

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie  
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés  
Département de Génie des Procédés

## **THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Génie de l'Environnement  
Option : Eau-Énergie-Environnement

Présentée par : M<sup>elle</sup> CHACHOU Lynda

### **Thème**

# **Dégradation des émulsions d'huile de coupe par des procédés d'oxydation avancée**

Devant le jury d'examen composé de :

Mr : BELAADI Salah, Professeur à l'USTHB	Président
Mme : BENSADOK Kenza, Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mr : ACHOUR Djilali, Professeur à l'Université de Chlef	Examineur
Mr : LOUNICI Hakim, Professeur à l'Université de Bouira	Examineur
Mr : TRARI Mohamed, Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr : KHALAF Hussein, Professeur à l'Université de Blida	Examineur
Mr : DROUCHE Nadjib, Directeur de recherche au CRTSE	Invité

Soutenu le 20 /04 / 2017



# SOMMAIRE

---

Remerciements.....	
Résumé .....	
Nomenclature.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures .....	
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Problématique et État de l'Art</b>	
I. Introduction .....	4
I.1 Origine et composition chimique .....	5
I.2 Historique d'apparition des huiles de coupe .....	7
I.3 Risques liés à la santé due à l'utilisation des huiles de coupe .....	8
I.4 Généralités sur les émulsions .....	11
I.4.1 Le rôle des tensioactifs dans une émulsion .....	13
I.4.2 Stabilité et instabilité des émulsions .....	14
I.5 Problématique de la contamination des eaux et rejets industriels.....	17
I.6 Traitements Conventionnels .....	18
I.6. 1 Procédés Biologiques .....	18
I.6. 2 Procédés physico-chimiques .....	19
I.6. 3 L'Adsorption .....	20
I.6. 4 Filtration membranaire .....	20
I.6. 5 L'Incinération .....	21
I.7 Procédés d'oxydation avancée .....	21
I.7. 1 Réactivité des radicaux hydroxyles .....	22
I.7. 2 Les mécanismes d'attaque par le radical hydroxyle OH• .....	23

I.7. 3 Oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles (OH•) .....	26
I.7. 4 Réactions parasites .....	26
I.8 Classification des principaux POA(s) .....	27
I.8. 1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène .....	28
I.8. 1. 1 L'ozonation simple (O <sub>3</sub> ) .....	28
I.8. 1. 2 Peroxonation (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> ) .....	29
I.8. 1. 3 Procédé Fenton .....	29
I.8. 2 Procédés d'oxydation photochimique en phase homogène .....	32
I.8. 2. 1 Photolyse ou photo dissociation .....	33
I.8. 2. 2 Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	33
I.8. 2. 3 Photolyse d'O <sub>3</sub> .....	33
I.8. 2. 4 Photo-peroxonation (UV et O <sub>3</sub> ) .....	34
I.8. 2. 5 Procédé Photo Fenton .....	34
I.8. 3 Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène .....	35
I.8. 3.1 Ozonation catalytique .....	35
I.8. 3. 2 Photo-catalyse hétérogène .....	36
I.8. 4 Procédés électrochimiques d'oxydation .....	37
I.8. 4.1 Oxydation Anodique .....	37
I.8. 4. 2 Procédé Electro-Fenton .....	38
I.8. 5. Irradiation par Ultrasons .....	40
I.8. 6 Les Décharge Électriques .....	41
I.9 Conclusion .....	41

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales**

II. 1 Introduction .....	43
II. 2 Émulsions d'huile de coupe .....	43
II. 3 Préparation et caractérisation des émulsions de l'huile de coupe .....	45
II. 4 Matériels de mesure et d'analyse.....	48
II. 4. 1 La conductivité électrique.....	48
II. 4. 2 Le potentiel hydrogène (pH) .....	49
II. 4. 3 La Turbidité .....	49
II. 4. 4 La demande chimique en oxygène .....	49

II. 4. 5 Granulométrie et potentiel Zéta .....	50
II. 5 Matériels et Produits chimiques utilisés .....	51
II. 6 Dispositif expérimental .....	52
II. 7 Matériel expérimental .....	53
II. 8 Procédure Expérimentale .....	56
II.8. 1 Préparation des échantillons à traiter .....	56
II.8. 2 Procédé Fenton et Photo-Fenton .....	57
II. 8. 3 Procédé Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton .....	57
<b>Chapitre III : Résultats et Discussion</b>	
III. 1. Introduction .....	59
III. 1.1. Paramètres influençant les procédés basés sur la réaction de Fenton .....	59
III. 1. 2 Avantages des procédés basés sur la réaction de Fenton .....	63
III.1. 3 Inconvénients des procédés basés sur la réaction Fenton .....	63
III. 2. Application du procédé Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe .....	63
III. 2. 1. Effet du rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ .....	64
III. 2. 2. Effet de la concentration initiale du catalyseur à base de fer .....	65
III. 2. 3. Effet de la coagulation au cours du procédé Fenton .....	66
III. 2. 4. Effet du pH de la solution .....	67
III. 2. 5. Effet de la température de la solution .....	69
III. 2. 6. Effet de la concentration de l'émulsion en huile de coupe .....	70
III. 2. 7. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé Fenton .....	71
III. 3. Application du procédé photo-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe .....	72
III. 3. 1. Comparaison du procédé Fenton et photo-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe .....	73
III. 3. 2. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé photo-Fenton .....	74
III. 4. Application du procédé électro-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe .....	75
III. 4. 1. Effet de la nature du matériau de l'électrode .....	75
III. 4. 2. Effet du barbotage de l'air dans la solution .....	77

III. 4. 3. Effet de la nature et de la concentration de l'électrolyte .....	78
III. 4. 4. Effet de la concentration initiale en ions ferreux .....	81
III. 4. 5. Effet de l'intensité du courant appliqué .....	84
III. 4. 6. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé électro-Fenton .....	88
III. 5. Application du procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe .....	89
III. 5. 1. Comparaison du procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe .....	90
III. 5. 2. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé photo-électro-Fenton .....	91
III. 6. Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe .....	93
III.7. Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation du rejet réel issue de l'utilisation des huiles de coupe .....	95
III.8. Ozonation directe des émulsions d'huile de coupe .....	97
III.9. Conclusion .....	100

## **Conclusion Générale**

# Remerciements

---

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Sciences du Génie des Procédés Industriels et Environnement, de la faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés sous la direction du professeur Bensadok.

Je tiens tout particulièrement à remercier et exprimer toute ma gratitude à Madame BENSADOK Kenza, Professeur à l'U.S.T.H.B et directrice de ce travail de thèse, pour son encadrement toutes ces années, pour les conseils judicieux qu'elle m'a prodigués et surtout pour sa patience et sa disponibilité à mon égard.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BELAADI, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'immense honneur de présider le jury de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Mr KHALAF Hussein, Professeur à l'université de Blida, Mr LOUNICI Hakim, Professeur à l'université de Bouira, Mr ACHOUR Djilali, professeur à l'université de Chlef, et Mr TRARI Mohamed, Professeur à l'USTHB, de me faire l'honneur de juger ce travail.

Mes remerciements les plus cordiaux s'adressent à Mr. Abdelkrim AZZOUZ, professeur centre de recherche sur les nanomatériaux et l'Énergie (NanoQAM) à l'Université du Québec à Montréal, qui a eu l'amabilité de me recevoir dans son équipe de recherche, pour sa disponibilité, ses précieux conseils, ses critiques constructives et ses suggestions pertinentes.

Je voudrais exprimer, à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents et mes grands-parents ma profonde reconnaissance pour leur patience infinie, leur amour inconditionnel et leur encouragements incessants durant toutes ces années d'études. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection. Je ne saurai passer sous silence l'apport inestimable des autres membres de ma famille. Particulièrement, mes frères, mes oncles et tantes qui m'ont

toujours soutenu et encouragé, surtout Djamila, sans qui une partie de cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je remercie chaleureusement mes ami(e)s proches, Sihem, Khadidja, Kahina, Lindette, Lilia et Dalal. Ainsi que tous mes ami(e)s qui m'ont soutenu par leur encouragements quel que soit les circonstances. Merci pour tous les moments que nous avons partagé ensemble, pour vos attentions, votre amour, votre générosité et votre patience.

Je souhaite remercier ma famille universitaire, toute l'équipe du *Laboratoire des Sciences du Génie des Procédés Industriels et Environnement* et l'équipe du laboratoire de *Rhéologie et Simulation numérique des écoulements*, pour leur encouragements, leur disponibilité permanente et leur conseils avisés grâce auxquels j'ai pu surmonter les difficultés rencontrées, leur amitié et les bons moments passés ensemble.

Je ne manquerai pas l'occasion de remercier Mr. Hmimed, Mr. Mustafa, Mr Fayçal et Dr Hadj Larbi pour leur incontestable contribution et leur aide précieuse pour l'accomplissement de cette étude.

J'aimerais dédier ce modeste travail à tous les doctorantes et doctorants de ma promo qui ne sont pas parvenus à achever leurs thèses (qui se reconnaîtront), car c'est aussi pour ces personnes exceptionnelles que je suis allé au bout de cette expérience. Enfin, j'exprime toute ma gratitude à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# Résumé

---

Les fluides de coupe sont des substances qui procurent un refroidissement et une lubrification lors des opérations d'usinage des métaux. La composition chimique très complexe de ces fluides, complique la conception d'une technique de traitement efficace pour les eaux usées générées. La persistance de certaines molécules non biodégradables présentes dans l'huile de coupe, pourrait entraîner une toxicité pour l'être humain et son environnement. Les procédés d'oxydation avancée sont fréquemment étudiés pour l'élimination des contaminants persistants.

Les procédés d'oxydation avancés reposent sur la production de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ), qui se caractérisent par leur fort pouvoir oxydant et leur non sélectivité. Ils sont responsables de l'oxydation de la matière organique en solution à une vitesse de réaction de l'ordre de microsecondes. Ce travail a été consacré à l'étude de l'applicabilité et l'optimisation des paramètres opératoires des procédés d'oxydation avancée chimiques (Fenton), électrochimique (électro-Fenton) et photochimiques (photo-Fenton et photo électro-Fenton), pour le traitement de fluides de coupe.

L'étude paramétrique concernant le procédé Fenton a montré que le meilleur rendement de dégradation des émulsions d'huile de coupe est obtenu pour une concentration d'ions ferreux n'excédant pas 1mM, une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène se limitant à 10 mM, une température ambiante et pH 3. Ces mêmes conditions ont été appliquées dans le cas du procédé photo-Fenton.

Dans cette étude, la dégradation électrochimique des émulsions de l'huile dans l'eau par le procédé électro-Fenton a été réalisée en présence d'une anode en titane platiné Ti/Pt et une cathode en graphite, reliées à un générateur délivrant une intensité de 0,15A. La concentration de l'électrolyte choisie était de  $\text{Na}_2\text{SO}_4=0,05\text{M}$ , tandis que la concentration des ions ferreux était de 15 mM. Le procédé photo-électro-Fenton a été réalisé sous les mêmes conditions opératoires.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés basés sur la réaction de Fenton peuvent constituer une alternative intéressante et efficace pour le traitement d'effluents de fluide de coupe stabilisés, et ce sans un prétraitement et sans déstabilisation préalable. La comparaison entre l'efficacité des procédés entrepris lors de cette étude a été envisagée. L'efficacité d'élimination de la matière organique chimiquement oxydable est de 81,23%, 86,27%, 93,60% et 96,36% pour chacun des procédés Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton.

L'application de ces divers procédés optimisés pour le traitement d'un rejet réel issu de l'industrie métallurgique a été réalisée. Le taux d'élimination de la DCO pour les procédés Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton sont respectivement de 86,47%, 89,27%, 95,91% et 97%.

L'oxydation de fluides d'huile de coupe par les procédés basés sur la réaction de Fenton a démontré l'efficacité de dégradation des composés organiques solubles et persistants, ce qui en fait une technique prometteuse pour l'application éventuelle de cette technologie pour la décontamination des eaux usées.



# Abstract

---

Cutting fluids are substances that provide cooling and lubrication during metal machining operations. The highly complex chemical composition of these fluids complicates the design of an effective treatment technique for the generated wastewater. The persistence of some non-biodegradable molecules in the cutting oil could result in toxicity to humans and their environment. Advanced oxidation processes are frequently studied for the elimination of persistent contaminants.

The advanced oxidation processes are based on the production of hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\bullet$ ), which are characterized by their high oxidizing power and non-selectivity. Therefore, they are responsible for the oxidation of the organic matter in solution at a reaction rate that doesn't exceed microseconds. This study was devoted to examine the applicability and optimization of the operating parameters of advanced chemical oxidation (Fenton), electrochemical (electro-Fenton) and photochemical processes (photo-Fenton and electro-Fenton photo) for the treatment of cutting fluids.

The parametric study of the Fenton process shows that the quantity of ferrous ions involved must not exceed 1 mM, the initial concentration of hydrogen peroxide is limited to 10 mM at room temperature and pH 3, lead to the best degradation efficiency of the cutting oil emulsions. The same conditions were applied in the case of the photo-Fenton process. In this study, the electrochemical degradation of the emulsions of the oil in water using the electro-Fenton method was carried out in the presence of a platinum titanium anode Ti / Pt and a graphite cathode connected to a generator delivering a current intensity of 0.15A. The concentration of the chosen electrolyte was  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0.05\text{M}$ , while the ferrous ion concentration was 15mM. The photo-electro-Fenton process was carried out under the same operating conditions.

The studies carried out during this work show that processes based on the Fenton reaction can constitute an interesting and effective alternative for the treatment of stabilized cutting fluid effluents without pretreatment and without prior destabilization. The comparison between the effectiveness of the processes undertaken in this study was considered. The elimination efficiency of the chemically oxidizable organic matter was about 81.23%, 86.27%, 93.60% and 96.36% for each of the Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton.

The application of these various processes optimized for the treatment of a real rejection resulting from the metallurgical industry has been carried out. The rate of COD removal for the Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes was 86.47%, 89.27%, 95.91% and 97%, respectively. Oxidation of cutting oil fluids by processes based on the Fenton reaction has demonstrated the degradation efficiency of soluble and persistent organic compounds, making it a promising technique for the potential application of this technology for wastewater decontamination.

## الملخص

زيوت التقطيع هي المواد التي توفر التبريد والتشحيم أثناء عمليات تشغيل المعادن. التركيب الكيميائي المعقد جدا لهذه السوائل، يعقد تصميم تقنية فعالة لمعالجة المياه الناتجة عن إستعمالها. بعض الجزيئات غير قابلة للتحلل بإمكانها أن تسبب تسمم للإنسان وتشكل خطراً على البيئة. عمليات الأكسدة المتقدمة مبنية على أساس إنتاج جذور الهيدروكسيل ( $\text{OH}\cdot$ ) ، التي تتميز بالأكسدة القوية والانتقائية مما يؤهلها لأكسدة المواد العضوية في غضون ميكروثانية. خصص هذا البحث إلى دراسة إمكانية تطبيق والاستفادة المثلى من عمليات الأكسدة الكيميائية (فنتون)، الكهروكيميائية (فنتون) والضوئية للتخلص من الشوائب و المواد العضوية الصعبة التحلل. دراسة العوامل المؤثرة على عملية فنتون، تبين أن كمية أيونات الحديد في الوسط يجب أن لا تتجاوز 1 ملي مول، ويقتصر تركيز بيروكسيد الهيدروجين على 10ملي مول، في درجة حرارة الغرفة ودرجة الحموضة 3، يسمح لنا بتحقيق أفضل النتائج. طبقت هذه الشروط نفسها في حالة عملية فوتوفنتون. في هذه الدراسة، تم إستخدام عملية الأكسدة الكهروكيميائية للمستحلبات المدروسة بإستعمال التيتانيوم المغطى بالبلاطين و الغرافيت، متصلا بمولد تيار A. 0.15 وقد تم اختيار تركيز الإلكتروليت 0.05 مول ، بينما كان تركيز أيونات الحديد 15 ملم. تم إجراء عملية فوتو إلكتروفنتون تحت ظروف التشغيل نفسها.

وتشير الدراسات التي أجريت في هذا العمل أن عمليات الأكسدة المتقدمة المتعلقة بمتفاعلات فنتون الكيميائية يمكن أن تشكل بديلا جذابا وفعالا لمعالجة مستحلبات زيوت التقطيع. كفاءة إزالة المواد العضوية هي 81.23%، 86.27%، و 93.60% و 96.36% لكل من عمليات فنتون، فوتو فنتون، إلكتروفنتون وفوتو إلكتروفنتون وقد تم تطبيق هذه العمليات المختلفة لمياه الصرف الناتجة عن إستعمال زيوت التقطيع. معدل إزالة الطلب الكيميائي على الاكسجين للعمليات فنتون، فوتو فنتون، إلكتروفنتون وفوتو إلكتروفنتون هي على التوالي 86.47%، 89.27%، 95.91% و 97%. أكسدة المياه الناتجة عن إستعمال مستحلبات زيوت التقطيع عن طريق الأساليب القائمة على متفاعلات فنتون أثبتت فعالية تدمير الجزيئات غير قابلة للتحلل. القابلة للذوبان والمركبات العضوية الثابتة، مما يجعل منها تقنية واعدة لإمكانية تطبيق هذه التكنولوجيا لإزالة التلوث من مياه الصرف الصحي.

# Liste des tableaux

---

## *Chapitre I : Problématique et Etat de l'Art*

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux....	25
Tableau I.2 : Phases et constantes de réactions lors du procédé Fenton.....	33

## *Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales*

Tableau II.1 : Composition Chimique de l'huile de coupe LACTUCA LT 3000.....	44
Tableau II.2 : Caractérisation des échantillons expérimentés.....	47
Tableau II.3 : Caractéristiques des Produits Chimiques utilisés.....	51

## *Chapitre III : Résultats et Discussion*

Tableau III.1 : Phases et constantes de réactions lors du procédé	59
---	----

# Liste des Figures

---

## *Chapitre I : Problématique et Etat de l'Art*

Figure I.1 : Les huiles de coupe solubles dans l'eau en industrie.....	6
Figure I.2 : Huiles de coupe usagées en industrie métallurgique.....	8
Figure I.3 : Effets dermatologiques de l'utilisation des huiles de coupe.....	9
Figure I.4 : Émulsion Simple .....	12
Figure I.5 : Émulsion Multiple.....	12
Figure I.6 : Schéma de la structure des tensioactifs.....	13
Figure I.7 : Phénomènes de déstabilisation des émulsions.....	16
Figure I.8 : Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle.....	28
Figure I.9 : Classification des POAs l'homogénéité de la solution.....	29
Figure I.10 : Schéma réactionnel du procédé photo Fenton.....	38
Figure I.11 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton.....	43

## *Chapitre II : Matériels et Méthodes Expérimentales*

Figure II.1 : Solutions d'émulsions d'huile de coupe et du rejet réel à dégrader.....	43
Figure II.2 : Évolution de la DCO en fonction de la concentration des émulsions de l'huile dans l'eau.....	46
Figure II.3 : Analyse granulométrique des émulsions à différentes concentrations.....	46
Figure II.4 : Spectre Infrarouge de l'huile de coupe LACTUCA LT 3000 à l'état pur.....	48
Figure II.5 : Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé pour la dégradation des émulsions par les procédés Fenton, électro- Fenton, photo-Fenton et Photo-électro-Fenton .....	52
Figure II.6 : Dispositif d'injection d'air muni du Verre fritté.....	54
Figure II.7 : Electrode en graphite.....	55
Figure II.8 : Electrode en titane platiné.....	55

## *Chapitre III : Résultats et Discussion*

Figure III.1 : Effet du rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ initial sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ .....	64
Figure III.2: Effet de la concentration du catalyseur ferreux sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[H_2O_2] = 10mM$ .....	65
Figure III.3 : Effet de la coagulation au cours le procédé Fenton sur l'efficacité de dégradation de l'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ .....	67

Figure III.4 : Effet du pH de la solution sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ .....	68
Figure III. 5: Spéciation du Fe(III) en fonction du pH.....	68
Figure III.6 : Effet de la température sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ .....	69
Figure III.7 : Effet de la concentration de l'huile de coupe sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'émulsion. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ .....	70
Figure III .8: Comparaison de l'efficacité du procédé Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ , $[H_2O_2] = 10mM$ .....	71
Figure III.9 : Comparaison de l'efficacité des procédé Fenton et photo-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ , $[H_2O_2] = 10mM$ .....	73
Figure III.10 : Comparaison de l'efficacité du procédé photo-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel. $[C_0] = 0.01\%$ ; $pH=3$ ; $[FeSO_4] = 1mM$ , $[H_2O_2] = 10mM$ .....	74
Figure III.11 : Effet du matériau de la cathode sur l'efficacité du procédé électro-Fenton. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I= 0.15 A$ ; $pH=3$ ; $[Na_2SO_4] = 0.05M$ ; $[Fe^{2+}] = 0.05M$ .....	76
Figure III.12 : Effet du barbotage de l'air sur l'efficacité du procédé électro-Fenton. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I= 0.15 A$ ; $pH=3$ ; $[Na_2SO_4] = 0.05M$ ; $[Fe^{2+}] = 0.05M$ .....	77
Figure III.13 : Effet de la nature et de la concentration de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation des émulsions des huiles de coupe. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I= 0.15 A$ ; $pH=3$ ; $[Na_2SO_4] = 0.05M$ ; $[Fe^{2+}] = 0.05M$ .....	78
Figure III.14: Évolution du taux d'élimination de la matière organique pour différentes concentrations en électrolyte. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I= 0.15 A$ ; $pH=3$ ; $[Na_2SO_4] = 0.05M$ ; $[Fe^{2+}] = 0.05M$ .....	81
Figure III.15 : Effet de la concentration en électrolyte ( $Na_2SO_4$ ) sur l'efficacité du procédé électro-Fenton et la consommation énergétique après 3h d'électrolyse. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I= 0.15 A$ ; $pH=3$ ; $[Na_2SO_4] = 0.05M$ ; $[Fe^{2+}] = 0.05M$ .....	81
Figure III.16: Effet de la concentration du catalyseur ferreux sur la dégradation des huiles de coupe par le procédé électro-Fenton. $[C_0] = 0.01\%$ , $pH = 3$ , $[Na_2SO_4] = 0.05M$ , $I=0,15A$ .....	84
Figure III.17 : Effet de l'intensité sur l'efficacité du traitement des émulsions d'huile de coupe par le procédé électro-Fenton du courant en présence de $[C_0] = 0.01\%$ (v/v), $pH = 3$ , $[Na_2SO_4] = 0.05M$ , $[Fe_2SO_4, 7H_2O] = 0.015M$ .....	86
Figure III.18 : Évolution du traitement de l'huile de coupe en fonction de la consommation énergétique et de l'intensité du courant. ( $[C_0] = 0.01\%$ (v/v), $pH = 3$ , $[Na_2SO_4] = 0.05M$ , $[Fe_2SO_4, 7H_2O] = 0.015M$ ).....	87
Figure III.19 : Effet de l'intensité du courant sur l'évolution de l'efficacité du courant au cours du procédé électro-Fenton en présence of $[C_0] = 0.01\%$ (v/v), $pH = 3$ , $[Na_2SO_4] = 0.05M$ , $[Fe_2SO_4, 7H_2O] = 0.015M$ .....	87

Figure III.20 : Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité du procédé électroFenton et la consommation énergétique après 3h d'électrolyse. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I = 0.15 \text{ A}$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{M}$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05\text{M}$ .....	88
Figure III.21: Comparaison de l'efficacité du procédé électro-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel. $[C_0] = 0.01\%$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{FeSO}_4] = 1\text{mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10\text{mM}$ . ....	89
Figure III.22 : Comparaison de l'efficacité du procédé photo-électro Fenton et du procédé Électro-Fenton après 3h d'électrolyse. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I = 0.15 \text{ A}$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{M}$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.015\text{M}$ .....	91
Figure III.23: Comparaison de l'efficacité du procédé photo-électro-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel. $[C_0] = 0.01\%$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{FeSO}_4] = 1\text{mM}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10\text{mM}$ . ....	92
Figure III.24: Comparaison de l'efficacité des procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huiles de coupe $[C_0] = 0.01\%$ ; $I = 0.15 \text{ A}$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05\text{M}$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.015\text{M}$ , Rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ .....	93
Figure III.25 : Comparaison de l'efficacité des procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton pour la dégradation du rejet réel. $[C_0] = 0.01\%$ ; $I = 0.15\text{A}$ ; $\text{pH} = 3$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.015\text{M}$ , Rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 10$ .....	95
Figure III.26 : Spectre HPLC-Ms de l'huile de coupe à $\text{pH} = 5,5$ .....	98
Figure III.27 : Évolution dans le temps de la quantité de 2,2 butoxyéthoxy éthanol ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) pendant l'ozonation directe sans catalyseur à $\text{pH} = 5,5$ .....	98
Figure III.28: Évolution dans le temps de la quantité de 2,2 butoxyéthoxy éthanol ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ ) pendant l'ozonation directe.....	99



# Introduction

# Générale

---

*A l'échelle cosmique, l'eau est plus rare que l'or*

*(Hubert Reeves)*

*La pollution est l'ombre du progrès*

*(Sylvain Tesson)*

En raison du développement imminent de l'activité industrielle, ainsi que la multiplicité de son domaine d'intervention, l'industrie constitue un générateur redoutable et diversifié de pollution. Ces industries génèrent de grandes quantités d'huile qui sont dans la majorité des cas rejetées dans la nature, du fait de la non adaptation des procédés de séparation. Ces rejets proviennent de plusieurs industries : mécanique, métallurgique et pétrolière. La dépollution des effluents industriels représente un objectif majeur qui s'inscrit dans une perspective de développement durable, et afin d'y parvenir, des technologies de traitement appropriées doivent être développées. Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été consacrés aux effluents industriels contenant des résidus huileux et leurs impacts sur l'environnement.

La contamination des eaux constitue une préoccupation environnementale émergente. Par conséquent, la politique environnementale et les normes de rejets concernant les effluents industriels se veulent de plus en plus strictes [1].

Les rejets industriels issus de l'industrie mécanique et de la sidérurgie en particulier, présentent des quantités importantes en matière organique et en composés chimiques réfractaires, dont la principale source est l'utilisation des huiles de coupe.

Les fluides de coupe sont largement utilisés dans l'industrie pour la plupart des opérations d'usinage (tournage, fraisage, sciage, ...) afin de refroidir et lubrifier la pièce et l'outil de coupe. Ces fluides sont regroupés en quatre grandes catégories : Les huiles minérales, les huiles solubles, les fluides semi-synthétiques et les fluides synthétiques.

Les principales propriétés recherchées dans les fluides de coupe étant le refroidissement et la lubrification, les huiles solubles demeurent les fluides les plus utilisés en industrie pour leur faible coût et leur efficacité. Les huiles solubles ont une composition complexe, connue dans le détail uniquement par leur fabriquant, mais ils se composent principalement d'une huile minérale dispersée dans de l'eau dans une proportion en volume de 5 à 10%. Les fluides de coupe sont constitués également de certains additifs tel que des émulsifiants, des inhibiteurs de corrosion, des agents de lubrification, des agents de neutralisation, des biocides, des fongicides, des agents anti-moussants et des agents de stabilisation pour améliorer les performances du fluide et atténuer les effets nocifs engendrés par leur utilisation. [2]

Les effluents industriels demeurent très difficiles à traiter à cause de la complexité de leur composition chimique et de la diversité de leur utilisation. Les huiles de coupe usagées posent le problème de leur élimination. En effet, leurs propriétés lubrifiantes s'estompent au cours de leur utilisation, ce qui limite la possibilité de leur épuration ou leur recyclage. Elles ne peuvent être acheminées vers les réseaux d'assainissement du fait de leur teneur trop élevée en DCO, ainsi que leur caractère hautement toxique et récalcitrant car elles contiennent des métaux lourds et des agents pathogènes susceptibles de porter atteinte à la santé de l'être vivant et de son environnement. Par conséquent, l'utilisation de procédés mécaniques ou physico-chimiques pour la séparation de l'huile est nécessaire. Les procédés conventionnels de traitement exigent l'utilisation de grandes variétés de produits chimiques et nécessitent une étape de séparation de phases accompagnée d'une consommation plus élevée d'eau et d'énergie.

