverts et sont parallèles aux canaux principaux. Les seconds sont un peu plus gros, de dimensions 2,6×5,7 Å, et sont quant à eux perpendiculaires aux canaux principaux et forment un ensemble de poches latérales tout au long des parois des canaux principaux. La majorité des molécules organiques ne peuvent pénétrer que dans les pores des canaux principaux, limitant à une seule dimension le réseau poreux de cette zéolithe. Du fait de ces faibles tailles de pores, la mordénite limite la diffusion des molécules les plus petites telles que le méthane et l'éthane qui s'adsorbent lentement au sein de ce matériau (Ruthven 1984).

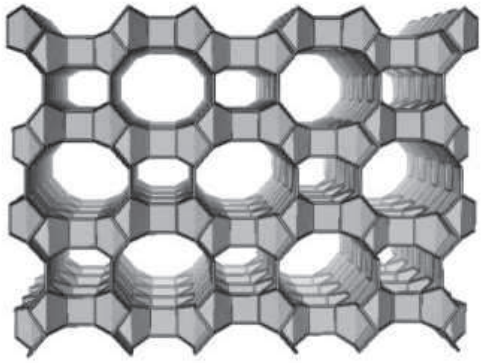

Figure I.8 Structure de la mordénite (Kulprathipanja 2010).

- La ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) possède une structure appelée MFI (Mobil FIve) riche en silice mise au point par la société Mobil. Les zéolithes ZSM-5 sont caractérisées par des ratios Si/Al très élevés pouvant atteindre des valeurs largement supérieures à 1000 sans subir aucun traitement de désalumination. L'aluminium présent dans la structure dans ce cas peut être négligé et il est possible de considérer la zéolithe comme composée de silice pure.

La ZSM-5 possède une structure tridimensionnelle composée de deux groupes de canaux ayant une section elliptique perpendiculaires et interconnectés tels que représentées sur la Figure I.9. Le réseau poreux est constitué de canaux droits ayant une section de 5,4×5,6 Å reliés entre eux par un faisceau perpendiculaire de canaux sinusoïdaux de section 5,1×5,5 Å. L'intersection des deux types de canaux forme une cavité quasi-sphérique de 8 à 9 Å de diamètre. Cette zéolithe présente de bonnes stabilités chimique et thermique et est souvent utilisée dans l'industrie du pétrole.

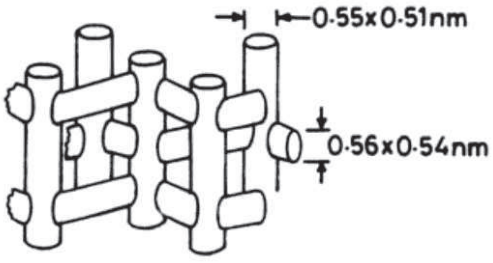

Figure I.9 Structure de la ZSM-5 (Bhatia 1989).

- La LTA

La LTA (Linde Type A) est une zéolithe synthétique caractérisée par un rapport Si/Al toujours proche de l'unité. Comme le montre la Figure I.10, elle possède une structure tridimensionnelle constituée de 8 cages sodalite localisées aux sommets d'un cube et jointes entre elles par un SBU de type 4-4 (voir Figure I.5). Cet arrangement forme des pores de diamètre de 4,2 Å et une cavité ayant un diamètre de 11,4 Å. La zéolithe LTA est utilisée dans des systèmes d'échange d'ions, pour le séchage des gaz et la séparation d'hydrocarbures, et aussi comme additif dans les détergents.

Comme la zéolithe A est classée parmi les zéolithes à petits pores, il est intéressant de signaler que le type du cation de compensation de charge a un impact important sur la taille des pores de cette zéolithe. Si le cation de compensation de charge est du sodium (Na^+), il s'agit dans ce cas de la forme 4A de la zéolithe et le diamètre de pore de la zéolithe est réduit à environ 3,8 Å. Si les cations Na^+ sont échangés par des cations Ca^{2+} ou Mg^{2+}, il s'agit dans ce cas de la forme 5A de la zéolithe. Le nombre de cations par cellule diminue et l'ouverture des pores augmente (environ 5 Å) permettant ainsi la pénétration de molécules plus larges dans les pores. Si le cation Na^+ est échangé par un cation potassium K^+, la zéolithe 3A est obtenue et puisque le diamètre de l'ion potassium est plus important que celui de l'ion sodium, l'ouverture des pores de la zéolithe 3A (environ 3 Å) est moins importante que celle de la zéolithe 4A.

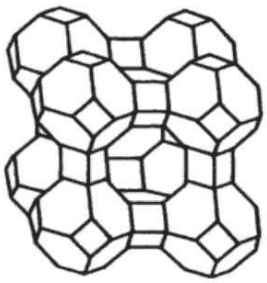

Figure I.10 Structure de la zéolite A (Ruthven 1984).

I.2.2.2.3 Propriétés chimiques

- Caractère hydrophile/hydrophobe

Le caractère hydrophile/hydrophobe des zéolithes est directement lié au rapport Si/Al. Plus le rapport Si/Al est important plus la zéolithe est hydrophobe. En effet, les atomes d'aluminium

introduisent une charge négative dans la structure cristalline et, même en présence d'un cation compensateur de charge, les interactions avec les molécules polaires comme l'eau sont fortes. Ainsi, l'augmentation de la concentration en aluminium dans la charpente de la zéolithe lui confère un caractère plus hydrophile et une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires. La limite entre caractère hydrophile et hydrophobe est fixée pour un rapport Si/Al entre 8 et10 (Ruthven 1984).

Compte tenu de la faible affinité des zéolithes hydrophobes pour l'eau, l'emploi de ces matériaux est privilégié en phase aqueuse pour réduire la compétitivité sur les sites d'adsorption. Or, à l'exception des silicalites qui possèdent un rapport Si/Al élevé à l'issue de leur synthèse, la plupart des zéolithes synthétisées sont hydrophiles ayant un rapport Si/Al souvent compris entre 1 et 5 selon leur structure (Breck 1974). A partir de ces zéolithes hydrophiles, il est possible d'obtenir des zéolithes hydrophobes ayant des ratios Si/Al plus importants en leur appliquant un traitement souvent appelé « désalumination » permettant d'extraire des atomes d'aluminium de la charpente ou de les remplacer par des atomes de silice.

Les techniques de désalumination les plus utilisées sont les suivantes :

- traitement hydrothermal (ou streaming): c'est la technique la plus ancienne et la plus répandue industriellement. Elle consiste à traiter la zéolithe à haute température en présence de vapeur d'eau (l'eau peut être introduite de façon continue ou provenir de la déshydratation progressive de la zéolithe). Il en résulte une extraction de l'aluminium de la charpente et une reconstitution de cette dernière par substitution de l'aluminium extrait par des espèces siliciques provenant de la destruction initiale de la charpente. Cette étape est accompagnée de la création d'une mésoporosité qui se présente sous forme de cavités reliées par des micropores et non pas sous forme de canaux cylindriques. Il est aussi important de signaler que l'aluminium extrait de la charpente demeure en position extra-charpente sous forme d'oxydes d'aluminium. Il y a donc désalumination de la charpente mais pas du solide (Marcilly 2003) ;
- traitement acide : ce traitement consiste en une attaque acide (par l'acide nitrique, oxalique ou chlorhydrique) en solution aqueuse. L'aluminium est extrait de la charpente et est entrainé hors des cristaux de la zéolithe par la phase liquide. Le développement d'une porosité supplémentaire est aussi observé (Valdes et al. 2009).

Ce traitement permet aussi d'éliminer les oxydes d'aluminium formés en position extra-charpente ;

- traitement par un agent silicique : les agents les plus utilisés dans cette technique sont l'hexafluorosilicate d'ammonium en solution aqueuse et le tétrachlorure de silicium en phase gazeuse à haute température. L'aluminium de la charpente est substitué par les atomes de silicium de l'agent silicique ce qui permet d'éviter la création de mésopores.

- Nature des fonctions à la surface des zéolithes

Les zéolithes sont classées parmi les solides acides les plus utilisés dans les applications industrielles en présentant un caractère acide intéressant pour l'activité catalytique. Les sites acides sont majoritairement situés à l'intérieur de la structure zéolithique et il existe deux types de sites: les sites acides de Bronsted et de Lewis. L'acidité des zéolithes peut être créée aux cours des différentes étapes de la synthèse ou par un traitement de modification.

Les sites acides de Bronsted des zéolithes sont les groupements hydroxyle (OH) pontés entre un atome de silicium et un atome d'aluminium (Al-O(H)-Si) ou, présentes sur un atome d'aluminium (Al-OH). Les sites de type Al-O(H)-Si sont souvent considérés comme les sites les plus acides et sont intéressants pour la catalyse (Corma 2003). Les sites Al-OH sont plus faibles et présentent peu d'activité catalytique. Les sites acides de Bronsted des zéolithes sont les plus recherchés dans le domaine de la pétrochimie (Marcilly 2003).

Les sites acides de Lewis d'une zéolithe sont les oxydes ou les ions chargés positivement capables d'accepter un doublet d'électrons. Plusieurs espèces sont susceptibles d'avoir une acidité de Lewis dans les zéolithes. Les cations compensateurs de charge sont considérés comme des sites acides de Lewis. Les atomes d'aluminium tri-coordonnés de la charpente sont aussi des acides de Lewis, ils sont issus de la déshydratation de certains sites acides de Bronsted lors des étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolithes. Les oxydes d'aluminium en position extra-charpente résultant de l'étape de désalumination sont aussi des acides de Lewis. Les sites acides de Lewis de la charpente ont une force plus élevée que ceux en position extra-charpente.

L'acidité globale d'une zéolithe est souvent attribuée aux sites de Bronsted et dépend essentiellement de deux facteurs : la densité (ou concentration) des sites et leur force. Le traitement de désalumination effectué sur les zéolithes pour les rendre plus hydrophobes a un

fort impact sur ces deux facteurs. Les conséquences qui en résultent sont les suivantes (Marcilly 2003) :

- la diminution de la concentration en sites acides de Bronsted dans la charpente, avec simultanément augmentation de leur force ;
- dans le cas de zéolithes à réseau poreux monodimensionnel, l'apparition de sites acides de Lewis en position extra-charpente qui peut bloquer l'accessibilité des réactifs à l'intérieur des pores et donc aux sites acides internes. Le traitement de type streaming permet la génération en même temps d'une mésoporosité réduisant ainsi cet effet de blocage. Encore plus, si l'étape de streaming est suivie d'une attaque acide en phase liquide, les espèces formées en position extra-charpente sont extraites et l'accessibilité à la porosité est rétablie.

- Nature du cation compensateur

La taille et la nature du cation de compensation de charge de la zéolithe peuvent avoir une influence sur le transfert de matière ainsi que sur la capacité d'adsorption en obstruant partiellement les ouvertures des pores, limitant ainsi l'accès de certaines molécules. Par exemple, dans le cas de la zéolithe de type A, le potassium K^+, plus gros que le sodium Na^+, réduit l'ouverture des pores de la zéolithe de 3,8 à 3 Å. Aussi, lors de l'étude de l'adsorption du toluène sur deux zéolithes de type ZSM-5 identiques mais portant deux cations compensateurs différents, le sodium et l'hydrogène, Brodu (2012) a observé une différence entre les isothermes de la Na-ZSM-5 et de H-ZSM-5 qu'il a attribuée à la nature du cation compensateur. En effet, le sodium (1,8 Å) est plus gros que le proton (0,25 Å) et occupe ainsi plus de place dans la structure, ce qui engendre une limitation stérique.

En plus, dans le cas de l'adsorption des molécules aromatiques, le cation compensateur peut être un site d'adsorption potentiel. Par exemple, Brodu (2012) a rapporté que, lors de l'adsorption du toluène sur une ZSM-5, la liaison π du noyau aromatique interagit plus avec le cation compensateur Na^+, riche en électrons, améliorant ainsi l'adsorption par rapport à la même zéolithe portant un cation compensateur H^+.

Les cations compensateurs peuvent aussi, en phase liquide, s'échanger avec les protons de la solution ce qui impacte le pH du milieu, paramètre ayant une forte influence sur la solubilité de l'ozone et la génération des radicaux hydroxyle (cf. §I.3.2.2 et I.3.3.2). Par exemple, Vittenet (2014) a rapporté que les cations compensateurs Na^+ de la zéolithe Na-LTA sont les

sites actifs favorisant la formation des radicaux hydroxyle en s'échangeant avec les protons de la solution et augmentant ainsi le pH. Il a aussi rapporté que des résultats similaires sont obtenus avec des zéolithes basiques de type K-Sodalite, K-faujasite-X et Cs-faujasite-X. Merle (2009) a aussi rapporté qu'après 8 heures d'ozonation en phase liquide, une augmentation du pH_{PZC} (pH_{PZC} étant le pH pour lequel la charge moyenne de surface du matériau est nulle) de la faujasite-Y a été observée et que cette augmentation peut être associée à un relargage en solution des ions compensateurs H^+ de la zéolithe.

I.2.2.3 Les matériaux mésoporeux structuré

C'est en cherchant à synthétiser des zéolithes présentant de très larges pores que les matériaux mésoporeux structurés ont été découverts au début des années 1990 par la société Mobil. Ils sont synthétisés à partir de tensioactifs et d'espèces siliciques ou alumino-siliciques. Le matériau MCM-41 (Mobil Composition of Matter-41) est le représentant le plus connu de cette catégorie de matériaux. Il possède un système de canaux monodimensionnels et parallèles, disposés selon un arrangement hexagonal, mais il est également possible d'obtenir d'autres structures cubiques (MCM-48) ou lamellaires (MCM-50) tels que représentées sur la Figure I.11. Ces matériaux sont caractérisés par une distribution étroite de taille de pores dans le domaine des mésopores ajustables entre 2 et 10 nm, ce qui leur confère une porosité régulière, de grandes surfaces spécifiques et de larges volumes poreux (Pullabhotla 2008). Ces caractéristiques leur ont permis d'avoir des domaines d'application plus étendus que ceux des zéolithes, notamment les procédés faisant appel à leurs propriétés d'adsorption. Cependant, l'organisation cristalline des matériaux mésoporeux structurés est loin d'être aussi bonne que celle des zéolithes et leur stabilité thermique est nettement inférieure. En effet, l'aluminium est facilement extrait de la charpente par calcination (Marcilly 2003).

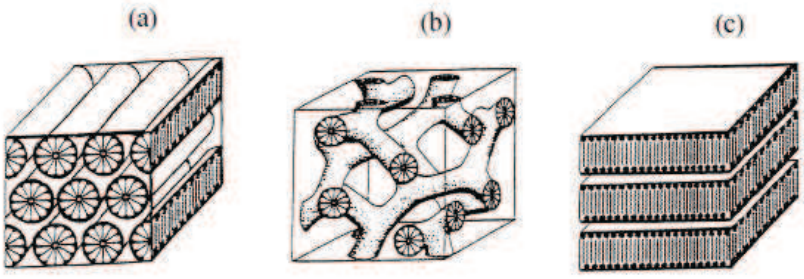

Figure I.11 Structures des matériaux MCM-41 (a), MCM-48 (b) et MCM-50 (c), (Pullabhotla 2008).

I.3 L'ozone et sa réactivité dans l'eau

I.3.1 Généralités sur l'ozone

I.3.1.1 Historique et applications

L'ozone a été découvert en 1840 par le suisse Schönbein lors de l'électrolyse de l'acide sulfurique. Il a montré que cette entité chimique, composée d'oxygène, était capable de réagir avec certains composés dans des conditions dans lesquelles le dioxygène seul ne régissait pas. Il l'a dénommé ozone en se référant à la racine grecque 'Ozeïn', signifiant sentir. En 1848, Hunt fut le premier à avancer l'hypothèse conduisant à la formule O_3, puis en 1865, Soret a démontré la composition chimique de l'ozone grâce à une détermination indirecte de sa densité.

La molécule d'ozone est très réactive et très oxydante. De ce fait, le champ d'action de cette molécule est immense. Le plus courant demeure le traitement d'eau potable pour la désinfection, l'élimination de la couleur, des goûts et des odeurs. De plus petites installations font aussi appel à l'ozone pour le traitement de l'eau des piscines, des aquariums, des eaux en bouteilles. Plus récemment, son fort pouvoir oxydant a été mis à profit pour la destruction de polluants organiques dans les eaux résiduaires. L'ozone a également des applications dans l'industrie chimique, notamment en synthèse organique lors de la fabrication de certains produits pharmaceutiques et pour le blanchiment des pâtes à papier. De plus, l'ozone a été reconnu depuis 1997 aux Etats-Unis comme sans danger pour l'industrie alimentaire, ouvrant ainsi un autre domaine d'application de ce gaz dans le secteur agro-alimentaire. Enfin, l'ozone trouve aussi son application dans le domaine médical.

I.3.1.2 Structure et propriétés physico-chimiques

I.3.1.2.1 Structure

La molécule d'ozone est composée de trois atomes d'oxygène reliés entre eux par deux liaisons oxygène-oxygène de longueur 1,278 Å et un angle de 116,8° comme le montre la Figure I.12. La littérature diverge sur la valeur du diamètre cinétique de l'ozone, mais la valeur 5,8 Å est le plus souvent citée (Chao et al. 2007). La molécule d'ozone peut être considérée comme un hybride de résonance entre les diverses formes mésomères avec délocalisation d'un nuage d'électrons π représentées sur la Figure I.13.

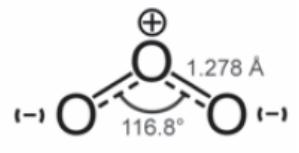

Figure I.12 Dimensions de la molécule d'ozone (Rakovsky et al. 2009).

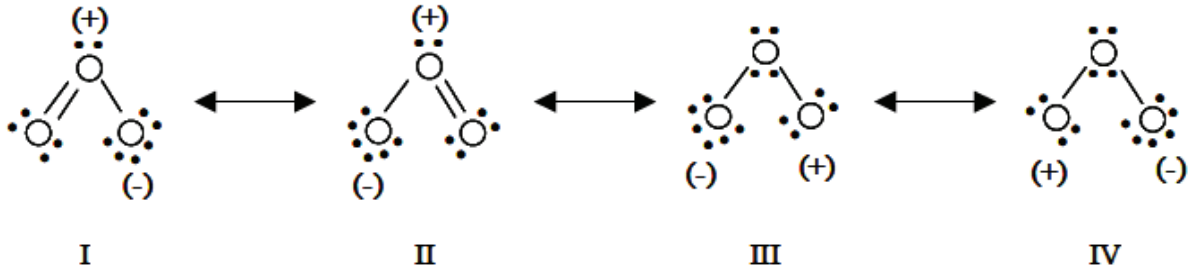

Figure I.13 Formes de résonance de la molécule d'ozone (Beltran 2004).

I.3.1.2.2 Propriétés physico-chimiques

L'ozone est un composé naturellement présent dans l'atmosphère à très faible concentration et joue le rôle, dans la stratosphère, de filtre protecteur en absorbant les radiations UV émises par le soleil. A température et pression ambiantes, l'ozone est un gaz instable, de couleur bleue lorsqu'il est observé sous une épaisseur suffisante et ayant une odeur caractéristique, décelable à de faibles teneurs, de l'ordre de 0,02 $mg.m^{-3}$. Le maximum d'absorption se situe à 254 nm, propriété habituellement utilisée pour le dosage de l'ozone en phase gaz. Il est également important de signaler que l'ozone est très irritant pour le système respiratoire et les muqueuses oculaires ; l'exposition à 0,2 à 2 $mg.m^{-3}$ d'ozone produit des maux de tête, une brûlure des yeux, et une irritation des voies respiratoires. Les valeurs limites d'exposition professionnelle à respecter en France sont fixées à 0,2 $mg.m^{-3}$ dans l'air pour 8 heures d'exposition quotidienne selon l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Les principales propriétés de l'ozone sont ressemblées dans le Tableau I.2.

Enfin, le très fort pouvoir oxydant de l'ozone, qui lui permet de réagir avec de nombreuses molécules organiques et inorganiques, est la caractéristique qui rend l'ozone si intéressant en traitement des eaux. Le Tableau I.3 montre que son potentiel d'oxydo-réduction, en le comparant aux autres oxydants usuels, est parmi les plus élevés.

Tableau I.2 Propriétés de la molécule d'ozone

Masse molaire	47,998 $g.mol^{-1}$
Masse volumique (gaz) à 0°C et 1 atm	2,154 $kg.m^{-3}$
Moment dipolaire	0,53 Debye
Enthalpie de formation à partir d'O_2	142,12 $kJ.mol^{-1}$
Coefficient de diffusion dans l'eau	1,74 10^{-9} $m^2.s^{-1}$
Potentiel standard d'oxydo-réduction	2,07 Volts

Tableau I.3 Potentiels d'oxydo-réduction des espèces oxydantes usuelles

Agent oxydant	**Potentiel standard (Volts)**
Fluor[(a,b)]	3,06
Radical hydroxyle[(a,b)]	2,80
Oxygène atomique[(a,b)]	2,42
Ozone[(a,b)]	2,07
Peroxyde d'Hydrogène[(a)]	1,77
Radical perhydroxyle[(a)]	1,70
Acide hypochlorique[(a)]	1,49
Chlore[(a)]	1,36

[(a)] : Goi 2005, [(b)] : Rakovsky et al. 2009

I.3.1.3 Génération d'ozone

Le premier ozoneur a été construit en 1857 par Von Siemens. Le principe était basé sur la provocation d'une décharge électrique dans un tube au sein duquel circule un gaz contenant du dioxygène (air, dioxygène pur ou air enrichi en dioxygène). La décharge provoque l'ionisation du gaz, ce qui conduit à la formation d'ozone. Ce principe est encore utilisé à l'heure actuelle. La réaction de formation de l'ozone à partir d'oxygène peut globalement s'écrire selon l'Équation 13.

$$3\ O_2 \leftrightarrow 2\ O_3 \qquad \text{Équation 13}$$

Cette réaction est fortement endothermique (voir Tableau I.2), en plus, le rendement des ozoneurs est faible. En conséquence, la consommation est de l'ordre de 10 kWh électriques par kilogramme d'ozone produit, raison pour laquelle l'ozone est considéré un réactif relativement coûteux. Il est aussi à signaler que la réaction de production d'ozone est

réversible, pour cette raison, l'ozone ne peut être ni stocké ni transporté du fait de sa forte instabilité et sa production directe sur le site d'utilisation est obligatoire.

I.3.2 Solubilité de l'ozone dans l'eau

Pour que l'ozone puisse réagir avec les différents composés présents en phase aqueuse, il doit tout d'abord être transféré de la phase gaz vers la phase liquide. La notion de solubilité de l'ozone dans l'eau va être abordée dans ce paragraphe. Il s'agit d'un paramètre très important pour décrire le transfert de l'ozone du gaz vers le liquide.

Lorsqu'une phase gazeuse contenant de l'ozone rentre en contact avec une phase aqueuse, il s'établit un équilibre thermodynamique entre la quantité d'ozone présente dans la phase gazeuse et celle dissoute dans la phase aqueuse. Cet équilibre est traduit par l'égalité des fugacités de chacun des constituants dans les deux phases. Si la pression est modérée et que les composés se trouvent à une température supérieure à leur température critique, conditions habituelles en traitement de l'eau, la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait et équilibre se traduit par la loi de Henry donnée par l'Équation 14 dans laquelle la solubilité de l'ozone est traduite par la constante de Henry.

$$y_{O3}\, P = x_{O3}\, \gamma_{O3}\, H_{O3,eau} \qquad \text{Équation 14}$$

avec ;

y_{O3} : fraction molaire de l'ozone dans la phase gazeuse

P : pression totale (Pa)

x_{O3} : fraction molaire de l'ozone dans la phase liquide

γ_{O3} : coefficient d'activité de l'ozone dans la phase liquide

$H_{O3,eau}$: constante de Henry pour la solubilité de l'ozone dans l'eau (Pa)

La solubilité peut également être exprimée à travers différentes autres grandeurs qui sont bien évidemment les expressions d'un seul phénomène et sont donc toutes reliées :

- le coefficient de Bunsen (CB), correspondant au volume de gaz dissous, ramené à 0°C et 1 atmosphère, par volume de solvant quand la pression partielle du gaz est égale à 1 atmosphère ;

- la solubilité S, exprimée en $g.m^{-3}$, correspondant à la concentration en ozone dissous à l'équilibre pour une pression partielle d'ozone donnée ;
- le coefficient de partage m, aussi appelé rapport de solubilité, égal au rapport entre la concentration en ozone dissous à l'équilibre et la concentration en ozone dans la phase gazeuse et exprimée par l'Équation 15.

$$[O_3]_L^* = m \cdot [O_3]_{G,S} \qquad \text{Équation 15}$$

avec ;

m : coefficient de partage

$[O_3]_L^*$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide à l'équilibre ($g.m^{-3}$)

$[O_3]_{G,S}$: concentration en ozone dans la phase gaz en sortie ($g.m^{-3}$)

Foussard et Debellefontaine (2000) ont repris les valeurs du coefficient de Bunsen données par Horvath et al. (1985) et déduit les valeurs des autres grandeurs. Ces valeurs obtenues dans de l'eau pure et à diverses températures sont regroupées dans le Tableau I.4 qui permet d'avoir une idée des valeurs des différents paramètres utilisés pour décrire la solubilité de l'ozone dans l'eau.

Tableau I.4 Divers paramètres représentant la solubilité de l'ozone dans l'eau pure à différentes températures.

Température (°C)	10	20	30	40	50	60
CB (m^3 O_3 / m^3 H_2O)	0,408	0,321	0,258	0,210	0,172	0,143
$H_{O3,eau}$ (10^8 Pa)	3,09	3,92	4,865	5,96	7,31	8,67
S ($g.m^{-3}$)	874	687	553	450	368	306
m	0,423	0,344	0,286	0,241	0,203	0,174

Les données du Tableau I.4 montrent que la température a une influence notable sur la solubilité de l'ozone ; plus la température est importante moins l'ozone est soluble dans l'eau. Deux autres paramètres sont également considérés dans la littérature tels que la composition de la phase aqueuse et le pH de la solution.

I.3.2.1 Solubilité de l'ozone dans les solutions salines

La présence de composés en solution autres que celles du solvant se traduit par un coefficient d'activité (γ_{O3}) différent de 1. Il est supérieur à 1 dans le cas général, ce qui traduit la diminution de solubilité de l'ozone. Les composés influençant le coefficient d'activité peuvent être des espèces électrolytiques ou autres et, de manière générale, il faut que ces espèces se trouvent en concentration assez importante pour modifier significativement le coefficient d'activité. Pour les électrolytes par exemple, seules les solutions salines ayant une concentration supérieure à 5 $g.L^{-1}$ entraînent un coefficient d'activité significativement différent de 1 et la solubilité d'ozone se trouve diminuée.

I.3.2.2 Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre déterminant vis-à-vis de la réactivité chimique de l'ozone en phase aqueuse. La maîtrise de cette grandeur et l'analyse de son impact sur la solubilité de l'ozone est alors indispensable. Ce point est resté pendant longtemps discuté par différents auteurs dans la littérature. Roth et Sullivan (1981) proposent de modéliser la constante de Henry apparente ($H'_{O3,eau} = \gamma_{O3}\ H_{O3,eau}$) en fonction du pH. Cette étude les amène à conclure que plus le pH augmente, plus la solubilité de l'ozone diminue. En revanche, Augugliaro et Rizzuti (1978) ont obtenu un rapport de solubilité m constant, égal à 0,45 pour une gamme de pH allant de 1,75 à 12 ; la solubilité est donc, selon eux, indépendante du pH, ce qui est en contradiction avec les résultats de Roth et Sullivan (1981). Plus récemment, Foussard et Debellefontaine (2000) ont expliqué que la prise en compte des espèces ioniques H_3O^+ et HO^- qui déterminent le pH doit se faire en tant qu'électrolytes dans le calcul du coefficient d'activité. Ils ont montré que ces espèces étaient toujours en trop faible concentration pour qu'il en résulte une variation sensible du coefficient d'activité, qui reste donc toujours proche de 1, et qu'en réalité, la solubilité de l'ozone dans l'eau ne dépend pas du pH.

Par contre, la décomposition de l'ozone dissous en solution est absolument inévitable et d'autant plus rapide que le pH augmente. La concentration d'ozone réellement présente en solution est donc systématiquement inférieure à la concentration d'ozone à l'équilibre, et ce, d'autant plus que le pH est élevé. L'erreur de Roth et Sullivan (1981) provenait de la confusion entre la concentration réelle et la concentration à l'équilibre.

I.3.3 Mécanismes d'ozonation en phase liquide : voie directe et voie indirecte

Les mécanismes d'action de l'ozone dans l'eau sont complexes. Hoigné et Bader (1976) ont été parmi les premiers à introduire les deux voies de réactions de l'ozone dans l'eau qu'il est possible de schématiser selon la Figure I.14:

- une action directe (mécanisme moléculaire), très sélective, de l'ozone moléculaire sur le composé organique (M) ;
- une action indirecte (mécanisme radicalaire), non sélective ; au-delà d'une valeur critique du pH, l'ozone se décompose dans l'eau et les espèces issues de cette décomposition, telles que le radical hydroxyle HO°, jouent le rôle d'agents oxydants beaucoup plus puissants que la molécule d'ozone (voir Tableau I.3).

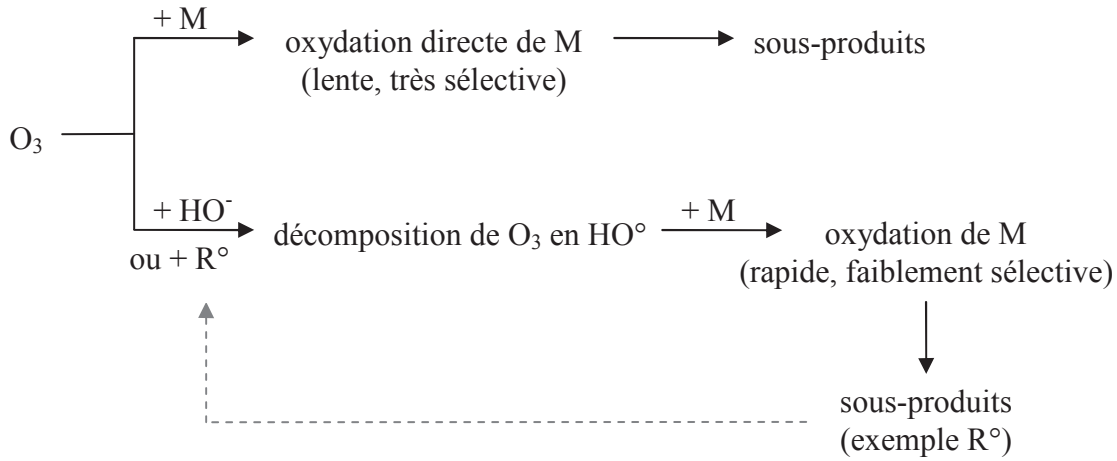

Figure I.14 Différents modes d'interaction de l'ozone en solution aqueuse d'après Hoigné et Bader (1976).

Le mécanisme complet de l'ozonation est complexe car des paramètres comme le pH ou la nature des molécules cibles sont à prendre en considération pour connaître la voie qui sera privilégiée. La présence de molécules facilement oxydables et un milieu acide favorise la voie directe tandis que l'attaque, en milieu alcalin, de molécules difficilement oxydables suit principalement la voie radicalaire (Hoigné et Bader 1976). La valeur critique du pH au-delà de laquelle la réaction radicalaire devient prédominante dépend de la vitesse à laquelle l'ozone réagit avec les composés en solution (en tenant compte des sous-produits de la réaction qui peuvent accélérer ou retarder la décomposition de l'ozone).

I.3.3.1 Réaction de l'ozone par voie moléculaire

Il s'agit de la réaction entre l'ozone moléculaire et la matière organique. Grâce à sa configuration électronique présentée à la Figure I.13, la molécule d'ozone peut réagir suivant des réactions d'oxydo-réduction, nucléophiles, de cycloadditions ou de substitutions électrophiles (Beltran 2004). Ces réactions directes sont considérées comme très sélectives et seules certaines structures chimiques sont réactives vis-à-vis de l'ozone moléculaire. La cinétique de la réaction directe de l'ozone sur les composés organiques, donnée par l'Équation 16, est d'ordre 1 par rapport à l'ozone moléculaire dissous et d'ordre 1 par rapport au composé organique (M).

$$r_{O_3/M} = k_D.[O_3]_L.[M]_L \qquad \text{Équation 16}$$

avec ;

$r_{O_3/M}$: vitesse de réaction directe ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

k_D : constante cinétique de réaction directe ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)

$[O_3]_L$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)

$[M]_L$: concentration du composé organique M dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)

I.3.3.2 Réaction de l'ozone par voie radicalaire

Dans l'eau, l'ozone se décompose et conduit à la formation d'espèces encore plus réactives et moins sélectives telles que les radicaux hydroxyle HO° qui par la suite vont réagir avec la matière organique en solution. Ce paragraphe sera consacré en premier lieu à la description de la formation des radicaux HO°, puis à l'étude de leur réactivité avec la matière organique en solution.

I.3.3.2.1 Auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure

Le phénomène d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure est complexe, il est initié par les ions hydroxyde, donc par un pH élevé, et fait intervenir plusieurs réactions et de nombreuses espèces radicalaires tel que schématisé sur la Figure I.15-A. Cependant, certains auteurs ont essayé de simplifier la description de ce processus en utilisant l'Équation 17 qui introduit une constante cinétique d'auto-décomposition k_c. Stumm (1954) montre qu'un ordre 1 par rapport à l'ozone dissous est envisageable pour décrire la décomposition de l'ozone

dans l'eau pour des pH entre 7,6 et 10,4 et des températures entre 1,2 et 19,8°C. Plus tard, ce résultat fut confirmé par les travaux de Roth et Sullivan (1983) pour des pH variant de 0,5 à 10.

$$r_{O_3} = k_c . [O_3]_L \qquad \text{Équation 17}$$

avec ;

r_{O_3} : vitesse de décomposition de l'ozone dans l'eau ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

k_c : constante cinétique d'auto-décomposition de l'ozone (s^{-1})

$[O_3]_L$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)

I.3.3.2.2 Décomposition de l'ozone dans l'eau en présence de matière organique

Le paragraphe précédent montre l'importance de l'ion hydroxyde HO^-, et donc du pH, dans l'étape d'initiation de la décomposition de l'ozone dans l'eau pure. Certains composés organiques peuvent également intervenir dans des réactions d'initiation et permettre la propagation du cycle radicalaire.

En présence de matière organique, les radicaux hydroxyle donnent naissance à une chaîne radicalaire, représentée sur la Figure I.15-B, conduisant à l'oxydation de la matière organique. Ce processus fait intervenir de multiples réactions successives et/ou parallèles conduisant à autant d'intermédiaires réactionnels, radicalaires ou non. La chaîne radicalaire comporte trois phases distinctes qui sont l'initiation, la propagation et la terminaison :

- la chaîne radicalaire est initiée, principalement par les ions hydroxyde HO^- présents en solution ou par la matière organique (M), et les premières espèces radicalaires apparaissent ($O_2^{\circ -}$, $O_3^{\circ -}$, HO_2°) ;
- la propagation de la chaîne se fait par réaction des radicaux organiques R° formés avec l'oxygène ou avec d'autres composés organiques pour former très rapidement une nouvelle espèce radicalaire organique ROO°. Cette dernière espèce, très instable, se décompose et conduit à la formation de sous-produits d'oxydation et à la libération de radicaux HO_2°. Le cycle est ainsi entretenu ;
- enfin, les réactions de terminaison produisent des espèces non radicalaires à partir de la recombinaison d'espèces radicalaires.