Ces dernières décennies, l'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) pour l'élimination des substances non-biodégradables et récalcitrantes a connu un réel essor. Ces procédés sont, en général, basés sur la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs ( $\text{OH}\bullet$ ) qui réagissent aussitôt et de façon non sélective avec les composés organiques et inorganiques induisant ainsi leur oxydation. [3]

La génération des radicaux hydroxyles peut se faire par différentes techniques : chimiques, photochimiques ou électrochimiques. La réaction de Fenton fait partie de ces techniques et est largement utilisée pour l'oxydation des composés organiques réfractaires.

Les procédés basés sur cette réaction sont le procédé Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton. Ces techniques sont respectueuses de l'environnement et peuvent produire de grandes quantités de radicaux hydroxyles sous le contrôle des paramètres de fonctionnement et nous permettent d'éviter le transfert de la pollution d'une phase à une autre par son oxydation directement.

Les procédés faisant intervenir la réaction de Fenton ont montré leur efficacité dans le cas de la pollution par de polluants organiques persistants (POPs) où les procédés classiques de traitement et/ou d'épuration ne sont pas efficaces. Le principal avantage de ces procédés étant la production in situ des radicaux hydroxyles de manière catalytique, assurant ainsi une meilleure efficacité de traitement.

L'objectif de cette thèse consiste d'une part, en l'étude de l'applicabilité et la comparaison des différentes techniques de traitement par la réaction de Fenton, pour le traitement d'émulsions d'huile de coupe, et d'autre part, optimiser les paramètres influençant l'efficacité des procédés mis en œuvre.

Pour mener à bien cette étude, il est nécessaire de donner quelques notions de base sur les POAs d'une manière générale et les techniques chimiques, photochimiques et électrochimiques de production indirecte des radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton. Ceci fera l'objet du premier chapitre dans lequel nous présentons les différents procédés d'oxydation avancée, les mécanismes d'oxydation par les radicaux hydroxyles, les réactions prépondérantes intervenant dans le réactif de Fenton, et les paramètres influençant leur rendement.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différents matériels utilisés ainsi que les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des échantillons et le suivi des procédés de traitement mis en œuvre. Nous n'omettons pas d'exposer également le protocole opératoire utilisé pour la réalisation des expériences.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats et leur discussion. L'optimisation des paramètres opératoires considérés dans l'étude expérimentale est effectuée, ce qui constitue un paramètre important lors du choix du procédé de traitement approprié. Enfin une conclusion qui résume les majeurs résultats obtenus, sera présentée.



# Chapitre I

---

## *Problématique et État de l'Art*

**[Problématique :** Les émulsions de fluides de coupe sont utilisées dans les industries mécaniques pour faciliter les processus de coupe, pour empêcher la corrosion, améliorer la lubrification et le refroidissement, le nettoyage de surface et prolonger la vie de l'outil. Lorsqu'ils sont utilisés dans des procédés d'usinage, ces émulsions perdent leurs propriétés et leur efficacité due à la dégradation thermique et la contamination bactériologique. La composition chimique complexe de ces émulsions nécessite le recours aux procédés d'oxydation avancée, car les procédés conventionnels s'avèrent inefficaces pour l'élimination des composés récalcitrants et toxiques.]

---

### **I. Introduction**

L'industrialisation a connu un réel progrès ces dernières années, mais cela n'a pas été sans conséquence sur la pollution engendrée, mettant ainsi en danger la santé de l'homme et son environnement. Les rejets issus de l'industrie sidérurgique, en particulier, constituent une réelle préoccupation. Le recyclage des huiles industrielles usagées demeure une activité inexploitée en Algérie, en l'absence d'unités spécialisées dans le traitement de ces déchets. Les 18.000 tonnes des huiles industrielles et de lubrifiants, utilisés annuellement dans le secteur de l'industrie, génèrent près de 50% du volume global des lubrifiants, selon le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement.

Les rejets des eaux usées industrielles déversés sans traitement approprié dans les oueds, sont fortement chargés en polluants. Ceci pose un problème de risques sanitaires et engendre des situations parfois difficiles, par le fait qu'ils créent des foyers propices au développement de certaines maladies épidémiques à cause de la contamination de certains points d'eau situés à proximité de la zone des rejets industriels. Souvent ces rejets sont caractérisés par la toxicité des additifs et les résidus formés au cours de leur utilisation [4].

Des mesures de lutte contre la pollution existent, mais ne sont pas toujours appliquées dans les pays en voie d'industrialisation, d'une part en raison du manque de culture en faveur de la protection de l'environnement, mais surtout en raison du coût prohibitif de leur mise en œuvre. Consciente des enjeux que l'environnement représente pour un développement durable, l'Algérie adopte actuellement des stratégies pour la préservation de l'environnement dans différents secteurs.

Les émulsions de fluides de coupe sont utilisées dans les industries mécaniques pour faciliter les processus de coupe, empêcher la corrosion, améliorer la lubrification et le refroidissement, le nettoyage de surface et prolonger la vie de l'outil. Lorsqu'ils sont utilisés dans des procédés d'usinage, ces émulsions perdent leurs propriétés et leur efficacité due à la dégradation thermique et la contamination bactériologique. Le remplacement de ces émulsions est responsable de la

production des eaux usées huileuses, impliquant ainsi la mise en place de procédés de traitement [5].

### **I. 1 Origine et composition chimique**

Les fluides de coupe sont des substances que l'on retrouve fréquemment dans le domaine de la métallurgie. Ces fluides sont utilisés lors des opérations métallurgiques et dans les processus de fabrication des pièces tel que leur formation, le découpage, et le broyage. Il peut s'agir d'opérations d'usinage (Tour à décolleter, Rectifieuse, Fraiseuse, Perceuse, ...etc.) ou de déformation de métaux (Presse d'emboutissage. Machine à rétreindre...etc.). Les fluides de coupe influencent le transfert de chaleur dans le processus de métallurgie en réduisant la friction entre l'outil et la pièce. Le refroidissement est réalisé en dissipant la chaleur générée. Par leurs propriétés lubrifiantes et de refroidissement, ces fluides contribuent à la prévention des dommages thermiques du matériau de la pièce et réduisent l'usure de l'outil [6].

La composition chimique des fluides de coupe varie d'un produit à un autre et les composantes exactes demeurent difficiles à identifier. Ces fluides peuvent être séparés en quatre grandes classes : les huiles pures, les huiles solubles, les synthétiques et semi-synthétiques. Les fluides composés d'huiles solubles se présentent sous forme d'émulsion huile dans l'eau. Ils sont très largement utilisés dans l'industrie puisqu'ils sont les moins dispendieux. Ils procurent une bonne lubrification et un bon transfert de chaleur.



**Figure I. 1** : Les huiles de coupe solubles dans l'eau en industrie.

Les propriétés physiques et la composition chimique des fluides changent considérablement d'un produit à un autre. Cette différence serait liée à l'addition de différents produits tels des biocides, des surfactants, des émulsificateurs, des agents anticorrosion et des antifongiques. Les additifs sont employés afin d'augmenter la performance des fluides, les rendre plus durable et plus spécifique [7].

La partie lipophile de ces fluides se compose généralement d'huile naturelle, synthétique minérale, synthétique végétale, naphénique, paraffinée, ou de l'huile de pétrole. Ces émulsions huile- dans-eau (H/E) maintiennent leur stabilité grâce à un système émulsifiant (souvent aussi appelés agents tensio-actifs ou surfactants).

Les huiles solubles sont diluées dans de l'eau avec des concentrations variant de 3 à 10% en huile dans l'eau. Les gouttelettes formées par des émulsifiants sont appelés micelles. La phase huileuse à l'intérieur des micelles comprend tous les additifs lipophiles. Dans les solutions, l'eau est en contact avec des substances actives hydrophiles polaires. Le choix et l'efficacité du fluide de coupe à utiliser dépendent de différents paramètres tels que le procédé envisagé, l'outil et le matériau utilisé. Les huiles solubles sont plus adéquates si le refroidissement est favorisé à la lubrification et les huiles pures correspondent mieux au cas où la lubrification est plus recherchée que le refroidissement [8].

### **I. 2 Historique d'apparition des huiles de coupe**

Les premières utilisations de ces fluides ont vu le jour dès l'époque de l'Égypte ancienne, mais leur formulation et mécanismes n'ont été étudiés que lors des deux derniers siècles. Ces lubrifiants ont été utilisés lors du forgeage et la fabrication des objets et des armes, dès les premières civilisations de la Mésopotamie, l'Égypte, et plus tard les grecs et les romains à travers le moyen âge [9].

Les produits naturels tels que les huiles et graisses animales (principalement l'huile de baleine, le suif et le saindoux), ainsi que des huiles végétales telles que l'huile d'olive, de palme, de ricin, d'huile végétale et d'autres huiles de graines ont été utilisés pour composer les premiers fluides de coupe. La disponibilité accrue de l'huile minérale vers 1850 a influencé la composition du fluide de coupe. L'huile qui était un sous-produit du raffinage du kérosène, a été choisie pour remplacer les huiles animales et végétales en raison de son faible prix [10].

La performance des fluides de coupe à base d'huile a été améliorée par l'ajout d'autres additifs qui contiennent du soufre, du phosphore, du chlore ou du bore, induisant ainsi l'augmentation de la capacité de lubrification sous haute pression, et la prévention de la corrosion [11].

Lors de ces dernières décennies, la réglementation en matière de protection de l'environnement et de la santé au travail, a restreint l'utilisation de certaines substances chimiques. Des directives ont été mise en place pour limiter les concentrations admissibles de composés organiques volatils (COV), et des biocides tels que ceux émettant des substances comme le formaldéhyde [12].



**Figure I. 2 :** Huiles de coupe usagées en industrie métallurgique

Aujourd'hui, les producteurs des huiles de coupe doivent se conformer à un grand nombre d'exigences légales, qui influencent le développement de ces lubrifiants. Cependant, les huiles solubles modernes contiennent encore entre 15 et 60 substances chimiques différentes [13]. Pour répondre à ces exigences, certains changements ont été apportés pour éviter l'effet cancérigène présumé de certains composés comme les N-nitrosamines et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [3].

### **I. 3 Risques liés à la santé dûs à l'utilisation des huiles de coupe :**

L'industrie métallurgique utilise un système de recirculation des fluides de coupe visant à refroidir, retirer les fines particules métalliques, lubrifier et éviter la corrosion pendant les procédures de broyage et de coupe du métal. Les forces de cisaillement et l'excès de chaleur créent alors des aérosols pendant le broyage, le forage, et les tâches de coupe. Cependant, la composition chimique des mélanges d'huiles comporte : des biocides, des métaux dissous (par exemple le chrome, le nickel, le cobalt), des microorganismes, des agents anti-mousse, et d'autres constituants organiques et inorganiques, qui peuvent être toxiques pour les opérateurs [14].

Les évaluations épidémiologiques avec les opérateurs de machines dans l'industrie métallurgique ont identifié des effets dermatologiques et respiratoires [15]. Les huiles minérales

lorsqu'elles sont insuffisamment raffinées peuvent être à l'origine de divers cancers, notamment de la peau, dus à la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (ces cancers sont surtout observés pour des expositions anciennes, avant 1975). Aujourd'hui, les procédés de raffinage des huiles sont mis en œuvre afin de minimiser ce risque. Qu'elles soient d'origine minérale, synthétique ou végétale, les huiles entières peuvent être à l'origine d'affections cutanées et de pathologies respiratoires par inhalation d'aérosols [13–15].



**Figure I. 3 :** Effets dermatologiques de l'utilisation des huiles de coupe.

De nombreuses études épidémiologiques ont été menées sur les risques de cancers chez les utilisateurs de fluides de coupe. Les différents cancers qui ont été observés sont les cancers : cutanés, du larynx, de l'œsophage, de la vessie, du pancréas et cancers du rectum à cause de l'utilisation des huiles entières. Certaines pathologies ont pour origine la causticité des fluides aqueux ainsi que les additifs à caractère agressif. Ces pathologies sont soit liées à la présence dans l'atmosphère d'aérosols émis par les fluides aqueux ou bien cutanées par contact direct [19].

Les principaux composants responsables de ces pathologies sont : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), nitrosamines et N-nitroso-diéthanolamine (NDELA), Biocides, Formaldéhyde, le Bore et l'acide borique [20].

La contamination par les fluides de coupe se présente sous 3 différents aspects :

✓ **La contamination physique :**

La faible taille des particules contenues dans les aérosols de fluides de coupe, peut induire leur déposition au niveau du tractus respiratoire, provoquant ainsi de nombreux troubles broncho-pulmonaires. Les éruptions et les irritations cutanées ont également été observées chez certains utilisateurs des huiles de coupe.

✓ **La contamination microbiologique :**

La présence d'agents microbiologiques peut également présenter un risque pour l'utilisateur si ces micro-organismes s'avèrent pathogènes, souvent, présents dans les bains de fluides de coupe ou dans les aérosols émis lors de la coupe. Les pneumopathies d'hypersensibilité s'avèrent provenir de l'exposition aux contaminants microbiens contenus dans les fluides aqueux [21].

✓ **La contamination chimique :**

Les différents additifs présents dans les fluides de coupe peuvent être responsables d'irritations ou de manifestations allergiques touchant le revêtement cutané, les muqueuses respiratoires et oculaires. De plus certains agents, potentiellement cancérigènes, pourraient être retrouvés dans les atmosphères de travail et dans les urines des travailleurs exposés aux fluides de coupe [20].

Les risques d'effets systémiques, liés à l'usage de fluides de coupe sont souvent sous-évalués. De plus, les fluides aqueux représentent des milieux propices au développement des micro-organismes. Ainsi, tout comme une meilleure évaluation des expositions par les aérosols, la prévention des risques microbiologiques semble aujourd'hui essentielle [22].

### **I. 4 Généralités sur les émulsions :**

Les huiles de coupe solubles se présentent sous forme d'émulsions de l'huile dans l'eau. La stabilité de cette émulsion repose sur la présence d'agents de surface permettant d'éviter la coalescence des gouttelettes formées dont la dimension varie de 0,1 à 10 micron. Les gouttelettes dont la dimension se situe entre 1 à 50 nanomètres sont nommées les Microémulsion tandis que les gouttelettes de la phase dispersée dont la dimension excède quelques micromètres sont appelées Macroémulsion.

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue [23]. Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile (phase huileuse), alors que l'autre est hydrophile (phase aqueuse) [24].

Les émulsions constituent un système hétérogène, thermodynamiquement instable, qui nécessite l'addition d'un stabilisant, appelé émulsifiant. Son rôle étant de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation [25].

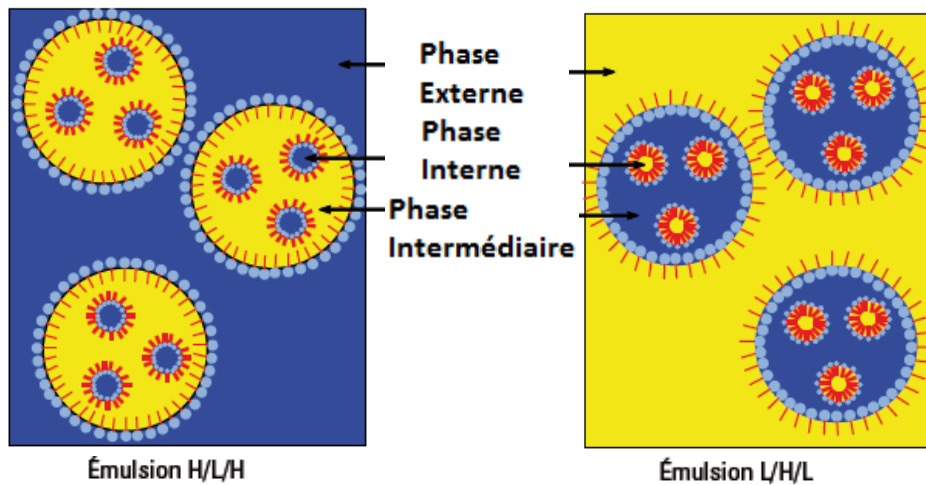


Figure I. 4 : Émulsion Simple

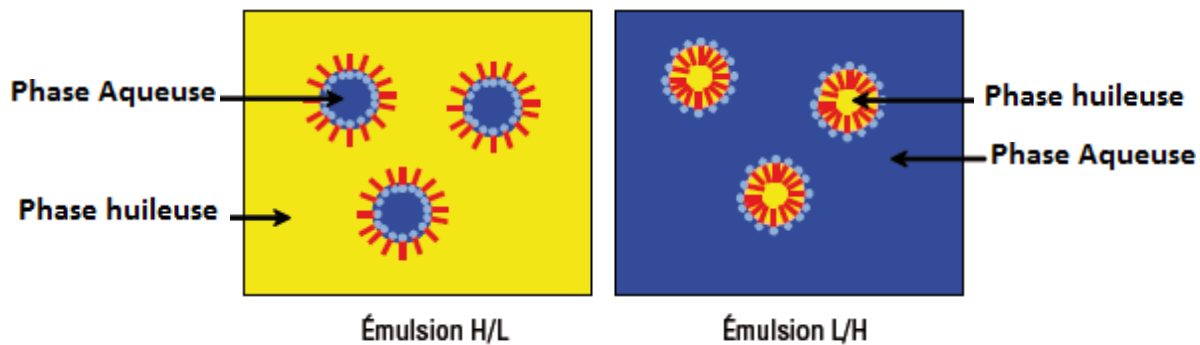
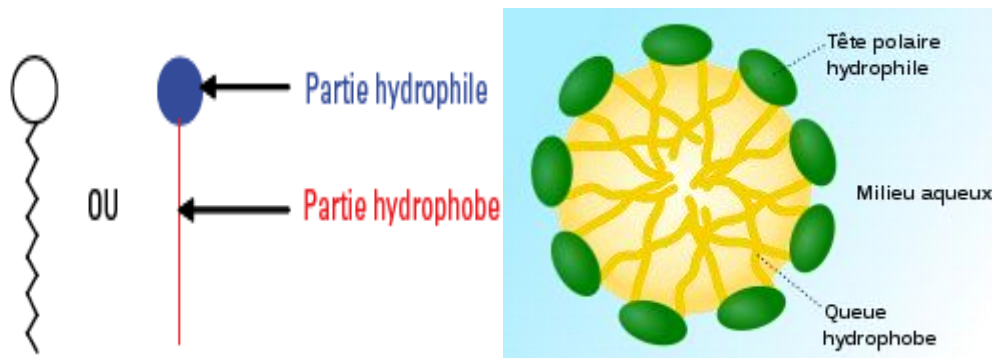


Figure I.5 : Émulsion Multiple [25].

Il existe plusieurs types d'émulsions selon la dispersion des phases aqueuses et huileuses. Les émulsions simples sont appelées eau-dans-huile (E/H) quand des gouttelettes d'eau sont dispersées dans la phase huileuse, et huile-dans-eau (H/E) pour l'inverse. Les émulsions multiples sont symbolisées par h/E/H ou e/H/E; h (respectivement e) indique la phase la plus interne et H (respectivement E) indique la plus externe. Les phases h et H ou e et E peuvent être identiques ou différentes. La nature des émulsions telle que l'émulsion de l'huile dans l'eau est surnommée émulsion directe lorsque dans le cas inverse nous parlons d'émulsion inverse ou indirecte [26].

#### I. 4.1 Le rôle des tensioactifs dans une émulsion:

La stabilité des macro-émulsions formées à partir des huiles de coupe solubles, est assurée par des tensioactifs ou des agents de surface. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles : ils possèdent une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire, hydrophile, lipophobe, présente une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). Cette partie hydrophile, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques. Alors que, la partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile). Cette partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkyl-aromatiques [27].



**Figure I. 6 :** Schéma de la structure des tensioactifs [27].

Le choix du tensioactif dépend de sa nature et de sa solubilité dans les milieux à émulsionner. La règle de Bancroft permet de faciliter ce choix, il est nécessaire de disperser au préalable l'émulsifiant dans chacune des phases. La phase où le tensioactif sera le plus soluble constituera la phase continue de l'émulsion. Cependant, Une autre règle basée sur la mesure de l'indice HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), permet de déterminer le caractère hydrophile ou hydrophobe de l'émulsifiant à considérer. La valeur du HLB est élevée lorsque la partie hydrophile est prédominante [28].

L'intérêt majeur de l'utilisation des tensioactifs est de réduire la tension interfaciale entre la phase dispersée (interne) et dispersante (externe) de l'émulsion pour permettre la dispersion des deux liquides non miscibles. La stabilisation est assurée par la création d'une barrière stérique, mécanique et électrique entre des gouttelettes, ce qui empêche leur coalescence.

Les agents tensioactifs sont classés selon la nature de la partie hydrophile :

- Les tensioactifs anioniques : la partie hydrophile est chargée négativement.
- Les tensioactifs cationiques : la partie hydrophile est chargée positivement
- Les tensioactifs zwitterioniques : la partie hydrophile comporte une charge positive et une charge négative, la charge globale est nulle.
- Les tensioactifs non ioniques : la molécule ne comporte aucune charge nette.

### **I. 4. 2 Stabilité et instabilité des émulsions :**

La stabilité d'une émulsion repose sur l'aptitude du système à résister aux changements physico-chimiques dans le temps. Cependant, la séparation des deux phases au cours du temps demeure inévitable. Les différents mécanismes de déstabilisation des émulsions sont représentés sur la figure ci-dessous.

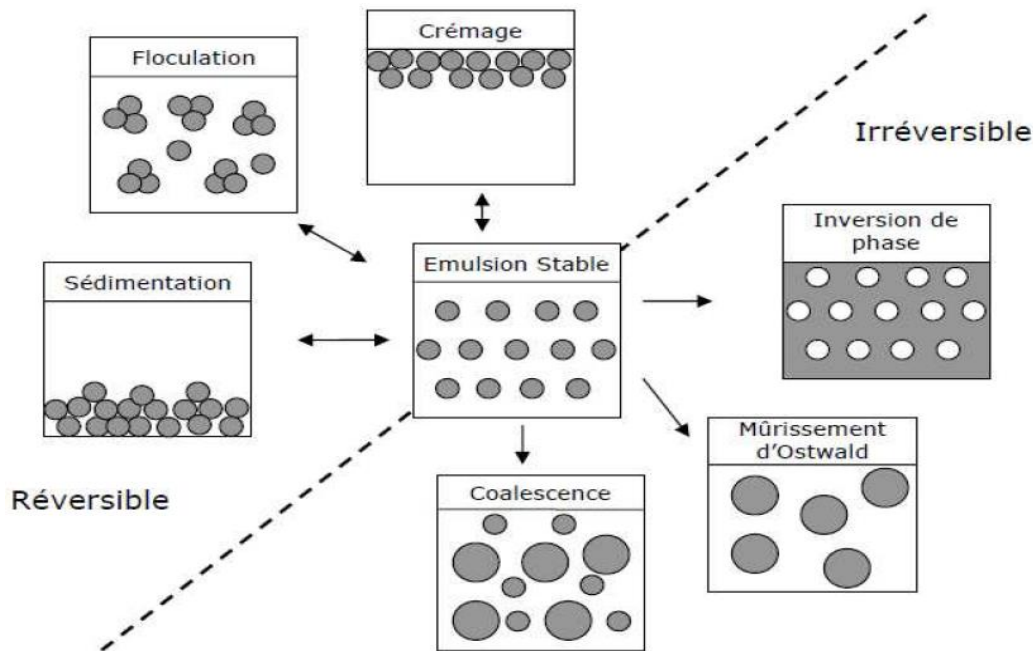
✓ **Le crémage et la sédimentation** : Ces phénomènes résultent du déplacement des micelles occasionné par le champ de pesanteur vers le haut ou vers le bas selon la densité des deux phases.

✓ **La floculation** : C'est le regroupement des gouttelettes pour former des agrégats. Ceci étant dû à la compétition existante entre le mouvement brownien (agitation thermique) et par les forces d'attraction de van der Waals. La Floculation se produit lorsqu'il n'y a pas suffisamment de répulsion pour maintenir les gouttelettes en dehors des distances où le van der Waals est faible.

✓ **La coalescence** : Ceci fait référence au processus d'amincissement et la rupture du film liquide entre les gouttelettes entraînant ainsi la fusion de deux gouttelettes ou plus en plus grandes. Le cas limite pour la coalescence est la séparation complète de l'émulsion en deux phases liquides distinctes. Ce phénomène contrairement aux précédents s'avère être irréversible.

✓ **L'inversion de phase** : Ce processus pourrait être expliqué par un échange irréversible entre la phase dispersée et la phase continue. Par exemple, une émulsion H/E peut, avec le temps ou modification des conditions s'inverser en une émulsion E/H. Dans de nombreux cas, l'inversion de phase passe par un état de transition dans lequel des émulsions multiples sont produites.

✓ **Le mûrissement d'Ostwald** : Ce phénomène irréversible est observé lorsque la solubilité de la phase dispersée dans la phase continue est non négligée. La pression de Laplace qui s'exerce sur les petites gouttelettes provoque leur diffusion les plus grandes. Avec le temps, les gouttelettes plus petites disparaissent et leurs molécules diffuses à la masse et se déposent sur les plus grosses gouttelettes [2].



**Figure I. 7** : Phénomènes de déstabilisation des émulsions [2].

Les émulsions sont thermodynamiquement instables car leur décomposition résulte d'une diminution d'énergie libre. Cependant les mécanismes cinétiques impliqués dans la démixtion des 2 phases peuvent être si lents que l'émulsion peut être considérée comme stable.

La stabilité d'une formulation revêt plusieurs aspects : physique, chimique et microbiologique. Pour être stable physiquement, l'émulsion ne doit pas montrer de démixtion, qui peut être provoquée soit par de la coalescence, soit par un phénomène de crémage/sédimentation.

La stabilité physique inclut aussi une invariance du comportement rhéologique et de la granulométrie. La stabilité chimique repose sur le fait qu'aucun des composants de l'émulsion ne doit participer à une réaction chimique pouvant soit modifier de manière excessive la stabilité physique, soit perturber leurs propriétés (aspect, couleur, odeur, efficacité).

Enfin, la formulation est considérée microbiologiquement stable, si elle ne présente pas un milieu de culture pour levures, moisissures, et germes bactériens [23].

La stabilité des émulsions dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des phases en dispersion, mais aussi des forces existantes entre les molécules, les gouttelettes ou les particules colloïdales. Il existe différentes forces qui participent et affectent la stabilité d'une émulsion qui sont :

#### ➤ **Les forces d'attraction (Les forces de Van Der Waals) :**

Les interactions de van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire : les interactions dites de Keesom, les interactions de Debye et les interactions de London. Ces forces conduisent à la coalescence du système s'il n'est pas convenablement stabilisé et provoquent la déstabilisation de l'émulsion [28].

#### ➤ **Les Forces de répulsion :**

Deux principaux types de répulsion peuvent être distingués en fonction de la nature de l'émulsifiant utilisé: électrostatique (en raison de la création de couches doubles) et stérique (par la présence de couches d'agent tensioactif ou polymère adsorbées [29]).

### **I. 5 Problématique de la contamination des eaux et rejets industriels**

L'eau constitue une ressource naturelle et essentielle à la vie des êtres vivants sur terre. L'utilisation intensive de cette ressource dans divers secteurs conduit à sa raréfaction et à sa contamination. Cette contamination met en danger la santé publique et l'environnement des êtres vivants ; Affectant ainsi la stabilité de l'écosystème et l'économie (impact sur le tourisme et la pêche, ...).

Les eaux usées industrielles contiennent les impuretés les plus diverses, et rien que cela fait de leur traitement une tâche particulièrement ardue. Les principaux polluants chimiques des eaux usées urbaines sont: les matières organiques, les matières en suspension et les éléments nutritifs (azote et phosphore). Toutefois, des molécules bio-récalcitrantes ou toxiques, des métaux lourds et des hydrocarbures peuvent y être présents.

En vue de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Le traitement des eaux usées issues des industries se fait souvent par le cheminement de plusieurs procédés, et ce pour s'assurer de leur efficacité et de leur complémentarité. Notamment dans le cadre du respect des normes de rejet qui se veulent de plus en plus sévères.

## **I. 6 Traitements Conventionnels**

### **I. 6.1 Procédés Biologiques**

Le principe des procédés de traitement biologiques repose sur la mise en contact de bactéries et de microorganismes avec l'effluent à traiter afin d'éliminer la pollution carbonée, pour une meilleure croissance bactérienne [1].

Divers procédés biologiques ont été appliqués pour le traitement des effluents en mode d'anaérobiose ou en aérobiose. Ces procédés se distinguent par leur mode de fonctionnement : les procédés biologiques extensifs (lagunage, percolation) ou intensifs (les lits bactériens, disques biologiques, les boues activées et les techniques de bio filtration).

L'efficacité de ces procédés pour le traitement des polluants organiques dépend entièrement de la nature et de la concentration de l'effluent ainsi que du type de microorganismes utilisés [30].

La dégradation des émulsions d'huile de coupe en aérobiose par des *Pseudomonas Aeruginosa* et par digestion anaérobique thermophile a été examinée dans des conditions bien spécifiques [31-32].

Cependant, ces effluents peuvent contenir des molécules non biodégradables ou toxiques, ce qui nécessite un prétraitement antérieur à la biodégradation, afin d'oxyder les polluants en sous-produits facilement biodégradables et moins toxiques, évitant ainsi la lyse des microorganismes présents dans le traitement biologique ultérieur [33].

### I. 6. 2 Procédés physico-chimiques

Les procédés physico chimiques de traitement des effluents sont nombreux et reposent sur différents principes de séparation. Les rejets industriels et plus particulièrement les huiles de coupe, ont déjà fait l'objet d'études en vue de leur dégradation par divers procédés.

La coagulation – floculation est un procédé couramment utilisé pour le traitement des eaux. Le principe de ce procédé repose sur l'élimination de particules colloïdales dont la sédimentation s'avère être difficile. La coagulation est un procédé de déstabilisation de ces particules colloïdales par l'ajout d'un agent coagulant ; qui est souvent sous forme de sel métallique. Induisant ainsi à la formation d'agrégats, qui grâce à une faible agitation vont entraîner leur collision et leur consolidation pour former des floes, c'est le phénomène de la floculation [34]. Il a été démontré que la coagulation par le  $\text{CaCl}_2$  provoquait une bonne déstabilisation des émulsions d'huile de coupe. Cependant il reste à considérer la gestion des boues formées ainsi que le temps nécessaire à la sédimentation [35].

L'oxydation chimique est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter, tel que :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Cependant, l'efficacité de ces procédés ne permet pas toujours d'éliminer les polluants organiques persistants et leur minéralisation nécessite parfois de hautes température et pression [36].

### **I. 6.3 L'Adsorption**

L'adsorption consiste à fixer des polluants organiques et inorganiques à la surface de matériaux solides par des liaisons électrostatiques (physisorption) ou des liaisons covalente (chimi-sorption). Les adsorbants carbonés représentent les matériaux les plus souvent utilisés pour leurs propriétés physico-chimiques telles que la surface spécifique et le volume poreux. Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants ont fait l'objet d'études pour la séparation des huiles de coupe des eaux usées [37]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [38].

### **I. 6.4 Filtration membranaire**

Les techniques membranaires sont basées sur le principe de séparation de phases à travers une membrane d'une porosité définie. Elles ont été largement appliquées pour le traitement des fluides de coupe usagés. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse.

Le procédé le plus communément utilisé pour le traitement de ces fluides est l'ultrafiltration, qui permet la rétention de macromolécules et des particules colloïdales.

Le traitement des huiles de coupe par le procédé d'ultra filtration, a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [27, 28]. Du fait que ce procédé soit versatile, cette technique ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

#### **I. 6. 5 L'incinération**

L'incinération est un procédé conventionnel et efficace pour le traitement des huiles de coupe usagées. Le principe de l'évapo-incinération des émulsions d'huiles de coupe repose sur leur déstabilisation sous l'effet de la température, pour permettre la séparation de la phase huileuse et aqueuse. Cependant la mise en place d'un tel procédé, s'adapte mieux à de faibles volumes d'effluents concentrés impliquant ainsi un coût important. Le principal inconvénient de ce procédé est la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [41].

La co-incinération constitue une alternative intéressante en utilisant les huiles de coupe usagées comme combustible durant le processus de fabrication du ciment. Les procédés de traitement thermiques entraînent le déploiement d'une quantité d'énergie considérable et entraînent la libération de produits volatils toxiques.

Les procédés de traitement conventionnels reposent sur le transfert de la pollution d'une phase à une autre entraînant ainsi des traitements ultérieurs qui s'avèrent être inefficace pour l'élimination de certains polluants organiques réfractaires. Mais encore, ils nécessitent un coût élevé d'équipements et d'exploitation et peuvent même entraîner l'apparition de sous-produits toxiques et ainsi aggraver le problème environnemental [42].

#### **I. 7 Procédés d'oxydation avancée :**

Les procédés et les technologies actuellement disponibles pour le traitement des eaux usées sont très variés et classés en traitement primaire, secondaire ou tertiaire. Le traitement primaire sert à éliminer les particules en suspension et les graisses des eaux usées. Le traitement secondaire, qui inclut les procédés biologiques, vise à éliminer les matières organiques dissoutes et le traitement tertiaire (chloration, ultraviolet) est le plus souvent destiné à détruire les micro-organismes nocifs présents dans les eaux usées.

L'impossibilité des systèmes biologiques conventionnels d'éliminer les polluants toxiques et/ou récalcitrants d'une part, et l'existence d'une législation plus stricte concernant le contrôle de la pollution d'autre part, rendent nécessaire le développement de nouveaux traitements.

Depuis les 25 dernières années la nécessité de nouveaux systèmes de traitement d'eaux s'est imposée, et une attention particulière fut portée sur les procédés d'oxydation avancée [43].

Les Procédés d'oxydation Avancée (POAs) sont des procédés émergents qui ont prouvé leur efficacité pour le traitement de rejets à caractère réfractaire. Le principe de ces procédés repose sur la production d'espèces réactives très oxydantes, particulièrement les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$ , permettant la dégradation des composés non biodégradables et toxiques, ainsi que la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes [44].

Il a été mis en évidence que l'efficacité des POAs, en conditions normales de température et de pression, par la génération des radicaux hydroxyles en quantité suffisante, améliorerait grandement la qualité des eaux traitées [45]. Le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  est très élevé ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), ce qui le situe comme le second meilleur oxydant après le fluor [46].

La particularité des radicaux hydroxyles réside dans leur constantes de vitesse élevées ( $>10^9 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ ) et leur non sélectivité vis-à-vis des molécules organiques à dégrader. Ce qui permet la dégradation partielle (en molécules biodégradables) ou totale (en produisant du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) des molécules organiques récalcitrantes. Des études suggèrent que les POAs génèrent de radicaux libres  $\text{HO}_2\cdot$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2\cdot^-$ , qui participent également à la dégradation des polluants organiques, sauf que leur potentiel d'oxydation demeure faible comparé à celui des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  [47].

### **I. 7.1 Réactivité des radicaux hydroxyles**

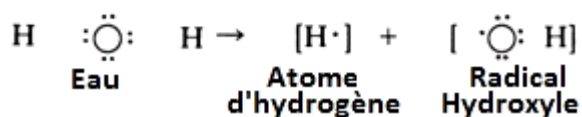
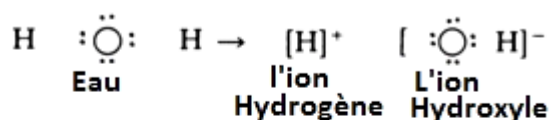
Le radical hydroxyle ( $\text{OH}\cdot$ ) est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [48]. Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus forts parmi les radicaux oxygénés ( $E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$  en milieu acide et à  $25^\circ\text{C}$ ). En milieu alcalin fort, il

existe sous sa forme conjuguée, le radical anion  $O^{\bullet-}$  réagissant plus lentement par attaque nucléophile. En milieu acide, les radicaux hydroxyles réagissent par attaque électrophile. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de  $540 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  à 188 nm. Ce sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de  $2.10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



### I. 7.2 Les mécanismes d'attaque par le radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ :

Avant les années 1900, la chimie moderne reposant sur les principes de valence et le poids moléculaire, interdit le type de fission moléculaire qui entraînerait la formation de radicaux libres. Communément, un composé subissant une ionisation permet à un fragment de conserver les deux électrons de la liaison partagée et acquiert une charge négative. Alors que l'autre fragment ne conserve pas d'électron et acquiert une charge positive. L'ionisation de l'eau représente ce type de fission hétérolytique:



Cependant, si une énergie suffisante est fournie, par exemple un rayonnement UV qui constitue une source d'énergie potentielle, il est possible de rompre la liaison telle que chaque fragment conserve une liaison électronique avec un électron. Ceci est connu comme la fission homolytique et lorsque cela se produit un radical libre est formé [49].

Dans le tableau suivant nous pouvons constater que le potentiel d'oxydation chimique de ces derniers représente l'un des plus élevées dans les différents types d'oxydants.

**Tableau I-1:** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [41].

Oxydant	Réaction	Potentiel d'oxydation (V/ESH)*
$\cdot\text{OH}$ (Radical hydroxyle)	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,8
$\text{O}_3$ (Ozone)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$ (Peroxyde d'hydrogène)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\cdot\text{HO}_2$ (Hydroperoxyde)	$\text{HO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,70
$\text{MnO}_4^-$ (Ion permanganate)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,67
$\text{ClO}_2$ (Dioxyde de chlore)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$ (Chlore)	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2$ (Oxygène)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

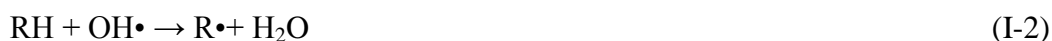
\* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

Dans les procédés d'oxydation avancée destinés au traitement des eaux usées, la génération des radicaux hydroxyles se fait généralement en présence d'un ou plusieurs de ces éléments soit l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et la lumière. Ces radicaux libres sont des espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables.

Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou l'ozone, avec des temps de réaction variant de quelques minutes à quelques heures. L'oxydation de la matière organique par les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  peut se présenter sous 3 mécanismes d'attaque possibles :

➤ **Arrachement d'un atome d'hydrogène**

Ce mécanisme a lieu généralement sur par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer.

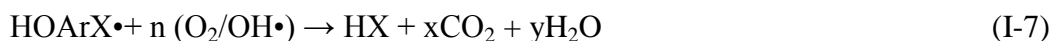


Le radical libre  $R\cdot$  consomme l'oxygène moléculaire pour former le radical peroxyde  $ROO\cdot$ , initiant une série de réactions d'oxydation conduisant à la minéralisation complète du polluant organique :



### ➤ **Addition radicalaire sur une liaison non saturée**

L'addition électrophile du radical hydroxyle avec le composé organique non saturé (comme les alcènes et alcynes) ou aromatique, conduisant à la formation des radicaux organiques.



### ➤ **Transfert électronique**

Ce transfert se traduit par la réduction des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$  en anions  $OH^-$ , provoquant ainsi l'ionisation de la molécule. C'est un mécanisme qui se met rarement en place. Il ne survient que si les réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène ne peuvent avoir lieu.



### I. 7.3 Oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles (OH•)

L'oxydation des composés organiques est amorcée par la substitution de l'atome d'hydrogène suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions, qui sont résumés par le schéma descriptif suivant.

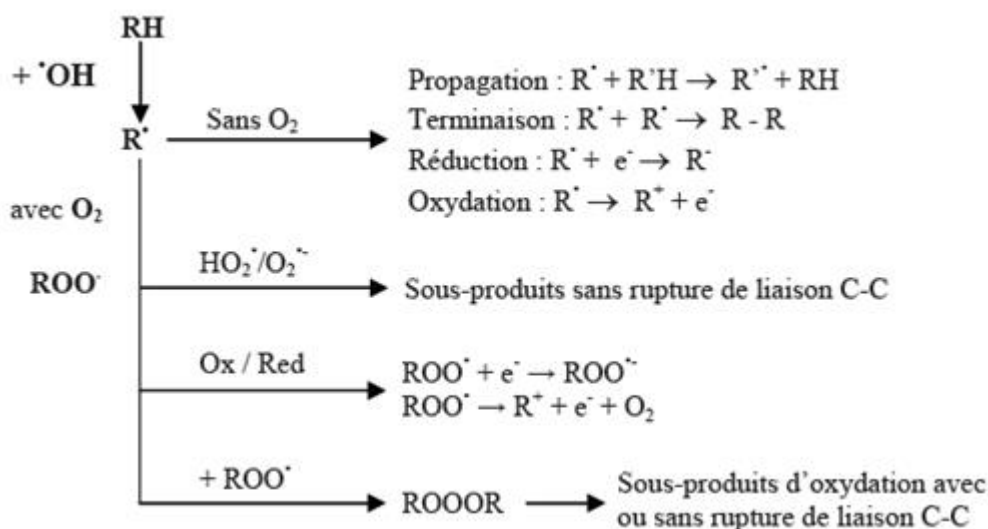
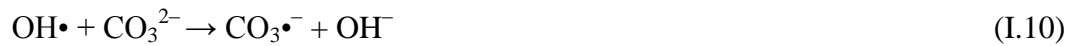


Figure I. 8 :Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle [33].

### I. 7.4 Réactions parasites

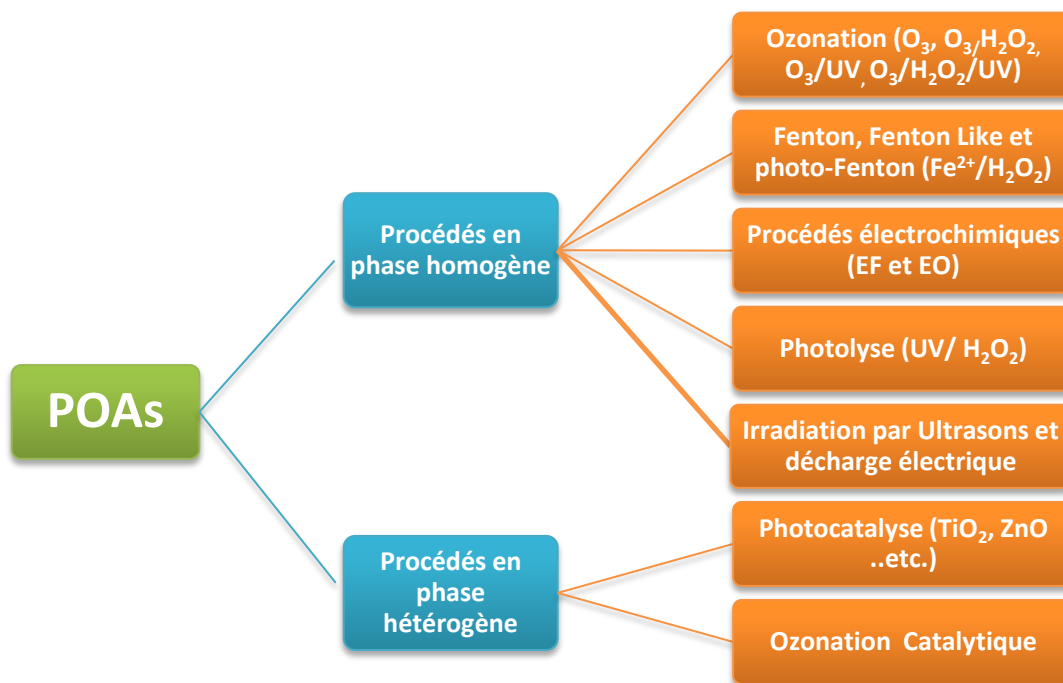
La réaction d'oxydation de la matière organique par les radicaux OH• peut être influencée par la présence et la mise en compétition avec d'autres espèces chimiques plutôt que par la réactivité inhérente du composé avec l'oxydant. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques présents dans la solution ( $\text{HCO}_3^{3-}/\text{CO}_3^{2-}$  Fe(II)) et /ou les réactifs eux-mêmes ( $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.[50]





### I. 8 Classification des principaux POA(s)

Les procédés d'oxydation avancée se distinguent en 4 catégories selon leur principe de génération des radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure I.9.



**Figure I.9 :** Classification des Procédés d'Oxydation Avancée

La souplesse d'utilisation des POA(s) est liée à la possibilité de produire des OH• par différentes techniques. Comme ces radicaux sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Ces POAs peuvent être regroupés selon la

nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique et sono chimique.

### **I. 8. 1 Procédés d'oxydation chimique en phase homogène**

#### **I. 8. 1. 1 L'ozonation simple (O<sub>3</sub>)**

L'ozone est une molécule allotropique, formée par 3 atomes d'oxygène, qui se présente sous forme de gaz à pression atmosphérique. La découverte de l'ozone remonte à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle par le physicien hollandais Van Marum, qui avait détecté une odeur particulière lors d'une décharge électrique dans l'air.

L'ozone fût officiellement identifié en 1840 par C.F. Schombain, comme étant gaz instable dans l'air. Ce gaz caractérisé par un fort pouvoir oxydant (et une odeur détectable à près de 0,01ppm) qui se décompose lentement en oxygène moléculaire. Durant les années 1970, l'ozone a reçu une vive attention pour cause de la formation d'espèces radicalaires très réactives : OH• (radical hydroxyle) ; O<sub>2</sub>• (radical superoxyde), HO<sub>2</sub>• (radical hydro-peroxyde) dans les eaux ozonées en présence de la lumière UV ou du peroxyde d'hydrogène [51].

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques ; d'où son utilisation dans le traitement des eaux. L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes:

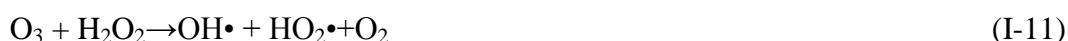
- Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile) sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques. La structure de l'ozone lui permet de se comporter en tant qu'un dipôle, un agent électrophile ou d'un agent nucléophile lors des réactions d'oxydation de la matière organique.
- Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire en présence d'un agent initiateur. L'ozonation a été appliquée pour le traitement des eaux chargées en composés réfractaires.

La production de l'ozone en industrie repose sur le principe de la séparation des 2 atomes formant l'oxygène dans l'air. La courte durée de vie de l'ozone, fait qu'il soit toujours généré sur site grâce à un générateur d'ozone. Les principaux principes de génération d'ozone sont les lumières UV et les décharges corona ou bien par électrolyse.

Cependant, la dégradation de certaines molécules non biodégradables nécessite la combinaison de radiations UV ou l'ajout du peroxyde d'hydrogène, pour favoriser la production des espèces radicalaires [52].

#### **I. 8. 1. 2 Peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)**

La combinaison de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction (I-11).



Bien que la peroxonation soit plus efficace que l'ozonation, ce procédé peut être limité par la vitesse de réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Certains paramètres influencent également l'efficacité de ce procédé comme le pH de la solution, les réactions parasites provoquant la consommation des radicaux hydroxyles ainsi que la faible solubilité de l'O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique [53].

#### **I. 8. 1. 3 Procédé Fenton :**

À la fin du 19<sup>ème</sup> siècle Henry John Horstman Fenton a mentionné que la présence du fer lors d'une réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide favorisait fortement cette dernière. L'explication de ce phénomène reste assez controversée et différents mécanismes réactionnels ont été proposés. Le mécanisme réactionnel proposé quelques années plus tard par Haber et Weiss, décrivant la production des radicaux hydroxyles lors de la réaction de Fenton, a largement été adopté.

De ce fait, l'amélioration de l'oxydation par peroxyde d'hydrogène serait due à l'apport supplémentaire de ces espèces très oxydantes. La réaction de Fenton se produit lors de la présence simultanée du peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux et ferriques comme suit :



La réaction invoquant les ions ferreux se caractérise par une vitesse de réaction largement supérieure à celle des ions ferriques, c'est pour cela qu'elle est considérée comme étant plus prédominante. Le fer se présente sous différentes formes en solution aqueuse selon le pH de la solution. Il peut être sous forme d'ions mais peut également exister sous forme de complexes ce qui est généralement le cas [54].

La combinaison du fer (ferreux et ferrique) et du peroxyde d'hydrogène induit à une chaîne de réactions menant à la production des radicaux hydroxyles qui sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau I.2.** Phases et constantes de réactions lors du procédé Fenton [41].

Phase de la réaction	K (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Initiation</b>	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}\cdot$	55
<b>Catalyse (régénération du fer (II))</b>	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	3,1 10 <sup>-3</sup>
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	2,0 10 <sup>4</sup>
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	5,0 10 <sup>7</sup>

<b>Propagation</b>	
$\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^7$
$\text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2\cdot^-$	$1,6 \cdot 10^5$
$\text{RH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$
$\text{RH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{RHOH}\cdot$	$10^8 - 10^{10}$
<b>Inhibition</b>	
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2\cdot^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$
$\text{O}_2\cdot^- + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^5$
$\text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$
$\text{OH}\cdot + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$
$\text{OH}\cdot + \text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$9,7 \cdot 10^7$
$\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$
<b>Oxydation de matière organique</b>	
<hr/>	
$\text{R}\cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{R}'\cdot + \text{RH}$	
$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot$	
$\text{RHOH}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{HO}_2\cdot$	
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$	
$\text{R}\cdot + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R-OH}$	
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$	
$(\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH})$	
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{R}^-$	
$(\text{R}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{RH})$	

L'application du procédé Fenton pour le traitement de la matière organique en milieu aqueux ou solide n'a que récemment été entreprise. Durant ces dernières décennies, le procédé Fenton a fait l'objet de différents travaux de recherche pour la dégradation de colorants, pesticides et molécules à usage pharmaceutique [55–57].

Ces procédés présentent certains avantages majeurs :

- Le potentiel d'oxydation élevé des radicaux hydroxyles permet la dégradation d'une large gamme de molécules organiques, grâce à leur non sélectivité, aboutissant à des molécules biodégradables;

- La possibilité d'atteindre la minéralisation en  $H_2O$  et  $CO_2$ .

- La pollution organique est éliminée et non transférée vers d'autres phases.

Le procédé Fenton présente différents avantages comme la simplicité et la rapidité de sa mise en œuvre ainsi que son efficacité pour la dégradation de la pollution organique et surtout générer des sous-produits inoffensifs pour l'environnement [58].

Cependant, l'inconvénient majeur de cette réaction est la constante de vitesse très faible (environ  $63 \text{ mol}^{-1} \text{ L.s}^{-1}$ ) qui implique l'utilisation de grandes quantités de réactifs.

D'autres systèmes Fenton ont été développés pour améliorer les performances de ce procédé. Parmi ces procédés nous citons le procédé photo-Fenton, électro-Fenton et photo- électro-Fenton solaire.

### **I. 8. 2 Procédés d'oxydation photochimique en phase homogène**

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et conduisent rarement à une dégradation complète des polluants.

### I. 8. 2. 1 Photolyse ou photo dissociation

La photo dissociation consiste en l'irradiation d'un milieu par des rayonnements UV afin de déclencher la dégradation ou la dissociation des polluants réfractaires. Cependant, il faudrait que les polluants à dégrader disposent d'une forte absorbance de la lumière UV. Ce procédé n'a pas fait long feu à cause de sa faible efficacité et son coût de fonctionnement très élevé [59].

### I. 8. 2. 2 Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le principe de la photo-peroxydation réside dans l'irradiation d'un milieu contenant du peroxyde d'hydrogène. La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène implique la formation des radicaux hydroxyles par la rupture de la liaison homolytique O-O.



Bien que ce procédé soit moins complexe que l'ozonation, le faible coefficient d'absorption molaire du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18,6 mol<sup>-1</sup>Lcm<sup>-1</sup> à 254 nm) constitue un facteur très limitant de la réaction [60].

### I. 8. 2. 3 Photolyse d'O<sub>3</sub>

La photolyse de l'ozone engendre la production du peroxyde d'hydrogène, qui finit par se décomposer en radicaux hydroxyles entraînant ainsi la dégradation des polluants organiques.



Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ( $\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) est largement supérieur à celui de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm. L'efficacité de ce procédé dépend notamment de la concentration en ozone impliquée ainsi que des longueurs d'ondes d'irradiation appliquées [61].

### I. 8. 2. 4 Photo-peroxonation (UV et $\text{O}_3$ )

La combinaison simultanée de l'irradiation du peroxyde d'hydrogène et de l'ozone assure un meilleur rendement de dégradation des polluants réfractaires ou toxiques. Cette synergie entre les procédés accroît la quantité des radicaux hydroxyles produits, ce qui améliore grandement l'efficacité de l'oxydation. Cependant, ce procédé dépend tout de même de la solubilité de l'ozone et de la concentration du peroxyde d'hydrogène [62].

### I. 8. 2. 5 Procédé Photo Fenton

Le procédé photo-Fenton repose sur l'association des irradiations UV ou visibles et les réactifs de Fenton, ce qui améliore significativement l'efficacité de dégradation des substances réfractaires. Il est à noter que le fer se présente sous différentes formes en solution aqueuses :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_4^+$ . En milieu acide (en particulier à  $\text{pH}=3$ ) le complexe aqueux  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  absorbe dans l'UV (avec un maximum d'absorbance à 297 nm), induisant à son excitation photochimique [63].



L'apport d'énergie par le rayonnement UV et visible favorise la régénération photocatalytique des ions ferreux dans la solution ; ce qui entraîne l'augmentation de la vitesse de production des radicaux hydroxyles.





couronnes. Un catalyseur, souvent un métal ou oxyde métallique type  $\text{MnO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$  par exemple, est utilisé. Le catalyseur a ici pour rôle d'accélérer cette réaction de décomposition de l'ozone en milieu aqueux [65]. Ce POA est basé sur une technologie déjà existante (l'ozonation) [66].

#### **I. 8. 3. 2 Photo-catalyse hétérogène**

Ce procédé a largement été appliqué pour l'élimination de polluants organiques tels que les colorants et les pesticides. La particularité de la photocatalyse hétérogène réside dans l'excitation d'un semi-conducteur par irradiation lumineuse comme le ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ); menant à la production d'espèces réactives responsables de l'oxydation de la matière organique. Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'activation d'un matériau semi-conducteur par l'irradiation d'un rayonnement avec une longueur d'onde appropriée [67].