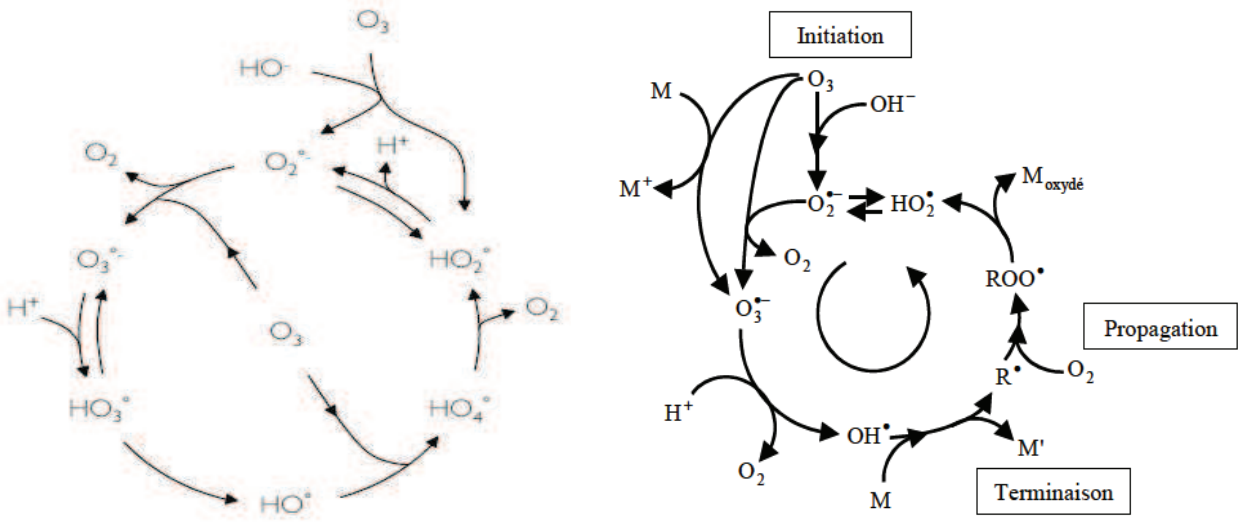

Figure I.15 Mécanisme d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau pure (Staehelin et al. 1984) (A) et réactions radicalaires de l'ozone en milieu aqueux en présence de matière organique (Staehelin et Hoigné 1985) (B).

Dans ce qui précède, la réactivité des radicaux hydroxyle avec la matière organique a été évoquée en décrivant la propagation du cycle radicalaire par la matière organique. En termes de vitesse réactionnelle, de même que pour l'ozone moléculaire, la cinétique de la voie radicalaire, donnée par l'Équation 18, est d'ordre 1 par rapport aux radicaux hydroxyle et d'ordre 1 par rapport à la matière organique M.

$$r_{HO^\bullet/M} = k_{ID}.[HO^\circ]_L.[M]_L \qquad \text{Équation 18}$$

avec ;

$r_{HO^\bullet/M}$: vitesse de réaction indirecte ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

k_{ID} : constante cinétique de réaction indirecte ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)

$[HO^\circ]_L$: concentration en radicaux hydroxyle dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)

$[M]_L$: concentration du composé organique M dans la phase liquide ($mol.L^{-1}$)

I.3.3.3 Compétition entre les réactivités moléculaire et radicalaire

La comparaison entre les réactivités moléculaire et radicalaire montre une différence fondamentale de mécanisme entre ces deux processus : l'action de l'ozone moléculaire est sélective et n'est efficace qu'avec certaines classes de composés, essentiellement des

composés aromatiques, alors que celle des radicaux est très peu sélective et très rapide avec la plupart des composés organiques rencontrés (voir Tableau I.5).

Tableau I.5 Constantes de vitesse de réaction moléculaire et radicalaire de quelques composés organiques.

Composé M	Constante de vitesse moléculaire k_D ($L.mol^{-1}.s^{-1}$) [(a)]	Constante de vitesse radicalaire k_{ID} ($L.mol^{-1}.s^{-1}$) [(b)]
Benzène	$2{,}0.10^{0}$	$7{,}8.10^{9}$
Toluène	$1{,}4.10^{1}$	$3{,}0.10^{9}$
ChloroBenzène	$7{,}5.10^{-1}$	$5{,}5.10^{9}$
Acide p-chlorobenzoïque	$1{,}5.10^{-1}$	$5{,}0.10^{9}$
Phénol	$1{,}3.10^{3}$	$6{,}6.10^{9}$
Crésol	$3{,}0.10^{4}$	$1{,}2.10^{10}$
ChloroPhénol	$6{,}0.10^{2}$	$7{,}6.10^{9}$
Méthanol	$2{,}4.10^{-3}$	$9{,}7.10^{8}$
Acide acétique	$3{,}0.10^{-5}$	$1{,}6.10^{7}$
Acide formique	$1{,}0.10^{2}$	$1{,}3.10^{8}$
Acide maléique	$1{,}0.10^{3}$	$6{,}0.10^{9}$
Acide fumarique	$6{,}0.10^{3}$	$6{,}0.10^{9}$

[(a)] : Hoigné et Bader 1983a,b, [(b)] : Buxton et al. 1988

Le Tableau I.5 compare les constantes de vitesse de réaction moléculaire et radicalaire de quelques composés organiques. Compte tenu des écarts importants entre les constantes cinétiques des réactivités moléculaire et radicalaire observées, il est logique de penser que la voie radicalaire est systématiquement prépondérante dans les procédés d'oxydation de la matière organique par l'ozone. Mais, en traitement de l'eau, les concentrations en radicaux sont si faibles (de l'ordre de 10^{-13} $mol.L^{-1}$) que la contribution de la voie moléculaire est éminente. Il faut alors, en général, tenir compte des deux voies d'oxydation et la vitesse globale d'oxydation de la matière organique pendant le processus d'ozonation d'un composé organique (M) doit s'écrire comme une combinaison de l'Équation 16 et de l'Équation 18 pour donner l'Équation 19.

$$r_M = (k_D.[O_3]_L + k_{ID}.[HO^\circ]_L).[M]_L \qquad \text{Équation 19}$$

avec ;

r_M : vitesse globale d'oxydation de la matière organique M ($mol.L^{-1}.s^{-1}$)

Von Gunten et Laplanche (2000) ont comparé les valeurs des produits $k_D[O_3]_L$ et $k_{ID}[HO°]_L$, rapportées dans le Tableau I.6, en utilisant des valeurs couramment rencontrées lors de traitement des eaux par ozonation. Ils confirment que dans de nombreux cas, il n'est pas possible d'omettre l'une ou l'autre des deux réactivités car les vitesses d'oxydation selon les deux voies sont comparables et ils arrivent aux conclusions suivantes :

- si $k_D < 50$ L.mol^{-1}.s^{-1}, la voie radicalaire doit être privilégiée (en augmentant le pH ou en utilisant des PAO) ;
- si 100 L.mol^{-1}.s^{-1} < k_D < 1 000 L.mol^{-1}.s^{-1}, les deux mécanismes contribuent d'une manière comparable au processus d'oxydation ;
- si $k_D > 1\ 000$ L.mol^{-1}.s^{-1}, la voie moléculaire seule peut conduire à des résultats satisfaisants.

Tableau I.6 Comparaison des valeurs usuelles des produits $k_D[O_3]_L$ et $k_{ID}[HO°]_L$.

$[O_3]_L$ (mol.L^{-1})	**5.10^{-6}**	**1.10^{-5}**	**2.10^{-5}**	**$[HO°]_L$ (mol.L^{-1})**	**5.10^{-14}**	**5.10^{-13}**	**5.10^{-12}**
k_D (L.mol^{-1}.s^{-1})	**$k_D.[O_3]$ (s^{-1})**			**k_{ID} (L.mol^{-1}.s^{-1})**	**$k_{ID}.[HO°]$ (s^{-1})**		
10	5.10^{-5}	1.10^{-4}	2.10^{-4}	**10^8**	5.10^{-6}	5.10^{-5}	5.10^{-4}
100	5.10^{-4}	1.10^{-3}	2.10^{-3}	**5.10^8**	25.10^{-6}	25.10^{-5}	25.10^{-4}
1000	5.10^{-3}	1.10^{-2}	2.10^{-2}	**10^9**	5.10^{-5}	5.10^{-4}	5.10^{-3}
10000	5.10^{-2}	1.10^{-1}	2.10^{-1}	**5.10^9**	25.10^{-5}	25.10^{-4}	25.10^{-3}

Enfin, il est à signaler que, concrètement, l'utilisation de l'Équation 19 est difficile. En effet, si la mesure de la concentration de l'ozone dissous dans le liquide $[O_3]_L$ est relativement simple, la mesure de la concentration des radicaux hydroxyle [HO°] est au contraire beaucoup plus compliquée techniquement, puisqu'elle est souvent très faible (inférieure à 10^{-12} mol.L^{-1}), et fait forcément appel à des techniques indirectes.

I.4 Réactivité de l'ozone en présence des zéolithes et matériaux alumino-silicatés

I.4.1 Réactivité de l'ozone en présence de la faujasite-Y, mordénite et ZSM-5

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de la réactivité des zéolithes vis-à-vis de la décomposition d'ozone en phase liquide mais les études sont contradictoires. Lin et al. (2002)

ont mesuré l'activité catalytique de deux zéolithes, une faujasite-Y et une mordénite et ont montré que la faujasite-Y ne fait preuve d'aucune activité catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'ozone dans l'eau et que celle de la mordénite est négligeable. Par contre, Fujita et al. (2004) montrent que l'ozone s'adsorbe et se décompose sur ces matériaux.

Reungoat (2007) a mené des travaux avec des zéolithes de type faujasite-Y et ZSM-5 en phase liquide à pH 2 afin de limiter l'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau. Ses travaux montrent que l'ajout de 1 $g.L^{-1}$ de faujasite-Y (Si/Al = 95), de 2,5 $g.L^{-1}$ de faujasite-Y (Si/Al = 200), ou de 1 $g.L^{-1}$ de ZSM-5 (Si/Al = 1880) n'apporte aucune modification à la vitesse d'auto-décomposition de l'ozone dans l'eau. Merle et al. (2009) ont aussi testé une faujasite-Y (Si/Al = 48) à des concentrations allant de 3,5 à 13,5 $g.L^{-1}$ à pH tamponné 7 et n'ont observé aucun effet catalytique sur la décomposition de l'ozone. Ikhlaq et al. (2012 et 2013) se sont intéressés à l'étude de la réactivité de la ZSM-5 vis-à-vis de la décomposition d'ozone en phase aqueuse, à l'effet du ratio Si/Al et à l'effet de la nature du cation compensateur de la zéolithe. Leur étude confirme que la ZSM-5 ne décompose pas l'ozone dans l'eau, indépendamment de la nature du cation et de l'acidité de la zéolithe, mais agit plutôt en tant qu'adsorbant d'ozone.

I.4.2 Réactivité de l'ozone en présence de la LTA

A notre connaissance, aucune étude n'est disponible pour la décomposition d'ozone en radicaux par la LTA, que ce soit en phase aqueuse ou en phase gazeuse. En parallèle de notre étude, Vittenet et al. (2013) ont mené des expériences d'ozonation en présence de LTA pour l'élimination du 2,4-DMP. La baisse des performances de l'ozonation lors de l'ajout de tertio-butanol (inhibiteur de formation de radicaux hydroxyles) à la solution en présence de la LTA met en évidence la contribution de la LTA à la génération de radicaux hydroxyle. Mais Vittenet et al. (2013) signalent aussi une augmentation significative du pH de la solution lors de l'ajout de la LTA ; ceci peut mener à des fausses observations d'effet catalytique, selon Nawrocki et Fijołek (2013). Mais Vittenet et al. (2013) n'associent que partiellement l'augmentation de la génération de radicaux hydroxyle à l'augmentation de pH et associent principalement cette augmentation de la formation de radicaux au contact direct entre l'ozone et la surface de la LTA. Toutefois, il est difficile de quantifier l'effet de la LTA sur la décomposition d'ozone en radicaux hydroxyle. En effet, le diamètre cinétique de l'ozone (5,8 Å) est plus important que le diamètre de pores de la LTA (4,2 Å), ce qui limite l'accès de

l'ozone à l'intérieur du matériau. Cette dernière remarque rejoint celles de Brodu (2012) et de Fujita et al. (2004) qui ont signalé l'influence de la structure des zéolithes sur l'efficacité de la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle ; les pores de la zéolithe doivent être assez grands pour permettre une diffusion rapide de l'ozone mais assez petits pour favoriser l'interaction entre l'ozone et les sites actifs de surface.

I.4.3 Réactivité de l'ozone en présence de l'alumine-γ

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la réactivité de l'alumine vis-à-vis de l'ozone. Cependant, les résultats publiés dans la littérature sont contradictoires (Nawrocki et Kasprzyk-Hordern 2010, Nawrocki 2013). Ikhlak et al. (2012 et 2013) indiquent que l'alumine-γ favorise la formation d'espèces oxygénées actives en solution aqueuse. Selon ces derniers, les groupes hydroxyle de surface de l'alumine-γ jouent un rôle important dans la décomposition de l'ozone et la formation de ces espèces radicalaires. Ce processus dépend fortement du pH et les espèces oxygénées actives se forment mieux à $pH = pH_{PZC}$.

Dans une autre étude dédiée à l'ozonation du 2-méthylisoborneol en présence d'alumine-γ, Chen et al. (2006) confirment les constatations d'Ikhlak et al. (2012 et 2013) par rapport au pH et montrent qu'une activité plus importante de l'alumine-γ vis-à-vis de la décomposition d'ozone a été obtenue à des valeurs de pH proches de pH_{PZC}, indiquant que les groupes hydroxyle de surface non chargés sont responsables de la génération des radicaux hydroxyle. L'étude de l'influence des propriétés de surface de l'alumine-γ sur sa capacité à décomposer l'ozone dans l'eau a été aussi abordée par Qi et al. (2008). Leurs résultats confirment d'une part ceux de Chen et al. (2006) vis-à-vis du pH et montrent d'autre part que plus le nombre de groupes hydroxyle de surface de l'alumine-γ est important, plus l'activité du matériau est notable. Cependant, il n'a pas été prouvé dans ces études que la décomposition d'ozone se produit à la surface de l'alumine-γ.

A l'opposé, Lin et al. (2002) ont rapporté que l'ozone en solution aqueuse ne se décompose pas au contact de l'alumine-γ, ce qui est contradictoire avec toutes les études citées ci-dessus, mais leur résultat vient corroborer les travaux de Kasprzyk-Hordern et al. (2006) et ceux de Kasprzyk et Nawrocki (2002 et 2003). Nawrocki et Fijołek (2013) signalent que les impuretés contenues dans l'alumine commerciale peuvent augmenter considérablement le pH de la

solution à traiter, ce qui peut mener à des fausses observations d'effet catalytique de l'alumine-γ. En effet, les ions hydroxyde en solution favorisent la décomposition de l'ozone.

I.4.4 Réactivité de l'ozone en présence de MCM-41

Les publications ayant trait à la réactivité de MCM-41 vis-à-vis de la décomposition de l'ozone sont nettement moins nombreuses que celles relatives aux zéolithes ou à l'alumine-γ. En effet, MCM-41 est souvent utilisé en tant qu'adsorbant ou en tant que support de catalyseur. Bing et al. (2012 et 2013) ont étudié l'efficacité du cérium déposé sur MCM-41 lors de la dégradation de l'acide p-chlorobenzoique par ozonation en phase aqueuse. Ils ont rapporté que l'ajout de MCM-41 seul diminue la solubilité de l'ozone dans l'eau sans améliorer sa décomposition. Ils relient l'effet catalytique de Ce-MCM-41 pour la décomposition d'ozone aux nouveaux sites actifs de surface créés après dépôt de cérium sur MCM-41. La quantité de sites actifs de surface augmente avec l'augmentation de la quantité de cérium déposée sur MCM-41.

Huang et al. (2012) ont, eux aussi associé l'effet catalytique de décomposition d'ozone en radicaux hydroxyle à l'oxyde de fer et non pas à MCM-41 lui-même lors de leur étude de la dégradation de l'acide p-chlorobenzoique par ozonation en phase aqueuse. Kwong et al. (2008) ont, quant à eux, étudié l'élimination du toluène en phase gaz par ozonation en présence de MCM-41 et ne confirment pas l'hypothèse de génération de radicaux hydroxyle. Ils signalent tout de même que MCM-41 est relativement stable dans un environnement humide. Sui et al. (2011) ont étudié l'ozonation du nitrobenzène dans l'eau en utilisant de l'oxyde de manganèse supporté sur MCM-41. Ces auteurs signalent que la présence de MCM-41 accélère la disparition de l'ozone dissous dans la solution, mais sans préciser si cette disparition est due à l'adsorption de l'ozone dans les pores de MCM-41 ou à sa décomposition. Les auteurs montrent l'absence de mécanisme radicalaire ou de formation de radicaux, ce qui semble indiquer que MCM-41 n'a pas d'effet sur la décomposition d'ozone.

I.5 Conclusions du chapitre

De nombreux procédés existent actuellement pour traiter les eaux usées. Mais, dans le cas des eaux usées industrielles, certains composés sont encore difficiles à éliminer via les procédés existants. L'adsorption et l'oxydation chimique par l'ozone sont parmi les techniques les plus

utilisées pour le traitement de l'eau, mais chacune de ces techniques a ses propres limites. L'adsorbant doit être régénéré ou remplacé une fois que sa capacité d'adsorption est atteinte, ce qui rend le coût du traitement important. L'ozone est très sélectif et n'est pas efficace sur tous les polluants organiques des eaux usées industrielles.

Une nouvelle voie de traitement des eaux usées industrielles peut consister à combiner dans un même procédé les deux techniques, adsorption et ozonation, ce qui permettrait de combiner leurs avantages respectifs et de remédier à leurs inconvénients. En effet, un tel procédé pourrait présenter les avantages suivants :

- promotion de la réactivité radicalaire par effet catalytique du matériau et par la suite l'amélioration de la dégradation des polluants par oxydation ;
- accroissement de la cinétique globale de dégradation des polluants à la fois par oxydation et par un effet de concentration dans l'adsorbant ;
- régénération *in situ* de l'adsorbant par l'ozone.

Le choix du matériau est sans doute une étape déterminante dans la conception d'un tel procédé. Les charbons actifs sont les adsorbants les plus employés actuellement compte tenu de leur grande capacité d'adsorption et de leur bonne affinité avec la plupart des molécules. En plus, ils présentent l'avantage de promouvoir l'oxydation par voie radicalaire. Mais, des études récentes ont montré que l'efficacité de ces matériaux diminue après leur exposition à l'ozone car leurs propriétés de surface sont modifiées ; ceci limite sérieusement leur emploi dans un procédé d'ozonation. Les matériaux alumino-silicatés semblent être d'un grand intérêt pour un procédé couplant adsorption et ozonation. Avant tout, au contraire des charbons actifs, ces matériaux minéraux sont très stables, ce qui est un avantage majeur pour ce type de procédé. En outre, la distribution uniforme de taille des pores de ces matériaux, qui peut être microporeuse ou mésoporeuse, leur confère un potentiel important en termes d'adsorption et surtout de sélectivité, paramètre pouvant être intéressant vis-à-vis des molécules cibles à éliminer. Enfin, plusieurs études ont montré que certains matériaux de type alumino-silicatés pourraient avoir une activité vis-à-vis de la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle, favorisant ainsi la cinétique d'oxydation de molécules organiques par la voie radicalaire.

Lors du couplage de l'adsorption et de l'ozonation dans un même procédé, plusieurs facteurs interviennent :

- les propriétés d'adsorption du matériau vis-à-vis du polluant, en termes de cinétique et de capacité d'adsorption ;
- les résistances au transfert, que ce soit de l'ozone depuis la phase gaz vers la phase liquide, ou du polluant depuis le liquide vers les pores du matériau ;
- la réactivité de l'ozone en présence de l'adsorbant, c'est-à-dire l'effet catalytique du matériau pour la production de radicaux hydroxyle ;
- la réactivité de l'ozone seul (par la voie directe ou par la voie radicalaire) vis-à-vis des composés à éliminer.

Une bonne compréhension de l'effet de chacun de ces facteurs est indispensable pour le développement d'un tel procédé et la définition des conditions de sa mise en œuvre. La maîtrise de ces différents facteurs permettrait ensuite d'optimiser les paramètres de fonctionnement du procédé et de déterminer la configuration qui présente le plus d'intérêt pour une application réelle.

II Matériels et méthodes

II.1 Les solutions étudiées: molécule modèle et effluent industriel

II.1.1 Choix du 2,4-diméthylphénol pour molécule modèle

Une réflexion a été menée sur le choix de molécules modèles pour fabriquer un effluent synthétique représentatif des effluents pétrochimiques industriels. Chaque molécule modèle à choisir doit représenter une famille chimique rencontrée dans les effluents pétrochimiques industriels à une concentration significative. Trois composés ont été retenus ; le 2,4- diméthylphénol (2,4-DMP) pour la famille des phénols, le toluène pour la famille des BTEX et le phénanthrène pour la famille des HAPs. Mais, le toluène et le phénanthrène ont été écartés dès le début de l'étude. En effet, il s'est avéré que le toluène, à une teneur égale à 50 $mg.L^{-1}$, est strippé dès l'injection de l'ozone gazeux dans le réacteur et que le phénanthrène s'élimine par oxydation en quelques minutes seulement, compte tenu de sa très faible concentration de départ, de l'ordre de quelques microgrammes par litre. L'étude a donc été restreinte au 2,4-DMP. Les dérivés phénoliques sont prédominants dans les différents effluents d'une raffinerie de pétrole, parmi lesquels, le 2,4-DMP, un composé toxique qui se trouve en concentration suffisamment importante pour avoir un effet inhibiteur sur la biomasse dans les procédés de traitement biologique.

Le 2,4-DMP, connu aussi sous le nom de 2,4-xylénol, est un crésol issu de la séparation du pétrole par distillation fractionnée ou extraction avec des solutions alcalines aqueuses. Le 2,4-DMP est une matière première importante pour la fabrication d'une très large gamme de produits commerciaux pour l'industrie et l'agriculture ; dans la fabrication d'anti-oxydants phénoliques, de désinfectants, de solvants, de produits pharmaceutiques, d'insecticides, de fongicides, de plastiques, de caoutchoucs, de colorants et comme additif pour les lubrifiants et les essences. Le 2,4-DMP est désigné comme un produit très toxique (R24/25, R34, R51/53) selon l'agence de protection environnementale américaine (U.S. EPA 1980). Sa structure chimique est représentée sur la Figure II.1 et ces principales caractéristiques physico-chimiques sont rassemblées dans le Tableau II.1.

Avant chaque expérience, une nouvelle solution de 2,4-DMP à 50 $mg.L^{1}$ est préparée en solubilisant 100 mg de 2,4-DMP (Acros Organics, 99%) dans 2 litres d'eau déminéralisée. La solution obtenue est parfaitement agitée à l'aide d'un barreau aimanté en Poly-Tétra-Fluoro-Ethylène (PTFE) pendant 30 minutes pour garantir son homogénéisation

avant son utilisation. L'absence d'adsorption du 2,4-DMP sur le barreau en PTFE a été préalablement vérifiée.

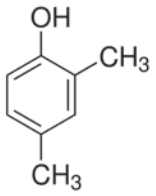

Figure II.1 Formule semi-développée du 2,4-DMP.

Tableau II.1 Principales caractéristiques physico-chimiques du 2,4-DMP.

Formule Chimique	$C_8H_{10}O$
Masse molaire (g/mol)	122,17
Température de fusion (°C)	27,5
Température d'ébullition (°C)	210
Solubilité dans l'eau à 20-25°C (mg/L)	787
pKa	10,6
Diamètre cinétique (Å)	7,3
Diffusivité dans l'eau à 25°C ($cm^2.s^1$)	8,69 10^6

II.1.2 L'effluent industriel

Le procédé combinant ozonation et adsorption a été testé à la CRAES à Pékin, dans le cadre de cette étude, sur un effluent industriel réel provenant d'une usine pétrochimique chinoise. L'effluent industriel étudié est un mélange complexe de molécules organiques. La liste des composés organiques identifiés par analyse GC-MS est donnée dans le Tableau II.2.

Des lots de cet effluent industriel ont été prélevés approximativement 6 mois avant la réalisation de l'étude. Ces lots ont été analysés lors de leur réception au laboratoire à Pékin et étaient alors caractérisés par un COT de 410 mg/L et un pH 6,5. Entre le moment de leur prélèvement et le moment de l'étude, ces lots ont été stockés sans protection particulière ni réfrigération. Au moment de l'étude, le COT de l'effluent avant traitement était devenu 180 mg/L et le pH était abaissé à 3 environ. Ce changement des propriétés de l'effluent est certainement lié aux conditions de stockage et des phénomènes d'évaporation de produits organiques volatils initialement contenus dans l'effluent ont très probablement dû avoir lieu.

Tableau II.2 Liste des polluants organiques identifiés dans l'effluent industriel.

Polluant organique	Similarité avec la base de données GC-MS (%)	Aire du pic (10^6)
N, N-diméthyl formamide	78	27,14
Ethylbenzène	90	3,09
1-Octanol	91	95,91
Mequinol	95	934,02
E-cinnamaldéhyde	97	6,52
Tétradécane	98	12,84
Diméthyl phthalate	91	32,48
2,6-Bis(1,1-diméthylethyl)-4-éthyl-phénol	93	4,39
Hexadécane	95	42,04
Octadécane	96	37,11
1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester	80	8,79
Dibutyl phthalate	95	7,52
Eicosane	97	23,70
Docosane	94	12,98
Tétracosane	98	6,84

II.2 Les matériaux étudiés

Six matériaux ont été testés dans cette étude :

- quatre types de zéolithes microporeuses dont trois commerciales (la faujasite-Y, la ZSM-5 et la mordénite) achetées chez la société TOSOH et une LTA synthétisée par nos partenaires académiques français de l'IEM et l'ICGM de Montpellier ;
- une alumine mésoporeuse commerciale de forme γ, nommée par la suite alumine-γ, achetée chez la société Alfa Aesar ;
- un matériau mésoporeux ordonné nommé Al-MCM-41 synthétisé par nos partenaires académiques français de l'IEM et l'ICGM de Montpellier.

Tous ces matériaux ont été fournis sous forme de grains. Il est à noter que dans le cas des trois zéolithes commerciales, des liants ont été utilisés pour la mise en forme de ces matériaux (un liant de type argile pour la faujasite-Y et la ZSM-5 et de l'alumine pour la mordénite), ce qui modifie les caractéristiques des zéolithes et dont il faudra tenir compte lors de l'interprétation des résultats. A l'inverse, l'alumine-γ, la LTA et l'Al-MCM-41 ne contiennent

pas de liant. Le Tableau II.3 récapitule les différents matériaux utilisés dans cette étude et leurs principales caractéristiques.

Avant chaque utilisation, les matériaux ont été préalablement lavés en utilisant de l'eau osmosée puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et ensuite mis dans un dessiccateur rempli de silice afin d'éviter l'adsorption d'eau.

Tableau II.3 Principales caractéristiques des matériaux étudiés.

Type	**faujasite-Y**	**mordénite**	**ZSM-5**	**alumine-γ**	**LTA**	**AL-MCM-41**
Diamètre de pores (Å)	7,4+13,0	(6,5×7,0) + (2,6×5,7)	(5,4×5,6) + (5,1×5,5)	150	4,2	31
Si/Al (mol/mol)	28	460	4200	0	0,9	15
Surface BET (m^2/g)	608	509	308	237	644	770
Volume poreux (cm^3/g)	0,24	0,20	0,12	0,65	0,25	0,58
Type de liant (% masse)	argile (20%)	alumine (20%)	argile (20%)	-	-	-
Diamètre d'extrudé (mm)	1,5	3,0	1,5	3,0	0,5-1	0,5-1

II.3 Méthodes analytiques

II.3.1 Analyse des polluants

La technique chromatographique HPLC a été employée pour suivre l'évolution du 2,4-DMP et de ses sous-produits d'oxydation. Le taux de dégradation de la matière organique a été évalué par la mesure du Carbone Organique Total (COT). Avant chacune de ces analyses, les échantillons sont filtrés à travers une membrane en PTFE de porosité égale à 0,45 µm (Fisherbrand). L'absence d'adsorption sur le filtre du polluant organique a été préalablement vérifiée.

II.3.1.1 Chromatographie Liquide Haute Performance

La Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) est une technique permettant de séparer différents composés présents dans un mélange par le biais d'un solvant souvent appelé phase mobile qui les entraîne à travers une colonne (phase stationnaire). Selon leur solubilité

dans la phase mobile et leur affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés et donc élués avec des temps de rétention différents. Différents détecteurs peuvent être ensuite associés à cette technique de séparation pour la détermination de la concentration de chaque composé en solution.

Une chaîne chromatographique HP/Agilent 1050, équipée d'une colonne C18 et d'un détecteur multi-longueur d'onde à barrettes de diodes HP/Agilent 1200, a été utilisée dans cette étude. Les conditions d'analyses détaillées dans le Tableau II.4 ont été employées pour quantifier la concentration du 2,4-DMP. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure II.2. Cette droite montre une bonne linéarité dans la gamme de concentrations employée et la limite de quantification est de 0,1 $mg.L^{1}$.

Tableau II.4 Conditions d'analyse par HPLC

Volume d'injection	20 µL
Colonne	ZORBAX Eclipse XDB-C18, 4,6×150 mm, 5 µm
Composition de la phase mobile	Mode isocratique éthanol (60%) eau (40%) vol/vol
Débit	1 $mL.min^{-1}$
Détection	Détection UV à 254 et 280 nm
Temps de rétention	Environ 3 minutes

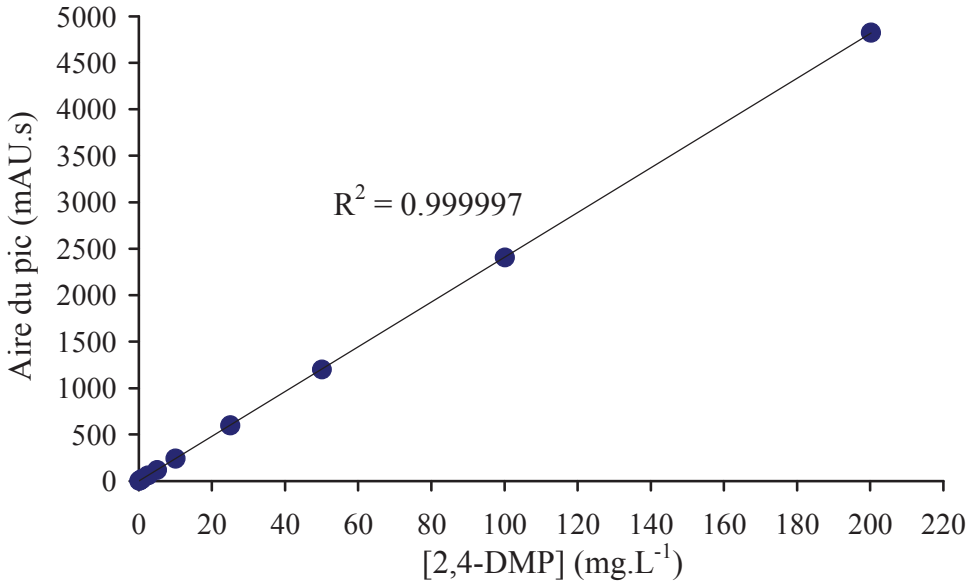

Figure II.2 Courbe d'étalonnage du 2,4-DMP.

II.3.1.2 Mesure globale de la pollution organique

Il est souvent très difficile, voire impossible, d'identifier tous les composés organiques contenus dans un effluent complexe tel un effluent pétrochimique. Pour cette raison, des méthodes d'analyse globales sont employées pour la caractérisation de ces effluents, parmi lesquelles la méthode d'analyse du Carbone Organique Total (COT) est la plus utilisée. Par définition, le COT est la quantité de carbone contenue dans les molécules organiques par unité de volume de solution aqueuse.

L'analyse du COT est réalisée en utilisant un COT-mètre de type Shimadzu TOC-VCSH fonctionnant avec la méthode « Non Purgeable Organic Carbon » (NPOC). Cette méthode permet de doser le carbone provenant de l'ensemble des composés organiques présents dans l'échantillon, à l'exclusion des Composés Organiques Volatils (COVs). Pour cela, il faut au préalable éliminer le carbone inorganique présent en solution (principalement sous forme de carbonate (CO_3^{2-}), d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et de dihydrogénocarbonate (H_2CO_3)) par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 2 mol.L^1, ce qui conduit à la formation de CO_2 qui sera dégazé par un courant d'air reconstitué (80% de diazote et 20% de dioxygène). Lors de cette phase, les COVs de la solution sont aussi entrainés. L'échantillon est ensuite injecté dans le four du COT-mètre qui contient un catalyseur au platine déposé sur un support d'alumine en billes et dans lequel les molécules organiques sont oxydées par voie thermique à 680°C en présence d'air. La quantité de CO_2 produite par cette oxydation est ensuite mesurée par spectrophotométrie infrarouge. Le COT-mètre est étalonné avec de l'hydrogénophtalate de potassium pour une gamme de concentrations de 0 à 10 mg.L^1. La calibration de l'appareil est effectuée une fois par mois et l'échantillon est injecté avec un volume de 150 µL.

II.3.2 Analyse de l'ozone

II.3.2.1 L'ozone gazeux

La mesure de concentration de l'ozone dans le gaz est réalisée en ligne au moyen d'un analyseur UVOZON TLG 200 fonctionnant par spectrophotométrie UV. En effet, la molécule d'ozone absorbe les rayons UV avec une longueur d'onde d'absorbance maximale égale à 254 nm. Il faut que l'analyseur soit alimenté par un débit minimal de gaz de 30 L.h^1 afin d'assurer un balayage de gaz suffisant pour la mesure. Dans cette condition, la précision sur la

mesure de l'appareil est de 0,1 g.Nm^3, pour une concentration qui, en pratique, est habituellement de 2 à 5 g.Nm^3.

II.3.2.2 L'ozone dissous

La méthode la plus répandue pour déterminer la concentration en ozone dissous est celle appelée « à l'indigo » développée par Bader et Hoigné en 1981, mais cette méthode ne permet pas une mesure en continu. Afin d'avoir un suivi instantané, une sonde polarographique (Orbisphere Sensor model 31330.15xx) a été utilisée dans cette étude. La sonde est composée d'une tête en titane fixée à l'intérieur d'une chambre en inox dans laquelle circule le liquide à analyser. Un débit de circulation minimum de 21 L.h^1 est exigé afin d'assurer une bonne diffusion de l'ozone à travers la membrane de la sonde jusqu'aux électrodes et obtenir une mesure correcte. Dans ces conditions, la sonde est capable d'effectuer les mesures dans une gamme allant de 0 à 50 mg.L^1 avec une précision de 5.10^3 mg.L^1 pour les concentrations au-dessous de 0,1 mg.L^1 et de 5% pour des valeurs au-dessus.

II.4 Montages expérimentaux

Deux montages expérimentaux ont été utilisés au cours de l'étude : un réacteur agité et un réacteur à lit fluidisé. Les deux réacteurs fonctionnent en mode semi-batch : le gaz est introduit en continu dans le réacteur alors que le liquide n'est pas renouvelé. Le réacteur agité semi-batch, déjà existant au LISBP au début de l'étude, a été utilisé pour l'étude complète de l'effluent synthétique composé de 2,4-DMP. Le réacteur à lit fluidisé a été conçu pendant l'étude, puis les différents éléments ont été commandés et assemblés sur un châssis mobile au début du stage à la CRAES à Pékin. Ensuite, ce réacteur a été utilisé pour l'étude de l'effluent pétrochimique industriel.

II.4.1 Le réacteur agité semi-batch

La Figure II.3 présente une photographie du réacteur agité semi-batch, qui est représenté schématiquement sur la Figure II.4. Le dispositif expérimental se compose d'une cuve à double enveloppe en verre (26 cm de hauteur et 11 cm de diamètre) ayant une capacité de 2 litres et parfaitement agitée par une turbine de Rushton. Le gaz ozoné est introduit par un tube muni d'un diffuseur poreux sous l'agitateur, ce qui permet d'assurer un bon mélange des

phases liquide et gazeuse. La température du réacteur est réglée à 25°C par de l'eau circulant en continu dans la double enveloppe et provenant d'un thermo-cryostat.

L'ozone est produit à partir d'oxygène pur par un générateur d'ozone BMT 802N. La quantité d'ozone apportée au sein du réacteur est de 0,15 $g.h^{-1}$, correspondant à un débit de 30 $L.h^{-1}$ et une concentration d'ozone dans le gaz d'alimentation de 5 $g.Nm^{-3}$. En sortie de l'installation, la phase gazeuse est ainsi dirigée vers l'analyseur d'ozone gazeux (UVOZON TLG 200) puis vers un destructeur thermique d'ozone chauffé à 450°C pour décomposer l'ozone en dioxygène avant de le rejeter à l'atmosphère. Un système d'électrovannes permet soit d'analyser la concentration en ozone à l'entrée du réacteur avant le début de l'expérience soit la concentration en sortie du réacteur pendant l'expérience. En effet, ce système permet de dériver directement le flux issu de l'ozoneur vers l'analyseur, avant son entrée dans le réacteur. Cette configuration est utilisée immédiatement avant le début de chaque essai et immédiatement après la fin de chaque essai. On dispose ainsi, après avoir effectué la moyenne, d'une valeur représentative de la concentration d'ozone à l'entrée du réacteur, sans perturber le fonctionnement de celui-ci pendant l'essai.

Une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 500 $mL.min^{-1}$ permet de faire circuler le liquide à travers une boucle de recirculation externe au réacteur. Sur cette boucle de recirculation, la sonde polarographique permettant la mesure de l'ozone dissous (Orbisphere Sensor model 31330.15xx) est installée, ainsi qu'une sonde de pH et un point de prise d'échantillons. Les différents appareils d'analyse sont connectés à un ordinateur permettant de faire l'acquisition des données (concentration de l'ozone gazeux $[O_3]_G$ et de l'ozone dissous $[O_3]_L$ et pH) en continu toutes les 5 secondes pendant les expériences.

Lors des expériences en présence de matériaux, s'ils sont utilisés à une granulométrie inférieure à 1 mm, ceux-ci sont placés dans un panier sphérique grillagé en acier inoxydable, afin d'éviter leur contact avec la turbine d'agitation et faciliter leur récupération en fin d'expérience. Lorsque des matériaux ayant une granulométrie supérieure à 1,5 mm sont utilisés, ils ne sont pas suspendus mais s'agitent au fond du réacteur.



Figure II.3 Photographie du réacteur agité semi-batch.

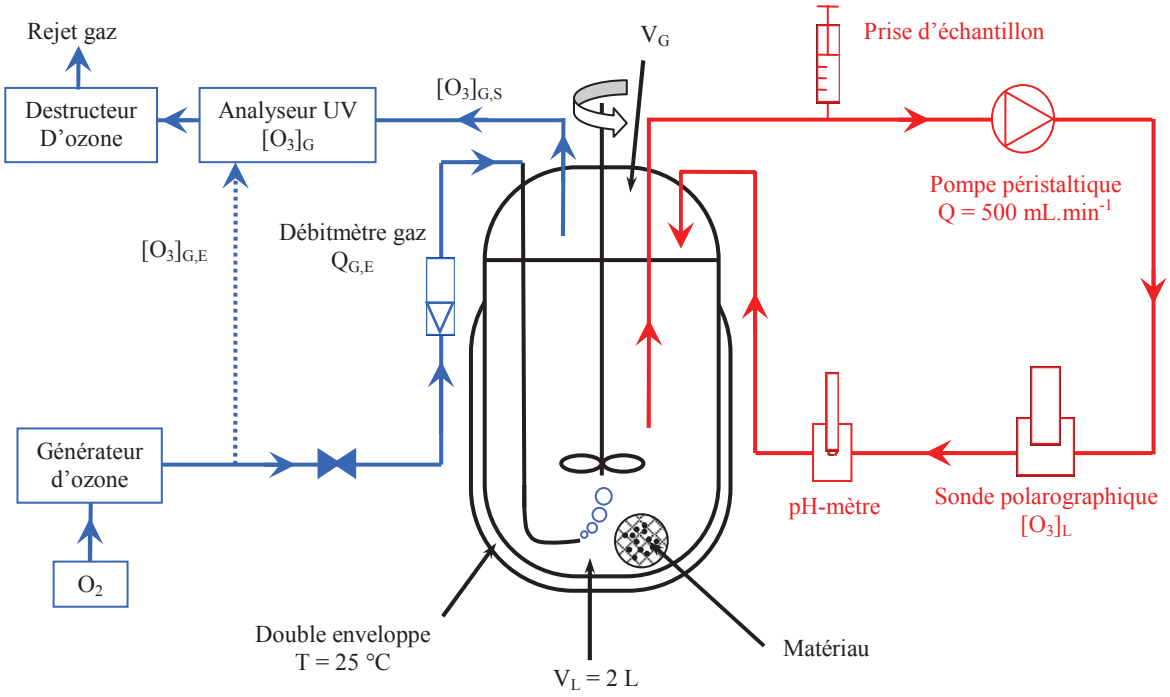

Figure II.4 Schéma du réacteur agité semi-batch.

II.4.2 Le réacteur à lit fluidisé semi-batch

La Figure II.5 présente une photographie du réacteur à lit fluidisé semi-batch et la Figure II.6 le représente schématiquement. Le principe de fonctionnement de ce réacteur est similaire à celui du réacteur agité semi-batch décrit dans le paragraphe précédent. La capacité du réacteur est de 1 L et la destruction de l'ozone en sortie a lieu par réaction avec de l'iodure de potassium (KI). Le gaz ozoné est injecté à la base du réacteur et passe à travers un diffuseur interchangeable. Deux diffuseurs peuvent être utilisés : un fritté de porosité 1 (diamètre de pores compris entre 100 et 160 µm) et un fritté de porosité 3 (diamètre de pores compris entre 16 et 40 µm). Compte tenu de la différence relativement importante des diamètres de leurs pores, les deux diffuseurs permettent de générer des bulles de gaz de taille différente. Cette différence n'est pas visible à l'œil nu et nécessite l'emploi d'appareils de mesures spécifiques, malheureusement indisponibles à la CRAES. Ces bulles assurent le transfert d'ozone entre la phase gaz et la phase liquide ainsi que le maintien des particules de matériau en suspension pendant l'expérience. Il est à rappeler que cette configuration de réacteur exige l'utilisation des matériaux sous forme de poudre afin que les particules soient suffisamment légères pour pouvoir être maintenues en fluidisation par le passage du gaz dans le réacteur.

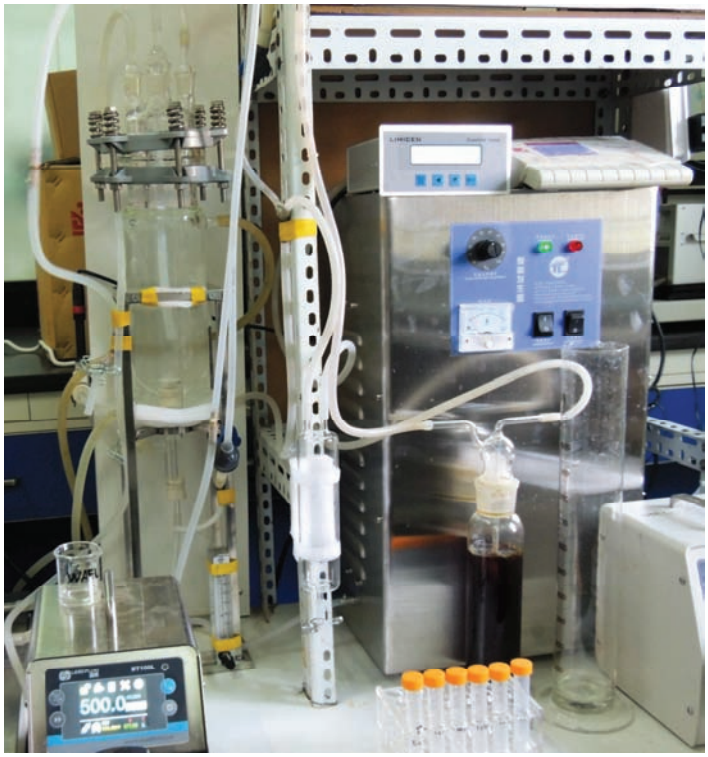

Figure II.5 Photographie du réacteur à lit fluidisé semi-batch.

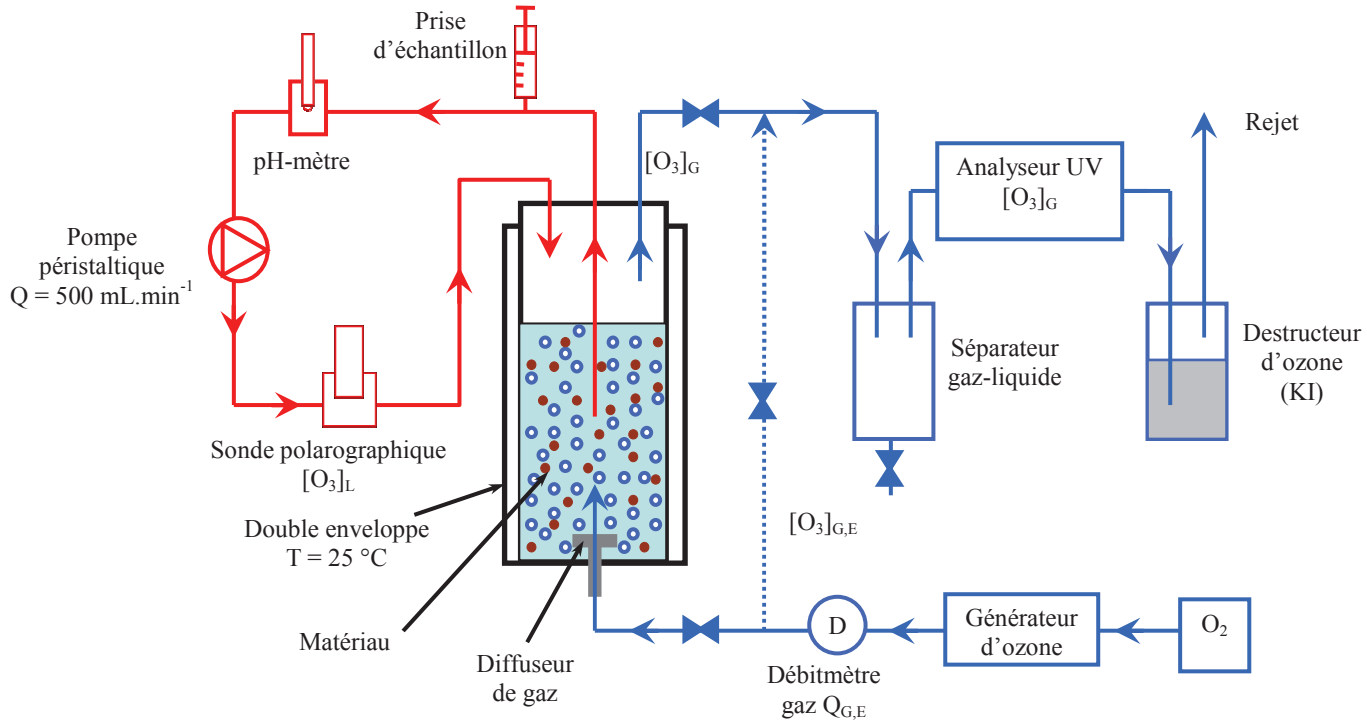

Figure II.6 Schéma du réacteur à lit fluidisé semi-batch.

II.5 Détermination de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone et du coefficient volumique de transfert de masse

Pour déterminer la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c et du coefficient volumique de transfert de masse k_La dans un réacteur semi-batch, le réacteur est rempli par de l'eau pure puis alimenté en continu par le gaz ozoné. Les concentrations de l'ozone dans la phase liquide et dans la phase gaz en sortie du réacteur sont suivies en continu au cours du temps, jusqu'à stabilisation. Des profils type tels qu'illustrés sur la Figure II.7 sont alors obtenus et deux parties sont distinguées :

- un régime transitoire pendant lequel les concentrations en ozone augmentent progressivement au cours du temps ;
- un régime stationnaire où ces concentrations ne varient plus.

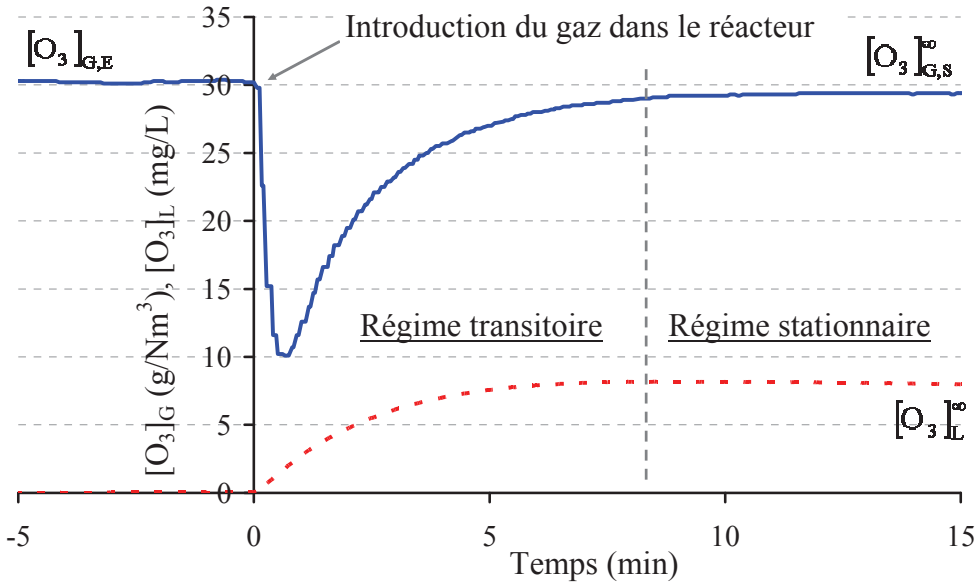

Figure II.7 Profils type d'évolution de la concentration d'ozone en phase gaz et en phase liquide dans de l'eau pure dans un réacteur semi-batch.

Les bilans matière s'écrivent selon l'Équation 20 pour la phase gaz et selon l'Équation 21 pour la phase liquide. Le terme de transfert est décrit par l'Équation 22. Cette dernière expression fait intervenir le facteur d'accélération E et la concentration en ozone dissous à l'équilibre $[O_3]^*_L$. Cette concentration est calculée en utilisant l'Équation 15 (cf. §I.3.2) et en adoptant la valeur de 0,31 pour le coefficient de partage m, selon les travaux de Lopez-Lopez et al. (2007).

Les hypothèses retenues pour l'écriture de ces bilans sont les suivantes :

- la phase liquide est considérée comme parfaitement mélangée ;
- le terme d'accumulation en phase gazeuse est écrit en considérant que la concentration en phase gazeuse est considérée comme homogène en tout point du réacteur;
- le débit de gaz reste constant le long du réacteur ;
- la rétention gazeuse est faible et le volume du mélange réactionnel liquide est assimilé au volume de liquide.

$$V_G \cdot \frac{d[O_3]_{G,S}}{dt} = Q_G \cdot \left([O_3]_{G,E} - [O_3]_{G,S}\right) - T_{O_3} \qquad \text{Équation 20}$$

$$V_L \cdot \frac{d[O_3]_L}{dt} = T_{O_3} - r_{O_3} \cdot V_L$$ Équation 21

$$T_{O_3} = E \cdot k_L a \cdot \left([O_3]_L^* - [O_3]_L\right) \cdot V_L$$ Équation 22

avec ;

V_G : volume de gaz dans le réacteur (m^3)

V_L : volume de liquide dans le réacteur (m^3)

Q_G : débit volumique de gaz ($m^3.s^1$)

r_{O_3} : vitesse de décomposition de l'ozone dans l'eau ($mol.L^1.s^1$)

$k_L a$: coefficient de transfert de matière volumique (s^1)

$[O_3]_L$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide ($g.m^3$)

$[O_3]_{G,E}$: concentration en ozone dans la phase gaz en entrée ($g.m^3$)

$[O_3]_{G,S}$: concentration en ozone dans la phase gaz en sortie ($g.m^3$)

$[O_3]_L^*$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide à l'équilibre ($g.m^3$)

T_{O_3} : quantité d'ozone transférée de la phase gaz vers la phase liquide ($g.s^1$)

E : Facteur d'accélération

Afin de déterminer la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c, le régime stationnaire est considéré. Dans ce régime, les concentrations en ozone dans le gaz en sortie du réacteur et dans le liquide n'évoluent plus et sont respectivement égales à $[O_3]_{G,S}^{\infty}$ et $[O_3]_L^{\infty}$; les termes d'accumulation sont alors nuls. En prenant en compte l'Équation 17 (cf. §I.3.3.2.1) qui introduit la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c dans l'eau tout en considérant que la réaction d'auto-décomposition est une réaction lente du premier ordre, la constante k_c peut être déterminée à partir de l'Équation 23, obtenue par combinaison de l'Équation 20 et l'Équation 21.

$$k_C = \frac{Q_G \cdot ([O_3]_{G,E} - [O_3]_{G,S}^{\infty})}{[O_3]_L^{\infty} \cdot V_L}$$ Équation 23

avec ;

$[O_3]_{G,S}^{\infty}$: concentration en ozone dans la phase gaz en sortie en régime stationnaire ($g.m^3$)

$[O_3]_L^{\infty}$: concentration en ozone dissous dans la phase liquide en régime stationnaire ($g.m^3$)

La détermination du coefficient volumique de transfert de masse k_La s'effectue ensuite en considérant le régime transitoire et en observant la remontée de la concentration en ozone dissous dans le liquide.

Dans les conditions des essais, il est logique de considérer que le facteur d'accélération vaut 1, puisque de l'ozone dissous est présent. En combinant l'Équation 21 et l'Équation 22, on écrit donc l'Équation 24 et l'Équation 25 après intégration.

$$\frac{d[O_3]_L}{dt} = k_L a.[O_3]_L^* - (k_L a + k_C) \cdot [O_3]_L \qquad \text{Équation 24}$$

$$[O_3]_L = [O_3]_L^* . \frac{k_L a}{k_L a + k_C} \left\{ 1 - \exp[-(k_L a + k_C) \cdot t] \right\} \qquad \text{Équation 25}$$

Sachant que un temps suffisamment long $[O_3]_L$ tend vers $[O_3]_L^{\infty}$, on écrit l'Équation 26 :

$$[O_3]_L^{\infty} = [O_3]_L^* . \frac{k_L a}{k_L a + k_C} \qquad \text{Équation 26}$$

Après réarrangement et linéarisation, on obtient l'Équation 27. La pente vaut $-(k_L a + k_C)$; connaissant la valeur de k_c grâce à l'Équation 23, la valeur de k_La devient alors facilement accessible.

$$\ln([O_3]_L^{\infty} - [O_3]_L) = -(k_L a + k_C) \cdot t + \ln([O_3]_L^{\infty}) \qquad \text{Équation 27}$$

III Etude de l'élimination du 2,4-diméthylphénol

Ce chapitre est dédié à la comparaison entre, d'une part des techniques conventionnelles d'adsorption et d'ozonation et, d'autre part, un procédé couplant adsorption et ozonation en vue d'éliminer le 2,4-DMP en solution aqueuse. En premier lieu, l'étude du phénomène d'adsorption est abordée ; les cinétiques et les isothermes d'équilibre d'adsorption sont alors caractérisées. Ensuite, l'ozonation sans matériau ainsi que l'influence des matériaux sur la décomposition de l'ozone en phase aqueuse sont étudiées. Ces études sont nécessaires pour la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du traitement par couplage ozonation/adsorption qui est étudié par la suite. Ce procédé couplant ozonation et adsorption est étudié en examinant les deux modes de couplage : traitement simultané et traitement séquentiel. A la suite de l'étude du couplage ozonation/adsorption, le matériau conduisant aux meilleures performances de traitement est sélectionné. Enfin, une étude sur la réutilisation de ce matériau sélectionné, sans régénération préalable ou après régénération, est réalisée en vue d'estimer si son utilisation industrielle est envisageable.

III.1 Adsorption du 2,4-DMP

L'objectif de l'étude de l'adsorption est de caractériser l'affinité des différents matériaux support pour adsorber le 2,4-DMP. Les cinétiques d'adsorption permettent d'identifier la présence ou non de limitations diffusionnelles et de comprendre les mécanismes de diffusion. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent l'évaluation des capacités d'adsorption des matériaux. L'adsorbant idéal doit non seulement posséder une forte capacité d'adsorption mais aussi une cinétique d'adsorption rapide lui permettant d'atteindre vite l'équilibre d'adsorption. Ces études permettent donc l'identification des matériaux les plus favorables en termes d'adsorption.

III.1.1 Cinétiques d'adsorption

III.1.1.1 Protocole opératoire

Etant donné que les matériaux ont des granulométries d'origine différentes et afin de pouvoir les comparer dans les mêmes conditions de transfert externe, ces matériaux ont été broyés pour obtenir une granulométrie similaire pour tous, comprise entre 0,5 et 1 mm. Les matériaux Al-MCM-41 et LTA ont une granulométrie d'origine déjà comprise entre 0,5 et 1 mm et sont donc utilisés tels quels.

Lors de chaque expérience, le réacteur agité semi-batch (cf. §II.4.1) a été préalablement rempli avec 2 L d'une solution de 2,4-DMP de concentration égale à 50 mg.L^{1} et une masse de 2 g de matériau a été placée dans un panier en acier inoxydable puis introduite dans le réacteur. L'agitation est ensuite mise en fonctionnement ; à partir de cet instant, des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps puis filtrés avant d'être analysés par HPLC-UV afin de suivre l'évolution de la concentration de 2,4-DMP dans la solution.

III.1.1.2 Résultats expérimentaux et commentaires

La Figure III.1 présente les cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents matériaux. Les résultats obtenus montrent que, à l'exception de la faujasite-Y et de la mordénite, un plateau est observé dans le cas de tous les matériaux, indiquant une absence d'adsorption du 2,4-DMP ou bien une cinétique d'adsorption extrêmement lente. Cette différence de comportement peut être expliquée par la différence des propriétés physiques des différents matériaux. Il semble que la ZSM-5, dont l'ouverture des pores est de l'ordre de 5 Å et la LTA (ouverture des pores de 4,2 Å) n'adsorbent pas (ou très peu) le 2,4-DMP à cause de leurs pores étroits ne permettant pas l'accès à l'intérieur des pores de la molécule de 2,4-DMP, dont le diamètre cinétique est 7,3 Å. Des résultats similaires ont été obtenus pour la LTA par Vittenet et al. (2013) pour la même molécule cible et Sano et al. (2007) pour le phénol.

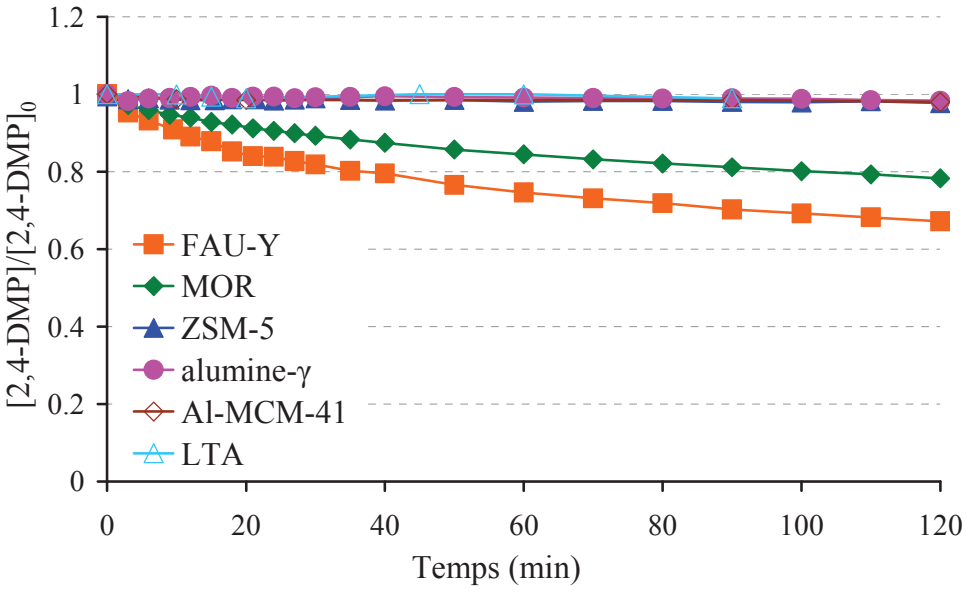

Figure III.1 Cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents matériaux. V_L = 2 L, T = 25°C, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1 g/L.

Malgré leurs larges pores et leurs volumes poreux intéressants, ni l'alumine-γ (150 Å) ni l'Al-MCM-41 (31 Å) n'adsorbent le 2,4-DMP. En effet, plusieurs études ont révélé que l'adsorption des molécules phénolées sur les matériaux de type alumino-silicatés dépend fortement de l'hydrophobicité de ces matériaux. Plus le ratio Si/Al est élevé, plus le matériau est hydrophobe et plus l'affinité entre le matériau et les molécules phénolées est importante (Damjanovic et al. 2010, Chaouati et al. 2013). L'alumine-γ et l'Al-MCM-41 sont des matériaux hydrophiles qui, donc, n'adsorbent pas le 2,4-DMP. Finalement, seules la faujasite-Y (7,4 Å) et, dans une moindre mesure, la mordénite (6,5×7,0 Å et 2,6×5,7 Å) ont un comportement favorable, en termes de cinétique et de capacité, pour l'adsorption du 2,4-DMP. Ces deux matériaux étant hydrophobes, la différence observée, tant en termes de cinétique que de capacité d'adsorption peut s'expliquer par les pores plus larges et le volume poreux plus important dans le cas de la faujasite-Y : le 2,4-DMP pénètre plus facilement et plus largement au sein des pores de la faujasite-Y que dans ceux de la mordénite.

III.1.1.3 Modèles cinétiques pour l'adsorption

Les résultats expérimentaux de la Figure III.1 obtenus pour la faujasite-Y et la mordénite ont été modélisés en utilisant les équations mathématiques des 3 modèles cinétiques présentés au §I.2.1.2. La Figure III.2 présente les résultats de ces modèles pour les cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur les deux matériaux et le Tableau III.1 rassemble les valeurs des constantes cinétiques et des coefficients de corrélation obtenus.

Les coefficients de corrélation obtenus par le modèle de Lagergren sont sensiblement meilleurs que ceux obtenus par celui de Ho et McKay. La cinétique de surface semble suivre un pseudo premier ordre, le phénomène de chimisorption étant négligé dans ce cas. Mais c'est le modèle de Weber et Morris qui permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique d'adsorption. La Figure III.3 représente la modélisation des cinétiques d'adsorption en utilisant ce modèle. Les droites passant exactement par l'origine amènent à conclure que c'est la diffusion intra-particulaire qui est limitante dans le processus et non pas le transfert de matière externe (cf. §I.2.1.2). Le coefficient de diffusion effectif a aussi été déterminé ; celui obtenu pour la faujasite-Y ($2{,}159.10^{-8}$ $cm^2.s^1$) est plus important que celui pour la mordénite ($1{,}91.10^{-8}$ $cm^2.s^1$), et est logiquement dans les deux cas inférieur à la diffusivité du 2,4-DMP dans l'eau à 25°C qui est égale à $8{,}69.10^{-6}$ $cm^2.s^1$. Ce dernier résultat vient aussi confirmer la présence de limitation par

la diffusion intra-particulaire ; en effet, la taille de la molécule de 2,4-DMP est proche de la taille des pores des deux zéolithes et le 2,4-DMP diffuse moins vite à l'intérieur des pores que s'il était libre en solution.

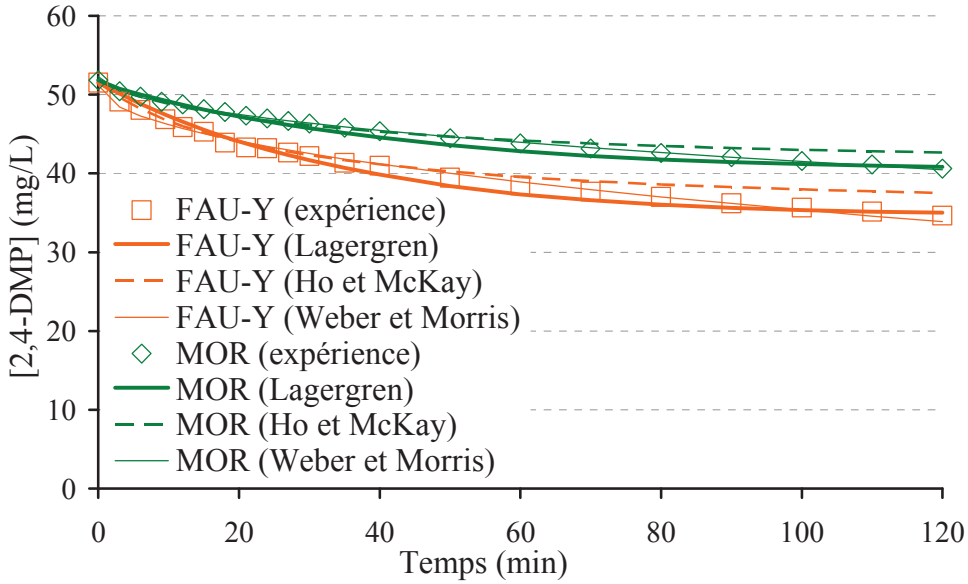

Figure III.2 Données expérimentales et modélisation des cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y et la mordénite. V_L = 2 L, T = 25°C, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1 g/L.

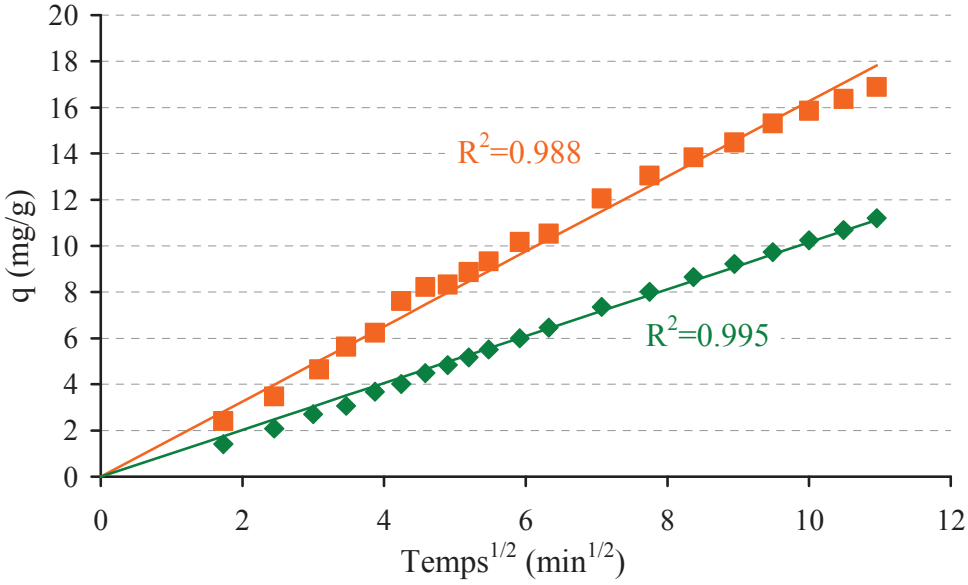

Figure III.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y (■) et la mordénite (♦) par le modèle de Weber et Morris.

Tableau III.1 Constantes cinétiques de l'adsorption du 2,4-DMP sur la faujasite-Y et la mordénite obtenues par les modèles de représentation des cinétiques d'adsorption.

	Lagergren		**Ho et McKay**		**Weber et Morris**			
	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	R^2	$k_2 \times 10^2$ ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R^2	k_i ($mg.g^{-1}.min^{-0.5}$)	C_{wm} ($mg.g^{-1}$)	R^2	$D_{eff} \times 10^8$ ($cm^2.s^{-1}$)
Faujasite-Y	2,787	0,992	0,217	0,989	1,627	0	0,988	2,159
Mordénite	2,326	0,996	0,258	0,976	1,015	0	0,995	1,910

III.1.2 Isothermes d'équilibre d'adsorption

III.1.2.1 Protocole opératoire

Lors de cette étude, la faujasite-Y, la mordénite et la ZSM-5 ont été broyées et utilisées sous forme de poudres ayant une granulométrie inférieure à 160 µm. L'alumine-γ, la LTA et l'Al-MCM-41 ont été utilisés sous forme de grains (granulométrie d'origine) en raison des quantités disponibles limitées de ces matériaux.

Différentes masses de matériaux ont été introduites dans des flacons de 125 mL, chacun contenant au préalable 100 mL d'une solution de 2,4-DMP de concentration égale à 240 $mg.L^{-1}$. Les flacons ont été ensuite fermés et placés sur un agitateur rotatif mis sous agitation pendant 24 heures, tout en maintenant la température à 25°C. A la fin de chaque expérience, 2 mL de solution ont été prélevés de chaque flacon puis filtrés en vue d'éliminer la poudre en suspension. Ensuite la concentration en 2,4-DMP des différents échantillons a été déterminée par HPLC-UV. Des essais préliminaires ont permis de vérifier que la durée de 24 heures est suffisante pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint dans le cas des matériaux sous forme de poudres.

Dans le cas des matériaux sous forme de grains, l'étude des isothermes d'équilibres d'adsorption a été aussi menée pendant une période de 24 heures ; mais pour ces matériaux et par précaution, les flacons contenant les matériaux ont été conservés puis analysés une deuxième fois après 42 jours. L'absence d'évolution significative des concentrations résiduelles en solution entre les deux analyses a permis de vérifier que, dans ce cas également, l'équilibre est atteint en 24 heures.

III.1.2.2 Résultats et discussion

Les Figure III.4 à Figure III.9 présentent les données expérimentales brutes ainsi que les modèles de représentation pour les isothermes d'équilibre d'adsorption du 2,4-DMP sur les différents matériaux. L'alumine-γ, l'Al-MCM-41 et la LTA n'ont pas montré d'adsorption significative du 2,4-DMP. Ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude des cinétiques d'adsorption (cf. §III.1.1). Les isothermes correspondant à la faujasite-Y, la mordénite et la ZSM-5 sont probablement de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu pour les adsorbants microporeux, ce qui le cas de ces zéolithes. Les isothermes d'équilibre d'adsorption ont été modélisées en utilisant le logiciel ISOFIT ; c'est un programme qui permet d'ajuster les paramètres des différents modèles décrivant les isothermes d'adsorption aux résultats expérimentaux en se basant sur une méthode de moindres carrées (Shawn Matott 2007). La modélisation a été restreinte aux modèles décrits au §I.2.1.3 et les résultats issus des modèles ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Le Tableau III.2 compare les coefficients de corrélation obtenus lors de cette confrontation.

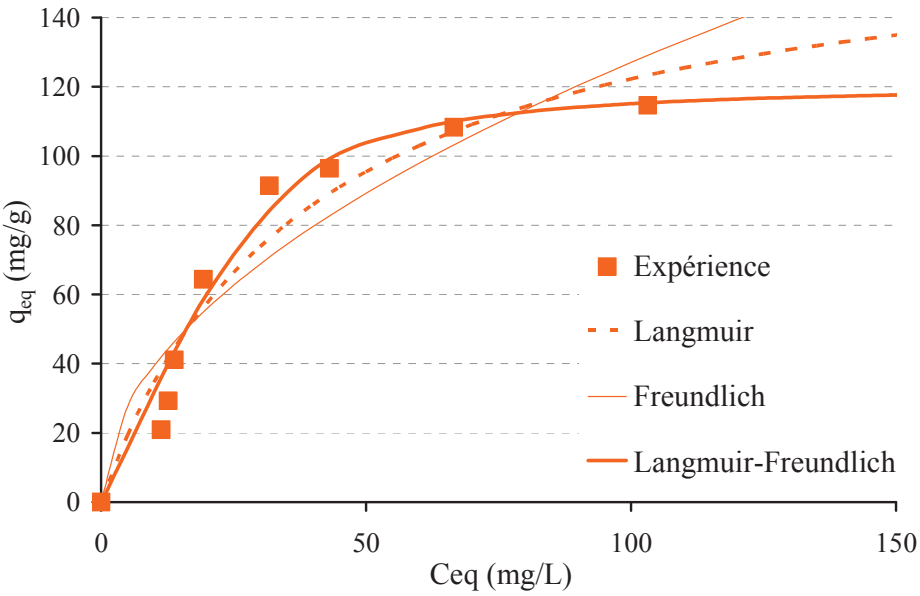

Figure III.4 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la faujasite-Y. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [0,1-1] g, T = 25°C.