La structure électronique des semi-conducteurs se caractérise par une bande de valence (BV) entièrement remplie, et une bande de conduction (CB) vacante. L'excitation des électrons par le rayonnement provoque l'absorption des photons par la particule semi-conductrice possédant une énergie suffisante pour favoriser la conduction de l'électron (e) de sa bande de valence (VB) de la bande de conduction (CB) (appelée énergie de transition de la bande interdite), créant ainsi des trous dans la bande de valence ( $\text{h}^+$ ) qui se comportent en tant que sites d'oxydation [68].

Les espèces réactives formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, avec un accepteur ou un donneur d'électrons. Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées, des ions hydroxydes ou des groupements de surface. Le problème majeur de cette technique réside dans la nécessité de procéder à la séparation des semi-conducteurs de la solution à traiter ce qui entraîne une élévation du cout du procédé [69].

## I. 8.4 Procédés électrochimiques d'oxydation

Le principe des procédés électrochimiques d'oxydation avancée repose sur la génération des radicaux hydroxyles en milieu réactionnel en limitant la quantité des réactifs chimiques nécessaires à l'élimination des polluants organiques. Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement au niveau de l'anode (oxydation anodique), soit indirectement au niveau de la cathode (Procédé électro-Fenton) [70].

### I. 8.4.1 Oxydation Anodique :

L'oxydation anodique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ( $\text{OH}\bullet$ ) à la surface de l'anode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène. L'efficacité du procédé dépend essentiellement de la nature du matériau de l'électrode. D'ailleurs, une grande variété de matériaux d'électrode, comme les métaux précieux tels que le platine, le BDD (diamant dopé au bore),  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ . Les oxydes métalliques ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) et l'oxyde métallique mixte  $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$  ont été étudiés pour l'oxydation des molécules organiques et inorganiques. Cependant, la plus grande efficacité a été obtenue avec le BDD et la minéralisation des contaminants est souvent atteinte par l'oxydation anodique [71].



Où M désigne le matériau de l'anode et  $\text{M}(\bullet\text{OH})$  le radical hydroxyle adsorbé sur la surface de l'anode. Le radical hydroxyle hétérogène  $\text{M}(\text{OH}\bullet)$  est un agent oxydant très puissant et capable d'oxyder les substances organiques jusqu'à la minéralisation totale.



Il a été trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formiques et oxaliques sont rapidement et complètement minéralisés lorsqu'on utilise une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore (BDD) [72].

### I. 8.4.2 Procédé Electro-Fenton :

Le procédé électro-Fenton permet de générer l'oxydant et le catalyseur de la réaction de Fenton par voie électrochimique. Dans le cas du procédé électro-Fenton (EF), il s'agit de la réaction de Fenton (I-12) assistée par électrochimie. Le procédé Electro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POAs, en générant les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles directement dans le milieu à traiter. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles par la réduction de l'oxygène moléculaire dissous dans la solution en peroxyde d'hydrogène considéré comme l'oxydant et un des réactifs de la réaction de Fenton sur la cathode. De ce qui est des ions ferreux ils peuvent être préalablement introduits dans la solution ou à partir de la dissolution d'une anode en fer. Les ions ferriques existant dans la solution se retrouvent réduits en ions ferreux au niveau de la cathode [73].

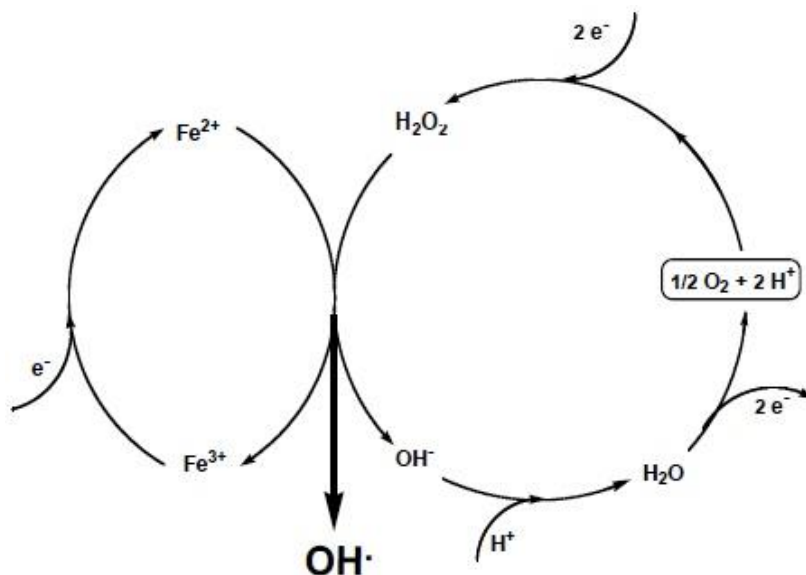


Au niveau de l'anode, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Dans le procédé électro-Fenton, l'ensemble des réactions précédentes, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique. Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton.

Il permet de s'affranchir de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de contrôler plus précisément la dégradation. De plus, la quantité de sel de fer est considérablement réduite, l'ion ferreux étant continuellement régénéré à la cathode [74].



**Figure I. 11 :** Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [41].

L'équation-bilan chimique correspondant au procédé Electro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions :



Cette équation ainsi que la figure I.4 résument les propriétés catalytiques du procédé électro-Fenton : les ions ferreux n'apparaissent pas dans l'équation et 75% de l'oxygène utilisé dans le

système est généré par la réaction anodique. La production de 2 moles des radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole de dioxygène [75].

#### I. 8. 5. Irradiation par Ultrasons :

La sonochimie se résume à utiliser les ultrasons pour provoquer des transformations physiques et chimiques. Les ultrasons sont des ondes acoustiques non audibles de fréquence comprise entre 16 kHz à 100MHz). La génération d'ultrasons repose sur l'effet piézoélectrique, découvert par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880. Les matériaux piézoélectriques permettent de transformer un signal électrique en onde mécanique et par conséquent produire des ultrasons [76].

La propagation de l'onde ultrasonore générée provoque la formation des bulles de cavitation qui vont grossir et imploser sous l'action du champ de pression. Dans un liquide, l'implosion et la fragmentation de ces bulles va conduire à la rupture des liaisons chimiques des molécules organiques réfractaires. La sonolyse de l'eau génère des radicaux hydroxyles et des atomes d'hydrogène. Le milieu devient donc un milieu très oxydant avec la formation de OH•, au même titre que pour les procédés d'oxydation avancée [77].



Les molécules organiques réfractaires sont détruites soit par l'oxydation via les radicaux hydroxyles, soit par la pyrolyse au niveau dans les bulles de cavitation.

### I. 8. 6 Les Décharge Électriques :

Le plasma est considéré comme étant un quatrième état de la matière, ce qui signifie en grec Matière uniforme. Cet état de la matière est obtenu lors de la formation d'un gaz ionisé, ce qui requiert un transfert d'énergie cinétique par collision inélastiques entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz.

L'efficacité de ce procédé réside dans la génération d'espèces oxydantes hautement réactives comme  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$  dans le plasma. La génération du plasma se fait en amorçant une décharge, souvent à pression atmosphérique, pour la dépollution des eaux usées et la dégradation des polluants réfractaires. Les décharges les plus utilisées sont : la décharge à arc soufflé (Glidarc), les décharges étincelles (spark discharges) et les décharges couronnes dans lesquelles on retrouve les décharges à barrière diélectrique.

Nombreux sont les avantages de cette technologie, par le fait de la non sélectivité des espèces réactives générées. Ainsi que la production potentielle de l'ozone du peroxyde d'hydrogène et du rayonnement UV au sein du milieu à étudier. Cependant, ce procédé nécessite un apport d'énergie important et dépend de beaucoup de paramètres tels que la conductivité et le pH de la solution [78].

### I. 9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique, qui porte sur les méthodes de traitement des eaux sur la dégradation des polluants organiques. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées.

Les POAs répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de minéraliser la pollution organique. Il a été démontré dans la littérature, que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants

organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), ou encore par un transfert électronique (Oxydo-réduction).

Les procédés basés sur la réaction de Fenton se révèlent très efficace pour la dégradation de la matière organique contenue en solution aqueuse. L'efficacité de ces techniques dépend fortement du pH du milieu et de la concentration en réactifs de Fenton.



# Chapitre II

---

## *Matériels et Méthodes Expérimentales*

[Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de l'ensemble des POAs étudiés. Les réacteurs et protocoles expérimentaux utilisés pour chaque POA sont décrits ainsi que les méthodes analytiques utilisées.]

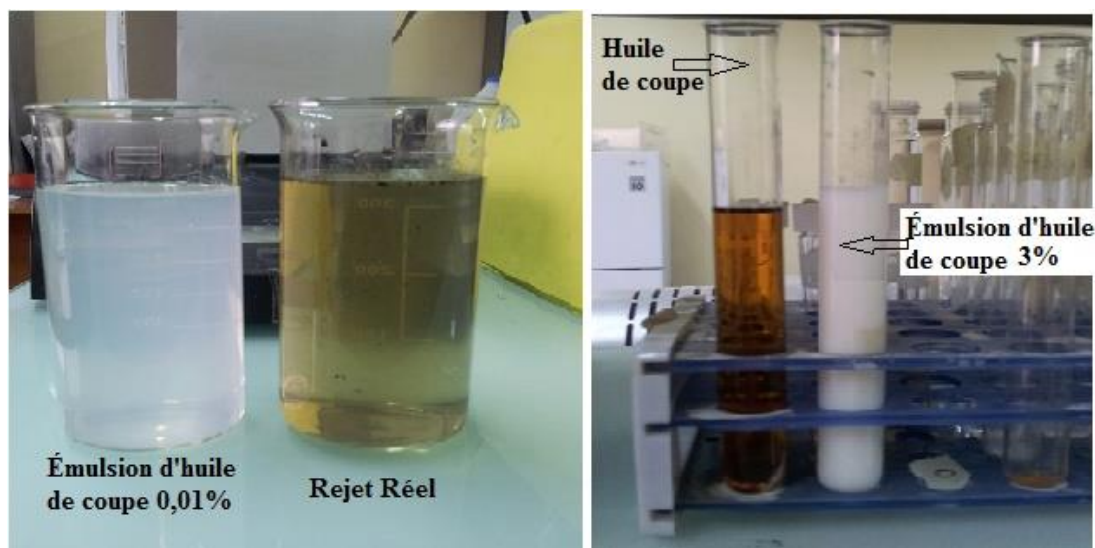
---

#### II. 1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous proposons de présenter les différents matériels et méthodes que nous avons utilisés lors de cette étude; en l'occurrence, la dégradation d'émulsions d'huile de coupe par des procédés d'oxydation avancée : Fenton, électro-Fenton, photo-Fenton et photo-électro Fenton.

#### II. 2 Émulsions d'huile de coupe expérimentées:


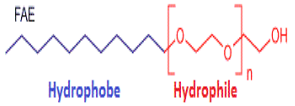
Les émulsions d'huile de coupe considérées dans le cadre de cette étude, sont constituées à base de l'huile LACTUCA LT 3000 fabriquée par TOTAL. La LACTUCA LT 3000, est spécialement conçue pour l'usinage traditionnel des alliages de cuivre et le décolletage, ainsi que pour toutes les opérations sur les aciers fins au carbone. Le taux d'utilisation recommandé est de 3 à 5% d'huile dans l'eau [79].

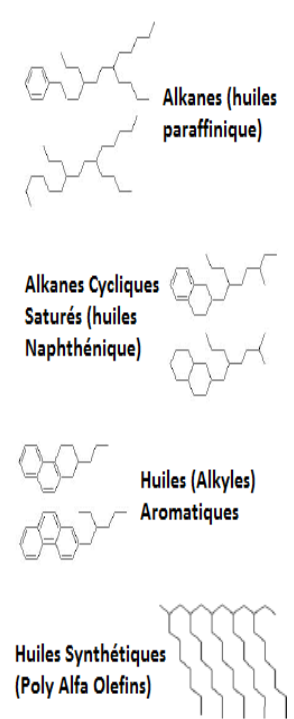


**Figure II.1** : Solutions d'émulsions d'huile de coupe et du rejet réel à dégrader.

Ce produit se caractérise par un excellent taux de lubrification et de refroidissement. Cette huile de coupe est une huile soluble de qualité supérieure, donnant des macro-émulsions stables, dotées d'un bon pouvoir mouillant et de propriétés antirouille. Émulsionnée dans l'eau, l'huile de coupe LACTUCA LT3000 forme des émulsions huile dans l'eau d'aspect blanc laiteux, comme présenté sur la figure II.1 [80]. La composition chimique de cette huile est représentée dans le Tableau II.1.

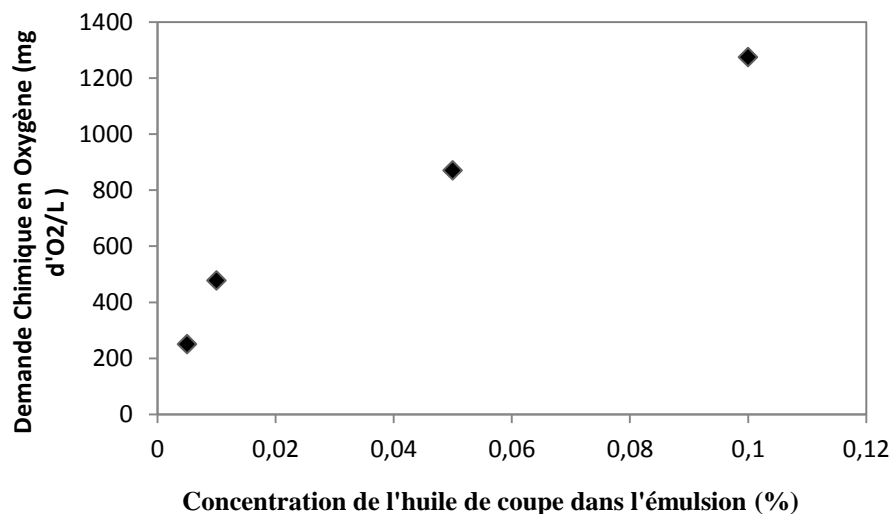
**Tableau II.1** : Composition Chimique de l'huile de coupe LACTUCA LT 3000 [81]–[84]

Composé	Formule chimique	Structure moléculaire	Origine et propriétés	Toxicité
<b>2-(2-butoxy-éthoxy) éthanol</b>	$C_8H_{18}O_3$		Il est issu du groupe des éthers glycols souvent employé en tant que solvant. Additif pour liquide de freins, fluides de coupe.	Provoque une sévère irritation des yeux.
<b>Alcools Gras Éthoxylés</b>	$R(OCH_2CH_2)_nOH$		Les Éthoxylates d'alcool sont une classe d'agents tensio-actifs non ioniques qui contiennent une chaîne alkyle hydrophobe lié par l'intermédiaire d'une liaison éther à un polymère hydrophile	Matière toxique provoque l'irritation des yeux et de la peau chez l'animal.

			d'oxyde d'éthylène (OE) et de chaîne ont la structure générale R (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH.	
<b>Huile Minérale</b>	Ces huiles sont dérivées du pétrole (C15-C50).	 <p>Alkanes (huiles paraffinique)</p> <p>Alkanes Cycliques Saturés (huiles Naphthénique)</p> <p>Huiles (Alkyles) Aromatiques</p> <p>Huiles Synthétiques (Poly Alfa Olefins)</p>	Elles sont à base : d'alcane paraffinées, cyclo-alcane saturés naphthénique ou d'alkyles aromatiques.	Cette huile n'est pas classée cancérigène parce qu'elle contient moins de 3% en poids d'extrait diméthyl-sulfoxyde (DMSO) mesuré par la méthode IP346.

### II. 3 Préparation et caractérisation des émulsions de l'huile de coupe :

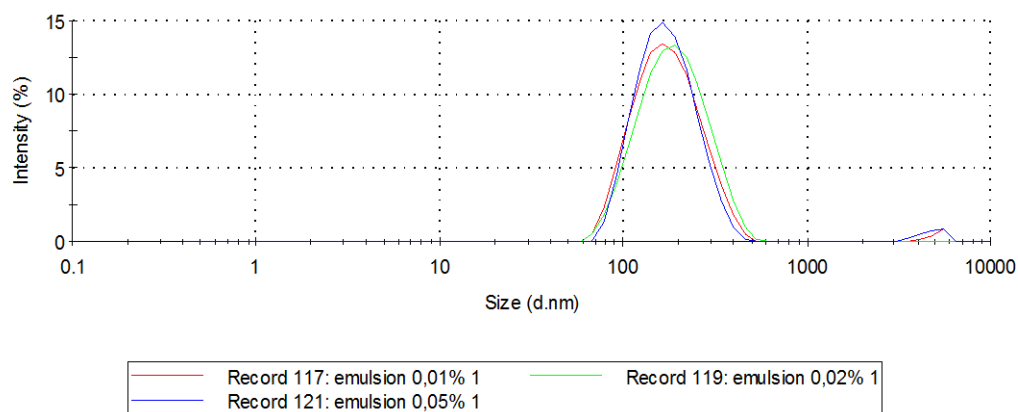
Dans cette étude les émulsions d'huile dans l'eau ont été préparées à base de l'huile de coupe LACTUCA LT 3000. Pour assurer une reproductibilité des résultats et pour pouvoir établir une comparaison, les émulsions sont constamment préparées de la même façon.



**Figure II.2 :** Évolution de la DCO en fonction de la concentration des émulsions de l'huile dans l'eau.

Nous procédons par la dilution de l'huile dans de l'eau avec des concentrations variant de 0,01% à 0,1% (volumique). Cette solution est maintenue sous agitation magnétique pendant une durée minimale de 15 minutes, et ce afin de garantir sa stabilité. La solution obtenue est caractérisée par un aspect laiteux, dû à la formation d'une macro-émulsion huile dans l'eau.

L'évolution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) en fonction de la concentration des émulsions en huile dans l'eau est représentée sur la figure II.2.



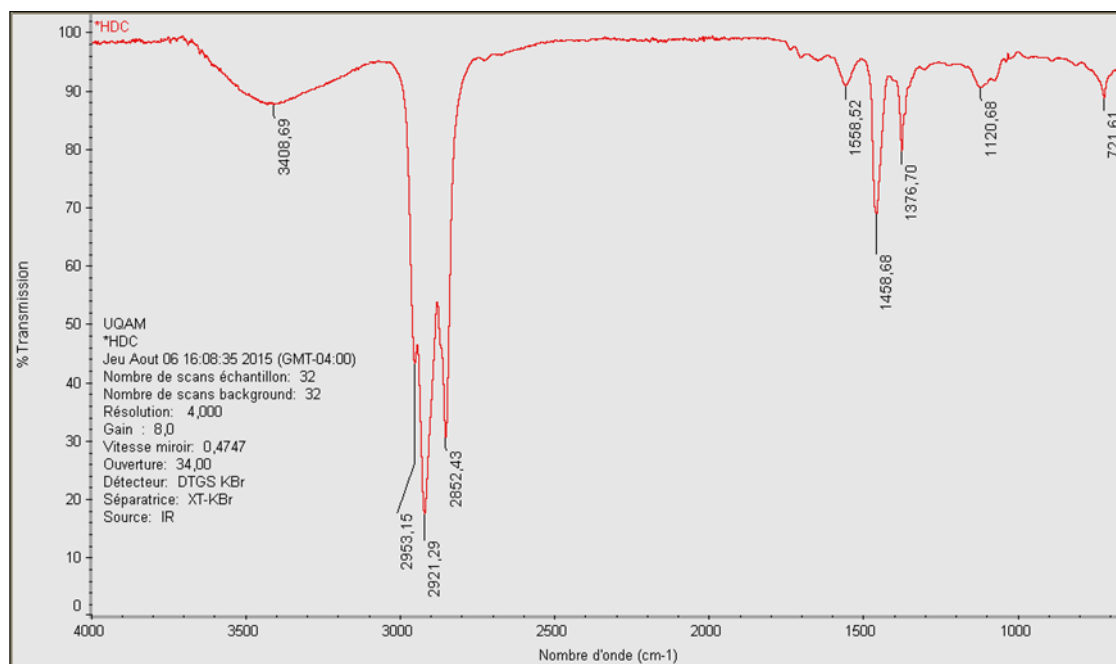
**Figure II. 3 :** Analyse granulométrique des émulsions à différentes concentrations.

L'analyse granulométrique a montré que les émulsions étaient mono dispersées avec une taille moyenne des gouttelettes d'huile des émulsions égale à 167 nm (Figure II.3).

L'effluent réel traité lors de cette étude a été récupéré au niveau de l'atelier de la faculté du génie mécanique de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. Les échantillons étaient récupérés au niveau des bacs de stockage, dont dispose chaque appareillage au sein de l'atelier. La caractérisation de cet effluent et de l'émulsion d'huile de coupe à 0,01%, est présentée dans le tableau II.2. Le choix de la concentration de 0,01% en huile de coupe pour l'échantillon synthétique, est basé sur la valeur de la DCO de l'échantillon réel. Les valeurs de la demande chimique en oxygène de l'effluent réel et de la solution synthétique sont proches de l'ordre de 473 et 478 mg O<sub>2</sub>/L respectivement.

**Tableau II.2 :** Caractérisation des échantillons expérimentés.

	<b>Effluent synthétique</b>	<b>Effluent réel</b>
<b>Granulométrie (nm)</b>	191	258
<b>Potentiel Zéta (mV)</b>	-23,8	-12,6
<b>DCO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	478	473
<b>DBO<sub>5</sub> (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	135	120
<b>pH</b>	5,7	8,2
<b>Conductivité (mS/cm)</b>	22,6.10 <sup>-3</sup>	2,11
<b>Turbidité (NTU)</b>	8,39	0,81
<b>N<sub>Tot</sub></b>	8,41	8,37
<b>P<sub>Tot</sub></b>	0,121	0,046



**Figure II.4 :** Spectre Infrarouge de l'huile de coupe LACTUCA LT 3000 à l'état pur.

Le spectre infrarouge de l'huile de coupe démontre bien la présence des alcools, des alcanes et des composés aromatiques. La présence du pic moyen et étendu à 3408,7 nm indique la présence de liaison (O-H) comme dans les alcools et le phénol. Tandis que les pics vers 2953 nm, 2921nm, 2852 nm, 1376nm et 721 nm indiquent la présence des alcanes dont la liaison (C-H) est identifiée. La présence des composés aromatiques par la liaison (C-C) est définie par les pics à 1558 nm et 1459 nm.

## II. 4 Matériels de mesure et d'analyse

### II. 4. 1 La conductivité électrique

La conductivité électrique traduit la capacité d'une solution aqueuse à conduire le courant électrique. Les mesures de la conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre de paillasse HANNA de type EC 214-EC 215 avec afficheur à cristaux liquides utilisant une électrode en verre préalablement étalonnée. La gamme de mesure s'étale de 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 199,9  $\text{mS}/\text{cm}$ .

L'étalonnage de la cellule est effectué à l'aide de solutions étalons de KCl (0,1 M) à température ambiante.

#### **II. 4. 2 Le potentiel hydrogène (pH)**

Le pH d'une solution lui confère son caractère acide ou basique. La valeur du pH est à prendre en considération lors de la majorité des opérations de traitement de l'eau, surtout lorsque celles-ci font appel à une réaction chimique [85]. La mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA instruments.

#### **II. 4. 3 La Turbidité :**

La turbidité est une caractéristique optique de l'eau, à savoir sa capacité à diffuser ou absorber la lumière incidente. Les particules en suspension qu'elles soient minérales ou organiques sont responsables de ce phénomène. L'appareil de mesure de cette propriété (soit le Turbidimètre) n'est autre qu'un récepteur photoélectrique mesurant la lumière diffusée par le liquide. L'appareil utilisé pour la mesure de ce paramètre est de type comportant une diode à infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi. Diverses unités sont utilisées pour la turbidité, mais la plus employée reste le NTU (Nephelometric Turbidity Unit) [86]. L'étalonnage de l'appareil a été effectué au moyen de solutions de silice. Dans le cas où les échantillons présentent une turbidité en dehors de la gamme de mesure (0 à 1000 NTU), des dilutions appropriées s'imposent.

#### **II. 4. 4 La demande chimique en oxygène (DCO)**

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique et inorganique chimiquement oxydable, contenue dans un échantillon ; elle s'exprime en milligrammes d'oxygène par litre de solution. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée au moyen de bichromate de potassium, en milieu fortement acide et en présence du sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures  $Cl^-$  susceptibles de fausser la mesure.

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène [87].

L'oxydation de la matière organique ou inorganique oxydable est effectuée pendant deux heures dans un four à  $150^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Le dichromate en excès n'ayant pas réagi est dosé par spectrophotométrie au moyen d'un DCO-mètre de marque "AQUALYTIC" dont la gamme de mesure s'étend de 0 à 1500 mg d'O<sub>2</sub>/L. L'étalonnage du DCO-mètre a été réalisé au moyen de solutions acides, de concentrations connues d'hydrogénophthalate de potassium (HPK) [88].

Les résultats expérimentaux seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront d'étudier l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation de la matière organique. La reproductibilité des résultats a été vérifiée avec une erreur de l'ordre de 3%. L'abattement de la demande chimique en oxygène permet d'apprécier l'efficacité de la dépollution de l'eau. Elle s'obtient à partir de la relation suivante :

$$\%DCO = \left[ \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \right] * 100 \quad (II.1)$$

#### **II. 4. 5 Granulométrie et potentiel Zéta**

La définition d'un paramètre caractéristique d'une dispersion ou d'une émulsion comme le diamètre "moyen" est nécessaire. Ce dernier nous permet d'identifier la taille moyenne des gouttelettes des émulsions d'huile de coupe dans l'eau. Par conséquent, on peut conclure s'il s'agit d'une micro ou d'une macro émulsion.

Le potentiel zéta est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions. La granulométrie ainsi que le potentiel Zéta sont mesurées au moyen d'un Zéta-Nanosizer ZS de marque Malvern Instrument [89].