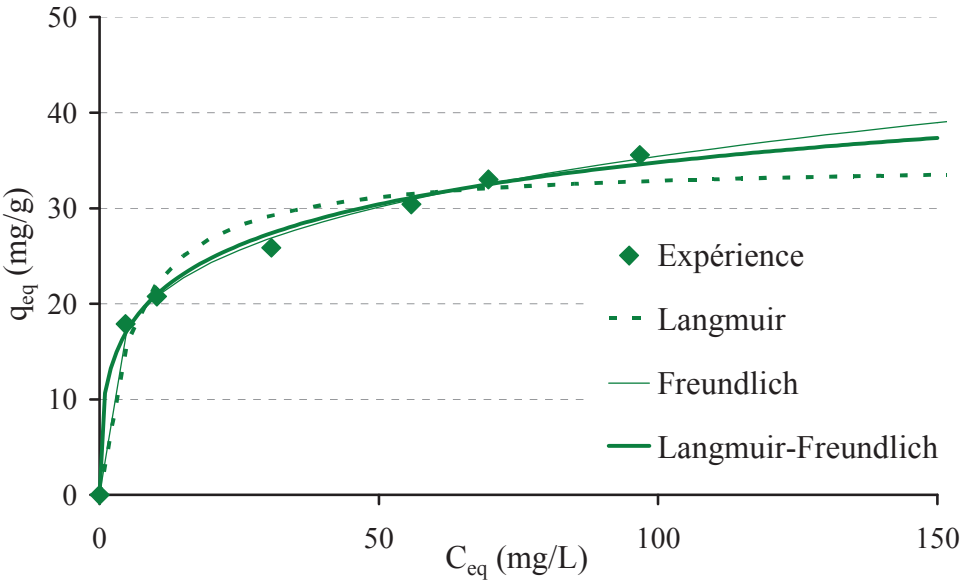

Figure III.5 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la mordénite. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [0,4-1,3] g, T = 25°C.

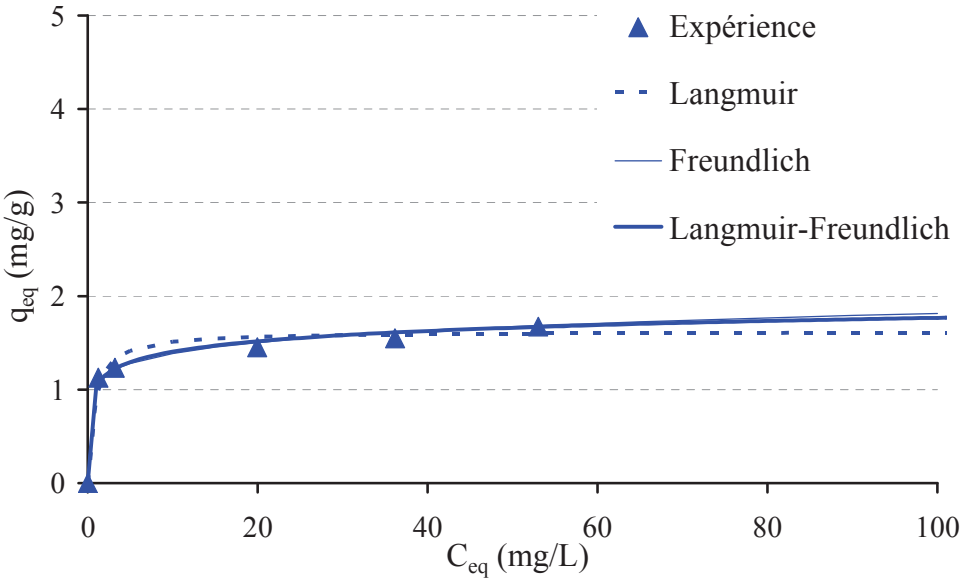

Figure III.6 Données expérimentales et modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption de la ZSM-5. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [11-21] g, T = 25°C.

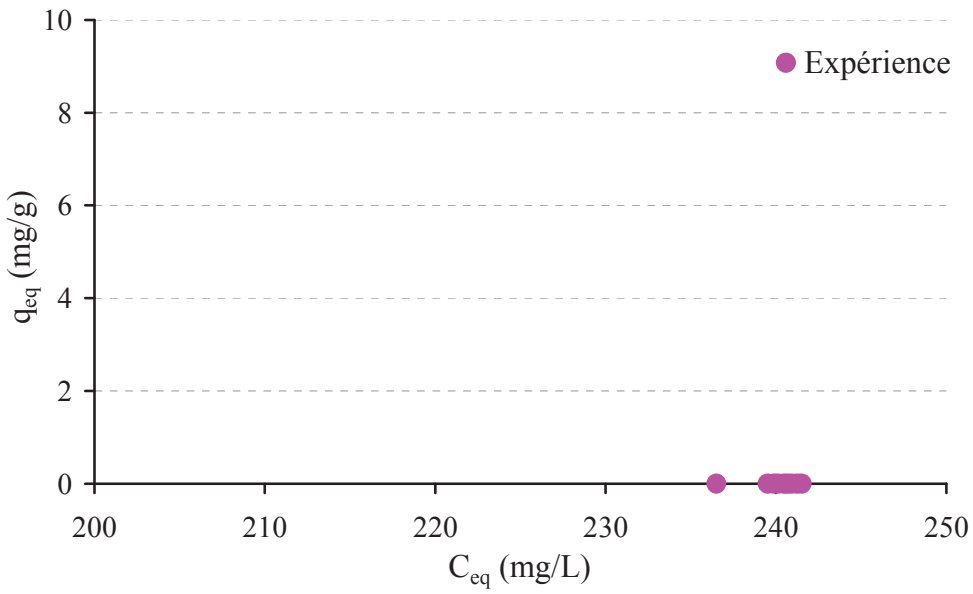

Figure III.7 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de l'alumine-γ.

$[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-25] g, T = 25°C.

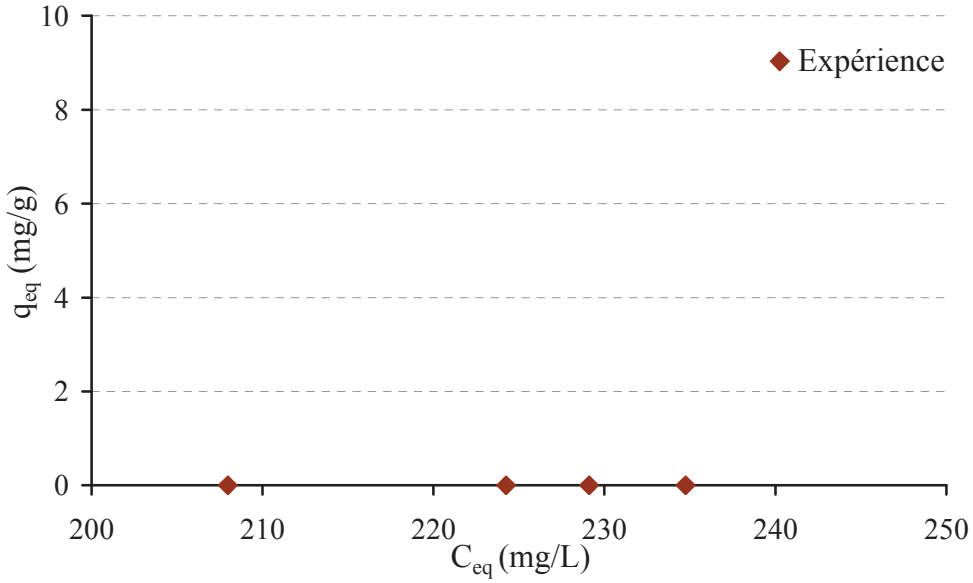

Figure III.8 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de l'Al-MCM-41.

$[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-15] g, T = 25°C.

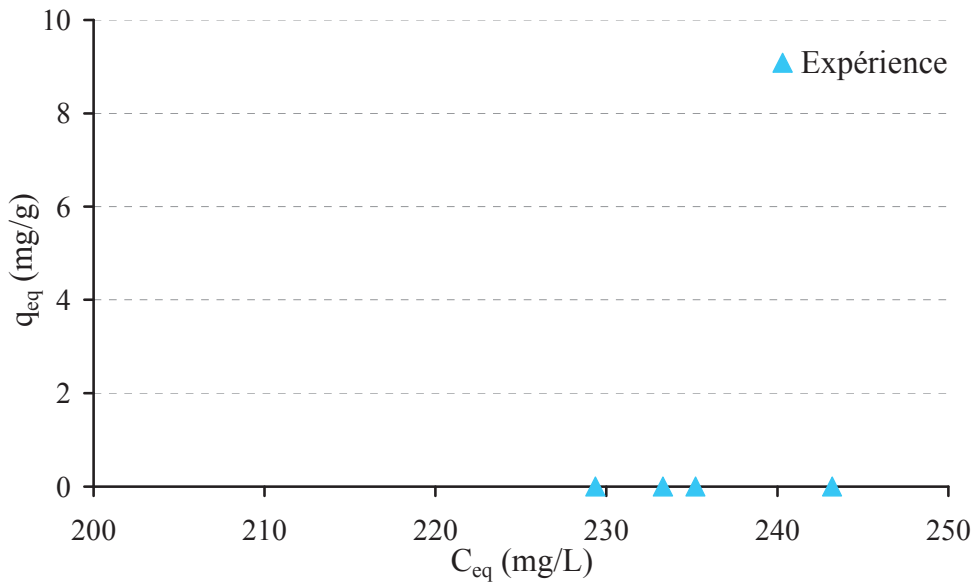

Figure III.9 Données expérimentales des isothermes d'équilibre d'adsorption de la LTA. $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 240 mg/L, [matériau] ∈ [1-20] g, T = 25°C.

Tableau III.2 Coefficients de corrélation pour les différents modèles de représentation des isothermes d'équilibre d'adsorption.

	Langmuir (L)	**Freundlich (F)**	**L-F généralisé**
Faujasite-Y	0,915	0,833	**0,983**
Mordénite	0,884	**0,992**	**0,980**
ZSM-5	0,871	**0,997**	**0,991**

Dans le cas de la faujasite-Y, le coefficient de corrélation obtenu par le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé est le plus élevé. Ce modèle sera donc retenu pour la faujasite-Y. C'est le modèle de Freundlich qui modélise le mieux les isothermes d'équilibre d'adsorption de la mordénite et de la ZSM-5 ; malheureusement, ce modèle ne permet pas la quantification des quantités maximales adsorbées, raison pour laquelle il n'a pas été retenu. Le modèle Langmuir-Freundlich généralisé permet aussi de modéliser les isothermes d'adsorption de la mordénite et de la ZSM-5 avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Ce modèle Langmuir-Freundlich généralisé est donc finalement retenu pour la modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption avec tous les matériaux.

Le Tableau III.3 résume les paramètres caractéristiques du modèle Langmuir-Freundlich généralisé pour les 3 zéolithes. Les capacités maximales d'adsorption de la faujasite-Y, de la mordénite et de la ZSM-5 sont égales à 120, 67,4 et 2,8 $mg.g^{1}$ respectivement. La ZSM-5

présente la plus faible capacité d'adsorption ; ce résultat était attendu. Malgré son caractère très hydrophobe, la ZSM-5 possède des micropores de trop faible diamètre par rapport au diamètre cinétique de la molécule de 2,4-DMP (cf. §III.1.1.2). La faujasite-Y, à l'évidence, est le meilleur adsorbant, que ce soit en termes de cinétique ou en termes de capacité d'adsorption, suivie par la mordénite. Il est toutefois important de signaler que la fiabilité de la détermination des paramètres caractéristiques des isothermes d'équilibre d'adsorption dépend fortement de l'incertitude sur les résultats expérimentaux qui peuvent être élevées, surtout dans le domaine de faibles masses de matériau.

Tableau III.3 Paramètres issus de la modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption par le modèle Langmuir-Freundlich généralisé.

	q_{max} (mg.g^{1})	b (×10^{2})	1/n
Faujasite-Y	120,0	5,03	2,00
Mordénite	67,4	1,19	0,38
ZSM-5	2,8	9,55	0,23

III.2 Elimination du 2,4-DMP par ozonation sans matériau

L'étude de l'ozonation sans matériau permet, d'une part, de caractériser en termes de cinétique et de transfert les interactions ayant lieu entre l'ozone et la molécule cible pendant la réaction d'oxydation en absence de matériaux et, d'autre part, de disposer d'une référence permettant par la suite l'évaluation des performances du procédé d'oxydation avancé couplant adsorption et ozonation.

III.2.1 Protocole opératoire

Deux litres d'une solution de 2,4-DMP de concentration initiale égale à 50 mg.L^{1} ont été introduits dans le réacteur agité semi-batch (cf. §II.4.1). Un courant gazeux d'oxygène contenant 5 g.Nm^{3} d'ozone à un débit de 30 L.h^{1} a ensuite été établi dans le réacteur et l'agitation mise simultanément en fonctionnement. Des échantillons de la solution ont été prélevés à différents intervalles de temps, puis filtrés avant d'être analysés. La concentration du 2,4-DMP dans la solution ainsi que le COT ont été mesurés dès prélèvement des échantillons. La concentration en ozone dissous et la concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur ainsi que le pH de la solution ont été suivis en continu.

Afin de s'assurer que la diminution de la concentration en 2,4-DMP observée est bien due à l'oxydation par l'ozone, l'expérience a été reproduite dans les mêmes conditions mais en remplaçant l'ozone par un courant gazeux d'azote pur pour une même durée et un même débit que celle de l'expérience avec l'ozone. La concentration du 2,4-DMP est restée constante durant toute la durée de l'expérience à l'azote pur, montrant ainsi que le 2,4-DMP n'est pas éliminé par strippage. La diminution de la concentration du 2,4-DMP pendant l'expérience d'ozonation, quand elle aura lieu, sera donc bien liée à la réaction d'oxydation du 2,4-DMP par l'ozone.

III.2.2 Résultats et discussion

La Figure III.10 présente l'évolution de la concentration du 2,4-DMP ainsi que l'évolution du COT et des profils de concentration d'ozone en phase gaz et en phase liquide durant l'ozonation sans matériau. Tout d'abord, il est à noter que la cinétique d'oxydation du 2,4-DMP est très rapide. Le 2,4-DMP est complètement éliminé au bout de 35 minutes d'ozonation. L'élimination rapide du 2,4-DMP par ozonation a été rapportée, avec la même concentration initiale de 2,4-DMP en solution, lors d'une étude précédente de Trapido et al. (1998) avec 90% de 2,4-DMP éliminé au bout de 10 minutes d'ozonation à pH 2,5 et 3 minutes à pH 9,5. Une autre étude plus récente confirme aussi ce résultat : selon Vittenet et al. (2013) le 2,4-DMP est totalement oxydé après 25 minutes d'ozonation ($[O_3]_{G,E}$ = 2 g.Nm^3, Q_G = 40 L.h^1, V = 1,5 L, pH = 4,5). Ces résultats mettent en évidence la forte réactivité de l'ozone envers le 2,4-DMP.

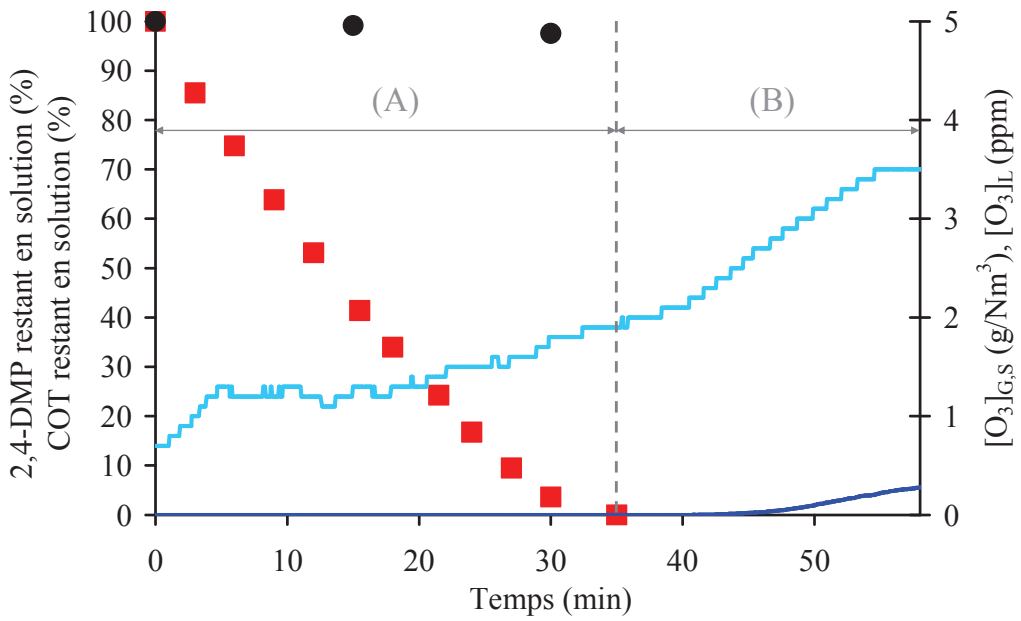

Figure III.10 Evolution des concentrations de : 2,4-DMP (■), du COT (●), de l'ozone gazeux (—) et de l'ozone dissous (—) pendant l'ozonation sans matériau. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Deux périodes sont distinguées sur la Figure III.10; une période (A) qui représente les premières 35 minutes d'ozonation, et une période (B) après 35 minutes :

- Période (A): Pendant les 25 premières minutes d'ozonation, la concentration du 2,4-DMP en fonction du temps évolue pratiquement de manière linéaire. Ce comportement indique un ordre zéro apparent pour la réaction d'oxydation et prouve ainsi l'existence d'un phénomène diffusionnel limitant la réaction d'oxydation du 2,4-DMP. La vitesse d'oxydation vis-à-vis du 2,4-DMP est alors calculée en utilisant l'Équation 28 et est égale à 2,32.10^4 mol.m^3.s^1. Pendant la même période, le COT ne décroit pas significativement, indiquant ainsi l'accumulation de sous-produits en solution. En outre, la concentration d'ozone dissous en phase liquide reste nulle durant toute la période de dégradation du 2,4-DMP ;
- Période (B) : Pendant cette période, il n y a plus de 2,4-DMP en solution. La concentration d'ozone dissous en phase liquide commence à augmenter progressivement. Ce profil semble indiquer que le phénomène limitant la réaction entre l'ozone et le 2,4-DMP pendant la période (A) est le transfert interfacial d'ozone, contrôlant ainsi la cinétique d'oxydation. Le profil de l'ozone gazeux est également compatible avec cette hypothèse ; en effet, la concentration d'ozone en phase gaz augmente progressivement pendant l'oxydation du 2,4-DMP puis plus rapidement

après sa disparition jusqu'à atteindre une valeur qui se rapproche de la valeur d'entrée. Des profils similaires d'ozone dans le gaz, dans le liquide et de concentration de polluant, typiques du régime de limitation par le transfert d'ozone, ont été rapportés et justifiés par Benbelkacem et al. (2004) lors de l'étude de l'ozonation de l'acide fumarique.

$$\frac{d[2,4\text{ - DMP }]}{dt} = -\,r_{2,4\text{-DMP}} \qquad \text{Équation 28}$$

Afin de confirmer ces observations, le facteur d'accélération (E) a été calculé durant toute la période d'ozonation en utilisant l'Équation 29 directement obtenue par combinaison de l'Équation 20 et l'Équation 22 (cf. §II.5). La Figure III.11-A présente l'évolution du facteur d'accélération au cours de l'ozonation et montre que ce facteur décroit depuis une valeur initiale proche de 12, indiquant une réaction chimique très rapide ayant lieu dans le film liquide, jusqu'à atteindre une valeur proche de 1 après disparition complète du 2,4-DMP, caractéristique d'une réaction plus lente en phase liquide, réaction entre l'ozone et les sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP. Quand le facteur d'accélération atteint la valeur 1, la concentration d'ozone en phase liquide commence à croitre comme déjà présenté dans la Figure III.10, ce qui est cohérent avec ces observations. Des résultats similaires ont été rapportés par Benbelkacem et al. (2004).

$$E = \frac{Q_G\left([O_3]_{G,IN} - [O_3]_{G,OUT}\right) - V_G \dfrac{d[O_3]_{G,OUT}}{dt}}{V_L \cdot k_L a \cdot \left([O_3]_L^* - [O_3]_L\right)} \qquad \text{Équation 29}$$

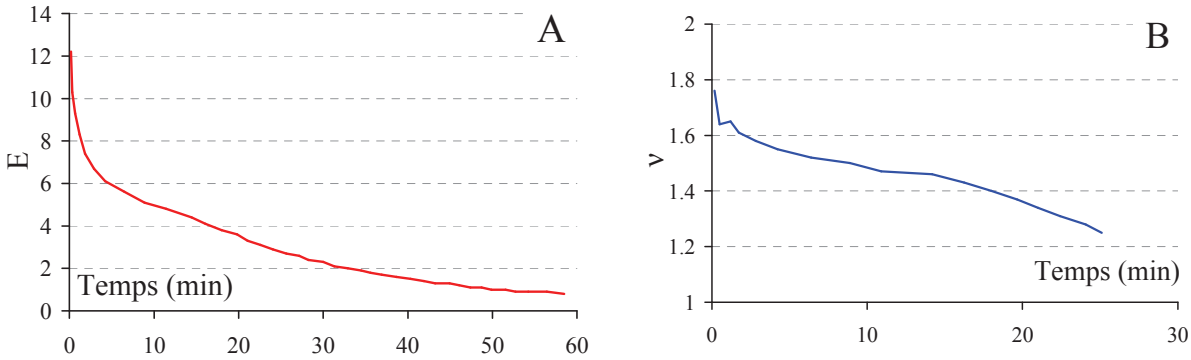

Figure III.11 Evolution du facteur d'accélération E (A) et du coefficient stœchiométrique apparent ν (B) entre l'ozone moléculaire et le 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Le coefficient stœchiométrique apparent ν entre l'ozone et le 2,4-DMP a été aussi déterminé, pendant les 25 premières minutes d'ozonation, en utilisant l'Équation 30. ν est défini comme étant le ratio entre la vitesse de consommation de l'ozone et la vitesse de consommation du 2,4-DMP. La vitesse de consommation du 2,4-DMP a été déterminée précédemment dans ce paragraphe, celle de l'ozone est calculée instantanément selon l'Équation 31, déduite directement à partir de l'Équation 21 (cf. §II.5) et tout en prenant en considération que, pendant la période d'élimination du 2,4-DMP, l'ozone dissous est nul donc le terme d'accumulation est à éliminer. L'évolution du coefficient stœchiométrique apparent au cours de cette période d'ozonation est représentée sur la Figure III.11-B. La valeur du coefficient ν de départ est 1,75 puis elle commence à décroitre progressivement jusqu'à la valeur 1,25 après 25 minutes d'ozonation.

$$\nu = \frac{r_{O_3}}{r_{2,4\text{-DMP}}} \qquad \text{Équation 30}$$

$$r_{O_3} = -\frac{T_{O_3}}{V_L} \qquad \text{Équation 31}$$

Les mécanismes de réaction de l'ozone moléculaire avec les molécules aromatiques ont été largement étudiés dans la littérature (Bailey 1978, Beltran 2004, Masschelein 1991). L'oxydation très rapide du 2,4-DMP par l'ozone implique la réaction d'une mole d'ozone moléculaire par mole de 2,4-DMP comme déjà rapporté dans des études antérieures (Merle et al. 2010, Lopez-Lopez et al. 2004). Etant donné que le coefficient stœchiométrique calculé est apparent, les valeurs obtenues, qui sont différentes de 1, peuvent être expliquées par un système de réactions séries parallèle pouvant avoir lieu simultanément lors de l'ozonation :

- réaction entre l'ozone moléculaire et la molécule de 2,4-DMP ;
- réaction entre l'ozone moléculaire et les sous-produits d'oxydation ;
- auto-décomposition de l'ozone moléculaire en radicaux hydroxyle ;
- réaction entre les radicaux hydroxyle et la molécule de 2,4-DMP ;
- réaction entre les radicaux hydroxyle et les sous-produits d'oxydation.

Au début de l'expérience, la molécule essentiellement présente dans le milieu est le 2,4-DMP. Etant donné que la réaction d'oxydation du 2,4-DMP est très rapide, la valeur du coefficient stœchiométrique apparent obtenue en début d'ozonation est élevée, probablement en raison de

la contribution des radicaux hydroxyle à l'oxydation du 2,4-DMP. Le 2,4-DMP est progressivement éliminé et les sous-produits d'oxydation sont simultanément formés. Ces sous-produits sont plus réfractaires à l'oxydation que le 2,4-DMP, ce qui explique la décroissance progressive de la valeur du coefficient stœchiométrique apparent pendant l'expérience.

D'autres études ont montré que les sous-produits d'oxydation formés sont majoritairement des acides carboxyliques, notamment l'acide acétique, formique et oxalique (Vittenet 2014). Il est aussi à signaler que le pH de la solution décroit progressivement pendant l'expérience de 5,4 jusqu'à une valeur proche de 4. Ce comportement est aussi lié à la disparition du 2,4-DMP et à la formation des sous-produits d'oxydation qui ont tendance à acidifier la solution. Les évolutions des profils d'ozone dans le gaz et dans le liquide, du pH et des sous-produits d'oxydation pendant l'ozonation seront discutées plus en détail par la suite dans les paragraphes III.4.2.3, III.4.2.4, et III.4.2.5 respectivement.

III.3 Influence des matériaux sur la décomposition de l'ozone

L'ozone peut se décomposer dans l'eau et donner naissance à des espèces radicalaires qui sont des espèces oxydantes beaucoup plus fortes que l'ozone lui-même et moins sélectives (cf. §I.3.3). Certains matériaux permettent de catalyser la décomposition de l'ozone et par suite d'améliorer la production d'espèces radicalaires. Ceci conduit à l'amélioration de la voie d'oxydation radicalaire dite voie indirecte et, généralement, de l'efficacité globale de l'oxydation.

Cette étude vise donc à identifier l'existence ou non d'effet catalytique des matériaux sélectionnés vis-à-vis de la décomposition de l'ozone en phase aqueuse. Pour cela, et pour chaque matériau, la valeur de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone (k_c) (cf. §II.5) a été déterminée pour différentes concentrations de matériaux et comparée à la valeur de k_c en absence de matériau servant comme référence.

III.3.1 Protocole opératoire

Les expériences ont été menées en réacteur agité semi-batch (cf. §II.4.1). Le réacteur a été préalablement rempli avec 2 L d'eau tamponnée à pH 7 par un tampon phosphate à 0,1 mol.L^1.

Cette valeur de pH a été choisie afin de comparer les résultats de l'étude aux valeurs issues de la littérature. Pour chacune des expériences, différentes masses de matériaux comprises entre 2 et 16 g, sous forme de grains à la granulométrie d'origine, ont été introduites dans le réacteur. Le réacteur est ensuite alimenté par le gaz ozoné à un débit de 30 $L.h^{1}$ et à une concentration de 30 $g.Nm^{3}$ et l'agitation est mise simultanément en fonctionnement dès l'introduction du matériau. L'évolution de la concentration de l'ozone dans le gaz en sortie du réacteur et dans le liquide a été suivie dès l'introduction de l'ozone dans le réacteur et jusqu'à atteindre un régime stationnaire. La constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c est alors calculée selon l'Équation 23 (cf. §II.5). Une expérience supplémentaire a également été réalisée dans ces mêmes conditions mais en absence de matériau pour déterminer la valeur de référence de k_c en l'absence de matériau.

III.3.2 Résultats et discussion

La Figure III.12 présente l'évolution de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone en fonction de la concentration en matériaux. Il est à signaler que la valeur calculée de k_c est très sensible au terme $\left([O_3]_{G,E} - [O_3]_{G,S}^{\infty}\right)$ (voir Équation 23 §II.5). Ce terme est faible devant chacun des termes $[O_3]_{G,E}$ et $[O_3]_{G,S}^{\infty}$. Aussi, l'incertitude sur les valeurs de k_c calculées est importante ; sur la Figure III.12, cette incertitude est figurée par les barres verticales.

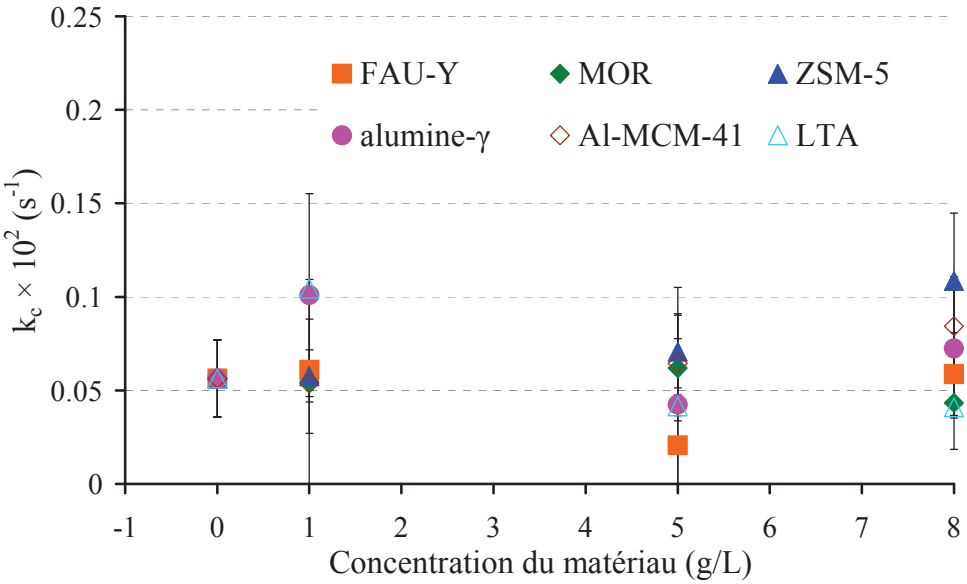

Figure III.12 Evolution de la constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone (k_c) en fonction de la concentration en matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 30 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, pH = 7, V_L = 2 L, T = 25°C.

La valeur de la constante de vitesse de décomposition de l'ozone obtenue en l'absence de matériau est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par Merle et al. (2010a) et par Lopez–Lopez et al. (2007) pour la même valeur de pH. Pour des concentrations en matériaux comprises entre 1 $g.L^1$ et 8 $g.L^1$, les valeurs de k_c mesurées sont comparables à la valeur mesurée en absence de matériau. Aucun des matériaux étudiés ne semble donc avoir d'effet catalytique vis-à-vis de la décomposition de l'ozone dans l'eau à ce pH.

III.4 Elimination du 2,4-DMP par traitement simultané ozonation/adsorption

III.4.1 Protocole opératoire

Le protocole opératoire est identique à celui de l'étude de l'ozonation sans matériau (cf. §III.2.1). Après avoir été rempli par la solution de 2,4-DMP, une masse de 10 g de matériau à la granulométrie d'origine est introduite dans le réacteur agité semi-batch et à ce moment-là, le gaz ozoné est injecté.

La durée des expériences est fixée à 8 heures et l'expérience d'ozonation sans matériau (cf. §III.2) a été répétée durant une période identique afin de pouvoir comparer le procédé d'ozonation sans matériau au traitement simultané ozonation/adsorption sur une même période de temps. La concentration du 2,4-DMP dans la solution a été mesurée régulièrement ainsi que l'évolution du COT. La concentration en ozone dissous, la concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur ainsi que le pH de la solution ont été suivis en continu pendant ces expériences. Il est à signaler que le pH de la solution a été mesuré mais pas régulé pendant ces expériences.

III.4.2 Résultats et discussion

III.4.2.1 Evolution de la concentration du 2,4-DMP

La Figure III.13 compare l'évolution de la concentration du 2,4-DMP pendant le traitement par ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des différents matériaux. Ces résultats montrent que l'ajout des matériaux pendant l'ozonation n'apporte pas d'amélioration notable. Aucun des matériaux testés n'améliore la vitesse de dégradation du 2,4-DMP et la durée globale nécessaire pour son élimination en présence de

matériaux est similaire à celle en leur absence (≈ 35 minutes), bien que certains matériaux, tels que la faujasite-Y ou la mordénite présentent des propriétés intéressantes d'adsorption du 2,4-DMP (cf. §III.1).

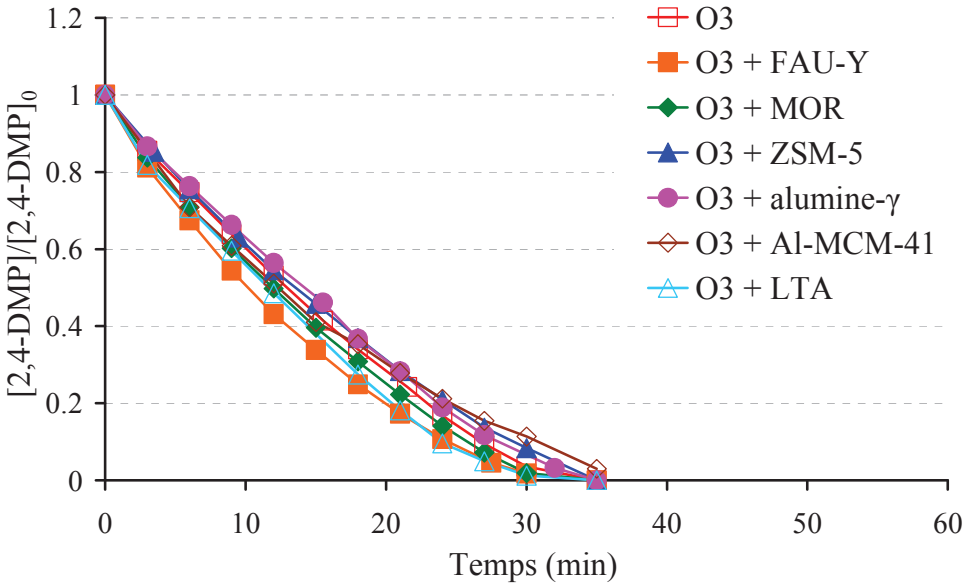

Figure III.13 Comparaison des cinétiques d'oxydation de 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Comme montré précédemment lors de l'étude de l'ozonation sans matériau (cf. §III.2), le 2,4-DMP est une molécule très réactive avec l'ozone et sa cinétique d'oxydation est beaucoup plus importante que ses cinétiques d'adsorption sur les matériaux ; c'est la raison pour laquelle le traitement simultané ozonation/adsorption n'a pas d'effet significatif sur la cinétique globale d'élimination du 2,4-DMP. L'effet de l'adsorption, lors du traitement simultané ozonation/adsorption, ne pourrait être marqué que si les cinétiques d'oxydation et d'adsorption étaient du même ordre de grandeur. Ce propos est illustré sur la Figure III.13 dans le cas de la faujasite-Y qui a la cinétique d'adsorption du 2,4-DMP la plus importante parmi les matériaux testés, mais encore faible en comparaison de la cinétique d'oxydation. La cinétique d'élimination du 2,4-DMP pendant le traitement en présence de faujasite-Y est légèrement améliorée en comparaison du cas des autres matériaux ou de l'ozone seul, mais cette amélioration reste très mesurée.

III.4.2.2 Evolution du carbone organique total

Afin d'identifier la présence d'un éventuel effet lié à l'association de l'ozonation et de l'adsorption sur le procédé en général, un paramètre plus global a été étudié : le COT. Ce paramètre global permet de quantifier la teneur en matière organique restante en solution (2,4-DMP et sous-produits d'oxydation). Les sous-produits d'oxydation peuvent être plus toxiques que la molécule cible initiale et l'étude de leur élimination est donc nécessaire, d'où l'importance de l'étude de l'évolution de l'élimination du COT. En complément, une analyse dédiée aux sous-produits d'oxydation sera développée dans ce même chapitre au §III.4.2.5.

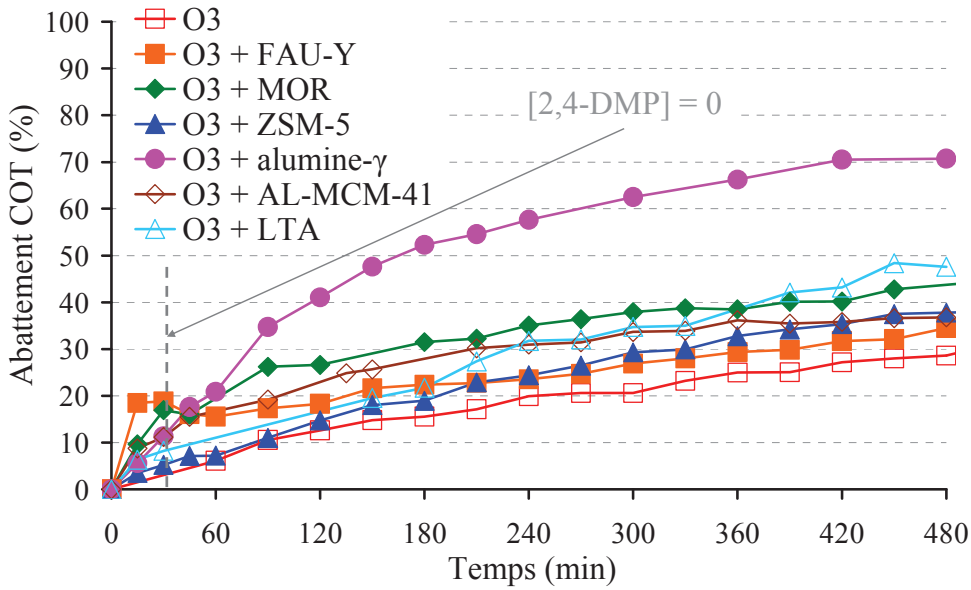

Figure III.14 Evolution du carbone organique total éliminé de la solution pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

La Figure III.14 compare l'évolution de l'élimination du COT durant l'expérience d'ozonation sans matériau et les expériences d'ozonation/adsorption simultanées. Le trait pointillé vertical de cette Figure III.14 repère le moment où il n'y a plus de 2,4-DMP en solution. Sachant que le 2,4-DMP disparait au bout de 35 minutes d'ozonation, la courbe relative à l'évolution de l'élimination du COT en cours d'ozonation sans matériau montre que plus de 95% de COT demeure en solution à la disparition totale du 2,4-DMP. Ce COT restant en solution est représentatif des sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP qui demeurent et l'évolution du COT est liée à l'évolution de l'élimination de l'ensemble de ces sous-produits d'oxydation.

En absence de matériau, la courbe relative à l'élimination du COT est d'allure pratiquement linéaire. Sachant que la concentration d'ozone en phase liquide augmente progressivement dès la disparition du 2,4-DMP (cf. §III.2), il n'y a plus de limitation due au transfert d'ozone à partir de ce moment-là et un régime chimique est alors établi. Cela traduit le fait que les sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP sont des molécules plus réfractaires à l'ozone que la molécule initiale en elle-même et auxquelles correspondent des cinétiques d'oxydation lentes.

En présence de matériaux, un effet bénéfique est observé ; les cinétiques d'élimination du COT sont toujours améliorées en comparaison avec l'ozonation sans matériau. L'alumine-γ, à l'évidence, est le meilleur matériau avec 71% de COT éliminé au bout de 8 heures, suivie de la LTA (48%), de la mordénite (44%), de la ZSM-5 (38%), de l'Al-MCM-41 (37%) et enfin de la faujasite-Y (34%). L'ozonation sans matériau n'a permis l'élimination que de 29% du COT initial pour une même durée de traitement.

Il est intéressant de distinguer deux périodes pour examiner l'évolution du COT. Pendant les premières 35 minutes, alors que le 2,4-DMP est toujours présent en solution, la faujasite-Y possède le meilleur rendement en élimination de COT, suivie de la mordénite. Mais la faujasite-Y est le meilleur adsorbant vis-à-vis de ce 2,4-DMP, suivie de la mordénite (cf. §III.1) ; l'effet d'élimination du COT observé en présence de ces deux matériaux pendant les premières 35 minutes des expériences d'ozonation/adsorption simultanées est donc associé à l'adsorption du 2,4-DMP.

Après 35 minutes d'ozonation, il n'y a plus de 2,4-DMP en solution ; il est alors évident que l'amélioration de l'élimination du COT est en lien direct avec l'élimination des sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP. Cette amélioration résulte d'un effet de synergie ayant lieu lors du couplage des deux techniques, ozonation et adsorption. Les mécanismes expliquant la différence entre les comportements des différents matériaux seront détaillés plus tard, lors de la comparaison des procédés ozonation/adsorption simultanées et séquentielles (cf. §III.5).

III.4.2.3 Evolution du pH

Le pH est largement connu comme un paramètre important lors de l'ozonation en phase liquide. Plus le pH est élevé (>7), plus la formation de radicaux hydroxyle est favorisée en raison de l'interaction entre l'ozone et les ions HO^-. La Figure III.15 présente l'évolution du

pH pendant le traitement par ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des différents matériaux.

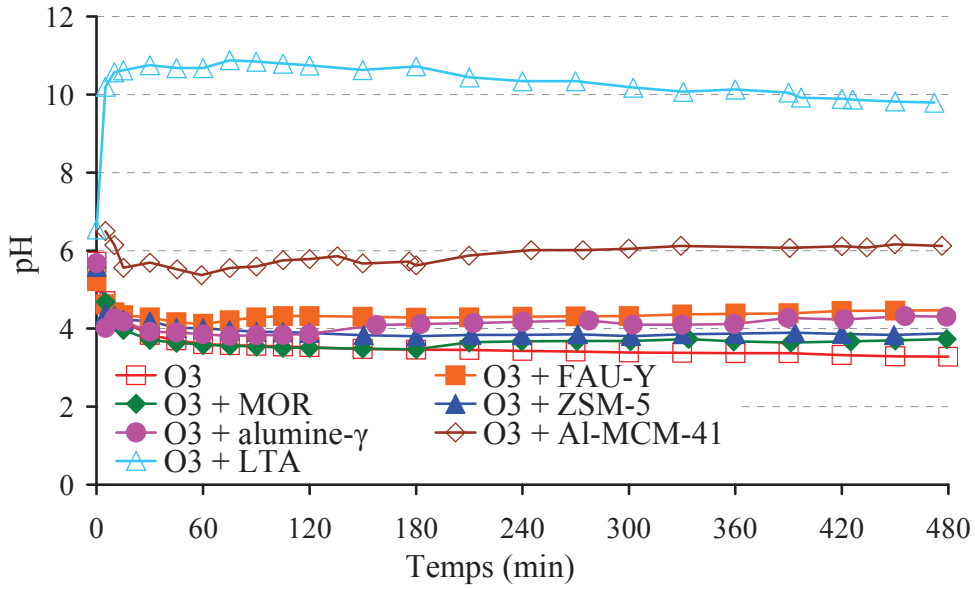

Figure III.15 Evolution pH pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Durant l'ozonation sans matériau, le pH de la solution décroit rapidement pendant la première heure d'ozonation avant de se stabiliser. La décroissance du pH pendant les premières minutes d'ozonation a été observée lors d'autres études d'ozonation de 2,4-DMP (Vittenet et al. 2013, Trapido et al. 1998) et de phénols (He et al. 2008), pour des valeurs initiales de pH inférieures à 7. Cette décroissance de pH est certainement liée aux réactions entre l'ozone et les différents composés organiques existants en solution lors de l'expérience. En effet, l'ozone réagit en premier lieu avec le 2,4-DMP pour donner naissance à certains sous-produits d'oxydation qui acidifient la solution. Le palier ensuite observé peut être lié à l'aspect réfractaire des diverses molécules issues de l'oxydation des premières catégories de sous-produits et qui persistent en solution.

Un comportement similaire à été observé avec la faujasite-Y, la mordénite, la ZSM-5 et l'alumine-γ. Pour ces matériaux, les paliers observés sont légèrement moins acides que celui observé dans le cas de l'ozonation sans matériau ; ceci est probablement dû à un effet

d'adsorption de certains sous-produits d'oxydation à caractère acide à l'intérieur des matériaux, réduisant ainsi la teneur en composés acides de la solution.

Dans le cas de l'Al-MCM-41, une augmentation du pH du milieu à été observée dès son introduction dans le réacteur, suivie d'une décroissance pendant les premières 60 minutes d'oxydation, mais cette décroissance a été suivie d'une légère ré-augmentation du pH jusqu'à atteindre un palier. Ce palier observé est nettement au-dessus des paliers observés en ozonation sans matériau ou en traitement simultané ozonation/adsorption en présence des zéolithes ou de l'alumine-γ. En se basant sur la même hypothèse d'adsorption des sous-produits d'oxydation, ce comportement peut être expliqué par le fait que l'Al-MCM-41 adsorbe certains sous-produits d'oxydation à caractère acide plus que les autres matériaux, ou que les espèces de sous-produits d'oxydation générés sont de caractère différent. Il est aussi probable qu'une dégradation du matériau ait lieu et qu'il en résulte une libération des espèces de type base faible dans le milieu dès introduction du matériau. Ce dernier constat a aussi été reporté par Vittenet (2014) lors de son étude de ce même matériau où l'analyse des bandes OH par FTIR (Fourier Transform InfraRed) a montré une modification des groupes OH et le remplacement des groupements Si-O(H)-Al par des silanols isolés.

Au contraire de tous les autres matériaux, une augmentation significative du pH du milieu a été observée dans le cas de la LTA et ceci dès l'introduction du matériau dans le réacteur. Il est très probable que le matériau lui-même ne soit pas stable dans les conditions de l'essai et libère des espèces de type base faible. Un comportement similaire a été reporté par Vittenet et al. (2013). En effet, les analyses FTIR ont permis d'identifier la disparition des sites basiques Na^+ confirmant le fait qu'un échange entre le cation compensateur de la zéolithe et les ions H^+ de la solution a eu lieu, augmentant ainsi son pH. Un palier est observé pendant les 2 premières heures du traitement puis la valeur de pH décroit très légèrement mais reste toujours élevée, en comparaison des valeurs obtenues en ozonation sans matériau et en traitement d'ozonation/adsorption en présence des autres matériaux. La décroissance de pH après 2 heures de traitement est probablement due à la génération de certains sous-produits à caractère acide qui ne sont pas adsorbables par la LTA et difficilement oxydables par l'ozone et qui, par la suite, demeurent en solution et acidifient le milieu.

III.4.2.4 Profils d'ozone en phase gaz et en phase liquide

Les profils d'ozone dissous en solution et d'ozone gazeux en sortie du réacteur sont présentés sur la Figure III.16. Le trait pointillé vertical de cette figure repère le moment où il n'y a plus de 2,4-DMP en solution. (G) correspond à la concentration d'ozone dans le gaz et (L) correspond à celle dans le liquide. Ces profils éclairent les mécanismes mis en jeu lors de l'ozonation sans matériau et lors du traitement simultané ozonation/adsorption.

Tout d'abord, et comme rapporté précédemment lors de l'étude dédiée à l'ozonation sans matériau (cf. §III.2), la concentration de l'ozone dissous en solution demeure nulle durant toute la période de dégradation du 2,4-DMP, ce qui indique que le phénomène limitant la réaction entre l'ozone et le 2,4-DMP est le transfert interfacial d'ozone, contrôlant ainsi la cinétique d'oxydation. Ce constat est aussi valable dans le cas du traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux.

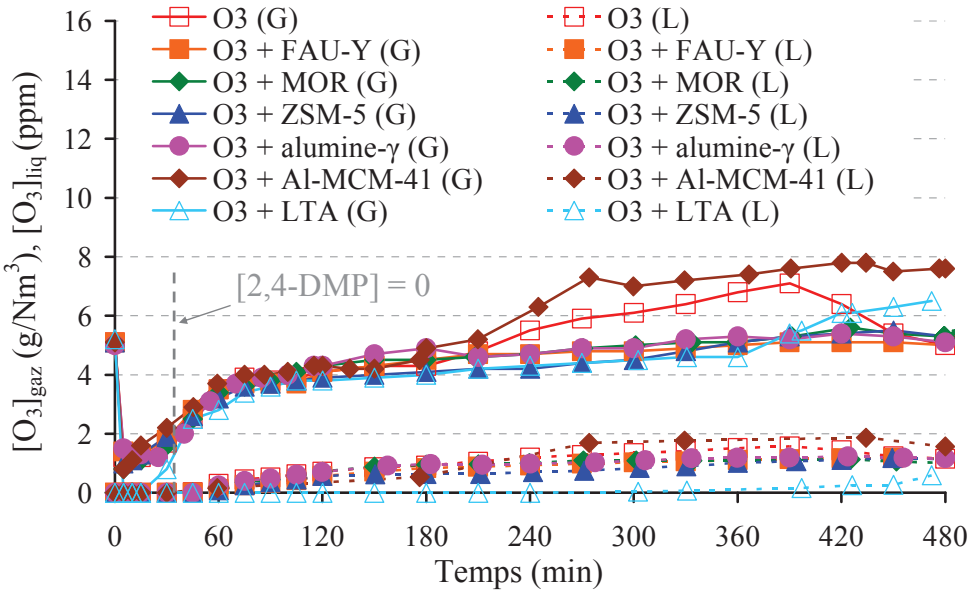

Figure III.16 Profils d'ozone en phase gaz et en phase liquide pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Dès la dégradation complète du 2,4-DMP, pour tous les matériaux excepté la LTA, la concentration d'ozone en solution augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier. Ce comportement témoigne du caractère réfractaire des sous-produits d'oxydation envers l'ozone.

La cinétique d'oxydation des diverses catégories de sous-produits d'oxydation est de plus en plus lente, l'ozone s'accumule progressivement en solution jusqu'à atteindre une valeur limite.

Les profils d'ozone dans le gaz de sortie du réacteur et d'ozone dissous, obtenus dans le cas du procédé simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux (excepté la LTA), se superposent à ceux obtenus en ozonation sans matériau ; aucune consommation supplémentaire d'ozone n'est observée. Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'étude de la décomposition d'ozone en présence de matériaux et en absence de 2,4-DMP (cf. §III.3) ; ces matériaux ne contribuent pas à la décomposition d'ozone en radicaux hydroxyle.

Il est à signaler que les différences observées, au cours du traitement, pour les profils d'ozone gaz dans le cas de l'ozonation sans matériau et du procédé simultané ozonation/adsorption en présence d'Al-MCM-41 sont vraisemblablement des artéfacts expérimentaux. Une augmentation de la température ambiante a engendré une augmentation de la production de l'ozoneur, d'où l'excès observé en sortie. Cependant, cet artéfact est sans effet visible sur la concentration en ozone dissous, déjà élevée car on est alors en régime chimique, et donc sans effet sur les résultats rapportés.

Dans le cas de la LTA, Les profils d'ozone gaz et d'ozone dissous sont différents. La concentration en ozone dissous reste égale à 0 même après que le 2,4-DMP ait été totalement éliminé et la concentration en ozone dans le gaz de sortie de réacteur est, au début de l'expérience, significativement inférieure à celle observée pour les autres essais. Ces deux observations semblent indiquer une forte consommation d'ozone au sein du liquide en présence de LTA et de 2,4-DMP ou de ses sous-produits d'oxydation. Ainsi, l'ozone réagirait fortement avec le 2,4-DMP, avec ses sous-produits ou se décomposerait au contact de la LTA. Mais il faut immédiatement rappeler que nous avons observé par ailleurs les résultats qui suivent :

- La présence de LTA ne favorise pas l'auto-décomposition de l'ozone (cf. §III.3.2) en absence de 2,4-DMP ;
- La présence de LTA n'accélère pas la dégradation du 2,4-DMP (cf. §III.4.2.1) ;
- La présence de LTA n'accélère pas de façon marquante l'élimination du COT (cf. §III.4.2.2) et donc la réaction avec les sous-produits.

Les profils d'ozone dans le gaz de sortie et au sein du liquide restent donc sans explication à ce stade.

III.4.2.5 Evolution des sous-produits d'oxydation

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'ozonation sans matériau et du traitement simultané ozonation/adsorption en présence des différents matériaux, l'évolution des sous-produits de réaction a été suivie pendant les expériences. Les sous-produits d'oxydation n'ont pas été identifiés ; seule une approche de quantification globale a été adoptée en se basant sur les aires des pics des sous-produits détectables par HPLC à la longueur d'onde 254 nm. La Figure III.17 présente l'évolution de la concentration du 2,4-DMP et des sous-produits d'oxydation durant les expériences d'ozonation sans matériau et de traitement simultané ozonation/adsorption. Ces résultats mettent en évidence l'existence de trois étapes durant le processus d'ozonation.

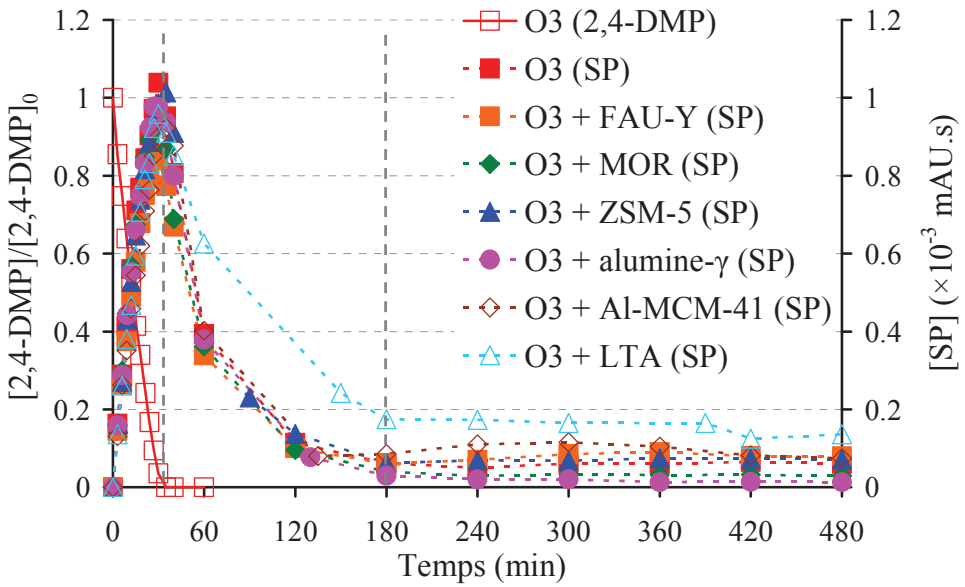

Figure III.17 Evolution de la concentration du 2,4-DMP et de ses sous-produits d'oxydation pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Pendant les premières 35 minutes d'expériences, le 2,4-DMP est oxydé par l'ozone et sa concentration diminue linéairement au cours du temps. Dans le même temps, la concentration des premières catégories de sous-produits d'oxydation, résultant de la réaction directe entre l'ozone et le 2,4-DMP, augmente graduellement jusqu'à atteindre un maximum à 35 minutes.

A partir de 35 minutes, étant donné qu'il n'y a plus de 2,4-DMP en solution, l'ozone réagit avec les premières catégories de sous-produits et leur concentration diminue progressivement. Cette réaction est plus lente que celle de l'oxydation du 2,4-DMP ; il faut environ 3 heures d'ozonation pour dégrader ces sous-produits, témoignant d'une cinétique d'oxydation plus lente.

Toutefois, un palier est observé à partir de 3 heures d'expérience, indiquant ou bien que certaines catégories de sous-produits d'oxydation du 2,4-DMP sont réfractaires à l'ozone, ou bien qu'il s'agit d'autres catégories de sous-produits résultant de la réaction entre les premières catégories de sous-produits avec l'ozone, qui sont détectables à cette même longueur d'onde, et qui sont de plus en plus réfractaires à l'ozone. Ces résultats sont d'une grande utilité pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des expériences d'ozonation.

Suite à cette étude, diverses catégories de sous-produits ont pu être déterminées et le lien entre leur évolution et celle du 2,4-DMP a été avéré. Le schéma réactionnel proposé est celui du système de réaction séries/parallèle représenté sur la Figure III.18.

$$2,4DMP + O_3 \rightarrow SP_1 \qquad \text{(Pendant les 35 premières minutes)}$$

$$SP_1 + O_3 \rightarrow SP_2$$

$$SP_2 + O_3 \rightarrow SP_3 \rightarrow CO_2 \qquad \text{(Après 35 minutes)}$$

Figure III.18 Schéma global proposé pendant le traitement d'ozonation du 2,4-DMP.

III.5 Elimination du 2,4-DMP par traitement séquentiel ozonation puis adsorption : cas de l'alumine-γ et de la faujasite-Y

Comme rapporté précédemment, il y a un lien certain entre la disparition des sous-produits et l'élimination du COT. En effet, plusieurs scénarios liés aux sous-produits peuvent avoir lieu lors du traitement simultané ozonation/adsorption. Les sous-produits peuvent être éliminés par oxydation par voie directe ou indirecte, ou bien adsorbés dans les pores du matériau, ou bien les deux phénomènes peuvent se produire simultanément. Il se peut aussi que certaines catégories de sous-produits soient réfractaires à l'ozone mais adsorbables par le matériau ou encore non réfractaires à l'ozone et non adsorbables.

L'étude du traitement séquentiel permettra de mieux comprendre les mécanismes d'élimination des sous-produits d'oxydation et donc d'identifier l'origine de l'élimination du COT et donc du rôle du matériau lors du traitement simultané ozonation/adsorption. La démarche qui sera suivie dans cette étude est la suivante :

- Une première étape d'ozonation dans le but de générer des sous-produits d'oxydation.
- Une seconde étape d'adsorption dans le but de caractériser l'adsorption des sous-produits générés pendant la première étape sur les différents matériaux.

Comme deux différentes catégories de sous-produits ont été identifiées, la durée de la phase d'ozonation sera liée à la durée nécessaire pour générer chaque catégorie de sous-produits. D'après les résultats précédents (cf. §III.4.2.5) :

- Si la première catégorie de sous-produits est visée, dans ce cas la phase d'ozonation ne dure que 35 minutes, temps nécessaire pour la génération de cette catégorie ;
- Si la seconde catégorie de sous-produits est visée, la durée d'ozonation nécessaire est alors 3 heures.

Dans les deux cas, l'étape d'ozonation est suivie d'une étape d'adsorption et la durée totale du traitement est fixée à 8 heures afin de comparer les performances des deux procédés, simultané et séquentiel. D'après les études précédentes d'adsorption seule (cf. §III.1) et de traitement simultané ozonation/adsorption (cf. §III.4), seuls deux matériaux ont été sélectionnées pour être étudiés en mode séquentiel ; la faujasite-Y, en tant que meilleur matériau testé en adsorption seule du 2,4-DMP et l'alumine-γ en tant que meilleur matériau testé en traitement simultané ozonation/adsorption. Dans toutes les expériences, le 2,4-DMP est éliminé pendant les premières 35 minutes, tout l'intérêt sera alors focalisé sur l'évolution du COT et des sous-produits d'oxydation.

III.5.1 Protocole opératoire

Pour chacun des deux matériaux sélectionnés, deux expériences ont été réalisées. Chaque expérience comporte une phase d'ozonation sans matériau suivie d'une phase d'adsorption seule. Une fois la phase d'ozonation terminée (durée égale à 35 minutes ou 3 heures selon la catégorie de sous-produits étudiée), le flux gazeux d'ozone est stoppé et remplacé par un flux d'azote équivalent ; le matériau est introduit seulement à ce moment-là dans le réacteur, pour

débuter la phase d'adsorption. Les résultats de ces deux expériences sont comparés aux résultats de l'ozonation sans matériau et du traitement simultané ozonation/adsorption.

III.5.2 Résultats relatifs à l'alumine et discussion

La Figure III.19 et la Figure III.20 présentent simultanément l'évolution du COT et des sous-produits d'oxydation dans le cas de l'alumine-γ. Les résultats montrent que l'effet observé durant le traitement simultané en utilisant ce matériau est majoritairement dû à un effet d'adsorption de certains sous-produits d'oxydation spécifiques. Dans le cas du traitement séquentiel avec arrêt de l'ozonation à 35 minutes, l'élimination COT est très limitée pendant la période d'adsorption. L'alumine-γ adsorbe donc difficilement la première catégorie de sous-produits d'oxydation directe du 2,4-DMP, générés durant les premières 35 minutes d'ozonation. A l'inverse, dans le cas du traitement séquentiel avec ozonation pendant 3 heures, la mise en adsorption seule s'accompagne d'une forte diminution du COT de la solution. L'alumine-γ adsorbe donc beaucoup plus facilement la seconde catégorie de sous-produits qui sont générés entre 35 minutes et 3 heures d'ozonation.

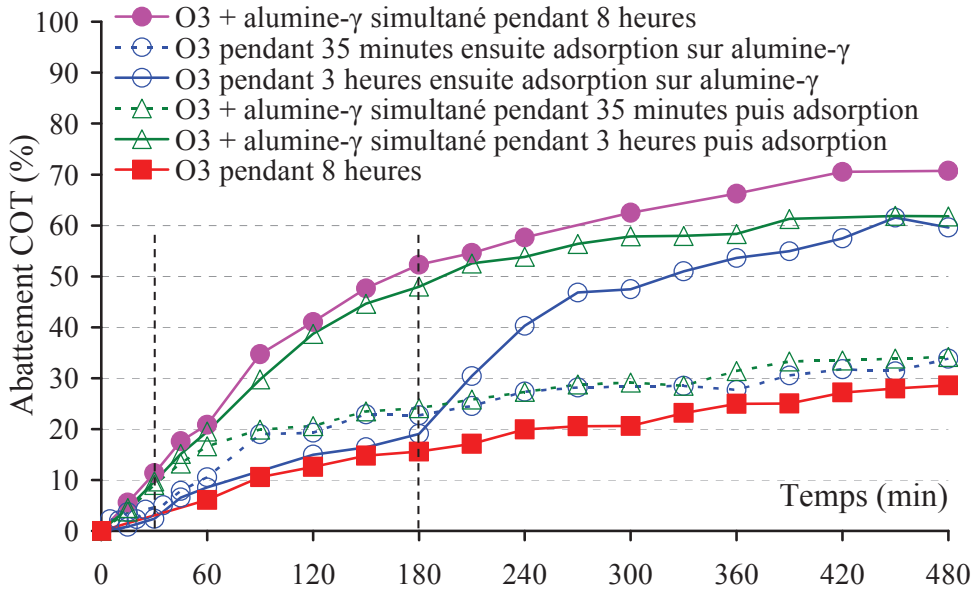

Figure III.19 Evolution de l'élimination du COT pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de l'alumine-γ. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Rappelons que, selon l'étude de l'ozonation sans matériau, cette seconde catégorie de sous-produits s'est révélée réfractaire à l'oxydation. En présence d'alumine-γ, cette catégorie

de sous-produits est adsorbée, ce qui confirme que l'amélioration de l'élimination de COT dans le cas de ce matériau est majoritairement le résultat d'un phénomène d'adsorption de ces sous-produits spécifiques. Plusieurs études publiées dans la littérature confirment l'effet bénéfique de l'emploi de l'alumine-γ pendant l'ozonation et relient l'amélioration des performances à l'adsorption des sous-produits d'oxydation (Keykavoos et al. 2013, Pocostales et al. 2011, Kasprzyk-Hordern et al. 2006, Nawrocki et Kasprzyk-Hordern 2010). Parallèlement à notre étude, Vittenet (2014) a identifié les sous-produits générés pendant l'ozonation de 2,4-DMP. Les acides carboxyliques (acide acétique, acide formique et acide oxalique) constituent environ 95% du COT contenu dans la solution après 6 heures d'ozonation. Des analyses ATG (Analyse ThermoGravimétrique) ont confirmées l'adsorption de ces acides carboxyliques sur l'alumine-γ.

Ces observations sont confirmées par l'évolution des sous-produits d'oxydation. La Figure III.20 montre que, dans le cas du traitement séquentiel avec 35 minutes d'ozonation, les sous-produits qui subsistent ne sont pas éliminés pendant l'étape subséquente d'adsorption. L'alumine-γ adsorbe mal la première catégorie de sous-produits. La courbe représentant l'évolution des sous-produits d'oxydation dans le cas du traitement séquentiel comportant une phase d'ozonation de 3 heures n'a pas été représentée sur la Figure III.20 car les sous-produits correspondants sont des molécules hautement oxydées ayant perdu leurs caractère aromatique et qui ne sont plus détectés par HPLC à 254 nm. La Figure III.20 montre aussi le rôle essentiel que joue l'ozone dans le procédé ; en effet, si l'étape d'ozonation ne dure que 35 minutes (temps nécessaire pour éliminer le 2,4-DMP), les sous-produits générés sont difficilement ou peu adsorbables, il faut alors que l'étape d'ozonation dure plus longtemps pour générer des sous-produits plus facilement adsorbables par le matériau.

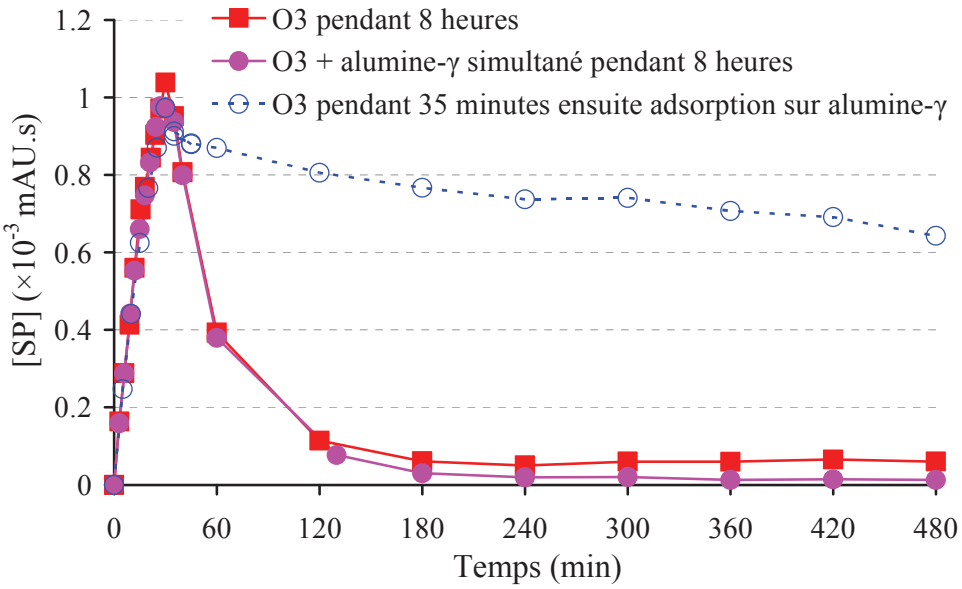

Figure III.20 Evolution des sous-produits d'oxydation pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de l'alumine-γ. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu dans le cas de l'alumine-γ, deux expériences supplémentaires ont été réalisées. La première expérience consiste en un traitement simultané d'adsorption/ozonation pendant 35 minutes suivi d'une étape d'adsorption seule en remplaçant le flux d'ozone par un flux équivalent d'azote pur. La seconde expérience est similaire à la première sauf que la durée du traitement simultané dure 3 heures. Les résultats de ces deux expériences sont aussi présentés sur la Figure III.19. Le résultat de la première expérience conduit à une élimination du COT aussi limitée que pour l'expérience de traitement séquentiel avec 35 minutes d'ozonation et confirme bien que la durée d'ozonation de 35 minutes n'est pas suffisante pour la génération de sous-produits adsorbables par l'alumine-γ. Le résultat de la seconde expérience apporte des éléments supplémentaires à la compréhension des mécanismes ayant lieu. La diminution progressive du COT en solution pendant la période inférieure à 3 heures montre que les sous-produits résultant de l'oxydation des premiers sous-produits d'oxydation directe du 2,4-DMP commencent à s'adsorber progressivement sur l'alumine-γ dès leur production. Les performances finales obtenues lors de cette seconde expérience sont similaires à celles obtenues lors du traitement séquentiel comportant une phase d'ozonation d'une durée de 3 heures. Cela confirme bien que le processus qui gouverne lors de ces expériences est bien

un processus d'adsorption de la seconde catégorie de sous-produits qui commence à apparaitre dès 35 minutes d'ozonation.

En termes de performances, les résultats obtenus par le traitement simultané et le traitement séquentiel sont proches ; 71% du COT est éliminé par le traitement simultané comparé à 60% en traitement séquentiel. Cependant, la différence de consommation d'ozone entre les deux procédés est considérable. D'un point de vue industriel, le procédé séquentiel ozonation puis adsorption est plus économique que le procédé simultané ozonation/adsorption. Cependant, l'étape d'ozonation durant 3 heures dans les conditions de l'étude est indispensable.

III.5.3 Faujasite-Y

Les mêmes expériences en mode séquentiel ont été menées en présence de faujasite-Y. La Figure III.21 présente l'évolution du COT dans le cas de ce matériau. Quelles que soient les circonstances, l'arrêt de l'ozonation et l'ajout du matériau ne conduisent jamais à une élimination significative du COT. Vittenet (2014) a confirmé par des analyses ATG qu'il n'y a pas d'adsorption de sous-produits d'oxydation sur la Faujasite-Y. D'après ces résultats, il est évident que, au contraire de l'alumine-γ et malgré ses propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis du 2,4-DMP, la faujasite-Y n'adsorbe aucune des deux catégories de sous-produits d'oxydation, ce qui réduit nettement ses performances comparé à l'alumine-γ.

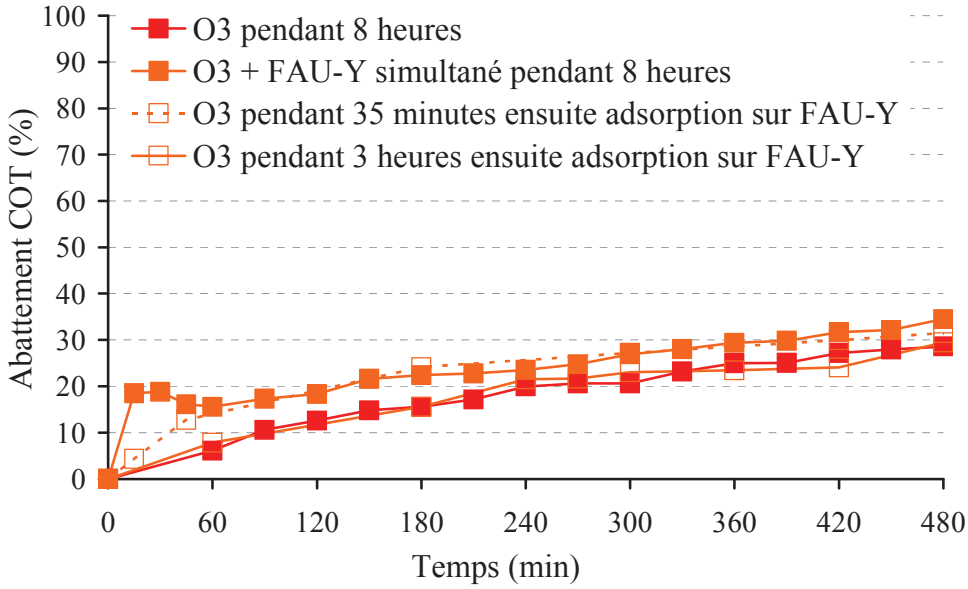

Figure III.21 Evolution de l'élimination du COT pendant les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le cas de la faujasite-Y. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

III.5.4 Conclusion partielle

La première catégorie de sous-produits d'oxydation produite pendant les premières 35 minutes d'ozonation est majoritairement des produits aromatiques à caractère relativement hydrophobe. Au contraire, la seconde catégorie de sous-produits d'oxydation générés entre 35 minutes et 3 heures d'ozonation est majoritairement des acides aliphatiques à caractère hydrophile. Compte tenu du fort caractère hydrophile caractérisant l'alumine-γ, la seconde catégorie de sous-produits est adsorbable par ce matériau à l'inverse de la première catégorie. Le même raisonnement peut être appliqué dans le cas de la faujasite-Y. En effet, la faujasite-Y possède un caractère hydrophobe qui explique l'absence d'adsorption des acides aliphatiques hydrophiles. Il faut en outre admettre l'hypothèse que la faujasite-Y adsorbe le 2,4-DMP, molécule très hydrophobe, mais sans adsorber les premiers sous-produits dont le caractère hydrophobe est forcément moins marqué.

III.6 Réutilisation et régénération de l'alumine-γ

L'alumine-γ a prouvé son efficacité pour l'élimination du COT, que se soit en mode de traitement simultané ou séquentiel. L'efficacité de ce matériau dépasse largement celle des autres matériaux testés. En premier lieu, l'étude de la possibilité de réutilisation de l'alumine-γ pendant plusieurs cycles de traitement simultané, sans régénération du matériau entre un cycle et un autre, sera abordée. Ensuite, l'étude de l'efficacité de la régénération de l'alumine-γ sera réalisée. Ces deux études permettront de confirmer l'efficacité de l'alumine-γ à long terme et donc de juger de la possibilité de son utilisation dans un procédé industriel.