## II. 5 Matériels et Produits chimiques utilisés :

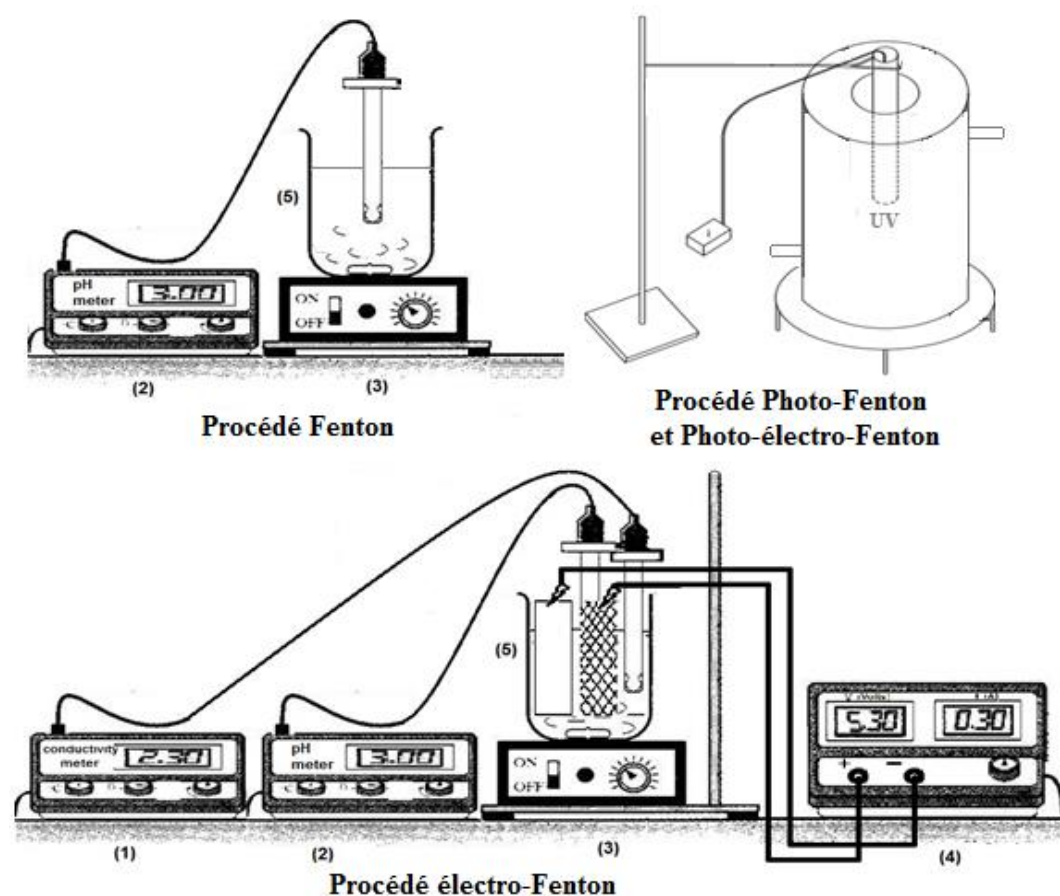
Plusieurs produits chimiques ont été utilisés lors des expérimentations et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant.

**Tableau II.3 :** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Substance	Formule Chimique	Masse molaire (g/mol)	Laboratoire	Pourcentage Massique (%)
Sulfate ferreux heptahydraté	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,015	Sigma	102.5
Sulfate de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	142,042	VWR	99.6
Chlorure de sodium	$\text{NaCl}$	58,443	VWR	99.9
Nitrate de sodium	$\text{NaNO}_3$	84,9947	VWR	99.3
Sulfate d'argent	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	311,799	Riedel-de Haen	99
Sulfate de mercure	$\text{HgSO}_4$	296,65	Riedel-de Haen	98
Dichromate de potassium	$\text{KCr}_2\text{O}_7$	294,185	VWR	100.4
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,079	Scharlau	95-97
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	9,8	Scharlau	30

## II. 6 Dispositif expérimental

La dégradation des émulsions d'huile de coupe a été réalisée par différents procédés d'oxydation avancée. Les schémas des dispositifs expérimentaux sont représentés sur la figure II.5.



**Figure II.5:** Schéma descriptif du dispositif expérimental utilisé pour la dégradation des émulsions par les procédés Fenton, électro- Fenton, photo-Fenton et Photo-électro-Fenton: (1) Conductimètre; (2) pH-mètre (3) Agitateur Magnétique; (4) Générateur de courant; (5) cellule électrochimique, (6) cathode en graphite; (7) Anode en Pt/Ti.

#### II. 7 Matériel expérimental

Dans ce chapitre nous présentons les caractéristiques et les détails du matériel utilisé lors de l'étude des différents procédés expérimentés.

##### ❖ Réacteur électrochimique

Deux réacteurs ont été utilisés lors de cette étude le premier est en verre d'une capacité de 300 mL. Ce réacteur a été employé lors de la dégradation des émulsions d'huile de coupe par les procédés de Fenton et électro Fenton.

Le second est un réacteur à double paroi en téflon et en inox d'une capacité de 250 mL ; une lampe UV est fixée au niveau du couvercle du réacteur. Les procédés Photo-Fenton et Photo-électro-Fenton ont été réalisés dans le second réacteur.

L'agitation étant assurée au moyen d'un barreau magnétique et les électrodes sont maintenues par un support dans chaque réacteur.

##### ❖ Générateur de courant

Le courant électrique appliqué entre les électrodes de la cellule chimique est délivré par un générateur de courant continu ALTAI HEP-613, à affichage digital. La tension et le courant maximaux délivrés sont respectivement entre 0-30 V, 0- 2 A. Il affiche le courant et la tension de cellule.

##### ❖ Agitateur magnétique

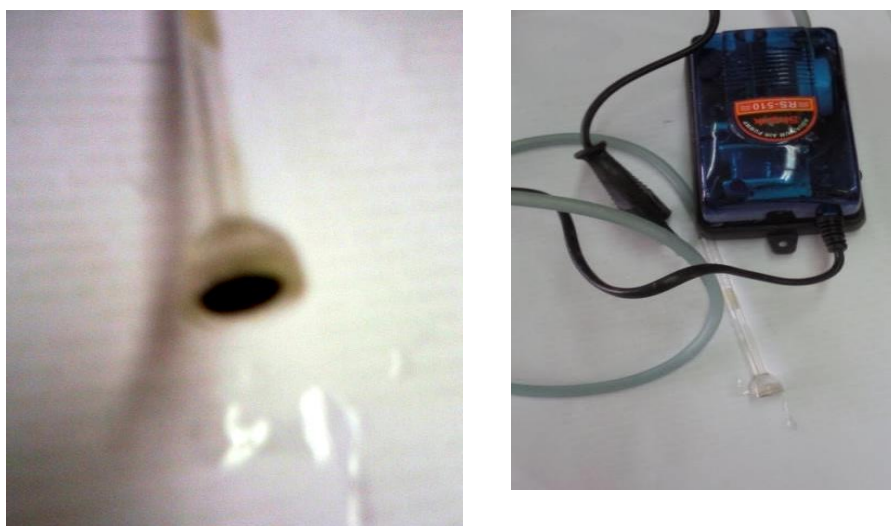
L'agitation est assurée par un appareil de type Magnetic Stirrer HI 190 M, avec une vitesse comprise entre 0 et 1250 rpm. Cette dernière a été fixée, pour l'ensemble des expériences à 500 rpm afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution ainsi qu'un bon transfert de matière entre les électrodes et le sein du milieu.

#### ❖ Support électrode

Son rôle consiste à maintenir les plaques stables à une distance prédéfinie. Une distance inter-électrodes de 10 mm a été choisie afin de limiter les chutes ohmiques à une valeur raisonnable et assurer une bonne homogénéisation de l'effluent à traiter.

#### ❖ Dispositif d'injection d'air :

Pour injecter de l'air, nous avons alimenté le réacteur au moyen d'une pompe à air. L'air étant fractionné en fines bulles lors de son passage au travers d'un verre fritté (figure II.6).

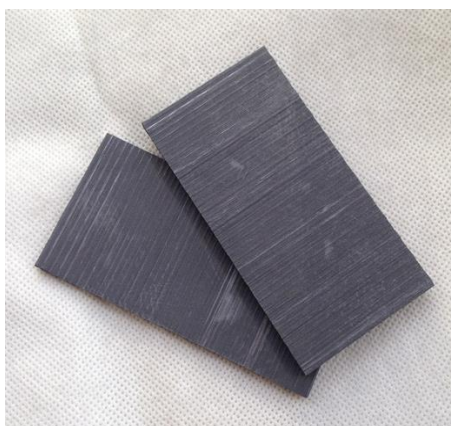


**Figure II.6** : Dispositif d'injection d'air muni du Verre fritté.

#### ❖ Électrode en graphite

Les multiples utilisations du graphite découlent directement des propriétés physiques exceptionnelles de ce matériau. Le graphite se caractérise en effet par sa résistance aux très hautes températures ou à la corrosion, sa conductivité thermique et électrique, sa résistance

mécanique, ses propriétés autolubrifiantes, sa haute capacité à être usiné, ou encore sa durée de vie. L'ensemble de ces qualités en fait un matériau indispensable pour de multiples applications industrielles. La cathode en graphite utilisée, de dimensions (15 mm x 150 mm x 2 mm), présente une surface active de 6 cm<sup>2</sup>.



**Figure II.7 :** Électrode en graphite.

#### ❖ Electrode en Ti/Pt

Les électrodes à base de platine, de par leurs propriétés, sont favorisées en tant qu'anode dans les procédés électrochimiques. En comparaison des anodes dites solubles ou semi-solubles telles que les anodes en zinc, magnésium, graphite, ou encore ferro-silicium, le passage du courant est assuré par transfert électronique à la surface de l'anode et ne repose donc pas sur la dissolution du matériau anodique. Elle reste donc stable dans le temps et ne constitue pas un consommable dans les cellules électrolytiques (espace inter-électrode constant). Nous avons utilisé des électrodes en titane platiné (Ti/Pt). Celles-ci sont constituées d'une grille en titane platiné (substrat Ti: 99% et le revêtement Pt: 5 µm) de dimensions (30 x 150 x 1) mm<sup>3</sup>.



**Figure II.8 :** Électrode en titane platiné (Ti/Pt).

#### ❖ **Lampe UV :**

Les rayons ultraviolets appelés couramment UV sont des rayonnements électromagnétiques de même nature que la lumière visible mais dont les longueurs d'onde sont inférieures et donc non perceptible par l'œil. La gamme spectrale de la lumière UV est, par définition, entre 100 et 400 nm (1 nm =  $10^{-9}$  m). La classification du spectre UV est subdivisée en trois bandes:

UVA (longueur d'onde) 315-400 nm

UVB (ondes moyennes) 280-315 nm

UVC (ondes courtes) 100-280 nm

Un fort effet germicide est fourni par la lumière dans les plus faibles longueurs d'ondes qui correspondent aux UVC. La source la plus efficace pour générer les UVC est une lampe à décharge basse pression de mercure en présence d'argon. La lampe à arc, consiste en l'activation d'un gaz par décharge électrique entre deux électrodes. Les atomes de gaz sont excités par collision avec les électrons libres. Dans ce type de lampe il existe trois principaux types d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression. La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique émis, tout en limitant l'encombrement [90].

La lampe à vapeur de mercure basse pression, utilisée pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe par les procédés Photo-Fenton et Photo-électro-Fenton, est du type OSRAM HNS S 9 W G23 [91].

## **II. 8 Procédure Expérimentale :**

### **II. 8. 1 Préparation des échantillons à traiter :**

Les solutions expérimentées consistent en des émulsions huile dans l'eau qui ont été préparées à partir d'une huile de coupe concentré (TOTAL LACTUCA LT 3000) en ajoutant de

l'huile concentrée à l'eau distillée (0,01% v:v, ce qui correspond à 500 mg O<sub>2</sub>/L) à température ambiante sous agitation magnétique à 250 Tr/min pendant 15 min pour en assurer la stabilité.

#### **II. 8.2 Procédé Fenton et Photo-Fenton :**

La dégradation des émulsions d'huile de coupe par le procédé Fenton a lieu dans un réacteur en verre contenant un volume de 250 mL de solution. La solution est maintenue sous agitation (250 rpm) après un ajustement de la valeur du pH à 3. Les réactifs de Fenton: des quantités prédéterminées de sulfate de fer (FeSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) et de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont introduites dans la solution simultanément. Dès lors, des échantillons de la solution sont prélevés à des intervalles de temps prédéfinis.

Pour le procédé Photo-Fenton, la lampe à vapeur de mercure est plongée dans la solution. La température est maintenue constante grâce à la recirculation de l'eau dans la double paroi du réacteur en téflon relié à un bain thermostatique. La procédure expérimentale reste la même que celle entreprise pour le cas du procédé Fenton. Les prélèvements sont analysés par la mesure de la DCO après décantation.

#### **II. 8.3 Procédé Electro-Fenton et Photo-Electro-Fenton :**

La dégradation des émulsions d'huile de coupe par le procédé électro-Fenton est réalisée dans une cellule électrochimique en verre de capacité optimale 300 mL contenant un volume de 250 mL de l'émulsion. Avant de démarrer l'électrolyse on introduit de l'air comprimé dans l'émulsion à partir d'un verre frité afin de saturer la solution à traiter en oxygène.

Les électrodes immergées dans la solution sont maintenues à une distance de 1cm grâce à un support. Elles sont reliées à un générateur de courant dont l'intensité est fixée à une valeur choisie. Les expériences ont été réalisées sous les conditions galvano-statiques.

La réaction de Fenton est favorisée en milieu acide ce qui n'est pas le cas de notre solution initiale, c'est pourquoi un ajustement du pH du milieu est réalisé à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La conductivité de la solution est améliorée par l'ajout d'un

électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) d'une part et d'une quantité de catalyseur ( $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) d'autre part, afin d'amorcer la réaction de Fenton. Une fois que tout est mis en place l'expérience est enclenchée. Généralement la durée des électrolyses est de 180 min.

Concernant le procédé Photo-électro-Fenton, la lampe est immergée dans la solution, en maintenant une recirculation dans la double paroi du réacteur en téflon relié à un bain thermostatique pour éviter les variations de température. La procédure expérimentale reste la même que celle entreprise pour le cas du procédé électro-Fenton.

Les prélèvements d'échantillons de la solution traitée (3 mL) sont effectués manuellement au moyen d'une pipette, à des intervalles de temps prédéfinis. Après décantation des prélèvements, la phase claire est analysée pour la mesure de la DCO.

À la fin de chaque expérience, les électrodes sont nettoyées. Après avoir été rincées et séchées, les électrodes sont légèrement polies à l'aide d'un papier à verre, rincées à nouveau, et séchées.



# Chapitre III

---

## *Résultats et Discussion*

L'application des procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton, (Le procédé Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton) a été réalisé pour la dégradation d'émulsions d'huile de coupe et pour le traitement du rejet réel issu de leur utilisation en industrie mécanique. L'influence de divers paramètres influençant l'efficacité de chaque procédé a été étudiée. Dans ce chapitre les résultats obtenus seront présentés et discutés.

---

### III. 1. Introduction :

Les procédés dits d'oxydation avancés permettent la dégradation en milieu aqueux des polluants organiques persistants et potentiellement toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette étude porte sur l'application de quatre POAs basés sur la réaction de Fenton (procédé Fenton, photo-Fenton, Électro-Fenton et photo-électro-Fenton), pour le traitement des émulsions d'huiles de coupe et du rejet réel issu de leur utilisation. L'efficacité de ces procédés repose sur la production in situ de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\bullet$ ), qui par leur potentiel d'oxydation élevé, permettent d'atteindre la minéralisation de la matière organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### III. 1.1. Paramètres influençant les procédés basés sur la réaction de Fenton :

Les procédés basés sur la réaction de Fenton font intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation des émulsions d'huile de coupe. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (caractéristiques des électrodes, courant, potentiel), thermodynamique et cinétiques (Température, pH, concentrations en catalyseur ( $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{Fe}^{3+}]$ ) [41].

**Tableau III.1.** Phases et constantes de réactions lors du procédé Fenton

Paramètres	Effet sur le procédé à base de la réaction de Fenton
<b>Concentration du peroxyde d'hydrogène <math>[\text{H}_2\text{O}_2]</math></b>	La concentration du peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial pour la production des radicaux hydroxyles. Une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans en influencer la cinétique. Cependant, un excès de ce réactif peut induire une diminution du rendement par la consommation et le piégeage des radicaux hydroxyles [92].
<b>Concentration du catalyseur ferreux <math>[\text{Fe}^{2+}]</math></b>	La capacité des espèces ferriques en solution à catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène, dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. Les ions $\text{Fe}^{2+}$ fraîchement additionnés au milieu constituent un excellent catalyseur pour la

<p><b>Concentration du catalyseur ferreux [Fe<sup>2+</sup>]</b></p>	<p>dégradation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</p> <p>La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton est liée à la concentration en catalyseur. Une augmentation de la concentration en fer accélère la réaction sans influencer le rendement. L'influence d'une forte concentration de Fe<sup>2+</sup> a pour conséquence une diminution de l'efficacité des procédés due à la réaction parasite entre OH• et Fe<sup>2+</sup> [43].</p>
<p><b>Rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>]</b></p>	<p>Le rapport de concentration des réactifs, <math>R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]</math>, est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Cependant, un excès de réactifs peut devenir un facteur limitant car Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton [93].</p>
<p><b>pH</b></p>	<p>L'efficacité du traitement dépend fortement du pH. Plusieurs études ont montré que le pH optimal obtenu est d'environ 3. Ce pH optimal correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles, est optimale. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer [Fe(OH)<sub>3</sub>], dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible. La diminution de concentration des espèces libres de Fe<sup>3+</sup> inhibe la régénération de Fe<sup>2+</sup> et par conséquent la production des radicaux OH•. L'efficacité de la réaction diminue en dessous de pH 2.5 à cause de la formation du complexe ferreux avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([Fe<sup>3+</sup>(HO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>]); l'augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des OH• par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et l'inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux [75], [94].</p>
<p><b>Température</b></p>	<p>La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe<sup>2+</sup>. Néanmoins, si la hausse de température facilite la régénération de</p>

	<p><math>Fe^{2+}</math> en revanche, elle diminue la solubilité d'<math>O_2</math>. De plus la constante cinétique de réaction entre <math>H_2O_2</math> et <math>Fe^{2+}</math> varie avec la température. Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [95].</p>
<p style="text-align: center;"><b>La nature des électrodes</b></p>	<p>Lors des procédés électrochimiques les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule et en particulier l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme [73].</p> <p>La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone. Le mercure est exclu à cause de sa toxicité. Les matériaux carbonés (graphite, feutre de carbone, éponge de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) se caractérisent par la présence de groupes oxygénés fonctionnels en surface, qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques.</p> <p>De plus, ils sont simples à utiliser, moins onéreux et surtout moins polluants. Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques [41].</p>

<p><b>La nature et la concentration de l'électrolyte</b></p>	<p>Des études récentes montrent que le taux de minéralisation des composés organiques par procédé électro-Fenton dépend de la concentration en électrolyte mais également de sa nature. En présence de sels d'halogénure, le taux et l'étendue de la dégradation diminuent, alors qu'elle est plus prononcée avec du sulfate de sodium. Ce sel électrolyte est couramment utilisé par les différentes équipes de recherche sur le procédé électro-Fenton. Les électrolytes halogénures inhibent les taux de dégradation par consommation des radicaux OH• par les ions du chlore [96].</p>
<p><b>L'intensité du courant appliqué</b></p>	<p>La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut être gouvernée soit par le potentiel soit par l'intensité du courant. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir du procédé à dégrader les composés organiques. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant, s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de Fe<sup>2+</sup>, soit une production plus importante en radicaux hydroxyles OH• [97].</p> <p>Cependant, cette augmentation peut avoir un effet positif jusqu'à une certaine limite. Au-delà, elle peut inhiber la dégradation des polluants en solution. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité du courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder.</p> <p>Ainsi, de faibles intensités de courant semblent favorables à une minéralisation complète. Le transfert de masse de Fe<sup>3+</sup> gouverne la régénération de Fe<sup>2+</sup>, ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de courant est inutile et sur-consommateur d'énergie électrique. De plus la surabondance de courant favorise l'évolution de H<sub>2</sub> à la cathode et consécutivement réduit l'efficacité du courant.</p>

#### III. 1. 2 Avantages des procédés basés sur la réaction de Fenton

Les procédés basés sur la réaction de Fenton présentent de nombreux avantages notamment la production in situ des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$ , permettant un meilleur taux de dégradation des composés organiques en solution. Ces procédés se caractérisent aussi par une faible concentration catalytique en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , suffisante pour faire fonctionner le système Fenton par la consommation du peroxyde d'hydrogène.

Ce procédé a lieu à température ambiante et pression atmosphérique, ce qui facilite sa mise en œuvre. Le principal avantage de ces procédés réside dans le fait d'oxyder directement les polluants organiques et éviter de ce fait le transfert vers d'autres phases. Il peut être simplement combiné avec d'autres procédés d'oxydation chimique, électrochimique, sonochimique ou photochimique, ainsi que le traitement biologique. La quantité de catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle.

#### III.1. 3 Inconvénients des procédés basés sur la réaction Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients. La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 ce qui induit à la consommation d'autres produits chimiques tel que les acides. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique réside dans la production de boues d'hydroxydes ferriques  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui implique la mise en place de procédés d'élimination de ces boues. Aussi, la consommation énergétique nécessaire aux procédés électrochimiques et photochimiques, entraîne un coût élevé, ce qui représente un inconvénient non négligeable pour la mise en place de ce genre de procédés.

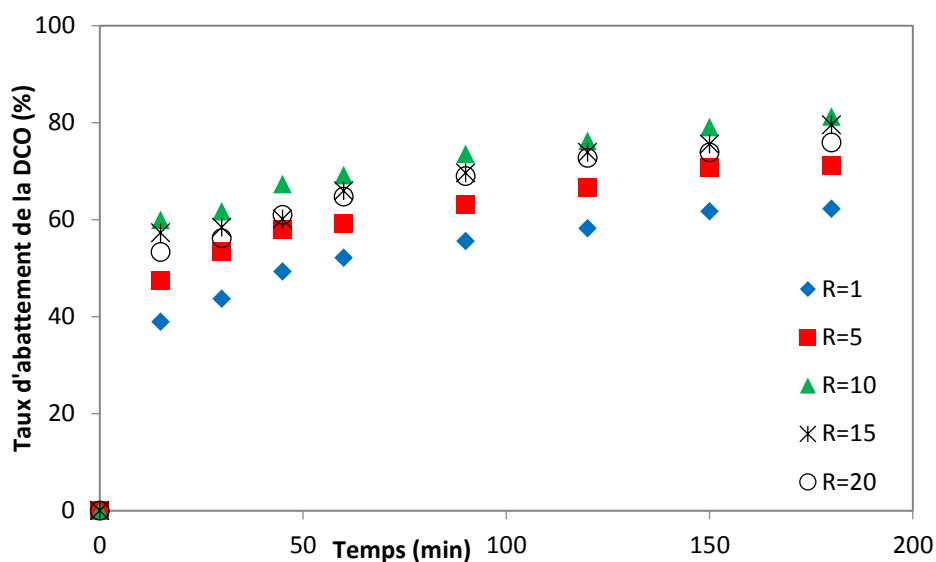
#### III. 2. Application du procédé Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe :

Le procédé Fenton repose sur la réaction de Fenton qui se caractérise par la génération de radicaux hydroxyles par la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux en

milieu aqueux acide. L'efficacité du procédé pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe est régie par plusieurs paramètres, qui ont été examinés lors de cette étude.

### III. 2. 1. Effet du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ :

L'efficacité du procédé Fenton dépend essentiellement du rapport de concentration des réactifs  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ . Le rapport qui favorise la réaction de Fenton est celui dont la concentration de peroxyde d'hydrogène est supérieure à la concentration des ions ferreux [98]. L'augmentation du rapport se traduit par l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , ce qui favorise la formation des radicaux hydroxyles et conduit par conséquent à une meilleure efficacité de traitement. Alors que dans le cas de faibles rapports (inférieur à 1) l'excès de fer entraîne la formation d'une quantité importante de boues qui nécessitent à leur tour un traitement supplémentaire. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'effet du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  pour les valeurs 1, 5, 10, 15 et 20 mM. Les résultats sont reportés sur la figure III.1.



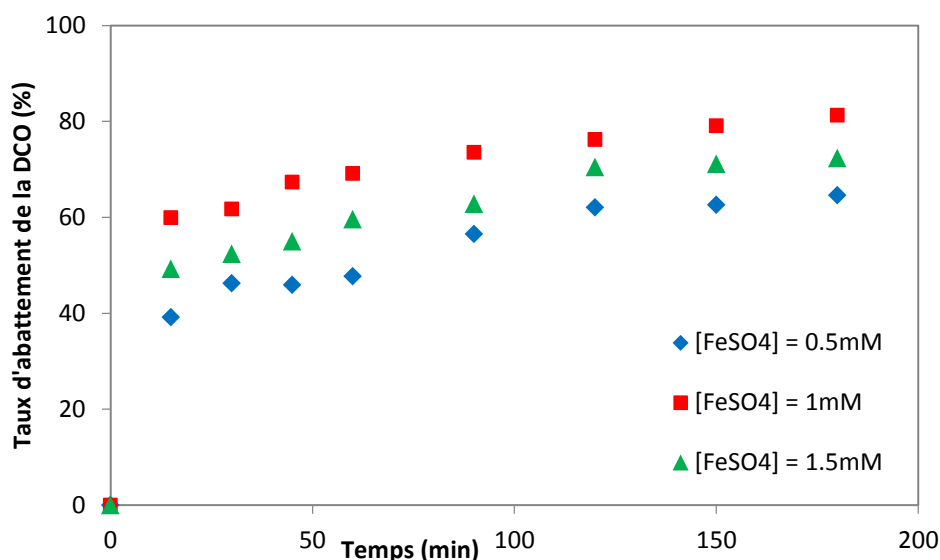
**Figure III. 1:** Effet du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  initial sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $pH=3$ ;  $[FeSO_4] = 1 \text{ mM}$ .

Lors des trois heures de traitement de la solution par le procédé Fenton, pour différents rapports de concentrations en réactifs, la quantité de fer dans la solution a été maintenue constante à 1 mM alors que le pH de la solution a été ajusté à 3. Nous avons constaté, que

l'augmentation de la concentration du  $H_2O_2$  pour les rapports de 1 à 10, conduit à l'accroissement du taux d'élimination de la DCO. Ceci s'explique par une production plus accrue de radicaux hydroxyles et donc une meilleure efficacité de traitement. Cependant au-delà de 10 mM en peroxyde d'hydrogène, une baisse du taux d'abattement de la DCO a été notée. Cela serait dû à la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès de  $H_2O_2$  en solution, faisant ainsi ralentir la vitesse de dégradation des émulsions d'huile de coupe par la réaction de Fenton. Le rapport optimal qui conduit au meilleur taux d'abattement dans cette étude est de 10. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature et le rapport de 10 sera maintenu pour la suite de l'étude [99–103].

### III. 2. 2. Effet de la concentration initiale du catalyseur à base de fer :

La réaction de Fenton est caractérisée par la quantité des réactifs soit le peroxyde d'hydrogène mais aussi par la nature et la concentration en catalyseur. Nous avons étudié l'efficacité du procédé Fenton en milieu acide ( $pH= 3$ ) pour différentes concentrations en sulfate de fer (0,5, 1 et 1,5 mM), et les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure III.2.



**Figure III. 2:** Effet de la concentration du catalyseur ferreux sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $pH=3$ ;  $[H_2O_2] = 10$  mM.

Les taux d'élimination de la DCO atteints pour les concentrations 0,5 , 1 et 1,5 mM en FeSO<sub>4</sub> sont respectivement de 64,58%, 81,23% et 72,29%. Il apparait clairement que l'augmentation de la quantité de catalyseur de 0,5 à 1 mM entraine une amélioration de l'efficacité du procédé. Ceci s'explique par l'accroissement de la production des radicaux hydroxyles et par conséquent l'accélération de la dégradation de la matière organique par la réaction de Fenton [103].

Cependant, pour des concentrations supérieures à 1 mM nous constatons un ralentissement de la dégradation des émulsions de l'huile de coupe. Ce phénomène serait dû à la consommation des radicaux hydroxyles par les ions ferreux pour produire les ions ferriques selon la réaction (III-1). Les ions ferriques vont à leur tour réagir avec les radicaux hydroxyles, induisant la production des radicaux peroxydes (Tableau I.2, p.30). Cette consommation des radicaux hydroxyles, affecte négativement l'efficacité du procédé Fenton pour la minéralisation des émulsions d'huile de coupe [104].