III.6.1 Réutilisation de l'alumine-γ

III.6.1.1 Protocole opératoire

Des expériences successives en mode ozonation/adsorption simultanées ont été réalisées dix fois de suite en utilisant le même lot d'alumine-γ. Ces expériences sont réalisées en suivant le protocole décrit au § III.4.1. La durée de chaque expérience est fixée à 8 heures. A la fin de chaque cycle, l'alumine-γ a été récupérée afin d'être réutilisée dans un nouveau cycle, mais sans subir aucune régénération ou traitement spécifique entre cycles. Entre chaque cycle, le réacteur est chargé par une nouvelle solution de 2,4-DMP. Durant chacune des expériences, des échantillons de la solution sont prélevés à différents intervalles de temps, puis filtrés avant

d'être analysés afin de suivre l'évolution de la concentration du 2,4-DMP et l'évolution du COT restants en solution. La concentration en ozone dissous et la concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur ont été suivies en continu pendant ces expériences.

III.6.1.2 Résultats et discussion

La Figure III.22 et la Figure III.23 présentent respectivement l'évolution de la concentration du 2,4-DMP et du COT pendant les cycles de réutilisation de l'alumine-γ comparés aux résultats obtenus lors de l'ozonation sans matériau. La Figure III.22 montre que, pour tous les cycles de réutilisation de l'alumine-γ, la cinétique globale de dégradation du 2,4-DMP est semblable à celle obtenue en ozonation sans matériau. Ce résultat justifie encore une fois que l'alumine-γ, que ce soit neuve ou usagée n'a aucun effet bénéfique sur la dégradation du 2,4-DMP.

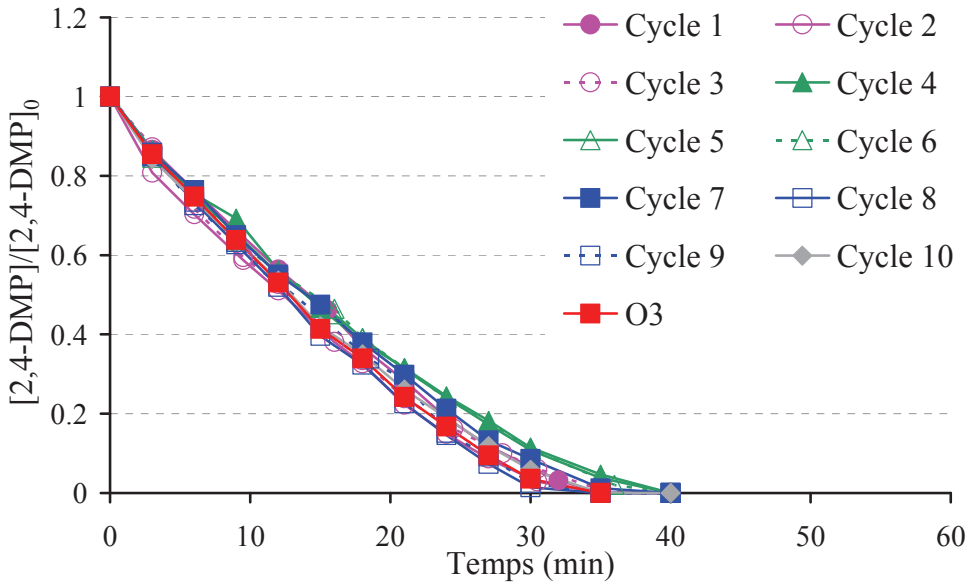

Figure III.22 Evolution de la concentration du 2,4-DMP pendant les cycles de réutilisation de l'alumine-γ sans régénération. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

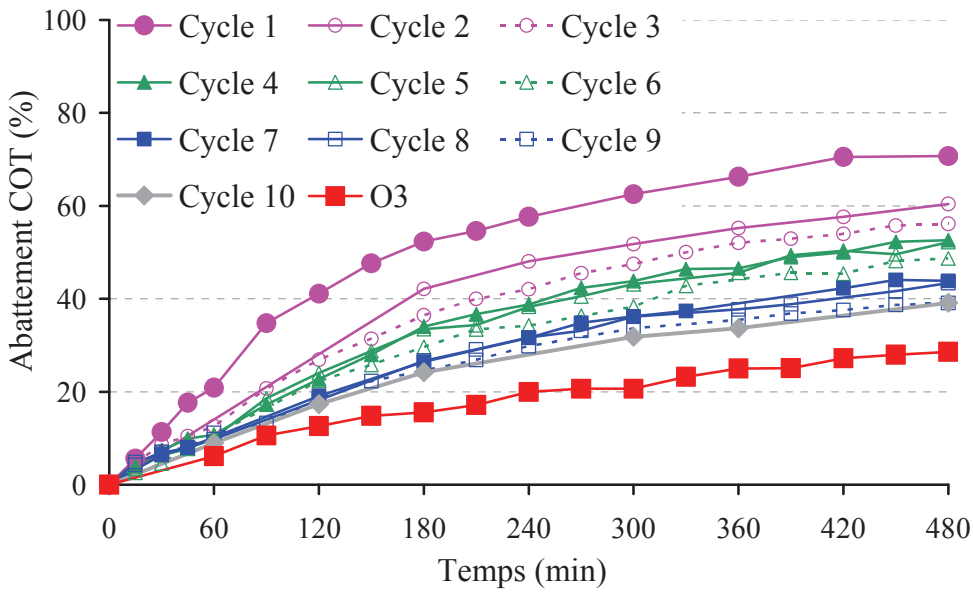

Figure III.23 Evolution de l'élimination du COT pendant les cycles de réutilisation de l'alumine-γ sans régénération. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

La Figure III.23 montre très clairement que l'efficacité de l'alumine-γ en élimination de COT décroit significativement après chaque cycle de réutilisation sans régénération. Il est tout de même à signaler que, malgré la baisse de performances du traitement simultané sur l'alumine-γ cycle après cycle, ce mode de traitement reste nettement meilleur que le traitement classique d'ozonation sans matériau, même après 10 cycles de réutilisation du matériau sans régénération.

La baisse des performances en termes d'élimination de COT lors de la réutilisation de l'alumine-γ en mode simultané est très probablement le résultat d'un phénomène d'adsorption cumulative des sous-produits d'oxydation au sein des pores du matériau. Ce résultat confirme les résultats précédents sur les mécanismes impliqués lors du traitement simultané avec ce matériau (cf. §III.5), qui correspondent principalement à l'adsorption de certains sous-produits d'oxydation au sein des pores de l'alumine-γ. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'alumine-γ diminue cycle après cycle, réduisant ainsi la capacité globale d'élimination du COT par le traitement simultané.

III.6.2 Régénération de l'alumine-γ

L'emploi de l'alumine-γ dans un traitement simultané ozonation/adsorption a amélioré nettement l'efficacité du traitement grâce à un effet d'adsorption de certains dérivés d'oxydation du 2,4-DMP par l'alumine-γ. L'étude de la réutilisation du matériau sans régénération a montré que l'efficacité du traitement diminue en raison de l'accumulation des sous-produits dans les pores du matériau. L'objectif final de l'étude est d'utiliser le même matériau pour des durées de traitement plus longues sans perte de performance dans le temps. Il est évident que, après l'utilisation de l'alumine-γ pendant un certain nombre de cycles sans régénération, il est nécessaire de régénérer le matériau. Cette partie est donc consacrée à l'étude de la possibilité de rétablir les performances initiales de l'alumine-γ par régénération. Pour cela, le lot d'alumine-γ utilisé pendant les dix cycles de traitement simultané ozonation/adsorption sera régénéré de deux manières différentes ; par traitement à l'ozone et par traitement thermique. Les performances du matériau régénéré seront comparées à celles du matériau neuf. Cette étude permettra de juger de l'applicabilité industrielle de l'alumine-γ en traitement d'ozonation/adsorption.

III.6.2.1 Protocole opératoire

La masse d'alumine-γ récupérée après avoir été utilisée pendant les 10 cycles de traitement simultané est séchée à 60°C pendant une période de 24 heures. Ensuite, la moitié est régénérée thermiquement et l'autre moitié est régénérée à l'ozone en phase gaz. Les deux protocoles de régénération sont les suivants :

- Régénération thermique

Le matériau est séché à 120°C pendant 20 minutes avant d'être régénéré sous air dans un four à une température de 500°C pendant 6 heures.

- Régénération à l'ozone en phase gaz

Le matériau est placé dans une colonne alimentée par le bas, par un débit de gaz ozoné égal à 30 L/h ayant une concentration en ozone égale à 30 g/Nm^3, pendant une période de 5 heures. Ces paramètres d'ozonation en phase gaz ont été déterminés après avoir estimé le flux d'ozone nécessaire pour éliminer le COT adsorbé dans l'alumine-γ pendant les dix cycles du traitement simultané. Il a été supposé que tout le COT s'adsorbe sur l'alumine-γ pendant le

traitement simultané. Cette hypothèse est majorante car une partie du carbone se transforme en CO_2 pendant le traitement. La quantité d'ozone nécessaire à la transformation de tout le carbone adsorbé en CO_2 a été ensuite déterminée en considérant la réaction d'oxydation directe via l'ozone moléculaire selon l'Équation 32. La quantité d'ozone moléculaire nécessaire pour la dégradation du carbone adsorbé a été ainsi déterminée puis multipliée par un facteur 1,5 afin d'assurer un excès d'ozone pour faire face aux limitations de transfert susceptibles d'avoir lieu.

$$C_8H_{10}O + \frac{20}{3}O_3 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O \qquad \text{Équation 32}$$

Suite aux traitements, 3,7 g d'alumine-γ régénérée thermiquement et une quantité identique d'alumine-γ régénérée à l'ozone en phase gaz ont été utilisées chacune dans un essai de traitement simultané ozonation/adsorption en suivant le protocole employé lors de l'étude précédente du procédé simultané (cf. §III.4). Une expérience supplémentaire de traitement simultané en utilisant 3,7 g d'alumine-γ neuve a été aussi réalisée afin de comparer les performances des matériaux régénérés au matériau neuf.

III.6.2.2 Résultats et discussion

La Figure III.24 et la Figure III.25 comparent l'évolution du 2,4-DMP et du COT pendant les traitements simultanés ozonation/adsorption réalisés avec les matériaux neuf et régénérés, et avec l'ozonation sans matériau.

Les résultats obtenus pour la dégradation du 2,4-DMP rejoignent les résultats précédents (cf. §III.4.2.1) et montrent encore une autre fois que l'ajout d'alumine-γ, que ce soit neuve ou régénérée, n'a pas d'effet sur la dégradation du 2,4-DMP.

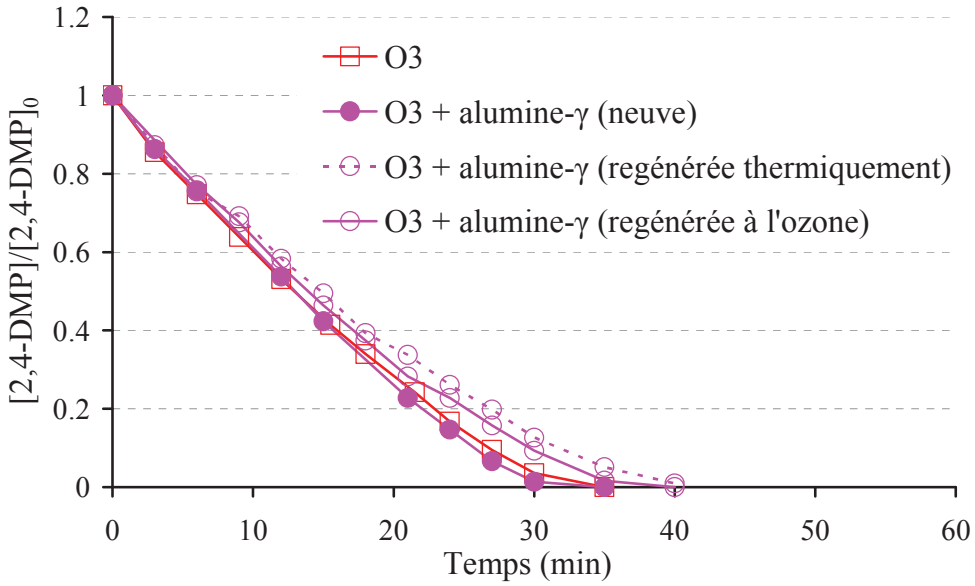

Figure III.24 Comparaison de l'évolution de la concentration du 2,4-DMP pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en utilisant l'alumine-γ neuve, régénérée à l'ozone et régénérée thermiquement. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1,85 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

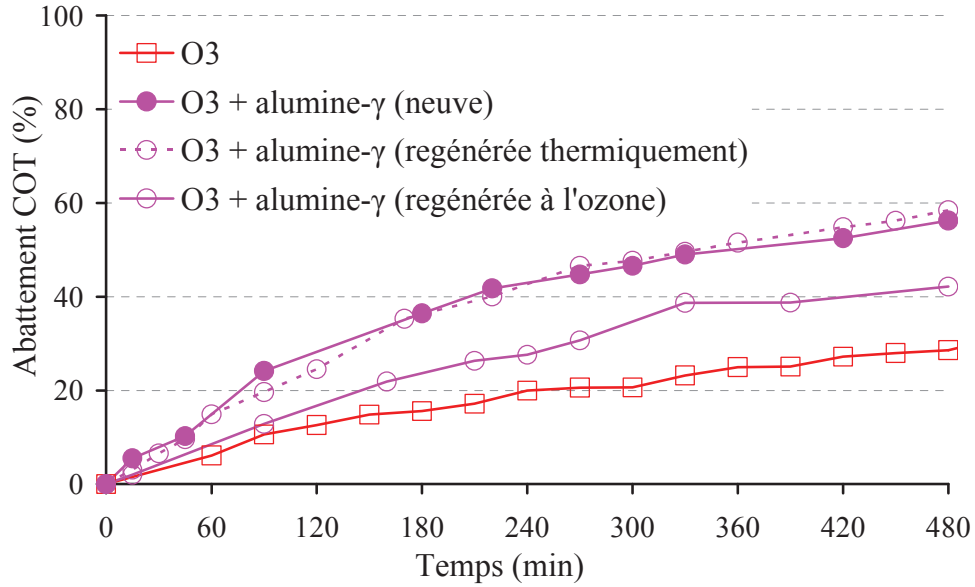

Figure III.25 Comparaison de l'évolution de la concentration du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en utilisant l'alumine-γ neuve, régénérée à l'ozone et régénérée thermiquement. $[O_3]_{G,E}$ = 5 g/Nm^3, Q_G = 30 L/h, $[2,4\text{-DMP}]_0$ = 50 mg/L, [matériau] = 1,85 g/L, V_L = 2 L, T = 25°C.

III.6.2.2.1 Cas de la régénération thermique

Les résultats obtenus pour l'élimination du COT montrent que les performances obtenues dans le cas de l'alumine-γ régénérée thermiquement sont comparables à celles obtenues dans le cas du matériau neuf. Ces résultats indiquent non seulement que le matériau reste stable après exposition à l'ozone pendant de longues périodes, mais aussi renforce le constat d'adsorption des sous-produits d'oxydation pendant les cycles de traitement simultané (cf. §III.5). Ces sous-produits sont éliminés lors de la régénération.

La régénération thermique semble être très efficace vis-à-vis de l'élimination des sous-produits adsorbées au sein des pores de l'alumine-γ et la régénération du matériau est totale. L'alumine-γ, une fois régénérée pourrait donc être réutilisée pour de longues périodes dans d'autres cycles de traitement simultané ozonation/adsorption ou aussi séquentiels.

III.6.2.2.2 Cas de la régénération à l'ozone

Les performances obtenues par l'alumine-γ régénérée à l'ozone en phase gaz sont moins bonnes que celles obtenues en utilisant le matériau neuf ou régénéré thermiquement, mais restent plus élevées que celle d'une ozonation sans matériau. Ce résultat montre que le matériau n'a été régénéré que partiellement lors de cet essai. Cela pourrait être expliqué par le fait que les molécules adsorbées dans les pores de l'alumine-γ sont réfractaires à l'ozone, donc difficilement oxydables même en présence d'excès d'ozone. Mais il est tout simplement possible que les conditions dans lesquelles l'essai de régénération a été mené ne soient pas optimales.

III.7 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, l'élimination du 2,4-DMP par adsorption, par ozonation et par couplage des deux techniques a été étudiée. Divers matériaux ont été testés ; faujasite-Y, mordénite, ZSM-5, alumine-γ, Al-MCM-41 et LTA.

La première partie était consacrée à l'adsorption du 2,4-DMP en termes de cinétique et de capacité d'adsorption. L'étude des cinétiques d'adsorption a montré que le 2,4-DMP est adsorbé plus facilement sur la faujasite-Y, suivie de la mordénite. Des paliers ont été observés

dans le cas des autres matériaux indiquant l'absence d'adsorption ou des cinétiques d'adsorption trop lentes. La taille des pores et la composition des adsorbants sont à l'origine de ces comportements. En effet, plus les pores des matériaux sont étroits, plus la cinétique d'adsorption du 2,4-DMP à l'intérieur des pores est lente. Mais la taille des pores n'est pas le seul facteur déterminant, l'adsorption des molécules phénolées comme le 2,4-DMP sur les matériaux de type alumino-silicatés dépend fortement du ratio Si/Al qui définit l'hydrophobicité de ces matériaux. Plus le ratio Si/Al est élevé, plus le matériau est hydrophobe et plus l'affinité du matériau envers le 2,4-DMP est importante. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées par les modèles de Lagergren, de Ho et McKay et de Weber et Morris. Il en ressort que le processus de diffusion le plus probable est celui qui suit le modèle de pseudo-premier ordre et l'étape limitante dans ce processus est celle correspondant à la diffusion intra-particulaire.

L'étude des isothermes d'équilibre d'adsorption a montré que seuls deux matériaux possèdent de bonnes capacités d'adsorption ; la faujasite-Y suivie de la mordénite. La capacité d'adsorption de la ZSM-5 est négligeable et le reste des matériaux n'ont montré aucune capacité d'adsorption pour le 2,4-DMP. Les isothermes d'équilibre d'adsorption obtenus sont de type I, généralement obtenus pour les adsorbants de type microporeux ; elles ont été modélisées par différents modèles et le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé a été retenu pour caractériser les capacités maximales d'adsorption.

La seconde partie a été consacrée à l'étude de l'élimination du 2,4-DMP par ozonation sans matériau. Il en ressort que le 2,4-DMP est une molécule très réactive avec l'ozone et que la cinétique de sa dégradation par l'ozone est contrôlée par le transfert interfacial d'ozone. L'étude de l'effet des matériaux sur la décomposition d'ozone en phase liquide (en absence de 2,4-DMP) a été aussi abordée à pH 7. Aucun des matériaux testés n'accélère l'auto-décomposition d'ozone dans l'eau. L'hypothèse d'amélioration de la cinétique globale de dégradation du 2,4-DMP par amélioration de la voie indirecte lors de l'ozonation en présence des matériaux n'est donc pas retenue.

Le procédé de traitement par couplage ozonation/adsorption a été par la suite étudié. Deux modes de couplage ont été testés : traitement simultané ozonation/adsorption et traitement séquentiel ozonation puis adsorption. L'emploi des matériaux dans le procédé de traitement simultané n'a pas montré d'effet bénéfique sur la cinétique globale de dégradation du

2,4-DMP. Cette observation est cohérente, en raison des cinétiques d'adsorption lentes par rapport à celles d'oxydation, en raison de l'absence de décomposition d'ozone par les matériaux et en raison de l'existence des limitations de transfert interfacial d'ozone pendant l'étape de dégradation du 2,4-DMP. Cependant, en présence de matériaux, un effet bénéfique vis-à-vis de l'élimination du COT est observé ; les cinétiques d'élimination du COT sont améliorées en comparaison avec l'ozonation sans matériau. L'alumine-γ, à l'évidence, est le meilleur matériau avec 71% de COT éliminé en 8 heures. L'ozonation sans matériau n'a permis l'élimination que de 29% du COT initial pour une même durée de traitement. Une étude spécifique des sous-produits d'oxydation a révélé que le mécanisme caractéristique du traitement simultané est celui de l'adsorption de certaines espèces de sous-produits dans les pores du matériau. Une période d'ozonation de 3 heures est nécessaire pour la formation de ces espèces adsorbables. L'étude du procédé séquentiel a aussi confirmé ces résultats.

La comparaison des performances des traitements simultané et séquentiel montre que des performances très proches de celles obtenues par le traitement simultané peuvent être obtenues par le traitement séquentiel, à condition de maintenir une étape d'ozonation d'une durée de 3 heures, nécessaire pour la génération de sous-produits suffisamment hydrophiles pour être adsorbables par l'alumine-γ. Cela réduit très significativement la consommation d'ozone pendant le traitement pour des rendements similaires, ce qui est très intéressant de point de vue industriel.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la réutilisation et de la régénération de l'alumine-γ afin de prouver son efficacité à long terme et donc de juger de la possibilité de son utilisation dans un procédé industriel. Plusieurs cycles de traitement simultané ozonation/adsorption en présence d'alumine-γ ont été réalisés sans aucune régénération du matériau entre les cycles. Il en ressort que les performances obtenues en termes d'élimination de COT diminuent progressivement après chaque réutilisation. Ce résultat vient confirmer l'adsorption cumulative des sous-produits d'oxydation dans les pores de l'alumine-γ. Cependant, et même après 10 cycles successifs sans régénération, le procédé de traitement simultané ozonation/adsorption reste plus performant que l'ozonation sans matériau.

Finalement, la régénération de l'alumine-γ a été étudiée. La régénération thermique a permis la restauration complète des propriétés du matériau et les performances du matériau régénéré thermiquement sont identiques à celles du matériau neuf. La régénération à l'ozone en phase gaz a été testée mais n'a pas permis une élimination totale des sous-produits adsorbés ; en effet les molécules adsorbées dans les pores de l'alumine-γ sont réfractaires à l'ozone, ce qui pourrait expliquer ce résultat. Les résultats obtenus dans ce chapitre font de l'alumine-γ un adjuvant potentiel pour le traitement par ozonation des effluents aqueux.

Le chapitre suivant sera consacré au traitement de polluants organiques contenus dans un effluent industriel. On y comparera d'une part des techniques conventionnelles d'adsorption et d'ozonation et, d'autre part, le procédé couplant adsorption et ozonation. Cette étude sera réalisée en utilisant les mêmes matériaux que ceux étudiés dans ce présent chapitre, à l'exception de l'Al-MCM-41 et la LTA.

IV Application du procédé couplant ozonation et adsorption à un effluent industriel

Ce chapitre est dédié à l'application du procédé couplant ozonation et adsorption pour l'élimination des polluants organiques d'un effluent pétrochimique industriel dont les caractéristiques ont été présentées au §II.1.2. Les matériaux testés pour l'élimination de cet effluent sont l'alumine-γ, la faujasite-Y, la mordénite et la ZSM-5. Nous rappelons ici que ces essais sont réalisés en Chine.

Lors de l'étude relative au 2,4-DMP, bien que le couplage ozone/matériau ait montré son efficacité dans l'élimination du COT, l'élimination de la molécule modèle n'a pas été améliorée. Cette absence d'effet sur la dégradation de la molécule modèle est due à l'écart entre les deux cinétiques d'ozonation (rapide) et d'adsorption (lente). Suite à ces résultats, et dans une optique d'exploitation optimale du couplage ozone/matériau, il a été décidé d'utiliser des matériaux sous forme de poudre dans cette étude relative à un effluent réel, afin d'améliorer la cinétique d'adsorption. Un procédé de traitement dans un réacteur de type lit fluidisé est alors envisagé, dans lequel les particules de catalyseur seront maintenues en suspension par le bullage de gaz. Les matériaux ont été préalablement lavés avec de l'eau osmosée, puis séchés à l'étuve à 105°C pendant une période de 24 heures. Ensuite, ils ont été broyés pour obtenir de la poudre ayant une granulométrie inférieure à 50 µm. De plus, il est à noter que toutes les expériences ont été menées à une température égale à 35°C, caractéristique de l'effluent réel à la sortie du procédé industriel.

Une démarche similaire à celle suivie lors de l'étude de l'élimination du 2,4-DMP est aussi suivie pour l'étude de l'effluent industriel. Dans un premier temps, l'étude de l'adsorption seule est réalisée, en termes de cinétiques et d'isothermes d'équilibre d'adsorption. Ensuite, l'ozonation sans matériau est étudiée. Puis le traitement couplant ozonation et adsorption est appliqué et les deux modes, simultané et séquentiel, sont testés. Enfin, une étude de l'influence de la salinité de l'effluent sur les performances du procédé est réalisée.

IV.1 Etude de l'adsorption seule

Compte tenu de la composition complexe de l'effluent réel, le seul paramètre qui a pu être étudié est le COT. Etant donné que le COT n'est qu'une mesure globale de la pollution organique contenue en solution, les termes « cinétique » et « isotherme d'équilibre » d'adsorption n'ont pas un réel sens. Dans ce qui va suivre, ces deux termes signifieront

respectivement « vitesses d'élimination » et « quantités adsorbées » globales de la pollution organique.

IV.1.1 Vitesses d'élimination par adsorption

IV.1.1.1 Protocole opératoire

Un litre d'effluent réel de concentration initiale en COT égale à 180 mg/L est introduit dans le réacteur à lit fluidisé (cf. §II.4.2), et 1 g de matériau est ensuite introduit dans ce réacteur. Dès introduction du matériau, un courant gazeux d'azote à un débit de 31 L/h est établi dans le but de fluidiser le catalyseur dans le réacteur. Des échantillons de la solution sont prélevés à différents intervalles de temps, puis filtrés avant d'être analysés pour suivre l'évolution du COT. L'évolution du pH de la solution a été aussi suivie en continu pendant ces expériences.

Afin de s'assurer que la diminution de la concentration en COT observée est bien le résultat de l'adsorption, l'expérience a été reproduite dans les mêmes conditions mais en absence de matériau. La concentration en COT est restée constante durant toute la durée de l'expérience, montrant ainsi que le COT n'est pas éliminé par strippage. La diminution de la concentration du COT, quand elle aura lieu pendant les expériences d'adsorption (ou d'ozonation), sera donc bien liée à l'adsorption des molécules organiques par le matériau (ou à l'oxydation par l'ozone).

IV.1.1.2 Résultats et discussion

IV.1.1.2.1 Evolution du COT

La Figure IV.1 compare les cinétiques d'adsorption du COT contenu dans l'effluent industriel par adsorption sur les différents matériaux. Dans tous les cas, un palier est observé dès les premières minutes indiquant ainsi que les capacités maximales d'adsorption de tous les matériaux sont atteintes ; les cinétiques d'adsorption sur les matériaux sont très rapides. Ce comportement était attendu car, les matériaux ont été utilisés sous forme de poudres lors de cette présente étude dans le but de minimiser la résistance au transfert interne dans les particules.

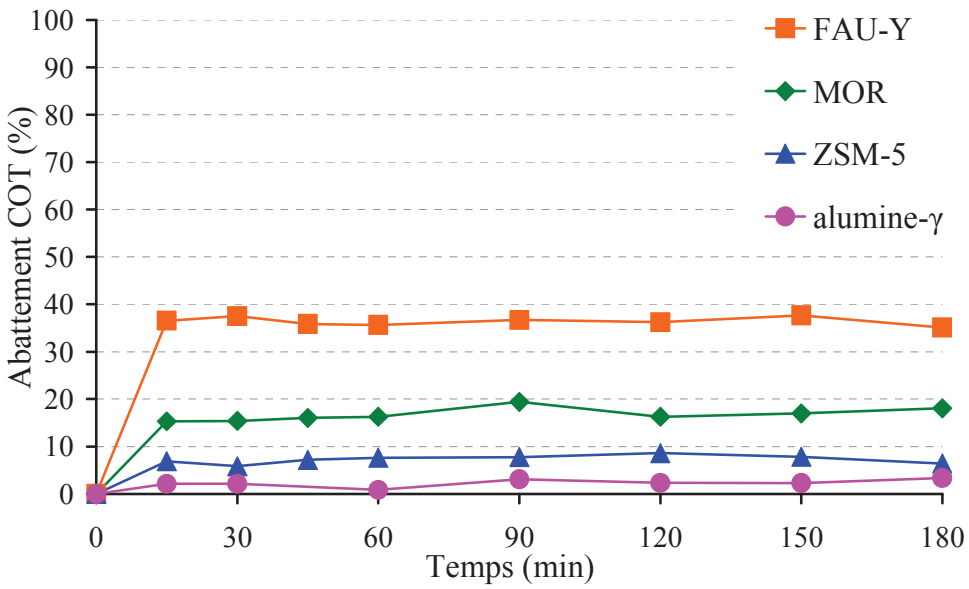

Figure IV.1 Cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux. V_L = 1 L, T = 35°C, Q_{N2} = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, pH_0 = 3.

IV.1.1.2.2 Evolution du pH

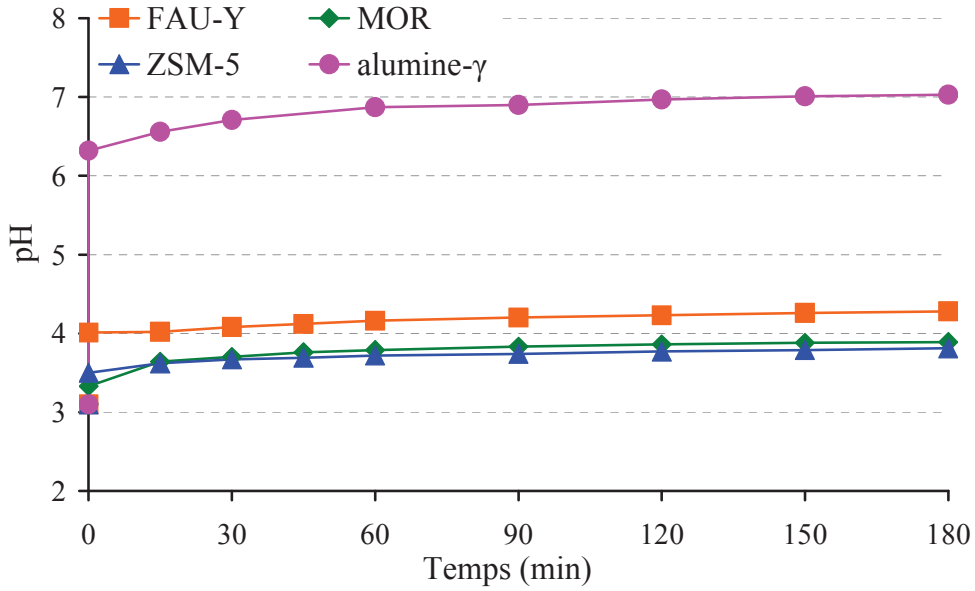

Figure IV.2 Evolution du pH pendant l'étude des cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux. V_L = 1 L, T = 35°C, Q_{N2} = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, pH_0 = 3.

La Figure IV.2 présente l'évolution du pH de la solution pendant l'étude des cinétiques d'adsorption sur les différents matériaux. Le pH de la solution augmente très légèrement dans

le cas de la faujasite-Y, de la mordénite et de la ZSM-5, par contre il augmente d'une manière significative dans le cas de l'alumine-γ de 3 à 6,3, et cela dès l'introduction du matériau dans le réacteur. Sachant que l'introduction de l'alumine-γ ne modifie pas le pH de l'eau ultra-pure, l'hypothèse de l'existence de basicité de ce matériau est à éliminer. L'augmentation du pH dans le cas de l'alumine-γ peut être associée à l'adsorption très rapide de certaines molécules hydrophiles à caractère acide contenues dans l'effluent dès son introduction dans le réacteur, ce qui diminue instantanément l'acidité de la solution. Le palier observé pour l'évolution du pH prouve aussi qu'il y a un lien entre le pH de la solution et la nature des molécules adsorbées, compte tenu de la cinétique d'adsorption très rapide. Finalement, ces résultats rejoignent ceux obtenus au chapitre précédent ; les molécules adsorbées par l'alumine-γ et les zéolithes sont de nature différente.

IV.1.2 Isothermes d'équilibre d'adsorption

IV.1.2.1 Protocole opératoire

Lors de cette étude, les matériaux ont été utilisés sous forme de grains (granulométrie d'origine) à cause des quantités limitées des matériaux sous forme de poudre. Dans plusieurs flacons de 300 mL, un volume de 250 mL d'effluent industriel de concentration en COT égale à 180 mg/L a été mis en contact avec différentes masses de matériaux. Les flacons ont été ensuite agités pendant 7 jours, tout en maintenant la température à 35°C. A la fin de chaque expérience, 10 mL de solution ont été prélevés de chaque flacon puis filtrés avant d'être analysés par le COT-mètre.

IV.1.2.2 Résultats et discussion

Les isothermes d'équilibre d'adsorption obtenues sont présentées sur la Figure IV.3. Etant donné la composition complexe de l'effluent industriel étudié, il est difficile d'appliquer les modèles d'isothermes d'adsorption décrits au §I.2.1.3. Les capacités maximales d'adsorption de chacun des matériaux n'ont pas pu être quantifiées. Toutefois, les allures des isothermes d'équilibres d'adsorption prouvent que les matériaux ont des capacités d'adsorptions différentes allant dans l'ordre croissant suivant : alumine-γ, ZSM-5, mordénite puis faujasite-Y. Les zéolithes s'avèrent plus intéressantes en termes d'adsorption que l'alumine-γ. Cela peut s'expliquer par les interactions de type molécule-paroi et qui sont plus

importantes avec les matériaux microporeux (les zéolithes) qu'avec les matériaux macroporeux (alumine-γ). Ces différences s'expliquent aussi par l'importance du caractère hydrophile ou hydrophobe des diverses molécules de l'effluent industriel. Il est à signaler que, par manque de temps, l'étude des isothermes d'équilibre d'adsorption pour la gamme de concentration à l'équilibre allant de 0 à 100 mg/L n'a pas été réalisée.

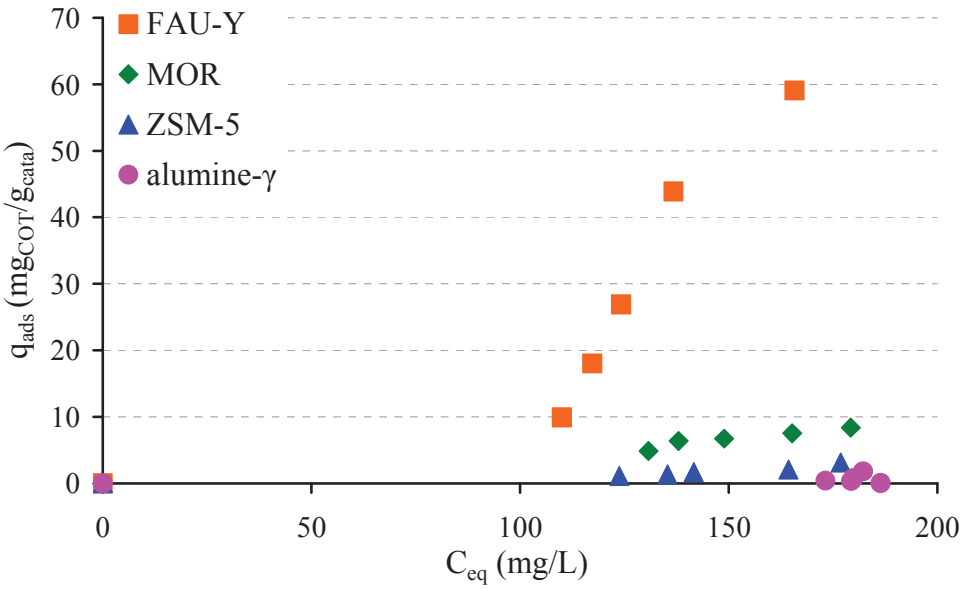

Figure IV.3 Isothermes d'équilibre d'adsorption sur les différents matériaux. $[COT]_0$ = 180 mg/L, $pH_0 \approx 3$, T = 35°C.

IV.2 Influence de la porosité du diffuseur sur le transfert d'ozone et sur les performances de l'ozonation sans matériau

Le transfert d'ozone de la phase gaz vers la phase liquide est sans doute l'un des paramètres déterminants des performances du traitement d'ozonation, que ce soit seule ou en présence de matériau. En effet, si d'un côté le transfert d'ozone est limitant et de l'autre côté les cinétiques d'oxydation des molécules cibles sont rapides, on ne peut pas améliorer les performances de l'oxydation sans améliorer le transfert. De même, si des matériaux qui catalysent la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle sont utilisés, on ne peut bénéficier de leurs propriétés de décomposition d'ozone que si le transfert d'ozone est optimal. Pour ces raisons, une étude de l'influence de la porosité du diffuseur de gaz est menée afin d'assurer des conditions de transfert aussi bonnes que possible pendant le traitement d'ozonation.

IV.2.1 Protocole opératoire

Un courant gazeux d'ozone à un débit de 31 L/h et une concentration d'environ 60 g/Nm^3, est établi dans le réacteur à lit fluidisé (cf. §II.4.2) contenant 1 L d'eau ultra pure à pH initial 5,3 et équipé d'un diffuseur de gaz de porosité 1 (diamètre de pores compris entre 100 et 160 µm). Les concentrations de l'ozone dans le gaz en sortie du réacteur et dans le liquide a été suivie dès l'introduction de l'ozone dans le réacteur et jusqu'à atteinte du régime stationnaire.

La constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c et le coefficient volumique de transfert de matière k_La sont alors déterminés en utilisant respectivement l'Équation 23 et l'Équation 27 (cf. §II.5). La même expérience a été répétée en utilisant un diffuseur de porosité 3 (diamètre de pores compris entre 16 et 40 µm).

IV.2.2 Résultats et discussion

IV.2.2.1.1 Détermination des coefficients de transfert

Les profils d'ozone en phase gaz et dans l'eau, obtenus avec les deux diffuseurs de gaz de porosités 1 et 3, sont présentés sur la Figure IV.4 et les coefficients volumiques de transfert de matière k_La obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.1. Les profils d'ozone et les valeurs des coefficients k_La sont similaires pour les deux diffuseurs utilisés, indiquant ainsi que les conditions de transfert d'ozone sont optimales.

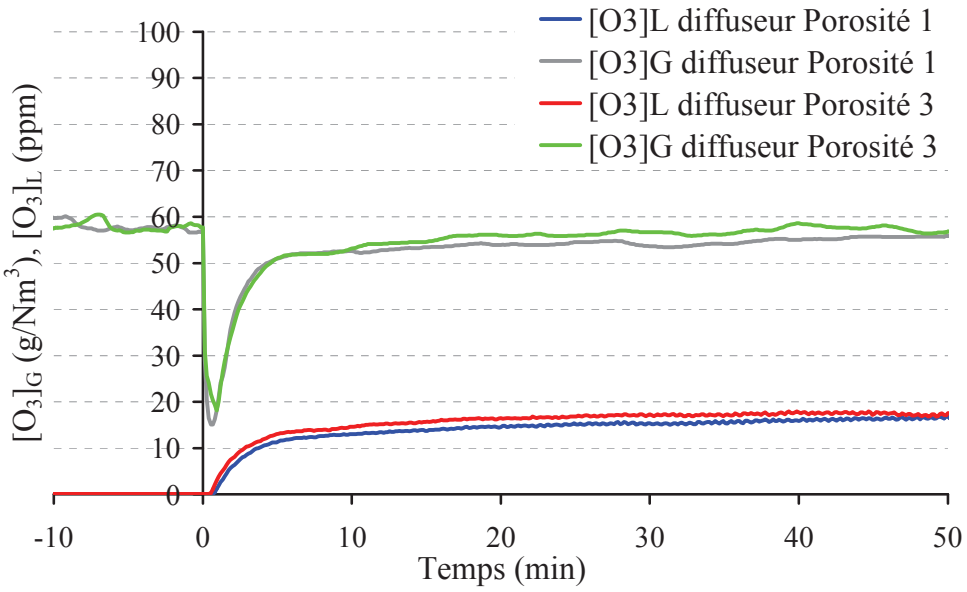

Figure IV.4 Profils d'ozone en phase gaz et dans l'eau obtenus avec deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L (eau ultra pure), T = 35°C, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, pH_0 = 5.3.

Tableau IV.1 Constante de vitesse d'auto-décomposition de l'ozone k_c et coefficient volumique de transfert de masse k_La

	$k_c \times 10^3$ (s^{-1})	$k_La \times 10^3$ (s^{-1})
Diffuseur porosité 1	3,113	5,306
Diffuseur porosité 3	3,098	6,423

IV.2.2.1.2 Tests d'ozonation de l'effluent industriel

Afin de vérifier que les conditions de transfert sont optimales, deux expériences d'ozonation sans matériau de l'effluent industriel ont été réalisées selon le protocole opératoire décrit en §IV.3.1.1 en utilisant les diffuseurs de porosités 1 et 3. Les évolutions de l'élimination du COT ainsi que les profils d'ozone gaz et dissous pendant ces deux expériences sont présentés simultanément sur la Figure IV.5 et la Figure IV.6. L'évolution de l'élimination du COT est identique que ce soit en utilisant le diffuseur de porosité 1 ou 3. Il en est de même pour les profils d'ozone en phase gaz et dissous en solution. L'évolution linéaire de l'élimination du COT d'une part et l'accumulation de l'ozone dissous en solution dès le début des expériences d'autre part indiquent bien qu'il n'y a pas de limitation de transfert d'ozone mais que le régime chimique est établi. Suite à ces résultats, il a été décidé d'utiliser le diffuseur de porosité 3, ayant le diamètre de pores le plus fin, durant toutes les expériences d'ozonation.

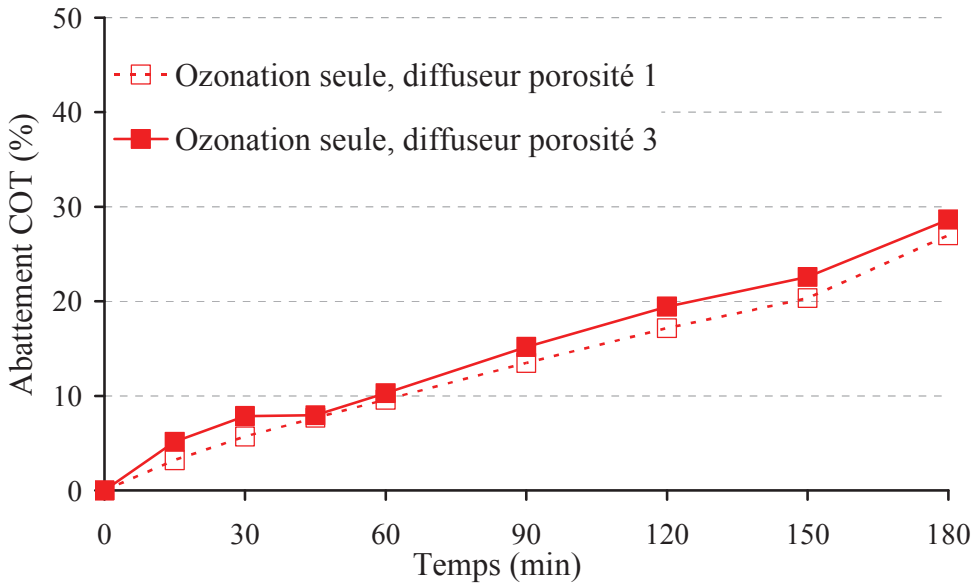

Figure IV.5 Evolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau en utilisant deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L, $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, T = 35°C pH_0 = 3.

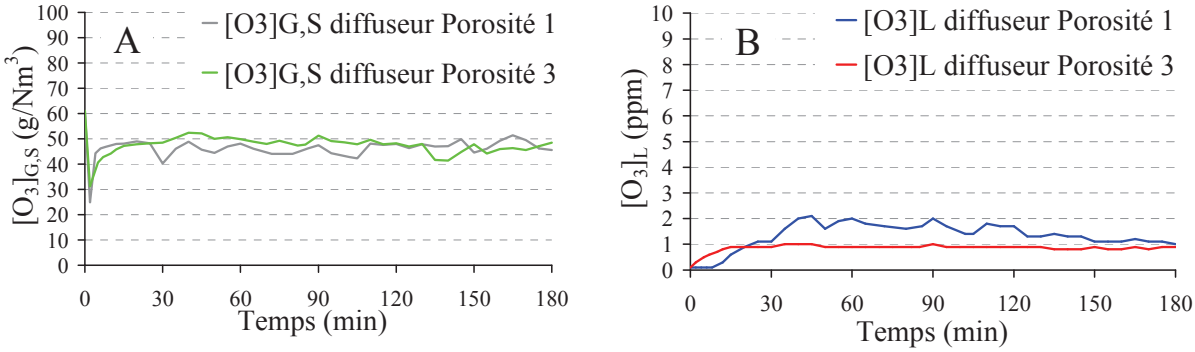

Figure IV.6 Profils d'ozone en phase gaz en sortie du réacteur (A) et en phase liquide (B) pendant l'ozonation sans matériau en utilisant deux diffuseurs de gaz de porosité 1 et 3. V_L = 1 L, $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, $[O_3]_{G,E} \approx 60$ g/Nm^3, T = 35°C pH_0 = 3.

IV.3 Traitement simultané ozonation /adsorption

IV.3.1 Efficacité du traitement par ozonation sans matériau et du traitement simultané ozonation/adsorption

IV.3.1.1 Protocole opératoire

5 grammes de matériau sous forme de poudre sont introduits dans le réacteur à lit fluidisé (cf. §II.4.2) préalablement rempli d'un litre d'effluent industriel de concentration initiale en COT égale à 180 mg/L. Un courant gazeux d'oxygène contenant 60 g/Nm^3 d'ozone à un débit de 31 L/h est établi dès introduction du matériau. Des échantillons de la solution sont prélevés régulièrement puis filtrés et analysés avec le COT-mètre. L'expérience d'ozonation sans matériau a été menée dans les mêmes conditions. La concentration en ozone gazeux en sortie du réacteur ainsi que le pH de la solution ont été suivis en continu pendant ces expériences. Mais, la concentration d'ozone dissous n'a pu être suivie que pendant l'expérience d'ozonation sans matériau car la présence des matériaux sous forme de poudre en solution cause le disfonctionnement de la sonde permettant l'analyse de ce paramètre.

IV.3.1.2 Résultats et discussion

IV.3.1.2.1 Evolution du carbone organique total

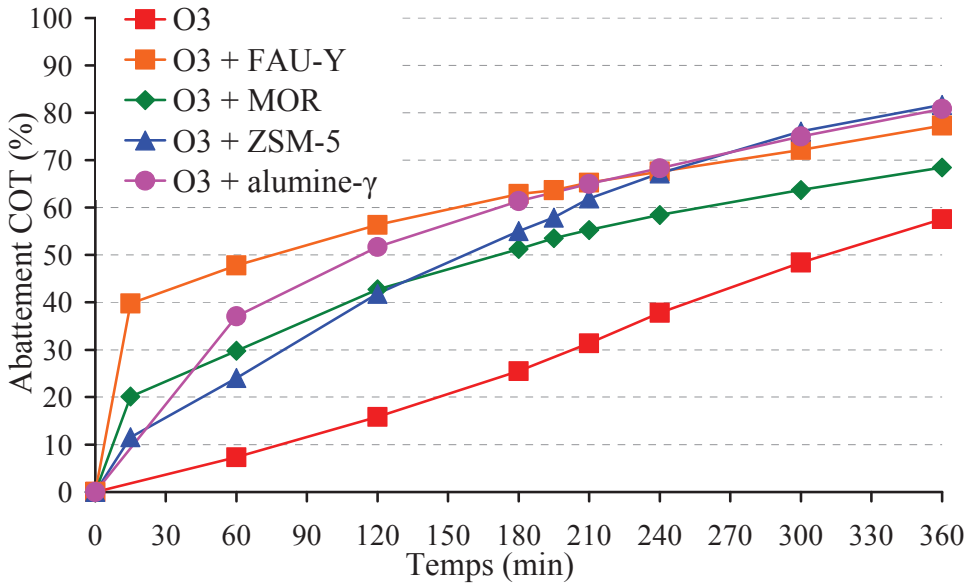

Figure IV.7 Evolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux dans le réacteur à lit fluidisé. $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3.

La Figure IV.7 présente l'évolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau et pendant les traitements simultanés ozonation/adsorption en présence des différents matériaux, pour une durée de traitement de 6 heures. L'élimination de COT en fin de traitement passe de 58% dans le cas du traitement d'ozonation sans matériau à 68% en présence de mordénite, 77% en présence de faujasite-Y, 81% en présence d'alumine-γ et 82% en présence de ZSM-5. L'usage des matériaux a été donc bénéfique, surtout dans le cas de la faujasite-Y, de l'alumine-γ et de la ZSM-5 puisqu'une une amélioration d'environ 20% est observée dans ces conditions opératoires. L'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau évolue linéairement, et cela pendant toute la durée du traitement. Sachant que l'ozone s'accumule progressivement en solution dès le début de l'ozonation (≈ 1mg/L, voir Figure IV.6), ce comportement indique que le régime chimique est limitant, et que les molécules présentes dans l'effluent industriel ainsi que leurs sous-produits d'oxydation sont relativement réfractaires à l'ozone.

IV.3.1.2.2 Evolution du pH de l'effluent

La Figure IV.8 présente l'évolution du pH de la solution pendant le traitement d'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption.

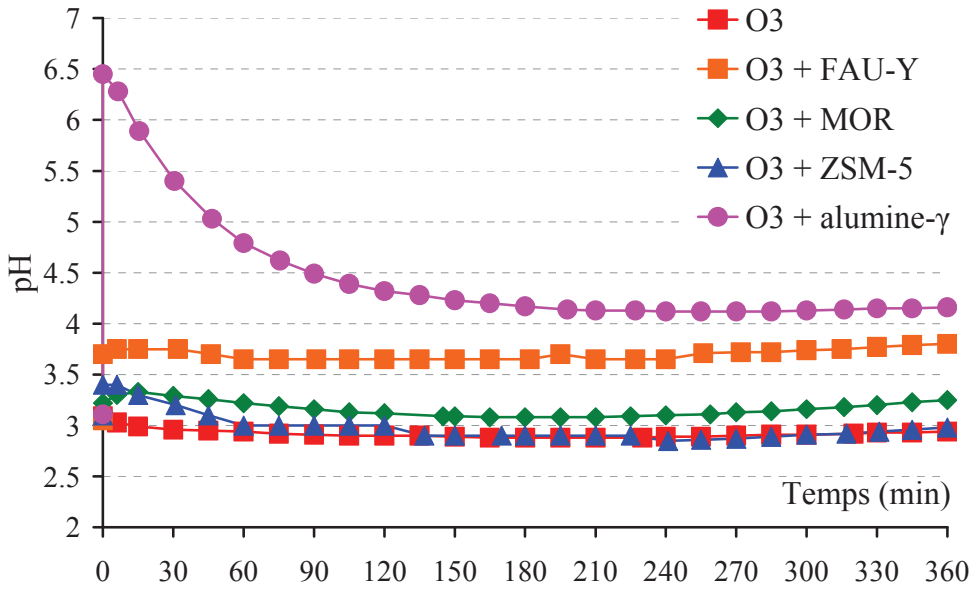

Figure IV.8 Evolution du pH de la solution pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en présence des matériaux dans le réacteur à lit fluidisé. $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3.

Durant l'ozonation sans matériau, le pH de la solution décroit légèrement pendant les deux premières heures avant de se stabiliser, puis commence à nouveau à croitre légèrement à partir de 4 heures. Dans le cas de la faujasite-Y, la mordénite, la ZSM-5 et surtout de l'alumine-γ, une augmentation brusque de pH est observée dès introduction des matériaux. Ce comportement a été aussi observé lors de l'étude des cinétiques d'adsorption (cf. §IV.1.1) en présence de ces matériaux et a été attribué à l'adsorption instantanée des molécules contenues dans l'effluent industriel par les matériaux, compte tenu des cinétiques d'adsorption très rapides. Ensuite, un comportement similaire à celui obtenu en ozonation sans matériau est observé en présence des matériaux ; le pH de la solution décroit légèrement puis recommence à croitre légèrement, sauf dans le cas de l'alumine-γ où le pH décroit d'une manière beaucoup plus significative. Ces comportements différents sont liés aux divers phénomènes ayant lieu lors de l'ozonation en présence de chacun des matériaux ; les molécules adsorbées par les différents matériaux ne sont pas les mêmes, que ce soit les molécules contenues dans l'effluent industriel de départ ou les sous-produits d'oxydation.

IV.3.2 Compréhension des phénomènes ayant lieu au cours du traitement simultané ozonation/adsorption

IV.3.2.1 Comparaison des traitements d'ozonation sans matériau, d'adsorption seule et du traitement simultané ozonation/adsorption

Afin de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu pendant le traitement simultané ozonation/adsorption, l'évolution de l'élimination du COT pendant ce traitement a été comparée à celles durant l'ozonation sans matériau et l'adsorption seule. Ces résultats sont présentés dans la Figure IV.9. Les résultats relatifs à la faujasite-Y et la mordénite montrent que la quantité de COT éliminée pendant les 15 premières minutes du traitement simultané ozonation/adsorption est comparable à celle éliminée pendant l'adsorption seule. De plus, après les 15 premières minutes, la cinétique d'élimination du COT pendant le traitement simultané ozonation/adsorption et celle pendant l'ozonation sans matériau sont parfaitement comparables. Rappelons que la cinétique d'adsorption des molécules présentes dans l'effluent industriel est très rapide et que la réaction d'oxydation est lente à cause du caractère réfractaire de ces molécules à l'oxydation. Cela amène à conclure que le traitement d'ozonation en présence de matériau comporte deux étapes ; une première étape d'adsorption très rapide, suivie d'une étape d'oxydation lente.

Comme l'alumine-γ et la ZSM-5 adsorbent moins bien les molécules contenues dans l'effluent industriel comparés aux autres matériaux, l'évolution de l'élimination du COT dans le cas de ces deux matériaux couplés doit être expliquée par un phénomène d'adsorption des sous-produits issus de l'oxydation des molécules. L'étude de l'adsorption des sous-produits d'oxydation sera présentée au paragraphe suivant (§IV.3.2.2).

Les résultats de cette étude confirment bien l'intérêt du couplage de l'ozonation et de l'adsorption dans un même procédé pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les performances du traitement d'ozonation sans matériau sont limitées par la cinétique d'oxydation lente. De même le traitement par adsorption seule n'est pas optimal compte tenu de l'adsorption sélective restreinte à certaines catégories de molécules. Les deux techniques s'avèrent complémentaires ; l'oxydation est nécessaire pour créer des sous-produits adsorbables par les matériaux, l'adsorption est alors plus marquée et les performances globales du procédé se trouvent améliorées.

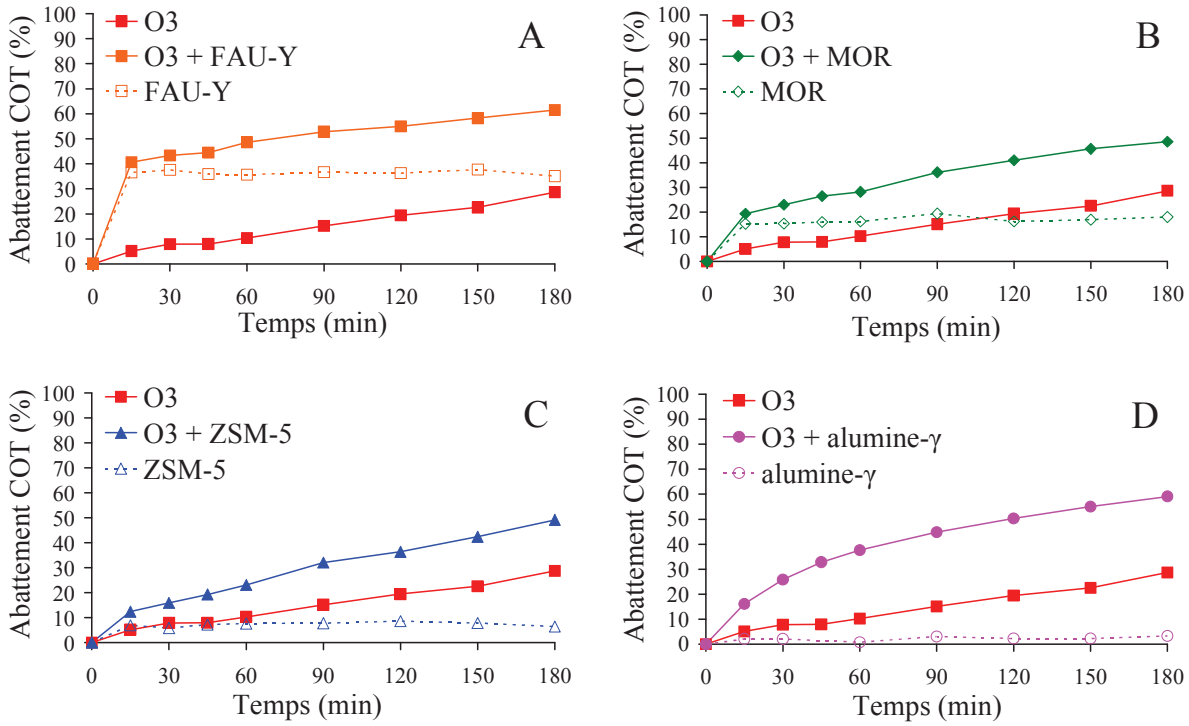

Figure IV.9 Comparaison de l'évolution du carbone organique total éliminé de la solution pendant l'ozonation sans matériau, l'adsorption seule et le traitement simultané ozonation/adsorption avec la faujasite-Y (A) ; la mordénite (B), la ZSM-5 (C) et l'alumine-γ (D). $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3.

IV.3.2.2 Etude de l'adsorption des sous-produits d'oxydation

IV.3.2.2.1 Protocole opératoire

Une première phase d'ozonation est réalisée en établissant un courant gazeux d'oxygène contenant 60 g/Nm^3 d'ozone à un débit de 31 L/h dans le réacteur à lit fluidisé (cf. §II.4.2) préalablement rempli d'un litre d'effluent industriel de concentration initiale en COT égale à 180 mg/L, pendant une période de 3 heures. Ensuite, le flux gazeux d'ozone est stoppé et remplacé par un flux d'azote équivalent, puis 5 g de matériau adsorbant sont introduits dans le réacteur pour commencer la phase d'adsorption.

IV.3.2.2.2 Résultats et discussions

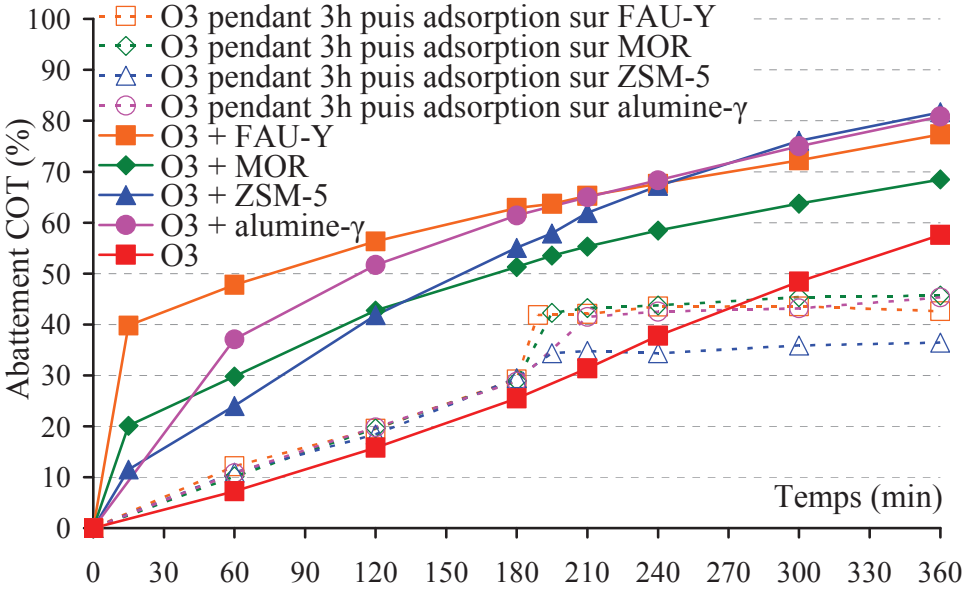

Figure IV.10 Evolution de l'élimination du COT pendant le traitement d'ozonation sans matériau et les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption dans le réacteur à lit fluidisé. $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, [matériau] = 5 g/L, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, T = 35°C, pH_0 = 3.

La Figure IV.10 compare l'évolution du COT pendant le traitement d'ozonation sans matériau et les traitements simultané et séquentiel ozonation/adsorption. Dès les premières minutes après l'introduction des matériaux, un palier est observé. Cela indique que la cinétique d'adsorption des sous-produits d'oxydation produits pendant les trois heures d'ozonation est très rapide. Ce résultat peut être expliqué d'une part par la granulométrie des matériaux utilisés qui permet de limiter les problèmes de diffusion à l'intérieur des particules, et d'autre part par la taille des molécules des sous-produits d'oxydation qui est plus faible que les molécules contenues dans l'effluent industriel, et qui s'adsorbent aussi assez rapidement, ce qui permet une adsorption rapide.

Lors du traitement séquentiel ozonation puis adsorption, l'alumine-γ, la faujasite-Y et la mordénite possèdent des capacités d'adsorption des sous-produits similaires et plus élevées que celle observée dans le cas de la ZSM-5. Cependant, les performances d'élimination de COT obtenues dans le cas de la ZSM-5 pendant le traitement simultané ozonation/adsorption sont meilleures que pour les autres matériaux. Les sous-produits d'oxydation qui ont été produits pendant les trois heures d'ozonation sans matériau du traitement séquentiel n'ont pas

pu être identifiés et leur évolution au cours de l'oxydation n'a pas été suivie. Il est certain que ces sous-produits générés pendant les trois heures d'ozonation sans matériau sont le résultat d'une accumulation des sous-produits d'oxydation directe des premières molécules contenues dans l'effluent industriel mais aussi de celles résultant de l'oxydation des premières espèces de sous-produits. Il est donc difficile d'identifier quelles espèces sont facilement adsorbables sur chacun des matériaux et quelles espèces ne le sont pas. Sachant que la ZSM-5 n'améliore pas la décomposition d'ozone en radicaux hydroxyle (cf. §III.3), l'explication la plus probable de l'évolution de l'élimination de COT sur ce matériau est celle d'une adsorption simultanée de certains sous-produits d'oxydation au fur et mesure de leur production.

IV.3.2.3 Effet de la concentration du matériau sur les performances du traitement simultané ozonation/adsorption

IV.3.2.3.1 Protocole opératoire

Les conditions opératoires appliquées dans cette étude sont identiques à celles présentées au §IV.3.1.1. Des concentrations différentes de catalyseurs allant de 0,5 à 5 g/L ont été testées.

IV.3.2.3.2 Résultats et discussions

La Figure IV.11 présente l'effet de la concentration de chacun des matériaux étudiés sur l'élimination du COT pendant le traitement simultané ozonation/adsorption. Les résultats montrent que le pourcentage de COT éliminé pendant les premières minutes de traitement augmente en fonction de la concentration en matériau. En effet, l'adsorption ayant lieu pendant cette période est d'autant plus importante que la concentration du matériau adsorbant est élevée. En plus, à partir de 15 minutes, les pentes des courbes d'évolution du COT en fonction du temps sont comparables et égales à celle obtenue en ozonation sans matériau. Ce résultat amène à conclure que le processus majoritaire ayant lieu durant cette période est celui de l'oxydation des molécules, que ce soit adsorbées ou restantes en solution. Ces résultats prouvent que le rôle essentiel que jouent les matériaux testés dans ce procédé est celui d'adsorbants, et confirment encore une fois l'absence d'effet de ces derniers sur la génération des radicaux hydroxyle.

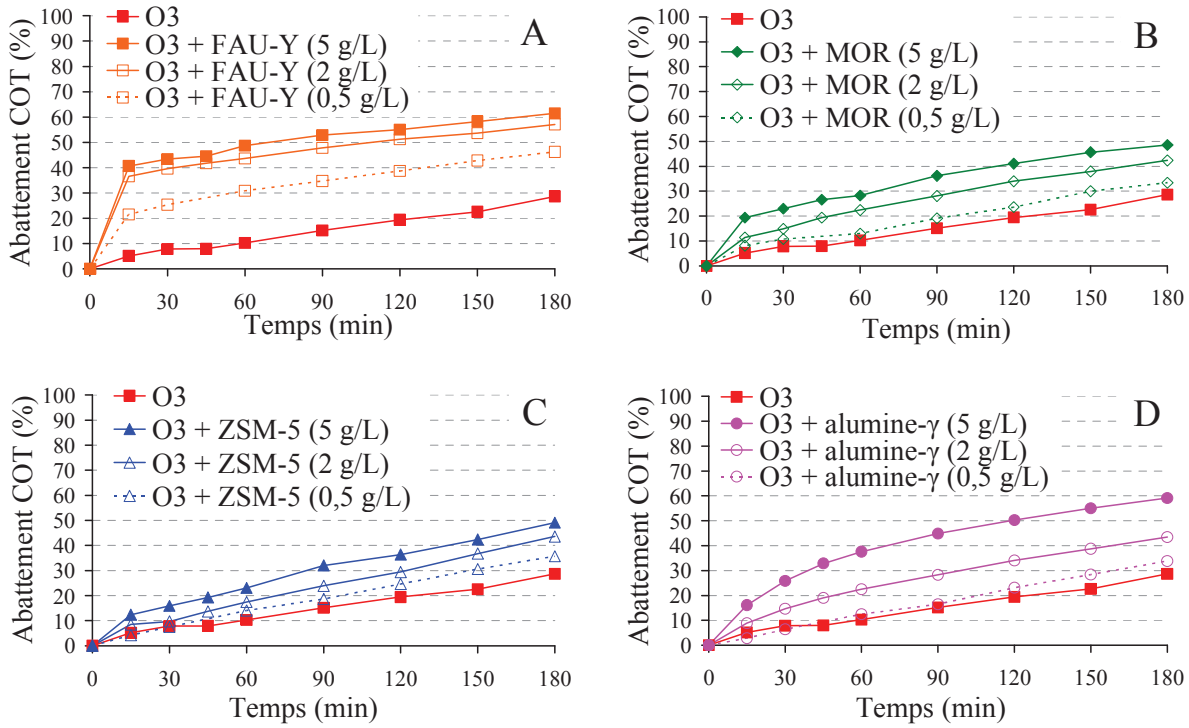

Figure IV.11 Effet de la concentration du matériaux sur l'évolution de l'élimination du carbone organique total pendant le traitement simultané ozonation/adsorption avec la faujasite-Y (A) ; la mordénite (B), la ZSM-5 (C) et l'alumine-γ (D). $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, Q_G = 31 L/h, $[COT]_0$ = 180 mg/L, V_L = 1 L, T = 35°C, pH_0 = 3.

IV.3.3 Etude de l'effet de la salinité de l'effluent sur l'ozonation sans matériau et sur le traitement simultané ozonation/adsorption

Les eaux usées pétrochimiques peuvent contenir les eaux de gisement mélangées au pétrole. Beaucoup de puits pétroliers sur terre (Venezuela, Mexique, Moyen-Orient, etc.) contiennent des eaux de gisement avec des concentrations en sel dépassant les 100 g/L. Pour cette raison, il est important d'étudier l'effet de la salinité de l'effluent sur les performances d'ozonation sans matériau et du traitement simultané ozonation/adsorption. L'effluent industriel traité a une salinité initiale égale à 3,6 g/L. La salinité de l'effluent a été augmentée par ajout de 100 g de NaCl par litre d'effluent.

IV.3.3.1 Protocole opératoire

Pour chaque expérience, 100 g de NaCl sont ajoutés à un litre d'effluent industriel puis la solution est mise sous agitation jusqu'à dissolution totale du sel. La solution est par la suite introduite dans le réacteur à lit fluidisé (cf. §II.4.2) et les expériences d'ozonation sans

matériau et d'ozonation/adsorption simultanées sont réalisées suivant le protocole décrit en §IV.3.1.1.

IV.3.3.2 Résultats et discussion

IV.3.3.2.1 Evolution du carbone organique total

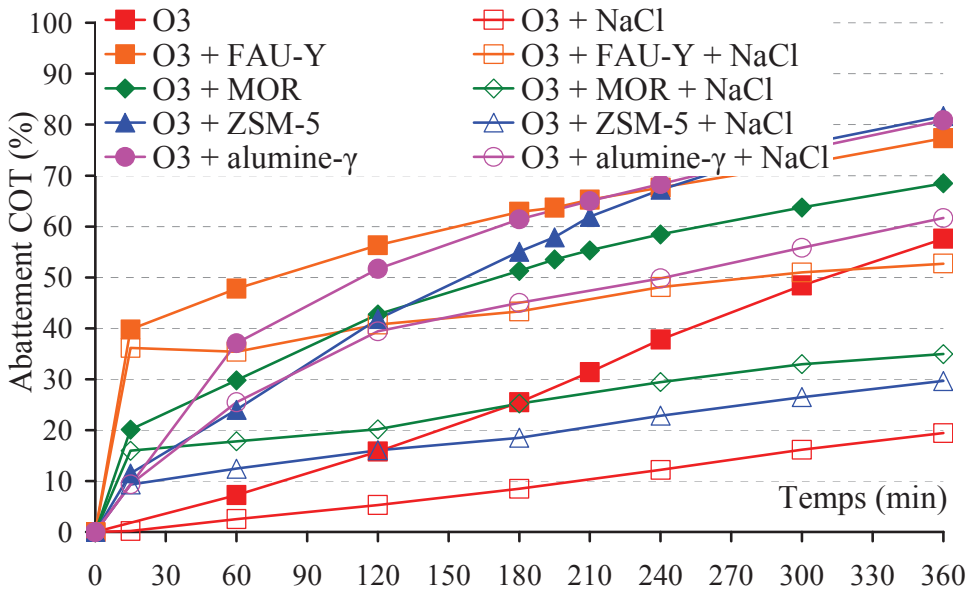

Figure IV.12 Comparaison de l'évolution de l'élimination du COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption en absence et en présence de NaCl.
$[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h,, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, [matériau] = 5 g/L, [NaCl] = 100 g/L, T = 35°C, pH_0 = 3.

La Figure IV.12 compare l'évolution de l'élimination de COT pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en absence et en présence de NaCl. On constate que l'ajout du NaCl inhibe fortement les performances des traitements d'ozonation, que ce soit en présence ou en absence de matériau. Les performances d'élimination de COT par le traitement d'ozonation sans matériau passent de 58% en absence de sel à 19% en présence de sel. En effet, plusieurs auteurs ont rapporté l'existence de réactions entre l'ozone moléculaire dissous en solution et les ions Cl^- de la solution (Levanov et al. 2008, Razumovskii et al. 2010). Cette réaction est catalysée par les ions H^+ et du HOCl est formé en milieu acide (Levanov et al. 2008). En outre, on observe la décomposition de l'ozone moléculaire en oxygène moléculaire (Razumovskii et al. 2010a). En plus, il a été

rapporté lors d'une étude similaire sur un autre type d'effluent industriel que les ions en solution en cas de forte salinité peuvent jouer le rôle d'inhibiteur de radicaux hydroxyle et les empêchent de réagir avec la matière organique (Merle 2009).

Mais, pendant les premières minutes de traitement en présence de matériau, le pourcentage d'élimination de COT reste inchangé en présence ou en absence de sel. Ce résultat indique que pendant cette période, le processus le plus rapide ayant lieu est l'adsorption et montre aussi que la présence de sel n'a pas d'influence sur l'adsorption des molécules contenues dans l'effluent industriel à l'intérieur des matériaux.