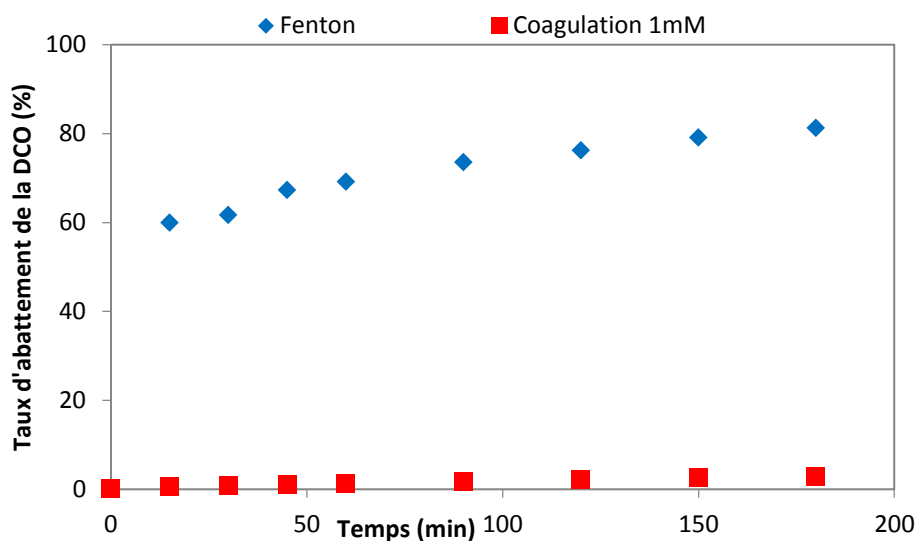


En outre, une énorme augmentation des ions ferreux se traduira par une augmentation de la quantité inutilisée de sels de fer, ce qui contribuera à une augmentation de la teneur totale en matières solides dissoute dans l'effluent et par conséquent une quantité de boues importante.

Ainsi, les études à l'échelle de laboratoire sont nécessaires pour établir la quantité optimale des ions ferreux nécessaire à la minéralisation des composés organiques, qui dans notre cas se limite à 1 mM en FeSO<sub>4</sub>. Ces résultats sont similaires à ceux présentés dans certains travaux de la littérature [98-99].

### III. 2. 3. Effet de la coagulation au cours du procédé Fenton :

Le fer étant un élément qui est souvent utilisé pour la coagulation des colloïdes en solution, l'effet de la coagulation a été analysé lors de notre étude pour voir sa contribution dans le procédé Fenton. La coagulation des émulsions d'huile de coupe a été réalisée en absence de peroxyde d'hydrogène en milieu acide à pH 3.



**Figure III. 3:** Effet de la coagulation au cours le procédé Fenton sur l'efficacité de dégradation de l'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $pH = 3$ ;  $[FeSO_4] = 1mM$ .

Il est à noter que la contribution de la coagulation chimique lors de l'oxydation des émulsions d'huile de coupe à  $pH 3$  n'excède pas les 3%. Nous en déduisons donc que l'effet de la coagulation est à négliger devant l'oxydation par les radicaux hydroxyles générés lors de la réaction de Fenton [108-109].

#### III. 2. 4. Effet du pH de la solution :

L'efficacité du procédé Fenton dépend fortement du pH de la solution à traiter, en raison des facteurs de spéciation du fer et du peroxyde d'hydrogène. Également, la valeur du pH affecte significativement le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles ( $E_o = 2.8 V$ ). Par conséquent, l'étude de l'effet de ce paramètre s'avère primordiale dans les procédés mettant en œuvre la réaction de Fenton.

La figure suivante illustre l'effet du pH sur le taux d'élimination de la DCO pour le traitement d'une émulsion à 0,01% en huile de coupe par le procédé Fenton. Les expériences ont été réalisées pour des valeurs de pH variant de 3 à 9, avec 1 mM en  $FeSO_4$  et 10 mM de  $H_2O_2$  durant 3 h. Les résultats montrent que les taux d'abattement atteints 81,23%; 75,58% et 61,73% correspondent aux valeurs de pH 3, 7 et 9 respectivement. Nous constatons alors que le meilleur taux d'abattement correspond au pH 3.

L'activité du réactif de Fenton est réduite à un pH supérieur à 3, en raison de la présence de complexes hydroxy-ferriques et la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer. Dans ce contexte, le ralentissement de la production des radicaux hydroxyles est principalement dû à la diminution d'ions de fer libres ( $\text{Fe}^{2+}$ ). En outre, le potentiel d'oxydation de radicaux hydroxyles diminue avec l'augmentation du pH et la décomposition du peroxyde d'hydrogène limite la production des radicaux hydroxyles, affectant ainsi l'efficacité du procédé Fenton [110-111].

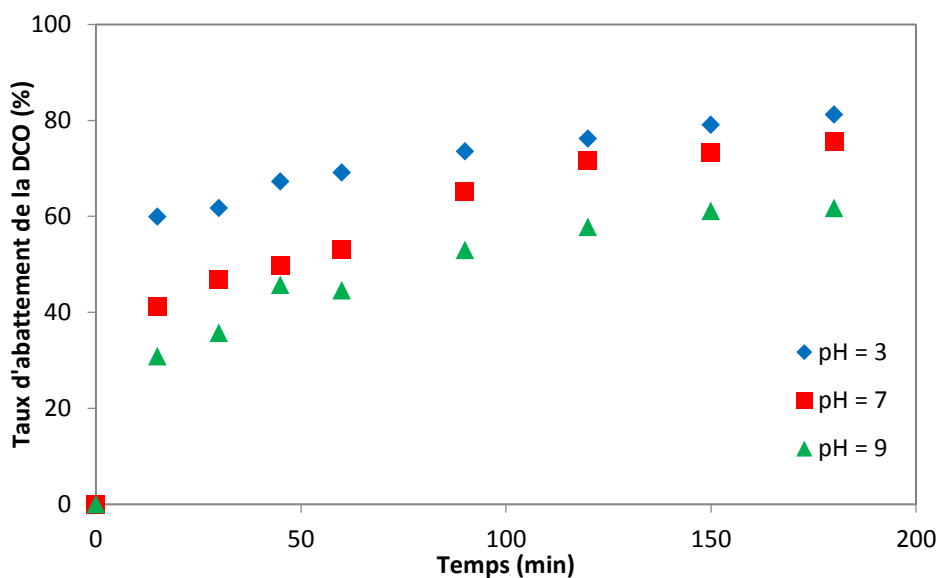


Figure III. 4: Effet du pH de la solution sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ .

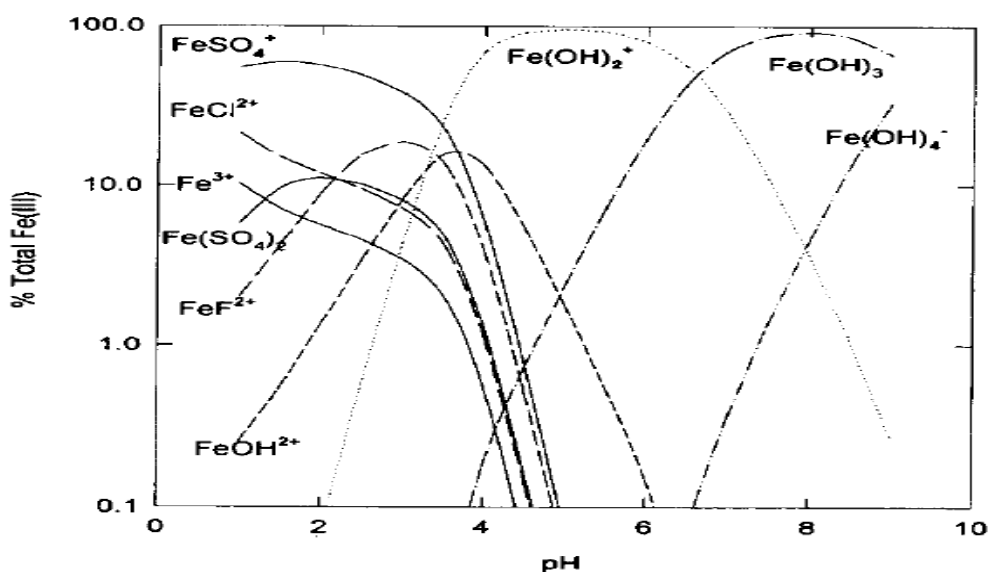
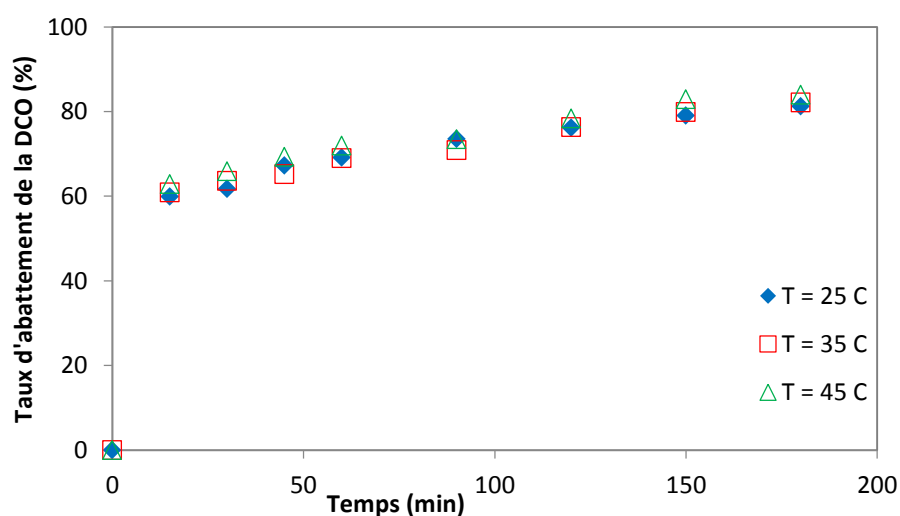


Figure III. 5: Spéciation du Fe(III) en fonction du pH [112].

### III. 2. 5. Effet de la température de la solution :

A notre connaissance, pour l'ensemble des polluants considérés, l'effet de la température n'a pas été suffisamment étudié par les travaux antérieurs. Concernant les émulsions d'huile de coupe, nous n'avons recensé aucun travail ayant étudié son effet. Ce paramètre pourrait avoir un effet positif sur les cinétiques de réaction, car la température doit être suffisante pour que l'oxydation ait lieu. Pour examiner l'influence de la température sur l'efficacité du procédé Fenton, des expériences de dégradation d'émulsion à 0,01% en huile de coupe à différentes températures (25°C, 35°C et 45°C) ont été réalisées. Les conditions opératoires que nous avons imposées sont : 1 mM de sulfate de fer et 10 mM de peroxyde d'hydrogène dans un milieu acide à pH 3.

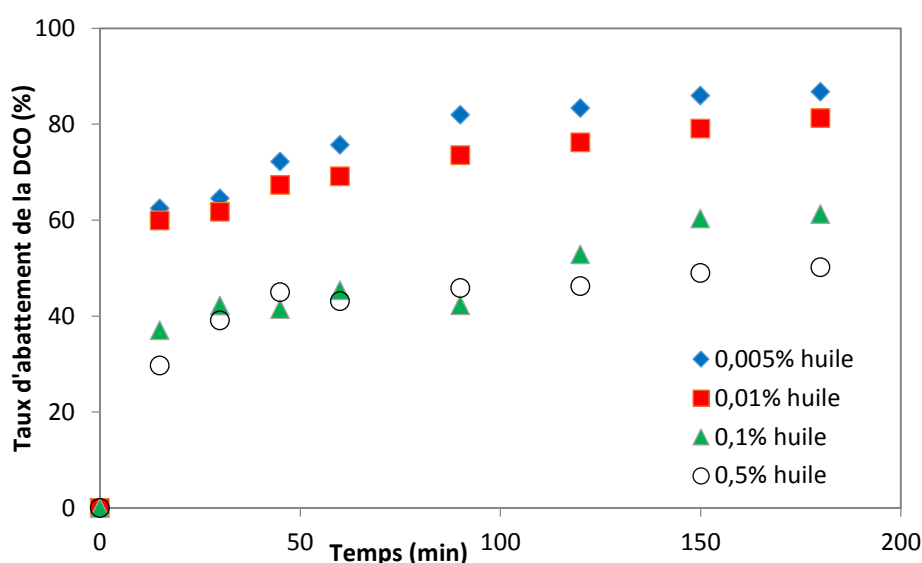


**Figure III. 6:** Effet de la température sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ .

Les résultats obtenus pour les différentes températures (25°C, 35°C et 45°C) sont respectivement de 81,23%, 82,16% et 83,93%. Nous pouvons en déduire que la température n'a pas d'effet sur l'efficacité du procédé Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe. Ces résultats sont en accord avec de précédentes études [36, 92, 113].

### III. 2. 6. Effet de la concentration de l'émulsion en huile de coupe :

La concentration des émulsions en huile de coupe représente un paramètre important à examiner lors de notre étude. Le procédé Fenton a été appliqué pour le traitement de plusieurs solutions de concentrations différentes soit 0,005%, 0,01%, 0,1% et 0,5% huile dans l'eau. Le pH de la solution était ajusté à 3 alors que les concentrations en réactif et catalyseur sont de  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ . et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$  durant 3 h de temps.



**Figure III. 7:** Effet de la concentration de l'huile de coupe sur l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation de l'émulsion.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ .

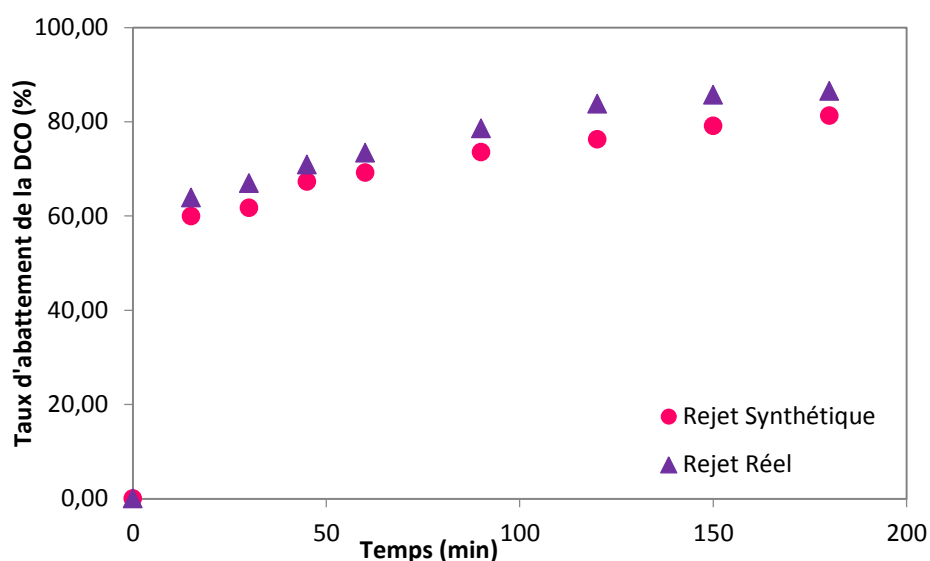
L'efficacité d'abattement de la DCO pour les différentes solutions diminue avec l'augmentation de la concentration en huile de coupe. Les rendements d'élimination pour les concentrations 0,005%, 0,01%, 0,1% et 0,5% huile dans l'eau sont respectivement de : 86,69%, 81,23%, 61,23% et 50,18%. Il apparaît évident que l'efficacité du procédé dans les conditions que nous avons choisi est meilleure pour les faibles concentrations soit 0,005% et 0,01% [26]. Ceci pourrait s'expliquer par la faible concurrence entre les molécules organiques à dégrader avec la quantité des radicaux hydroxyles générés in situ.

### III. 2. 7. Traitement du rejet réel par le procédé Fenton :

Les volumes d'eaux utilisés par le secteur de la métallurgie et de la sidérurgie sont très importants. Les contaminants fréquemment présents dans les eaux de procédés, sont les matières en suspension (MES), les huiles et graisses ainsi que des métaux. Selon le type de procédé, il est possible de trouver dans l'effluent des composés tels que les cyanures, les fluorures et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les eaux de procédé issues de ces activités sont susceptibles de contenir des composés organiques dissous incluant des substances acides, des aldéhydes, des alcools, des cétones, des composés phénoliques, des surfactants, des huiles émulsifiées ou non, des détergents et des composés inorganiques tels que l'azote ammoniacal, les phosphates, etc.

Les matières en suspension peuvent être très fines. La demande chimique en oxygène de ces eaux usées peut être élevée, alors que leur biodégradabilité reste très faible.



**Figure III. 8:** Comparaison de l'efficacité du procédé Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

L'application du procédé Fenton pour le traitement d'un rejet issu de la métallurgie (Atelier de la faculté du Génie des Procédés et Génie Mécanique) en milieu acide à pH 3 a été entreprise. Les paramètres optimisés lors de la dégradation des émulsions d'huile de coupe par le procédé Fenton ont été maintenus pour le cas du rejet réel.

Les résultats obtenus montrent que pour le rejet réel, le taux d'abattement de la DCO atteint près de 86% alors que dans le cas des émulsions d'huile de coupe synthétique il est d'environ 81%, soit une baisse de 5%. Cette différence, même peu significative, pourrait être expliquée d'une part, par la composition chimique du rejet réel, différente de celle de l'échantillon synthétique, et d'autre part, par la présence de métaux lourds dans le rejet réel qui peuvent augmenter l'efficacité du procédé Fenton. Le procédé Fenton classique utilise l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  comme catalyseur, cependant, le couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_0=0,77\text{V}/\text{ENH}$ ), peut être remplacé par d'autres couples redox tels que  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ , etc. Plusieurs études [10,11] ont montré, que dans certains cas, l'ion cuivreux  $\text{Cu}^{2+}$  permettait une dégradation plus rapide, et la présence de l'ion cuivreux, en plus de l'ion ferreux mettait en évidence un effet de synergie [114, 115].

#### **IV. 3. Application du procédé photo-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe**

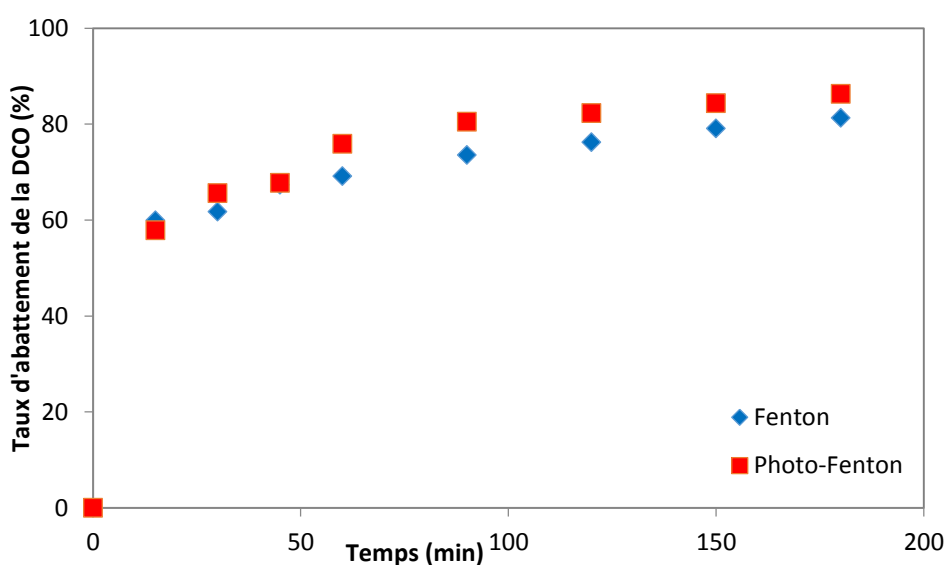
L'irradiation de la réaction de Fenton régénère non seulement  $\text{Fe}^{2+}$ , mais produit également une quantité de radicaux hydroxyles supplémentaires responsables de la dégradation de la matière organique. En conséquence de ces deux effets, le procédé photo-Fenton devrait présenter une meilleure efficacité par rapport au procédé Fenton classique.

Le procédé photo-Fenton présente de nombreux avantages opérationnels et environnementaux. Le procédé photo-Fenton conduit souvent à la minéralisation des produits organiques présents en solution et ne nécessite que de petites quantités de sel de fer.

À la fin de la réaction, si nécessaire, le Fe (III) résiduel peut être précipité sous forme d'hydroxyde par ajout d'une base tel que le NaOH. Le peroxyde d'hydrogène résiduel qui n'est pas consommé lors du procédé se décomposera spontanément par l'irradiation UV. Ces caractéristiques font des procédés en phase homogène, en particulier le procédé photo-Fenton, les candidats idéaux pour un traitement efficace des effluents industriels [117].

### III. 3. 1. Comparaison du procédé Fenton et photo-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe :

L'irradiation UV de l'émulsion d'huile de coupe à 0,01%, en présence des réactifs de Fenton et en milieu acide a été réalisée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.9, avec pour condition, un rapport de concentration de réactifs de 10 soit :  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

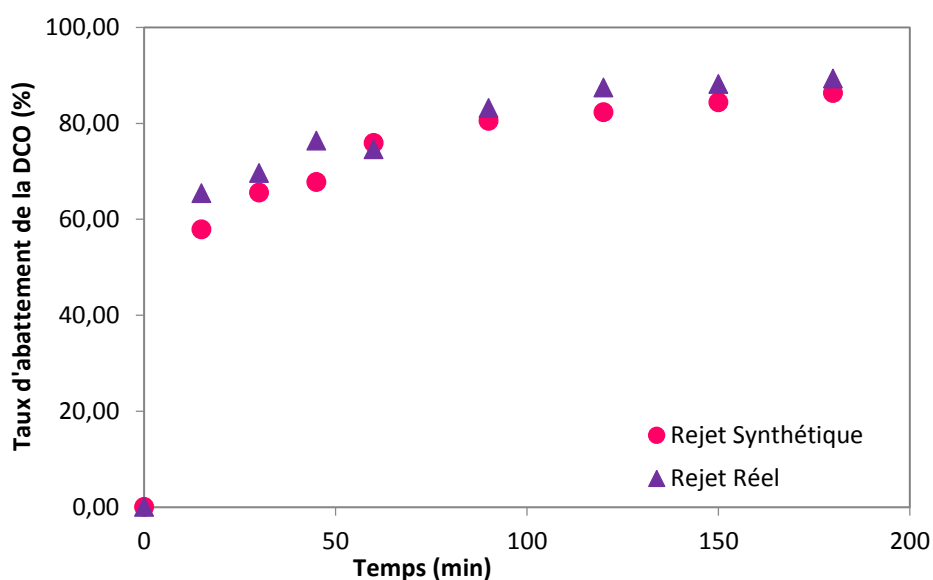


**Figure III. 9:** Comparaison de l'efficacité des procédés Fenton et photo-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

Le procédé photo-Fenton montre une légère amélioration de l'efficacité de dégradation des émulsions d'huile de coupe avec une élimination de la DCO de près de 86,27%, soit une différence de 5% par rapport au procédé Fenton. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature et cette amélioration serait attribuée à l'apport considérable de régénération des ions ferreux accélérant ainsi la cinétique de dégradation mais aussi la photolyse du peroxyde d'hydrogène, produisant une plus grande quantité de radicaux hydroxyles et faisant ainsi croître le taux de minéralisation [118].

### III. 3. 2. Traitement du rejet réel par le procédé photo-Fenton :

Le traitement du rejet réel par le procédé photo-Fenton a été examiné en milieu acide  $\text{pH}=3$  et avec des concentrations en réactifs de  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$  et  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ . Les mêmes conditions opératoires que celles entreprises lors de la dégradation des émulsions d'huile de coupe ont été maintenues.



**Figure III. 10:** Comparaison de l'efficacité du procédé photo-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1\text{mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

Le taux d'abattement de la DCO atteint pour le cas du traitement du rejet réel est de 89,27%, ce qui illustre une différence de l'efficacité de 4% par rapport à l'émulsion d'huile de coupe synthétique. Généralement un rayonnement UV, peut augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer. La présence d'autres couples redox dans le rejet réel tels que  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ , etc..., peut expliquer l'amélioration de la diminution de la matière chimiquement oxydable présente en solution [115-117].

#### III. 4. Application du procédé électro-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe :

Le procédé électro Fenton fait partie des procédés de traitement émergents présentant la qualité d'efficacité de traitement. Le procédé électro-Fenton qui est simple dans son principe, fait, malgré tout, intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrodes utilisées, les facteurs électrochimiques (courant ou potentiel appliqué) et les facteurs cinétiques (nature et concentration du catalyseur, concentration initiale des polluants organiques) et le pH du milieu. Le pH optimal, pour le procédé électro-Fenton est maintenant bien établi, et sa valeur se situe autour de 3 pour les procédés basés sur la réaction de Fenton [119]. La valeur de pH 3 est donc fixée pour toutes les manipulations qui suivent [41].

##### III. 4. 1. Effet de la nature du matériau de l'électrode

La dégradation de la matière organique est proportionnelle à la génération de radicaux hydroxyle ( $\text{OH}\cdot$ ) qui se produit à la cathode. Par conséquent, la production de peroxyde d'hydrogène dépend essentiellement du matériau constituant la cathode et en particulier de sa surtension d'hydrogène. La réduction de l'oxygène dépend des matériaux d'électrode, qui gouverne en réalité le potentiel de réduction. Les matériaux recherchés doivent avoir des surtensions de dégagement d'hydrogène modérées, car celui-ci empêche la réaction de production du peroxyde d'hydrogène de se dérouler en milieu aqueux et affecte par conséquent le rendement du procédé d'électro-fenton [120].

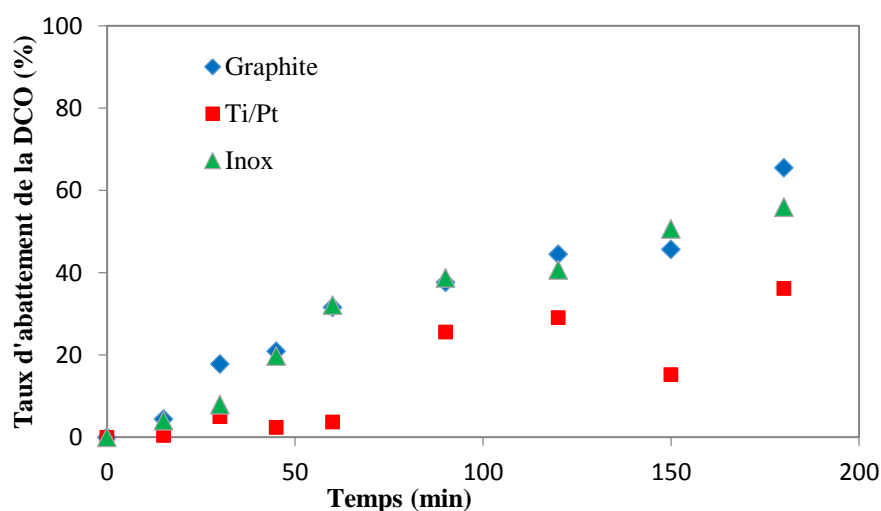
Ainsi, le choix du matériau de cathode joue un rôle important sur le rendement du procédé électrochimique. Dans cette étude, trois différents matériaux constituant la cathode ont été considérés: graphite, titane-platiné (Pt/Ti) et l'acier inoxydable; l'anode étant en Pt/Ti. Les dimensions de la cathode en graphite, avec une teneur en carbone de 99,5%, sont de 15 mm x 150 mm x 2 mm, avec une surface effective de 6 cm<sup>2</sup>.

L'électrode en acier inoxydable (Cr: 15%; C: 0,3%) de dimensions 15 mm × 150 mm × 1 mm. Les électrodes en titane-platiné (Ti substrat: 99% et revêtement Pt: 5 µm) de dimensions

30 mm x 150 mm x 1 mm et sous forme de grilles de métal. L'écart anode-cathode est maintenu constant à 10 mm. Pour une densité de courant = 0,15 A, la concentration en catalyseur  $[Fe^{2+}] = 0,05$  M, la concentration en électrolyte  $[Na_2SO_4] = 0,05$  M et pH 3. La variation de l'efficacité de la minéralisation de l'huile au cours de l'électrolyse est représentée sur la Figure III.10. Nous avons observé qu'après 180 min de traitement, l'électrode en graphite a conduit au meilleur taux d'élimination de la DCO (65,45%), comparativement au Pt/Ti et en acier inoxydable qui sont de 36,12 et 55,95% respectivement.

En outre, il a été rapporté que des expériences avec du graphite en cathode présentent une faible consommation d'énergie et conduisent à la plus grande efficacité du processus. D'autre part, les électrodes en acier inoxydable présentent progressivement une corrosion, ce qui pourrait conduire à la décomposition de  $H_2O_2$  [119, 120].

Il a également été mentionné que le potentiel de dégagement d'hydrogène dépend du matériau de la cathode; il est d'environ - 500 mV / ECS pour le platine et - 850 mV / ECS pour le graphite en cathode. Par conséquent, le graphite en tant que cathode, semble être le matériau le plus adéquat pour le procédé électro-Fenton [120].

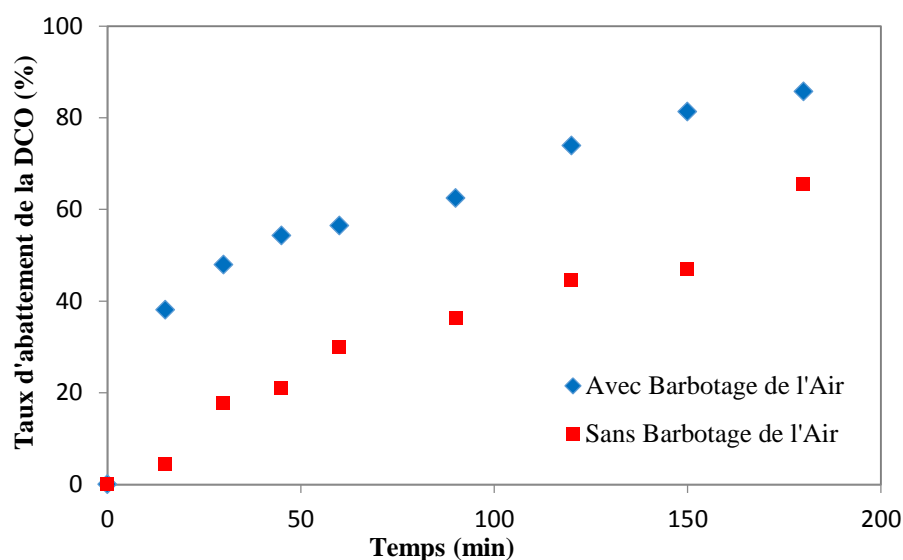


**Figure III. 11:** Effet du matériau de la cathode sur l'efficacité du procédé électro-Fenton.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0.15$  A;  $pH=3$ ;  $[Na_2SO_4] = 0.05$  M;  $[Fe^{2+}] = 0.05$  M.

### III. 4. 2. Effet du barbotage de l'air dans la solution :

Le procédé Electro-Fenton est basé sur le principe de la consommation d'oxygène à la cathode pour la production du peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, nous avons comparé les expériences avec et sans injection d'air atmosphérique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.11. Nous avons observé que le barbotage de l'air (à  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) dans la solution améliore l'efficacité de réduction de la DCO.

Les résultats ont montré qu'après 3 heures de traitement avec barbotage d'air, le taux de minéralisation a atteint 85,7%, alors qu'il était de seulement de 65,4% sans apport d'air. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Oturan et al. [120]. En effet, l'efficacité d'élimination de la DCO dépend entièrement de la concentration d'oxygène dissous dans le milieu et donc de la concentration du peroxyde d'hydrogène généré au niveau de la cathode.



**Figure III. 12:** Effet du barbotage de l'air sur l'efficacité du procédé électro-Fenton.  $[\text{C}_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0.15 \text{ A}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ M}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.05 \text{ M}$ .

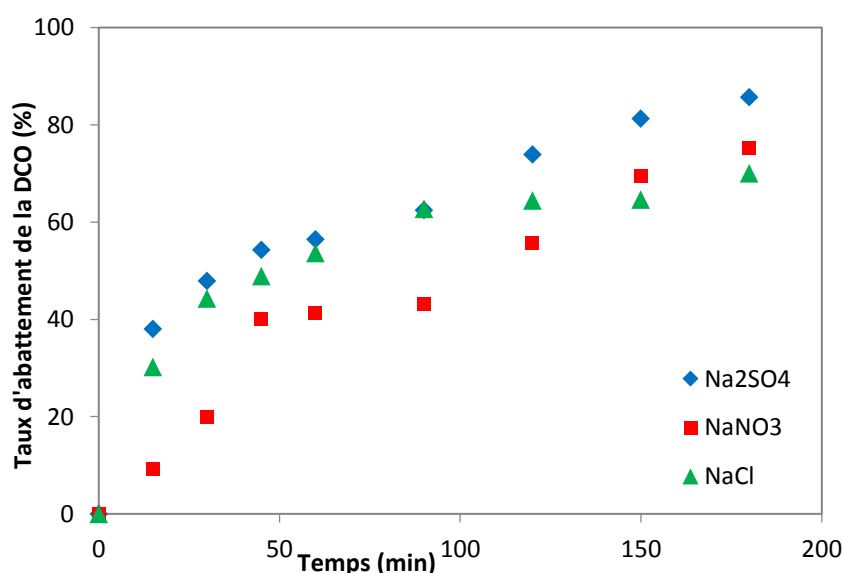
Toutefois, afin d'améliorer la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (le réactif de Fenton), il serait intéressant d'augmenter la concentration d'oxygène dans le milieu par un apport externe supplémentaire, tel que le barbotage de l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) ou de l'air. Près de 75% de l'oxygène généré par l'oxydation de l'eau au niveau de l'anode est consommé à la cathode pour la production de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [123].

Par conséquent, l'oxygène dissous en solution peut améliorer l'efficacité du traitement de près de 25%, ce qui est en accord avec nos résultats. Il a été indiqué que l'optimisation du débit d'apport de l' $O_2$  dans le système pourrait non seulement promouvoir la production de  $H_2O_2$  mais aussi de réduire le coût du traitement [124].

### III. 4. 3. Effet de la nature et de la concentration de l'électrolyte :

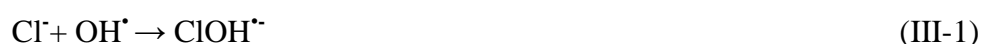
L'électrolyte améliore la conductivité de la solution, et accélère le transfert d'électrons, favorisant ainsi la réaction de Fenton électro-chimiquement assistée, notamment pour les effluents qui présentent une faible conductivité.

La nature et la concentration de l'électrolyte affectent significativement l'efficacité du traitement électrochimique de l'effluent. Dans plusieurs cas, l'électrochimie des électrolytes intervient dans le processus en raison de la formation possible de produits secondaires qui pourraient affecter l'efficacité du système. Le procédé électro-Fenton a été expérimenté pour le traitement de 250 ml d'une émulsion dont le pH a été ajusté à 3, avec trois électrolytes (0,05 M  $Na_2SO_4$ , 0,05 M de  $NaCl$  et 0,05 M  $NaNO_3$ ), en présence de 0,05 M de  $FeSO_4$  en tant que catalyseur et sous une intensité de courant de 0,15 A. La figure III.12 montre la décroissance du taux d'élimination de la DCO au fil du temps d'électrolyse.

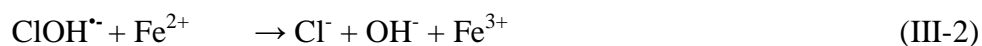


**Figure III. 13:** Effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité de la dégradation des émulsions des huiles de coupe.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0.15$  A;  $pH = 3$ ;  $[Fe^{2+}] = 0,05$  M.

Nous avons observé qu'après 180 min de l'électrolyse, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conduit à la meilleure performance avec 85,66% d'élimination de la DCO, contre 75,12% et 69,98% pour NaCl et NaNO<sub>3</sub>, respectivement. Il a été rapporté dans leurs travaux que l'efficacité de dégradation était plus élevée en présence de sulfate [124]. Les ions Cl<sup>-</sup> sont considérés comme des piègeurs de radicaux hydroxyles qui peuvent retarder la réaction d'oxydation de façon spectaculaire (Eq. III-1) et consomment le catalyseur (Eq. III.2) [125].



Le radical anion généré ClOH<sup>•-</sup> peut réagir avec les ions ferreux selon la réaction (III-2).



En outre, l'utilisation de sels de chlorure est controversé en raison de la possible formation de composés organiques chlorés toxiques et cancérigènes [126].

Aussi, Ghoneim et al. ont expliqué que l'efficacité du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte est due au fait que la conductivité des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est relativement élevée par rapport à d'autres anions [125]. Bien que Daneshvar et al. ont affirmé que la formation de complexes chlorés ou sulfatés, induit à la diminution de la concentration des ions ferreux libre entraînant ainsi l'inhibition de la réaction de Fenton [127]. Par conséquent, l'anion retenu pour notre étude est SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, qui a été choisi comme électrolyte.

D'autres expériences ont été effectuées avec différentes concentrations de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,025 M, 0,05 M et 0,075 M). On peut voir d'après la figure III.13 que l'oxydation de la matière organique a augmenté avec l'augmentation de la concentration de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On a observé après 3 heures de traitement, que l'efficacité d'élimination de la DCO a atteint 40 %, 87 % et 93 % pour des concentrations de 0,025 M ; 0,05 M et 0,075 M en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement.

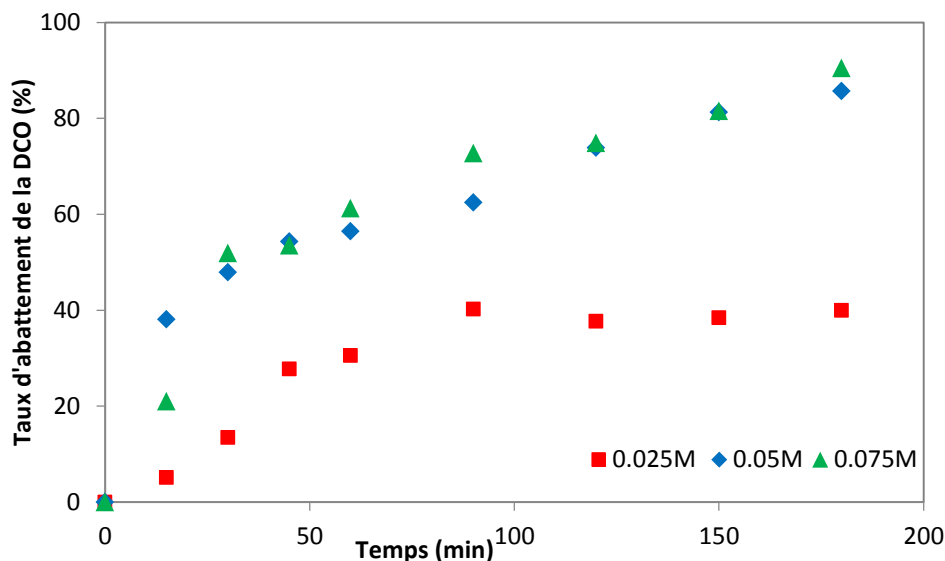
Il a été rapporté que cet accroissement améliore la densité de courant pour le même potentiel cathodique, ce qui favorise l'électro-génération du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution. L'influence de la concentration de l'électrolyte sur le taux de dégradation de matière organique est due à son effet direct sur la conductivité de la solution. Il en résulte une augmentation de la quantité de radicaux hydroxyles formés, améliorant ainsi l'efficacité du procédé [128].

Cependant, le coût est également l'un des principaux facteurs qui régit la mise en œuvre de tout procédé. Dans les procédés électrochimiques, le paramètre principal qui affecte le coût est la consommation d'énergie. La consommation d'énergie électrique spécifique (SEEC) est l'énergie électrique consommée pour enlever une quantité de matière organique exprimée en DCO. Cette énergie est calculée conformément à l'équation. (III-3):

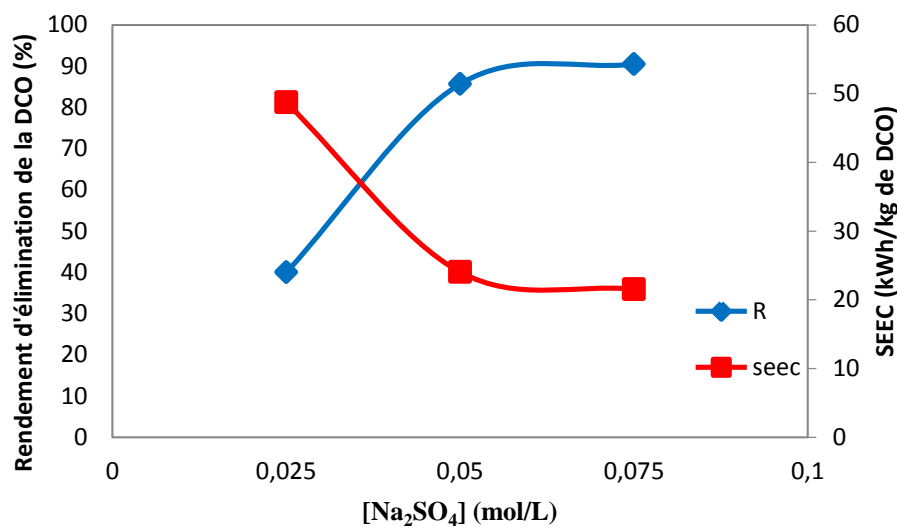
$$SEEC = \frac{\int_0^t I.U.dt}{(DCO_0 - DCO_t).V} = \frac{I.\bar{U}.t}{(DCO_0 - DCO_t).V} \quad (III-3)$$

$I$ ,  $\bar{U}$ ,  $t$  et  $v$  sont respectivement l'intensité du courant appliqué (A), la tension de cellule moyenne (volt), la durée d'électrolyse (en heure) et le volume de la solution ( $m^3$ ).  $DCO_0$  et  $DCO_t$  représentent la DCO ( $kg\ O_2.m^{-3}$ ) présent dans la solution au départ et à l'instant  $t$ , respectivement.

Les résultats illustrés sur la figure III.14 montrent que lorsque la concentration de  $Na_2SO_4$  croît de 0,025 à 0,075 M, la SEEC décroît conséquemment de 57,32 à 22,06 kWh / kg de DCO, alors que le taux d'élimination de la DCO correspondant augmente de 40 à 86%. Cependant, lorsque la concentration  $Na_2SO_4$  passe de 0,05 à 0,075 M, le taux d'élimination de la DCO a augmenté de 86 à 93%, tandis que la SEEC a légèrement baissé de 22,06 à 17,14 kWh / kg de DCO. En outre, afin d'améliorer l'efficacité du procédé de l'ordre de 6 %, nous avons besoin de consommer environ 4 g/L de sel supplémentaire. Ainsi, pour des raisons à la fois économiques et environnementales, il pourrait être considéré que la concentration 0,05 M de  $Na_2SO_4$  fournit un compromis optimal entre l'efficacité d'élimination de la DCO (86%) et la consommation énergétique SEEC (22,06 kWh / kg de DCO).



**Figure III. 14:** Évolution du taux d'élimination de la matière organique pour différentes concentrations en électrolyte.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0.15$  A;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05\text{M}$ .



**Figure III. 15:** Effet de la concentration en électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sur l'efficacité du procédé électro-Fenton et la consommation énergétique après 3h d'électrolyse.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0.15$  A;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05$  M;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,05$  M.

#### III. 4. 4. Effet de la concentration initiale en ions ferreux :

La réaction de Fenton repose sur la présence du peroxyde d'hydrogène ainsi que du catalyseur pour la production des radicaux hydroxyles. Le catalyseur ayant prouvé la

meilleure efficacité étant les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), leur concentration dans le milieu à traiter joue un rôle considérable sur l'efficacité du procédé électro-Fenton.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la concentration  $\text{Fe}^{2+}$  sur l'efficacité d'élimination des composés organiques dans le système électro-Fenton. L'effet de la concentration  $\text{Fe}^{2+}$  sur l'oxydation de l'émulsion a été réalisée à pH 3, en appliquant une intensité de courant de 0,15 A, en présence de différentes concentrations en ions ferreux, variant de 1 à 75 mM de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats, présentés dans la figure III.15, indiquent que la cinétique de dégradation était fortement dépendante de concentration d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Nous avons observé que le taux de minéralisation augmente avec l'accroissement de la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  de 1 à 15 mM, et une diminution pour des valeurs dépassant les 15 mM. Pour les différentes concentrations étudiées 1, 5, 15, 25, 50 et 75 mM de concentrations en catalyseur, les taux de minéralisation correspondants étaient respectivement 73,12 %; 81,38 %; 93,6 %; 86,3 %; 85,66 % et 39,1 %.

L'amélioration de l'efficacité de minéralisation de 1 à 15 mM de concentration en catalyseur peut être expliquée par le fait que l'ion ferreux accélère la consommation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire des radicaux hydroxyles réactifs qui améliorent l'oxydation des composés organiques. Ceci reflète la dépendance de la production de radicaux hydroxyles du cycle catalytique  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [129]. Des concentrations plus élevées en sulfate de fer favorisent les réactions compétitives entre les radicaux hydroxyles et l'excès d'ions ferreux (Eq. III-4) [118–120].



Par ailleurs, en milieu acide, le taux d'oxydation par la réaction de Fenton diminue, en raison de la consommation des ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) par les radicaux peroxydes présents dans le milieu  $\text{HO}_2\cdot$  (Eq. III.5) [131].



Nous avons observé que les concentrations élevées en ions ferreux font apparaître un précipité de couleur brunâtre qui serait dû à la formation des hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Le dépôt de ce précipité sur les électrodes conduit à l'accroissement de la résistance électrique et

du transfert de masse dans la cellule d'électrolyse. En outre, la décantation du précipité solide sur la cathode réduit les sites actifs sur la surface d'électrode et réduit par conséquent la production du peroxyde d'hydrogène [128].

Une fois formé dans la solution, ce précipité ferrique ne peut pas être converti en  $(\text{Fe}^{2+})$ , provoquant ainsi une diminution de la concentration des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  disponibles pour réagir avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Par conséquent, il est important de déterminer la quantité requise d'ions ferreux nécessaire, pour atteindre une meilleure efficacité lors de l'électrolyse. En effet, la réaction implique deux réactifs de Fenton (le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux), ce qui fait du rapport de concentration entre les deux réactifs, un paramètre important à contrôler. Si le rapport ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ ) est faible, l'excès d'ions ferriques réagit avec les radicaux  $\text{OH}\cdot$  produits in situ et limite l'efficacité du procédé.

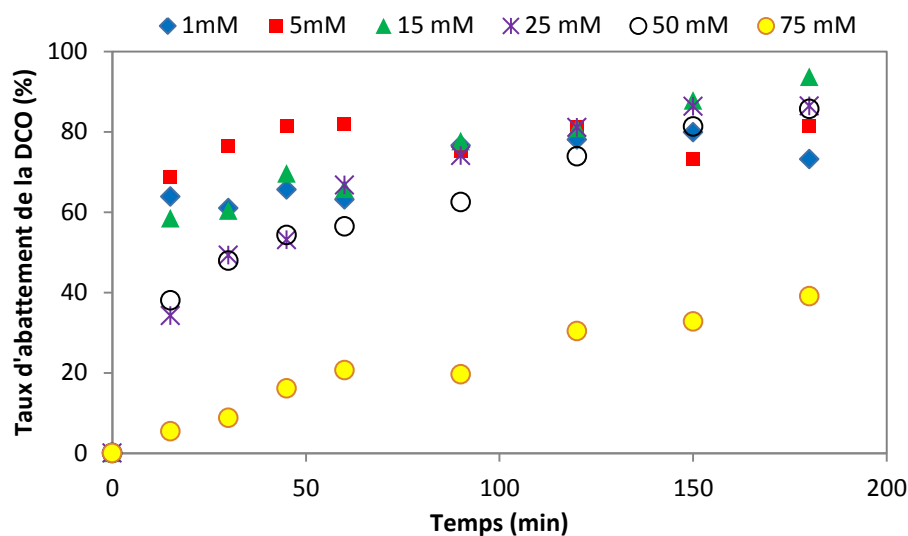
Il a été mentionné que l'efficacité du procédé électro-Fenton augmente avec le temps de réaction, mais diminue avec l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au-delà de la concentration optimale [132].

Ce phénomène a été attribué à la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène présent en excès, selon l'équation (III-6).



Au fur et à mesure que la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente, le rapport entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le catalyseur conduit à une meilleure efficacité du taux de minéralisation. En effet, une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans affecter les performances de la minéralisation de la matière organique. Cependant, une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène provoque une augmentation de l'efficacité de la dégradation sans influence notable sur la cinétique. Néanmoins, en opérant en présence d'un grand excès de réactifs peut être un facteur limitant, car le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent agir comme piègeurs à radicaux.

Par conséquent, il convient de se limiter à 15 mM de catalyseur ferreux pour l'électrolyse, afin d'atteindre une meilleure efficacité de la minéralisation des émulsions d'huile de coupe.



**Figure III. 16:** Effet de la concentration du catalyseur ferreux sur la dégradation des huiles de coupe par le procédé électro-Fenton.  $[C_0] = 0.01\%$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ ,  $I=0,15 \text{ A}$ .

#### III. 4. 5. Effet de l'intensité du courant appliqué:

Il est bien établi que tous les procédés électrochimiques dépendent nécessairement de l'intensité du courant appliqué, pouvant affecter de façon significative l'efficacité du procédé. L'intensité du courant définit le taux de production du  $\text{H}_2\text{O}_2$  au niveau de la cathode et le taux de régénération des  $\text{Fe}^{2+}$  à partir d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  par le cycle catalytique, et par conséquent, le taux de formation de  $\text{OH}\cdot$  responsable de la dégradation de la matière organique.

Pour examiner son effet sur la minéralisation de l'huile de coupe, une série d'expériences a été menée pour des intensités de courant variant de 100 à 200 mA. Les expériences ont été réalisées dans une solution à un pH 3, en présence de 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0,015 M de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Les résultats obtenus représentés sur la figure III.16 indiquent que, plus l'intensité du courant appliquée était importante, meilleur était le taux de minéralisation de l'huile. Près de 64,1%, 93,6% et 97,3% de taux d'abattement de la DCO ont été obtenus après 3h d'électrolyse, avec trois intensités de courant différentes: 100, 150 et 200 mA, respectivement.

Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'augmentation de l'intensité du courant appliqué conduit à une production plus rapide de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et une régénération accélérée des ions

$Fe^{2+}$ , ce qui entraîne une production accrue de radicaux hydroxyles. Cela signifie que l'augmentation de l'intensité du courant appliquée a favorisé la production des réactifs Fenton dans le milieu en accélérant donc la cinétique de minéralisation. Des résultats similaires ont également été obtenus par Turabik et al.[133] et Liu et al.[134].

Cependant, comme le montre la figure III.17, l'augmentation de l'intensité du courant de 150 à 200 mA, conduit à une amélioration négligeable de la vitesse de dégradation. En outre, pour des intensités de courant élevées la production de  $H_2$  est importante, ce qui réduit l'efficacité du courant [136]. Des études précédentes qui approuvent ce résultat, préconisent la limitation de l'intensité du courant afin d'éviter des effets négatifs tels que des réactions parasites (la décomposition de  $H_2O_2$ ), la génération de chaleur et une consommation d'énergie plus élevée [133 - 136].

Dans le cas contraire, à partir de la figure III.17, nous pouvons constater que l'augmentation de la consommation d'énergie électrique (CEE) améliore l'efficacité d'élimination de la DCO. Nous avons observé après 3 heures de traitement, lorsque consommation énergétique s'accroît de 5,5 à 9,9 kWh/m<sup>3</sup>, le taux d'abattement de la DCO augmente de façon significative de 64 à 93,6 %. Toutefois, lorsque la CEE a augmenté de 9,9 à 19,0 kWh/m<sup>3</sup>, le taux l'élimination de la DCO a légèrement augmenté de 93,6 % à 97,3 %.

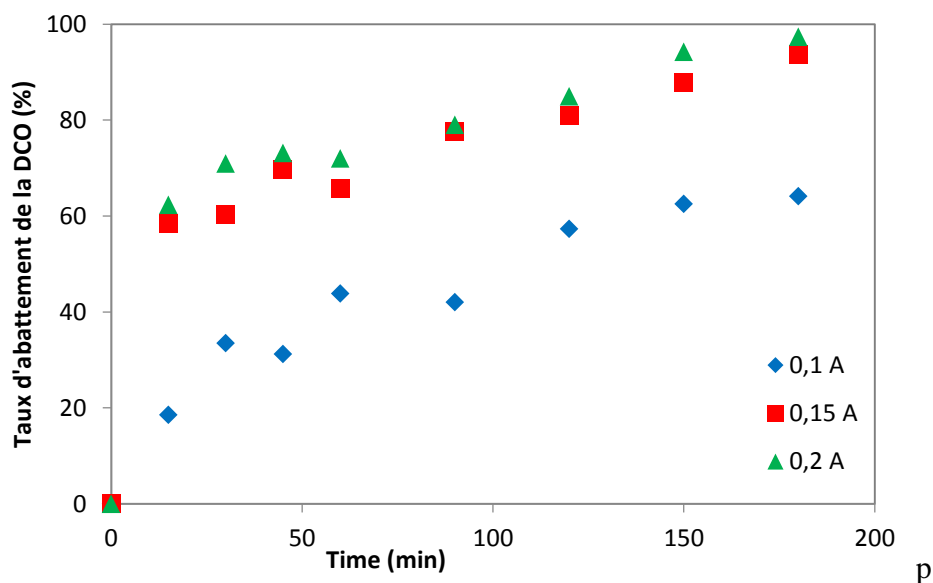
De ce fait, il pourrait être considéré que 0,15 A représente une condition optimale avec un taux d'élimination de la DCO supérieur à 93,6 % et une consommation énergétique modérée (CEE= 9 kWh/m<sup>3</sup>). Ainsi, il est souhaitable de limiter l'intensité du courant pour éviter des effets néfastes, tels que la génération de chaleur, la polarisation de l'électrode et une plus grande consommation d'énergie.

Ces résultats pourraient également être vérifiés par la tendance de l'efficacité du courant (CE) de la minéralisation de l'huile, qui a été déterminée en utilisant l'Éq.III-7 [138]. Les résultats sont reportés sur la figure III.18.