IV.3.3.2.2 Evolution du pH de l'effluent

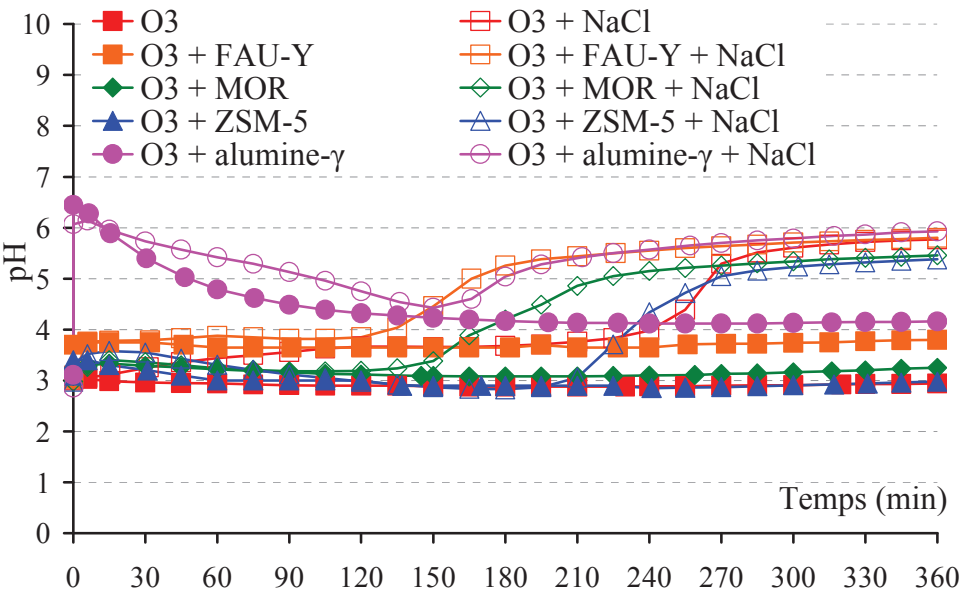

Figure IV.13 Evolution du pH de la solution pendant les traitements simultanés ozonation/adsorption dans le réacteur à lit fluidisé en absence et en présence de sel. $[COT]_0$ = 180 mg/L, Q_G = 31 L/h, V_L = 1 L, $[O_3]_{G,E}$ = 60 g/Nm^3, [matériau] = 5 g/L, [NaCl] = 100 g/L, T = 35°C, pH_0 = 3.

La Figure IV.13 compare l'évolution du pH de la solution pendant l'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption, en absence ou en présence de NaCl. Que ce soit pendant l'ozonation sans matériau ou le traitement simultané ozonation/adsorption, l'évolution du pH en présence de sel est différente qu'en son absence. En effet, la présence de NaCl en solution inhibe la réaction d'ozonation, ce qui influe sur la cinétique d'oxydation et par la suite sur la cinétique de disparition des molécules contenues dans l'effluent industriel et

celle des sous-produits d'oxydation, d'où un comportement différent en termes de pH. En plus, la réaction de l'ozone dissous en solution et des ions Cl^- engendre la formation de HOCl ainsi que des ions hypochlorites (ClO^-) et chlorates (ClO_3^-) (Razumovskii et al. 2010a) ce qui modifie probablement l'évolution du pH de la solution.

Dans tout les cas, à l'exception de l'alumine-γ, le pH augmente légèrement pendant les deux premières heures de traitement puis augmente plus significativement jusqu'à atteindre un palier entre 5 et 6. Dans le cas de l'alumine-γ, l'ajout de NaCl n'a pas d'effet sur le pH pendant les premières minutes du traitement ; dans les deux cas, le pH augmente brusquement dès introduction du matériau dans le réacteur. Ce comportement a été lié précédemment à l'adsorption très rapide de certaines molécules à caractère acide contenues dans l'effluent (cf. §IV.1.1.2). En plus, la présence du sel en solution n'a pas eu d'influence sur la première phase d'adsorption lors du traitement simultané en présence des matériaux et plus particulièrement l'alumine-γ. L'absence d'effet de l'ajout de NaCl sur le pH vient alors confirmer l'absence d'effet sur l'adsorption qui a lieu pendant les premières minutes.

IV.4 Conclusions du chapitre

La première partie de ce chapitre a été dédiée à l'étude des phénomènes d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption de la matière organique contenue dans l'effluent industriel sur les différents matériaux sont très rapides et l'adsorption s'effectue en quelques minutes, confortant ainsi le choix de l'emploi des matériaux sous forme de poudre afin d'éliminer les limitations de transfert intra-particulaire. En termes de capacité d'adsorption, un comportement similaire à celui obtenu lors de l'étude du 2,4-DMP est obtenu lors de l'étude de l'effluent industriel ; la faujasite-Y possède la meilleure capacité d'adsorption, suivie de la mordénite, tandis que la ZSM-5 et l'alumine-γ adsorbent peu la matière organique initialement contenue dans l'effluent.

La seconde partie du chapitre présente l'étude du transfert d'ozone de la phase gaz vers la phase liquide et son effet sur les performances d'ozonation sans matériau. Il ressort de cette étude que, indépendamment du type de diffuseur de gaz utilisé, le transfert d'ozone n'est pas le phénomène limitant ; l'ozone s'accumule dans la solution dès son introduction dans le réacteur. La réaction d'oxydation de la matière organique initialement contenue dans

l'effluent industriel ainsi que des sous-produits de la réaction d'oxydation est relativement lente.

La troisième partie a été consacrée à l'application du traitement simultané d'ozonation adsorption à l'effluent industriel. Les résultats mettent en avant l'effet positif de l'emploi des matériaux. Le pourcentage d'élimination de COT, après 6 heures de traitement, passe de 58% dans le cas du traitement d'ozonation sans matériau à 68% en présence de mordénite, 77% en présence de faujasite-Y, 81% en présence d'alumine-γ et 82% en présence de ZSM-5. Pendant le traitement en présence de matériaux sous forme de poudre, une première étape d'adsorption très rapide a lieu pendant les premières minutes où la capacité d'adsorption maximale de la matière organique initialement contenue dans l'effluent est atteinte. Ensuite, une étape d'ozonation des composés restant en solution a lieu, cette étape est aussi accompagnée d'une adsorption cumulative de certaines espèces de sous-produits adsorbables par les matériaux.

Compte tenu du caractère très salin de certains effluents industriels, l'étude de l'influence de la salinité sur le traitement d'ozonation sans matériau et le traitement simultané ozonation/adsorption a été abordée en ajoutant du NaCl à l'effluent industriel pour augmenter artificiellement sa salinité. Les résultats de cette étude mettent en avant l'effet négatif du sel. La forte salinité de la solution joue un rôle d'inhibiteur de la réaction d'oxydation. En effet, il semble que l'ozone moléculaire dissous en solution réagisse avec les ions Cl^- et d'autres réactions faisant intervenir l'ozone se produisent en parallèle avec la réaction d'oxydation de la matière organique, ce qui influence négativement l'efficacité du traitement. Cette étude montre aussi que la forte salinité de la solution n'a pas d'impact sur l'étape d'adsorption de la matière organique initialement contenue dans l'effluent qui a lieu pendant les premières minutes du traitement simultané ozonation/adsorption.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était d'étudier les potentialités du couplage de deux techniques pour le traitement d'eaux usées issues de l'industrie pétrochimique, contenant des composés organiques peu ou pas biodégradables, tels que les HAP, BTEX et les phénols. L'étude s'est orientée vers un procédé d'oxydation avancée associant une adsorption et une oxydation à l'ozone. Plus précisément, ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier de rôle d'adsorbants alumino-silicatés dans le procédé d'ozonation. Ainsi, différents types de matériaux ont été sélectionnées pour cette étude : faujasite-Y, mordénite, ZSM-5, LTA, alumine-γ et Al-MCM-41.

Dans un premier temps, l'étude s'est centrée sur l'évaluation des performances du procédé dans l'élimination d'une molécule modèle ; le 2,4-diméthylphénol (2,4-DMP) dans un réacteur agité semi-batch. Cette molécule a été choisie à cause de sa présence récurrente dans les eaux usées pétrochimiques, ainsi qu'en raison de son caractère toxique. Avant de coupler l'ozonation et l'adsorption, chacun des phénomènes mis en jeu a été étudié indépendamment :

- l'adsorption du 2,4-DMP sur les matériaux ;
- la décomposition de l'ozone au contact des matériaux en phase liquide ;
- l'ozonation du 2,4-DMP en absence de matériau ;
- l'élimination du 2,4-DMP par couplage ozonation et adsorption, en mode simultané et séquentiel.

Les études sur l'adsorption ont permis de montrer que le 2,4-DMP n'est adsorbé que par 2 matériaux : la faujasite-Y et la mordénite. Les isothermes d'équilibre d'adsorption sont de type I, et relativement bien modélisées par le modèle de Langmuir-Freundlich généralisé. Il est montré que la capacité maximale d'adsorption du 2,4-DMP est deux fois plus grande sur la faujasite-Y (120 $mg.g^{-1}$) que sur la mordénite (67 $mg.g^{-1}$). Les résultats obtenus confirment que la sélectivité stérique des adsorbants n'est pas la seule raison du non accès des molécules au sein des pores des autres matériaux. En effet, l'adsorption dépend aussi fortement de l'hydrophobicité des matériaux : plus le matériau est hydrophobe et plus son affinité envers le 2,4-DMP est importante. Une modélisation des cinétiques d'adsorption par le modèle de Weber et Morris a montré que l'étape limitante est celle la diffusion intra-particulaire dans les grains de l'adsorbant.

L'étude de l'ozonation du 2,4-DMP en absence de matériaux montre que la cinétique est rapide mais une limitation est observée au niveau du transfert interfacial de l'ozone gazeux vers la phase liquide. De plus, seulement 5% du COT initial est éliminé et il est montré que les sous-produits de la réaction sont réfractaires à l'ozone, prouvant la limite du traitement conventionnel par ozonation moléculaire.

Concernant la capacité des matériaux à décomposer l'ozone, les résultats se sont montrés décevants. En absence de 2,4-DMP, et même à des concentrations importantes en matériaux allant jusqu'à 8 $g.L^{-1}$, aucun des matériaux testés n'a fait preuve d'activité notable vis-à-vis de la décomposition de l'ozone dans l'eau, à pH égal à 7. L'apport de ces matériaux dans le procédé reste néanmoins réel comme l'a prouvé la suite des expériences sur le couplage ozonation et adsorption.

Deux modes de couplage ont été testés, un traitement simultané ozonation/adsorption et un traitement séquentiel ozonation puis adsorption. L'ajout des matériaux alumino-silicatés en grains n'a pas eu d'effet sur la cinétique globale de dégradation de la molécule modèle, même pour les matériaux qui avaient la capacité d'adsorber le polluant. L'explication vient de la lenteur des cinétiques d'adsorption du 2,4-DMP par rapport à la cinétique d'oxydation par l'ozone, ce qui explique l'absence d'effet bénéfique du couplage des deux techniques.
Par contre, l'ajout des matériaux a un effet notable sur la cinétique d'élimination du COT. L'alumine-γ donne les meilleurs résultats avec 71% de COT éliminé au bout de 8 heures, suivie de la LTA (48%), de la mordénite (44%), de la ZSM-5 (38%), de l'Al-MCM-41 (37%) et enfin de la faujasite-Y (34%). Une étude spécifique a révélé que c'est le phénomène d'adsorption des sous-produits d'oxydation qui permet d'augmenter l'élimination du COT. Après une période d'ozonation de 3 heures, les sous-produits formés ont des tailles plus petites ainsi qu'un caractère hydrophile qui les rendent adsorbables.

Prenant en compte ce résultat, l'étude du procédé séquentiel a été réalisée en faisant varier la durée du traitement d'ozonation qui précède l'adsorption. Il en ressort que les sous-produits générés suite à un traitement d'ozonation pendant 35 minutes sont difficilement ou peu adsorbables alors que ceux générés suite à un traitement d'ozonation de 3 heures sont facilement adsorbables sur l'alumine-γ. Par contre, l'ajout du matériau faujasite-Y n'a jamais conduit à une amélioration significative de l'élimination du COT. Malgré ses propriétés d'adsorption intéressantes vis-à-vis du 2,4-DMP, la faujasite-Y n'adsorbe aucune des deux

catégories de sous-produits d'oxydation, probablement en raison de la nature hydrophobe de cet adsorbant. Le procédé séquentiel, testé sur une durée de 8 heures avec l'alumine-γ, donne des résultats très proches de ceux obtenus avec le traitement simultané, en termes de rendement. Ainsi, la consommation d'ozone pourrait être réduite de façon très significative, à condition de maintenir une étape d'ozonation d'une durée de 3 heures, pour générer des sous-produits hydrophiles.

La dernière partie de l'étude de l'élimination de la molécule modèle a été consacrée à l'évaluation de la possibilité de réutilisation et de régénération de l'alumine-γ afin de prouver son efficacité à long terme et donc de juger de la possibilité de son utilisation dans un procédé industriel.

- L'étude relative à la réutilisation de l'alumine-γ dans un procédé simultané d'ozonation/adsorption, sans aucun traitement spécifique entre cycles, a montré que les performances en termes d'élimination du COT diminuent progressivement après chaque réutilisation. Ce résultat confirme encore une fois qu'un phénomène d'adsorption cumulative des sous-produits d'oxydation a lieu dans les pores de l'alumine-γ. Il est néanmoins intéressant de signaler que, même suite à 10 cycles successifs de traitement simultané d'ozonation/adsorption sans régénération, ce procédé reste plus performant que la technique d'ozonation sans matériau.
- La régénération du matériau par l'ozone en phase gazeuse a été testée, mais n'a pas permis une élimination totale des sous-produits adsorbés. Ce résultat confirme le caractère réfractaire à l'ozone des molécules adsorbées sur l'alumine-γ. Par contre, il a été démontré que la régénération du solide est possible par voie thermique. Cette restauration complète des propriétés de l'alumine-γ confirme la haute stabilité de ce matériau, que ce soit face à l'ozone ou au traitement thermique. Néanmoins, le traitement des sous-produits désorbés devra être étudié.

L'application du procédé à un effluent réel, rejeté par une usine pétrochimique chinoise, a permis de confirmer tous les résultats obtenus avec un effluent synthétique. Tout d'abord sur les propriétés de rétention des matériaux : la faujasite-Y possède la meilleure capacité d'adsorption, suivie de la mordénite, tandis que la ZSM-5 et l'alumine-γ adsorbent peu la matière organique initialement contenue dans l'effluent. Les vitesses d'adsorption de la matière organique sur les différents matériaux en poudre sont très rapides et l'état d'équilibre

est atteint en quelques minutes seulement. Les essais d'ozonation catalytique ont ensuite été conduits avec des matériaux sous forme de poudre, dans un réacteur fluidisé semi-batch.

Après quelques études préliminaires sur le transfert de l'ozone de la phase gaz vers la phase liquide et à son effet sur les performances d'ozonation, il est conclu que le transfert d'ozone dans le réacteur n'est pas le phénomène limitant et que les réactions d'oxydation sont relativement lentes, que cela soit pour la matière organique initiale ou pour les sous-produits d'oxydation générés. Les performances d'élimination du COT sont systématiquement améliorées par l'ajout des zéolithes : l'élimination passe de 58% (sans matériau en 6 heures) à 68% en présence de mordénite, à 77% en présence de faujasite-Y, à 81% en présence d'alumine-γ et à 82% en présence de ZSM-5. Il est montré qu'une première étape d'adsorption très rapide a lieu pendant les premières minutes suivie d'une étape d'ozonation des composés restant en solution, relativement lente. D'autres essais ont aussi permis de monter que, parallèlement à l'oxydation, une adsorption progressive de sous-produits a lieu. Un traitement séquentiel ozonation puis adsorption semble alors possible à condition d'étudier et d'optimiser les durées de chaque étape.

La problématique de la salinité de l'effluent a été aussi abordée dans cette étude, compte tenu du caractère très salin de certains effluents pétrochimiques industriels. L'étude de l'influence de la salinité sur le traitement d'ozonation sans matériau et sur le traitement simultané ozonation/adsorption a mis en avant l'effet inhibiteur que joue le sel dans un tel procédé. La forte salinité de la solution n'a pas d'impact sur l'adsorption de la matière organique contenue dans l'effluent, mais des réactions faisant intervenir l'ozone semblent se produire parallèlement à la réaction d'oxydation, ce qui influence négativement l'efficacité du traitement.

Globalement, cette thèse a permis de mettre en évidence l'intérêt et l'applicabilité d'un procédé couplant ozonation et adsorption sur des matériaux alumino-silicatés pour le traitement d'eaux usées industrielles et d'identifier le rôle que jouent les matériaux pendant le traitement. L'alumine-γ semble être le meilleur matériau étudié compte tenu de sa stabilité prouvée et de ses propriétés d'adsorptions intéressantes. Néanmoins, plusieurs points sont encore à travailler afin d'améliorer les performances d'un tel procédé.

L'étude du procédé sur un mélange de matériaux zéolithe/oxyde métallique pourrait apporter des résultats intéressants ; chacun de ces matériaux permettrait ainsi l'adsorption de certaines familles de molécules spécifiques. Egalement, des travaux de collaboration avec des chercheurs du domaine du génie des matériaux sont à poursuivre. En effet il a été démontré dans ce travail de thèse que les propriétés du matériau solide conditionnent les performances du procédé. L'objectif de ces travaux serait l'obtention d'une zéolithe modifiée ou d'un oxyde métallique capable d'être un bon adsorbant et en même temps de catalyser la réaction de décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyle.

Une autre perspective pourrait être de combiner à ce procédé d'ozonation/adsorption, une technique photochimique, notamment avec le TiO_2, avec cependant le risque de voir augmenter le coût du procédé.

Par ailleurs, l'application d'un tel procédé doit également être menée sur d'autres types d'effluents industriels, par exemple pharmaceutiques, afin d'évaluer son efficacité envers la pollution pouvant être contenue dans les effluents industriels en général. De plus, l'influence de la salinité de la solution reste à comprendre, en particulier pour les cas de forte salinité et sur son impact sur les mécanismes impliqués.

Enfin, selon le type de procédé envisagé, la question du design et du dimensionnement d'un réacteur efficace devra également être approfondie. Le transfert de l'ozone est souvent le processus limitant la cinétique globale, aussi l'efficacité du transfert gaz-liquide devra être améliorée. Plus généralement une caractérisation hydrodynamique du réacteur sera une étape indispensable qui permettra d'optimiser les transferts (gaz/liquide et liquide/solide), le mélange et l'écoulement des phases fluides, afin d'améliorer les performances d'épuration. Cette étude a aussi prouvé l'intérêt de travailler avec des matériaux en poudre, ce qui implique d'intégrer une étape de séparation dans le procédé et pose là encore la question du choix éclairé de la meilleure technique (décantation, centrifugation, filtration membranaire..), de son dimensionnement et de l'évaluation de ses performances.

Références bibliographiques

A

Aly Z., Graulet A., Scales N., Hanley T., « Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies ». *Journal of Environmental Science and Pollution Research* 21 **(2014)** 3972-3986.

Al Mardini F. (2008), « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux ; Effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse de doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau. Université de Poitiers.

Augugliaro V., Rizzuti L., « The pH dependence of the ozone absorption kinetics in aqueous phenol solutions ». *Chemical Engineering Science*, 33 (11) (1978)1441-1447.

B

Bing J., Wang x., Lan B., Liao G., Zhang Q., Li L., « Characterization and reactivity of cerium loaded MCM-41 for p-chlorobenzoic acid mineralization with ozone ». *Separation and Purification Technology* 118 **(2013)** 479-486.

Brodu N. (2012), « Etude d'un procédé d'ozonation avancée sur zéolithe pour le traitement d'effluents organiques gazeux ». *Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement.* Institut National Polytechnique de Toulouse.

Bing J., Li L., Lan B., Liao G., Zeng J., Zhang Q., Li X., « Synthesis of cerium-doped MCM-41 for ozonation of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution ». *Applied Catalysis B: Environmental* 115-116 **(2012)** 16-24.

Belaid K.D, Kacha S., « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ». *Journal of Water Science* 24 (2) **(2011)** 131-144.

Belgiorno V., Naddeo V., Rizzo L. (2010), « Water, wastewater and soil treatment by Advanced Oxidation Processes (AOPs) ». *SEED, Sanitary Environmental Engineering Division*. Department of Civil Engineering, University of Salerno, Italy.

Beltrán F. J., « Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems ». Lewis Publishers, Boca Raton, USA, **(2004)**.

Benbelkacem H., Mathé S., Debellefontaine H., « Taking mass transfer limitation into account during ozonation of pollutants reacting fairly quickly ». *Water Science and Technology* 49 4 **(2004)** 25-30.

Bhatia S., (1989), « Zeolite catalysts: Principles and applications ». CRC Press

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (2) **(1988)** 513-886

Bailey P.S., (1978), « Ozonation in organic chemistry ». Academic Press, New-York.

Breck D. W., (1974), « Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use ». John Wiley & Sons, New-York.

Boyd G.E, Adamson A.W., Myers Jr.L.S., « The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics ». *Journal of the American Chemical Society* 69 **(1947)** 2836-2848.

C

Chaouati N., Soualah A., Chater M., « Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation ». *C. R. Chimie* 16 **(2013)** 222-228.

Chao C.Y.H., Kwong C.W., Hui K.S., «Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination ». *Journal of Hazardous Materials* 143 **(2007)** 118-127.

Chen L., Qi F., Xu B., Xu Z., Shen J., Li K., « The efficiency and mechanism of γ-alumina catalytic ozonation of 2-methylisoborneol in drinking water ». *Water Science and Technology: Water Supply* 6 (3) **(2006)** 43–51.

Crini G., Badot P.M, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées; procédés membranaires, bioadsorption et oxidation chimique ». Presses universitaires de Franche-comté, **(2007)**.

Crini G., Badot P.M, « Sorption processes and pollution; conventional and non conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters ». Presses universitaires de Franche-comté, **(2010)**.

Corma A., « State of the art and future challenges of zeolites as catalysts ». *Journal of Catalysis*, 216 **(2003)** 298-312.

D

Damjanovic L., Rakic V., Rac V., Stosic D., Auroux A., « The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents ». *Journal of Hazardous Materials* 184 **(2010)** 477-484.

F

Fujita H., Izumi J., Sagehashi M., Fujii T., Sakoda A., « Adsorption and decomposition of water dissolved ozone on high silica zeolites ». *Water Research* 38 **(2004)** 159-165.

Fujita H., Izumi J., Sagehashi M., Fujii T., Sakoda A., « Decomposition of trichloroethene on ozone-adsorbed high silica zeolites ». *Water Research* 38 **(2004b)** 166-172.

Foussard J.N. et Debellefontaine H., (2000) « Thermodynamics basis for the solubility and the diffusivity of ozone in water ». *International Specialized Symposium IOA 2000 : Fundamentals and Engineering Concepts for Ozone Reactor Design*, Toulouse (France).

G

Guisnet M. et Ribeiro F. R., (2006), « Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse ». EDP Sciences.

GOI A. (2005), « Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation ». Thèse de doctorat, Faculty of Chemical and Materials Technology, Department of Chemical Engineering, Tallinn University of Technology.

Gulyas H., « Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters ». *Water Science and Technology* 36 (2-3) **(1997)** 9-16.

Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., « The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation ». *Ozone Science & Engineering* 9 **(1987)** 335-352.

H

Huang R., Lan B., Chen Z., Yan H., Zhang Q., Bing J., Li L., « Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41». *Chemical Engineering Journal* 180 **(2012)** 19-24.

He K., Dong Y.M., Li Z., Yin L., Zhang A.M., Zheng Y.C., « Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia ». *Journal of Hazardous Materials* 159 **(2008)** 587–592.

Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L., « Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon ». *Chemical Engineering Journal* 144 **(2008)** 235–244.

Hameed B.H., Ahmad A.A., Aziz N., « Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash ». *Chemical Engineering Journal* 133 **(2007)** 195–203.

Ho Y.S., McKay G., Wase D.A.J., Forster C.F., « Study of the Sorption of Divalent Metal Ions on to Peat ». *Adsorption Science & Technology* 18 (7) **(2000)** 639-650.

Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., « Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review ». Separation and purification methods 29 (2) **(2000a)** 189–232.

Ho Y.S., McKay G., « Pseudo-second order model for sorption processes ». *Process Biochemistry* 34 **(1999)** 451-465.

Horvath M., Huttner J., Bilitzky L., (1985), « Ozone (topics in organic & general chemistry) ». Elsevier.

Hoigné J. et Bader H., « The role of hydroxyl radical réaction in ozonation process in aqueous solution », *Water Research* 10 **(1976)** 377-386.

Hoigné J. et Bader H., « Rate constant of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds. I. Nondissociating organic compounds ». *Water Research* 17 **(1983a)** 173-183.

Hoigné J. et Bader H., « Rate constant of the reaction of ozone with organic and inorganic compounds. II. Dissociating organic compounds ». *Water Research* 17 **(1983b)** 185-194.

I

Ikhlaq A., Brown D., Kasprzyk-Hordern B., « Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water ». *Applied Catalysis B: Environmental* 129 **(2013)** 437-449.

Ikhlaq A., Brown D., Kasprzyk-Hordern B., « Mechanisms of catalytic ozonation on alumina and zeolites in water: Formation of hydroxyl radicals ». *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 **(2012)** 94-106.

K

Keykavoos R., Mankidy R., Ma H., Jones P., Soltan J., « Mineralization of bisphenol A by catalytic ozonation over alumina ». *Separation and Purification Technology* 107 **(2013)** 310–317.

Kulprathipanja S., (2010), « Zeolites in Industrial Separation and Catalysis ». John Wiley & Sons.

Kwong C.W., Chao C.Y.H., Hui K.S., Wan M.P., « Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials ». *Atmospheric Environment* 42 **(2008)** 2300-2311.

Karadag D., « Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis ». *Dyes and Pigments* 74 **(2007)** 659-664.

Kavitha D., Namasivayam C., « Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon ». *Bioresource Technology* 98 **(2007)** 14–21.

Kasprzyk-Hordern B., Raczyk-Stanisławiak U., Swietlik J., Nawrocki J., « Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina ». *Applied Catalysis B: Environmental* 62 **(2006)** 345-358.

Kasprzyk-Hordern B. & Nawrocki J., « The feasibility of using a perfluorinated bonded alumina phase in the ozonation process ». *Ozone: Science and Engineering* 25 (3) **(2003)** 185-197.

Kasprzyk B. & Nawrocki J., « Preliminary results on ozonation enhancement by a perfluorinated bonded alumina phase ». *Ozone: Science and Engineering* 24 (1) **(2002)** 63-68.

L

Levanov A. V., Kuskov I. V., Antipenko E. E., Lunin V. V., «The Solubility of Ozone and Kinetics of Its Chemical Reactions in Aqueous Solutions of Sodium Chloride ». *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 82 (12) **(2008)** 2045–2050.

Lopez-Lopez A., Pic J.S., Benbelkacem H., Debellefontaine H., « Influence of t-butanol and pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process ». *Chemical Engineering and Processing,* 46 **(2007)** 649-655.

López-López A., Benbelkacem H., Pic J.S., Dellefontaine H., « Oxidation pathways for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: a kinetics parameters approach ». *Environmental Technology*, 25 **(2004)** 311-321**.**

Lin J., Kawai A., Nakajima T., « Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone ». *Applied Catalysis B: Environmental* 39 **(2002)** 157-165.

Lagergren S. « About Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances ». *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4) **(1898)** 1–39.

M

Mihaly Cozmuta L., Mihaly Cozmuta A., Peter A., Nicula C., Bakatula Nsimba E., Tutu H., « The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite: Kinetic and equilibrium studies ». *Water SA*, 38 (2) **(2012)** 269-278.

Merle T., Pic J.S., Manéro M.H., Mathé S., Debellefontaine H., « Comparison of Activated Carbon and Hydrophobic Zeolite Efficiencies in 2,4-Dichlorophenol Advanced Ozonation ». *Ozone: Science & Engineering*, 32 (6) **(2010)** 391-398**.**

Merle T., Pic J.S., Manéro M.H., Mathé S., Debellefontaine H., « Influence of activated carbons on the kinetics and mechanisms of aromatic molecules ozonation ». *Catalysis Today,* 151 **(2010a)** 166-172.

Merle T., Pic J.S., Manéro M.H., Debellefontaine H., « Enhanced bio-recalcitrant organics removal by combined adsorption and ozonation ». *Water Science and Technology* 60 (11) **(2009)** 2921-2928.

Merle T. (2009), « Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes ». *Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement*. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Mohajerani M., Mehrvar M., Ein-Mozaffari F., « An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment ». *International Journal of Engineering* 3 (2) **(2009)** 120-146.

Moreno Escobar B., Gómez Nieto M.A., Hontoria García E., « Simple tertiary treatment systems ». *Water science and technology: Water supply* 5 (3-4) **(2005)** 35-41.

Mantzavinos D. et Psillakis E., « Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment ». *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 **(2004)** 431-454.

Monneyron P. (2004), « Procédés hybrides adsorption/oxydation en phase gazeuse : Application au traitement des composés organiques volatils ». *Thèse de Doctorat en Génie des Procédés de l'Environnement.* Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Marcilly C. (2003), « Catalyse acido-basique: Application au raffinage et à la pétrochimie ». Editions Technip, Paris.

Munter R., « Advanced oxidation processes: current status and prospects ». *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 50 (2) **(2001)** 59-80.

Masschelein W. J., « Ozone and Ozonation of Waters ». Tec & Doc, Lavoisier, Paris, **(1991)**.

N

Nawrocki J. & Kasprzyk-Hordern B., « The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation ». *Applied Catalysis B: Environmental* 99 **(2010)** 27-42.

Nawrocki J. & Fijołek J., « Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water ». *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 **(2013)** 533-537.

Nawrocki J., « Catalytic ozonation in water: Controversies and questions. Discussion paper ». *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 **(2013)** 465-471.

P

Pocostales P., Alvarez P., Beltran F.J., «Catalytic ozonation promoted by alumina based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water». *Chemical Engineering Journal* 168 **(2011)** 1289–1295.

Pullabhotla V. S. R. R., (2008) « Scope of microporous and mesoporous molecular sieves in the oxidation of higher alkanes with ozone ». *Thèse de doctorat*, University of KwaZulu-Natal, South Africa.

Q

Qi F., Chen Z., Xu B., Shen J., Ma J., Joll C., Heitz A., « Influence of surface texture and acid-base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminium (hydroxyl) oxides ». *Applied Catalysis B: Environmental* 84 **(2008)** 684-690.

R

Razumovskii S. D., Konstantinova M. L., Grinevich T. V., Korovina G. V., Zaitsev V. Ya., « Mechanism and Kinetics of the Reaction of Ozone with Sodium Chloride in Aqueous Solutions ». *Kinetics and Catalysis*, 51 (4) **(2010)** 492–496.

Razumovskii S. D., Korovina G. V., Grinevich T. V., « Mechanism of the First Step of Ozone Decomposition in Aqueous Solutions of Sodium Chloride in View of New Data on the Composition of Reaction Products ». *Doklady Physical Chemistry*, 434 (2) **(2010a)** 163–165.

Rakovsky S., Anachkov M., Zaikov G., « Fields of ozone applications ». *Chemistry and Chemical Technology* 3 (2) **(2009)** 139-161.

Renault F., Morin-Crini N., Gimbert F., Badot M., Crini G., « Cationized starch-based material as a new ion-exchanger adsorbent for the removal of C.I. Acid Blue 25 from aqueous solutions ». *Bioresource Technology* 99 **(2008)** 7573–7586.

Reungoat J. (2007), « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ». *Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement*. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.

Ruthven, D. M. (1984), « Principles of adsorption and adsorption processes ». John Wiley & Sons, New-York.

Roth J. A., Sullivan D. E., « Kinetics of ozone decomposition in water ». Ozone: Science & Engineering 5 **(1983)** 37-49.

Roth J. A., Sullivan D. E., « Solubility of ozone in water ». *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 20 **(1981)** 137-140.

S

Sousa Neto V.D.E, Carvalho T.V., Honorato S.B., Gomes C.L., Barros F.C.F., Araujo-Silva M.A., Freire P.T.C., Nacimento R.F., « Coconut bagasse treated by

thiourea/ammonia solution for cadmium removal : Kinetics and adsorption equilibrium ». *BioResources* 7(2) **(2012)** 1504-1524.

Sui M., Liu J., Sheng L., « Mesoporous material supported manganese oxides (MnOx/MCM-41) catalytic ozonation of nitrobenzene in water ». *Applied Catalysis B: Environmental* 106 **(2011)** 195-203.

Stasinakis A.S., « Use of selcted advanced oxidation processes (AOPs) fir wastewater treatement - a mini review ». *Global NEST Journal* 10 (3) (2008) 376-385.

Sano N., Yamamoto T., Yamamoto D., Kim S.I., Ua A.E., Shinomiya H., Nakaiwa M., « Degradation of aqueous phenol by simultaneous use of ozone with silica-gel and zeolite ». *Chemical Engineering and Processing* 46 **(2007)** 513–519.

Shawn Matott L. (2007), « IsoFit Documentation and User's Guide Version 1.2 ». Department of Civil, Structural and Environmental Engineering, New York.

Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Michra I.M., « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272 (1–2) **(2006)** 89–104.

Sun L. M. et Meunier F., « Adsorption : Aspects théoriques ». Techniques de l'ingénieur, J 2730, **(2003)**.

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 **(1985)** 1206-1213.

Staehelin J., Buhler R.E., Hoigné J., « Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. II HO° and HO4° as chain intermediate ». *Journal of Physical Chemistry* 88 (24) **(1984)** 5999-6004.

Stumm W., (1954) « Der zerfall von ozon in wässriger Lösung », Helvetica Chimica Acta, (37) 773-778.

T

Tsibranska I., Hristova E., « Comparison of different kinetic models for adsorption of heavy metals onto activated carbon from apricot stones ». *Bulgarian Chemical Communications* 43 (3) **(2011)** 370-377.

Tan I.A.W., Hameed B.H., « Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption study of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch ». *Journal of applied sciences* 10 (21) **(2010)** 2565-2571.

Tseng R.L., Wu F.C., Juang r.s., « Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 **(2010)** 661–669.

Trapido M., Veressinina Y., Munter R., « Advanced Oxidation Processes for Degradation of 2,4-Dichlo- and 2,4-Dimethylphenol ». *Journal of Environmental Engineering* 124 (8) **(1998)** 690–694.

U

U.S. EPA (Environmental Protection Agency), « Ambient water quality criteria for 2,4-Dimethylphenol ». 440/5-80-044 **(1980)**.

V

Vittenet J. (2014), « Couplage O3 / Matériaux poreux : un procédé d'oxydation avancée pour la décomposition du 2,4-DMP ». *Thèse de doctorat*. Institut Européen des Membranes & Institut Charles Gerhardt Montpellier.

Vittenet J., Rodriguez J., Petit E., Cot D., Mendret J., Galarneau A., Brosillon S., « Removal of 2,4-dimethylphenol pollutant in water by ozonation catalyzed by SOD, LTA, FAU-X zeolites particles obtained by pseudomorphic transformation (binderless) ». *Microporous and Mesoporous Materials* 189 **(2014)** 200-209.

Valdes H., Tardon R.F., Zaror C. A., « Methylene blue removal from contaminated waters using heterogeneous catalytic ozonation promoted by natural zeolite: mechanism and kinetic approach ». *Environmental Technology* **(2012)** 1-9.

Valdes H., Farfan V. J., Manoli J. A., Zaror C. A., « Catalytic ozone aqueous decomposition promoted by natural zeolite and volcanic sand ». *Journal of Hazardous Materials* 165 **(2009)** 915–922.

Valdes H. et Zaror C. A., « Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O3, AC, and O3/AC processes ». *Water Science & Technology* 52 10-11 **(2005)** 281–288.

Valdes H., Sanchez-Polo M., Zaror C. A., « Effect of the ozonation of the activated carbon surface chemical properties and on 2-mercaptobenzothiazole adsorption ». *Latin American applied research* 33 **(2003)** 219-223.

Valdes H., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C. A., « Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon *». Langmuir* 18 **(2002)** 2111-2116.

Von Gunten U., Laplanche A., « Oxidation and disinfection with ozone, an overview ». *Proceedings of the International Specialised Symposium IOA 2000: Fundamental and Engineering Concepts for Ozone reactor Design*, Toulouse France **(2000)** 39-73.

W

Weber W.J., Morris J.C., « Kinetics of adsorption on carbon from solution ». *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (2) **(1963)** 31-60.