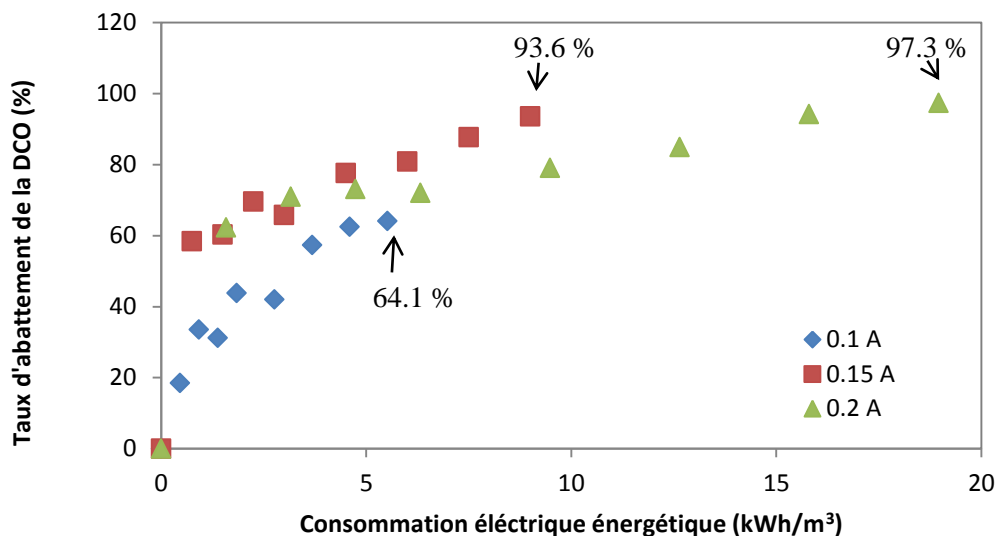
$$CE = \frac{(\Delta COD)_{t-F.V}}{8.I.t} \times 100 \quad (III-7)$$

Où  $(\Delta \text{DCO})_t$  représente le taux d'élimination correspondant de la DCO ( $\text{gO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) au temps d'électrolyse  $t$  (s) et  $\text{DCO}_0$  ( $\text{g O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) étant sa valeur initiale avant traitement.  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,487 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $V$  le volume de la solution (L),  $8$  représente le poids équivalent d'oxygène ( $\text{g.eq.}^{-1}$ ) et l'intensité du courant  $I$  (A). Il a été observé à partir de la figure III.18, que quel que soit l'intensité du courant, l'efficacité du courant a diminué en fonction du temps d'électrolyse. Cela est dû à des réactions indésirables, ainsi que le chauffage par effet Joule.

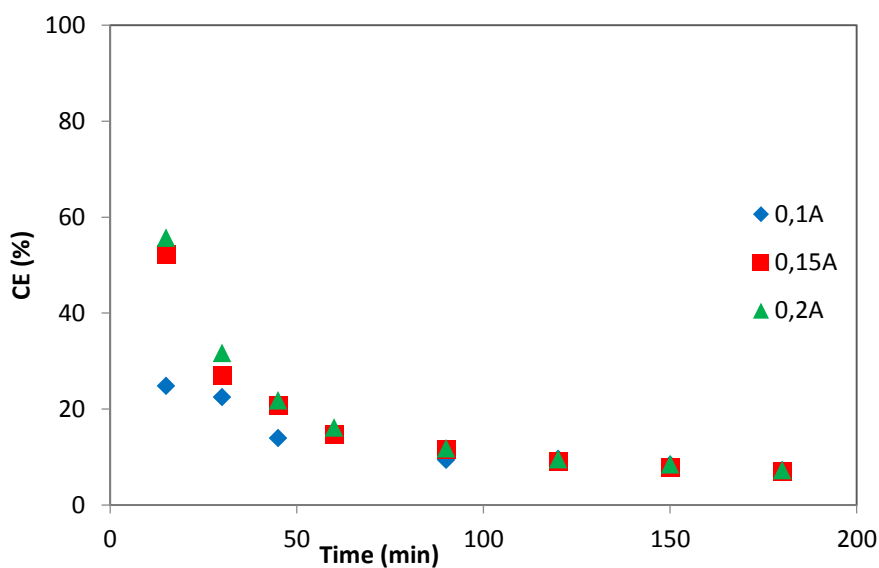
Dans ces conditions l'intensité du courant choisie pour l'étude s'élève à  $0,15 \text{ A}$  et après 3 heures d'électrolyse, la DCO finale était d'environ  $25 \text{ mg O}_2 / \text{L}$  et la SEEC égale à  $20,81 \text{ kWh / kg}$  de DCO de minéralisation correspondant.



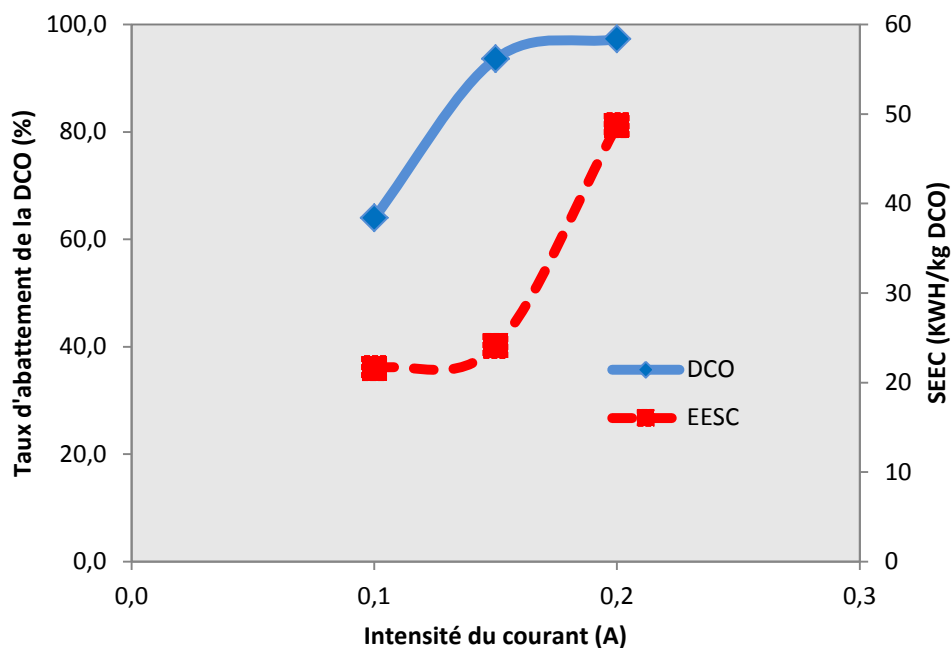
**Figure III. 17:** Effet de l'intensité sur l'efficacité du traitement des émulsions d'huile d'olive par le procédé électro-Fenton du courant en présence de  $[C_0] = 0,01\% \text{ (v/v)}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}] = 0,015 \text{ M}$ .



**Figure III. 18:** Évolution du traitement de l'huile de coupe en fonction de la consommation énergétique et de l'intensité du courant. ( $[C_0] = 0,01\%$  (v/v), pH = 3,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$  M,  $[\text{Fe}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}] = 0,015$  M).



**Figure III. 19:** Effet de l'intensité du courant sur l'évolution de l'efficacité du courant au cours du procédé électro-Fenton en présence de  $[C_0] = 0,01\%$  (v/v), pH = 3,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$  M,  $[\text{Fe}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}] = 0,015$  M.



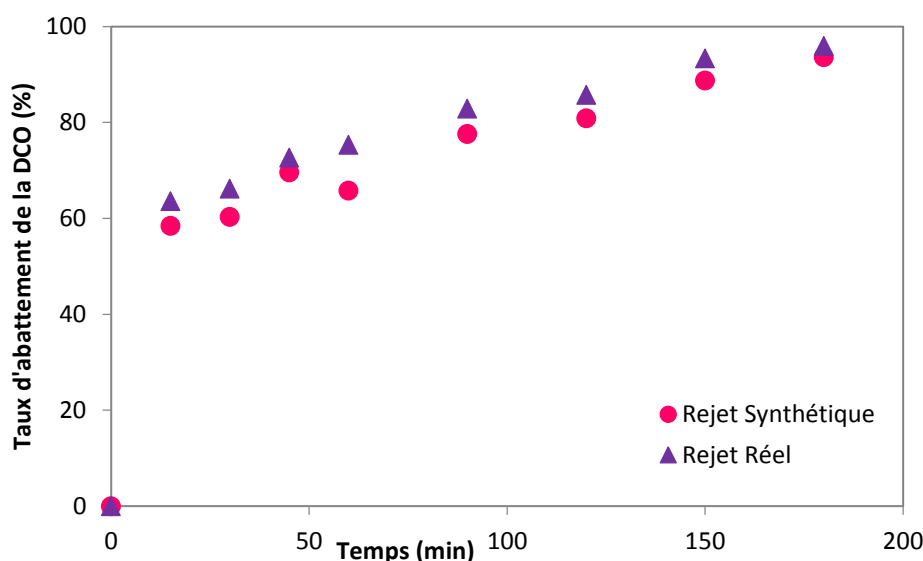
**Figure III. 20:** Effet de l'intensité du courant sur l'efficacité du procédé électro-Fenton et la consommation énergétique après 3h d'électrolyse.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $I = 0,15$  A;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05$  M ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015$  M.

### III. 4. 6. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé électro-Fenton :

Lors de cette étude nous avons appliqué le procédé électro-Fenton (EF), une méthode indirecte d'oxydation électrochimique très performante, à la dégradation d'un rejet issu de l'utilisation des émulsions d'huile de coupe en industrie mécanique.

Le traitement de ce rejet réel a été réalisé en milieu aqueux acide à l'aide des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement. Les radicaux hydroxyles sont produits in situ à intensité de courant constante (0.15 A) dans une cellule électrochimique non divisée, munie d'une cathode en graphite et d'une anode en titane platiné Pt/Ti.

Afin de suivre l'efficacité de ce procédé basé sur l'oxydation des composés organiques par les radicaux hydroxyles, le taux d'abattement de la DCO est mesuré au cours du temps de l'électrolyse. Ces radicaux sont générés à travers la réaction de Fenton, au moyens des réactifs générés ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou régénérés ( $\text{Fe}^{2+}$  en tant que catalyseur).



**Figure III. 21:** Comparaison de l'efficacité du procédé électro-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel.  $[C_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

En raison de la conductivité qui caractérise ce rejet, nous nous sommes affranchi d'un ajout de l'électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). La saturation de la solution en oxygène a été assurée par le barbotage de l'air in situ, alors que 1 mM de sulfate de fer a été ajouté pour amorcer la réaction de Fenton.

Les résultats montrent que près de 96 %, de DCO ont été éliminés au bout de 3h d'électrolyse par le procédé électro-Fenton du rejet réel, comparé à 93 % pour le cas des émulsions d'huile de coupe. L'oxydation de la matière chimiquement oxydable est régie principalement par la réaction de Fenton mais aussi par l'effet co-catalytique des ions  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...etc.[41,92].

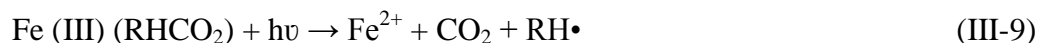
### III. 5. Application du procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des émulsions d'huile de coupe :

La dégradation des composés organiques est accélérée lorsque le procédé électro-Fenton est irradié par la lumière artificielle ultraviolette (procédé photo-électro-Fenton). L'action de ce rayonnement est complexe et peut être décrite par:

(a) L'augmentation de la production de radicaux hydroxyles par la photo-réduction des complexes ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  au niveau de la cathode (Éq. III-8).



(b) La photolyse des complexes formés par les ions Fe (III) avec les acides carboxyliques générés (Éq. III-9 et III-10).



Ceci qui permet la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  en parallèle avec la formation d'espèces oxydantes faibles tels que les radicaux superoxydes ( $\text{O}_2\bullet^-$ ), le radical anion du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2\bullet^-$ ) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  [107, 117].

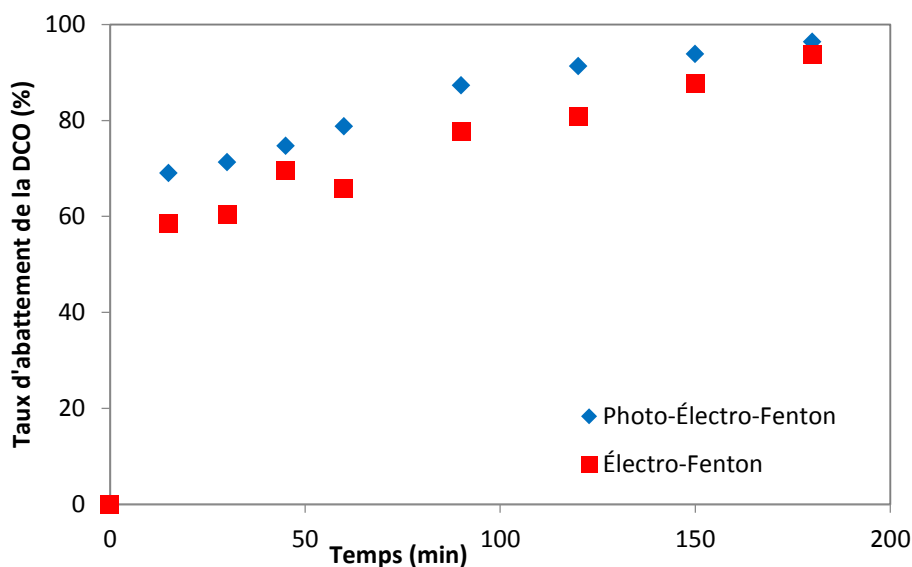
Le Fe(III) complexe un certain nombre de molécules organiques, en particulier celles se comportant comme des ligands polydentates (e.g. carboxylates ou composés hydroxylés) [138-140].

Ces complexes ferriques sont généralement stables dans l'obscurité. Ils ont généralement des coefficients d'absorption molaire dans le domaine du spectre visible plus élevés que ceux des complexes aqueux. Sous irradiation, ils se décomposent avec formation de Fe(II), de  $\text{CO}_2$  et de radicaux organiques [114].

### **III. 5. 1. Comparaison du procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe :**

Le procédé photo-électro Fenton a été appliqué pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe à 0,01% huile dans l'eau. Les conditions opératoires choisies sont similaires à celles du procédé électro-Fenton après optimisation. Le pH du milieu étant ajusté à 3, une concentration de 0,05 M en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , en présence de 0,015 M de  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  et sous une intensité de courant de 0,15 A.

Le réacteur à double parois étant relié à un bain thermostatique permet d'éviter la variation de la température qui est maintenue à 25 C. La lampe est immergée dans la solution à traiter sous une agitation de 250 tr/min.



**Figure III. 22:** Comparaison de l'efficacité du procédé photo-électro Fenton et du procédé Électro- Fenton après 3h d'électrolyse.  $[C_0] = 0,01\%$ ;  $I = 0,15$  A;  $pH = 3$ ;  $[Na_2SO_4] = 0,05$  M;  $[Fe^{2+}] = 0.015$  M.

Nous observons que l'irradiation du système électro-Fenton par la lumière ultraviolette améliore le taux d'élimination de la DCO qui atteint près de 96%.

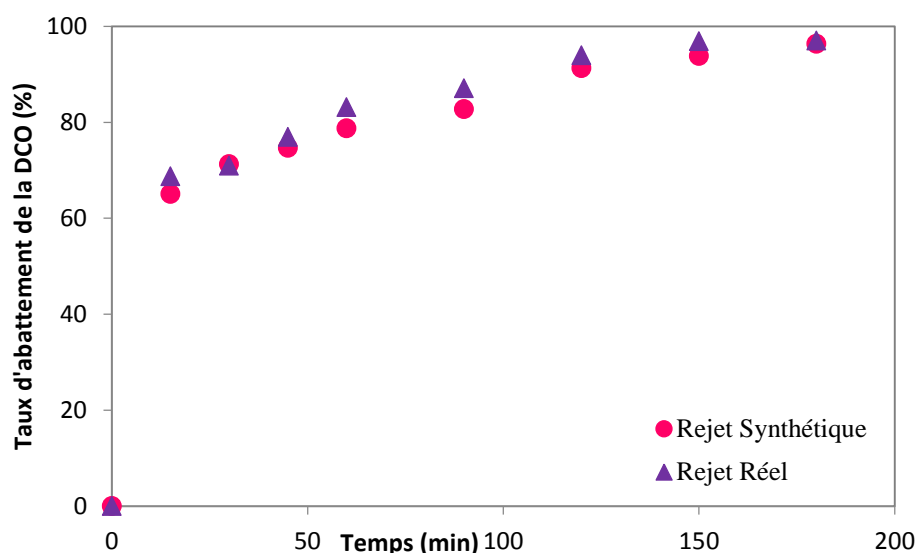
Ceci s'explique par la co-régénération par les mécanismes électrochimique (Eq. I.23) et photochimique (Eq. I.18 et Eq. I.19) d'une quantité d'ions ferreux en solution plus importante. Pendant que la photolyse des complexes  $FeOH^{2+}$  produit un apport supplémentaire de radicaux hydroxyles, induisant ainsi un meilleur taux d'abattement de la DCO [117, 141].

### III. 5. 2. Traitement du rejet réel à base d'huile de coupe par le procédé photo-électro-Fenton :

Le procédé photo-électro-Fenton (PEF) représente un procédé d'oxydation basé sur la réaction de Fenton qui se caractérise par l'utilisation d'une source d'irradiation UV, ainsi que la production électrochimique continue du peroxyde d'hydrogène et la régénération catalytique des ions ferreux en solution. L'application du procédé PEF pour le traitement du

rejet réel, issu de l'utilisation des émulsions d'huile de coupe, a été réalisée dans un photo-réacteur sous une intensité de courant de 0,15 A et avec une irradiation UV durant l'électrolyse. La solution uniformément agitée et ajustée à pH 3, était saturée en oxygène par le barbotage de l'air.

Les résultats montrent que le taux d'abattement de la DCO du rejet réel au cours des 3h d'électrolyse ne dépasse pas 97%. L'efficacité de ce procédé repose sur la régénération supplémentaire de  $\text{Fe}^{2+}$  à partir de la photo-réduction de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et la photo-décarboxylation de complexes de ferriques avec des acides carboxyliques intermédiaires générés par l'action du radical hydroxyle sur le polluant organique.



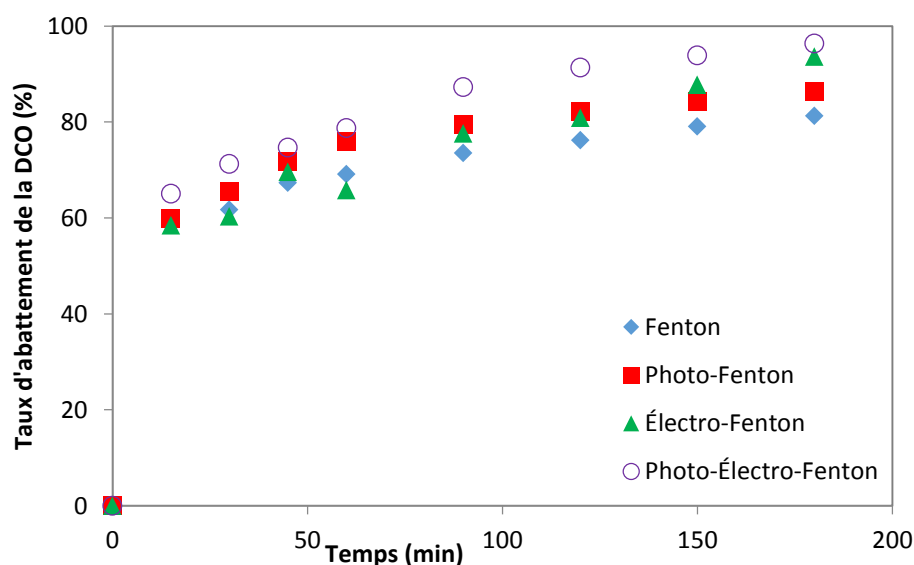
**Figure III. 23:** Comparaison de l'efficacité du procédé photo-électro-Fenton pour le traitement de la solution synthétique de l'huile de coupe et du rejet réel.  $[\text{C}_0] = 0.01\%$ ;  $\text{pH}=3$ ;  $[\text{FeSO}_4] = 1 \text{ mM}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mM}$ .

L'efficacité du procédé sous irradiation par les UV-C, est très peu significativement améliorée par la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ceci est expliqué par une augmentation de la turbidité au cours du procédé due à la coloration de la solution par les hydroxydes de fer; ce qui a pour conséquence l'inhibition du processus photo-catalytique [139, 142].

### III. 6. Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe :

Le taux d'abattement de la DCO est utilisé comme paramètre d'évaluation pour l'efficacité des différents procédés entrepris pour la dégradation ou l'élimination des composés organiques par les procédés d'oxydation chimique basés sur la réaction de Fenton. L'efficacité d'élimination de la matière organique lors de l'application des procédés Fenton, photo-Fenton, Électro-Fenton et photo-électro-Fenton, a été étudiée dans les conditions optimales.

Comme le montre la Figure III. 23, le procédé PEF fournit la meilleure efficacité pour le traitement des émulsions d'huile de coupe tandis que le procédé Fenton classique conduit au rendement d'élimination moindre. En ce qui concerne les résultats, l'efficacité maximale était respectivement de 81,23%, 86,27%, 93,60 % et 96,36% pour les procédés Fenton, photo-Fenton, Électro-Fenton et photo-électro-Fenton. En outre, les expériences ont été réalisées en conditions galvano statique où l'intensité de courant appliqué ne dépassait pas 0,15A et le barbotage de l'air était assuré par une pompe à air. Tous les procédés ont été appliqués à température ambiante, pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe à 0,01% et dont le pH a été préalablement ajusté à 3.



**Figure III. 24:** Comparaison de l'efficacité des procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton pour la dégradation des émulsions d'huiles de coupe.  $[C_0] = 0,01\%$ ;  $I = 0,15 \text{ A}$ ;  $\text{pH} = 3$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$ , Rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 10$ .

D'après les résultats obtenus, on peut constater que le taux d'élimination la DCO lors de la dégradation des émulsions d'huile de coupe, suivent l'ordre mentionné ci-dessous: photo électro-Fenton > électro-Fenton > photo Fenton > Fenton. Les procédés électrochimiques seraient donc plus efficaces quant à l'élimination de la matière organique en solution.

Nous observons que les cinétiques de minéralisation des émulsions d'huile de coupe par les procédés Fenton et photo-Fenton se distinguent par une grande rapidité lors de la 1ère heure de traitement, ceci s'explique par la présence du rapport de concentrations en réactifs qui favorise la réaction de Fenton dès le début du traitement. L'oxydation Fenton classique procède selon trois phases distinctes :

1. Une première phase au cours de laquelle les radicaux hydroxyles sont produits par la consommation de  $H_2O_2$  avec les ions  $Fe^{2+}$  et une vitesse de régénération du  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  très rapide (< 5 minutes),
2. Une seconde phase, qui apparaît lorsque toute la quantité catalytique d'ions  $Fe^{2+}$  initiale a été consommée par la réaction de Fenton, alors que la réduction de  $Fe^{3+}$  à  $Fe^{2+}$  est bien plus lente,
3. Enfin une dernière phase correspondant à la formation de complexes stables entre le fer et les acides carboxyliques produits, qui conduit à un pallier de minéralisation, observé ici autour de 180 minutes.

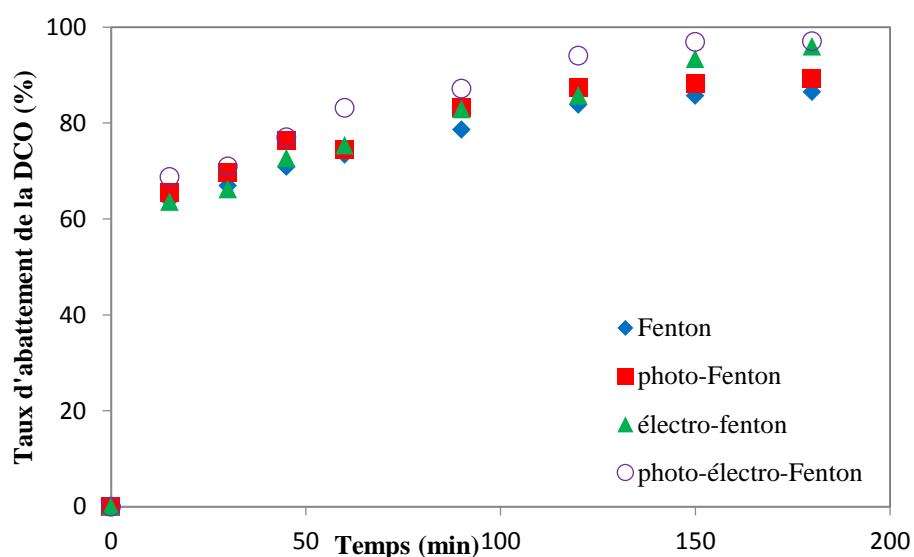
Dans le cas de l'oxydation photo-Fenton, la réduction de  $Fe^{3+}$  étant assurée par irradiation UV et qui s'accompagne par la formation de radicaux supplémentaires (dont  $OH\bullet$ ), conduisant ainsi à des performances bien supérieures. Par ailleurs, les complexes organiques du fer se décomposent sous l'irradiation UV avec formation de  $Fe^{2+}$ ,  $CO_2$  et des radicaux organiques qui possèdent un rendement quantique particulièrement élevé [43].

Les procédés électrochimiques (EF et PEF) présentent une cinétique de dégradation qui évolue lentement au cours du temps, ce qui peut être interprété par la production progressive du peroxyde d'hydrogène au niveau de la cathode en graphite par réduction de l'oxygène dissous. Par conséquent, le rapport optimal de concentration en réactifs n'est atteint qu'au bout d'un certain temps d'électrolyse. Cependant, la production continue du peroxyde d'hydrogène et la régénération continue du catalyseur  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , entraîne de meilleures efficacités de traitement [107].

### III. 7. Comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation du rejet réel issue de l'utilisation des huiles de coupe :

L'application des procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton pour la dégradation du rejet réel a été réalisée lors de cette étude. Le rendement d'élimination de la DCO a été suivi au cours de chaque procédé en milieu acide et en présence des réactifs de Fenton.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'abattement de la DCO correspondant aux procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et photo-électro-Fenton sont de 86,47%, 89,27%, 95,91% et 97% respectivement.



**Figure III. 25:** Comparaison de l'efficacité des procédés Fenton, Photo-Fenton, Électro-Fenton et Photo-Électro-Fenton pour la dégradation du rejet réel.  $[C_0] = 0,01\%$ ;  $I = 0,15$  A;  $pH = 3$ ;  $[Fe^{2+}] = 0,015$  M, Rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$ .

Au vu des résultats obtenus, nous notons que le procédé photo-électro-Fenton et électro-Fenton présentent une meilleure efficacité pour le traitement du rejet réel issu des émulsions d'huile de coupe usagées, suivi par le procédé photo-Fenton et Fenton.

La comparaison des procédés basés sur la réaction de Fenton dépend, principalement, des quantités de réactifs de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ainsi que leurs modes d'addition dans le milieu (progressivement ou en une seule fois), mais encore, de la quantité des ions métalliques présents dans le rejet réel.

Dans le cas du procédé Fenton conventionnel la production des radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton prend fin lorsque les quantités de réactifs introduites simultanément en solution sont épuisées. De plus, les ions ferreux peuvent rapidement piéger les radicaux hydroxyles ralentissant ainsi la cinétique de minéralisation des composés organiques.

Pour les procédés dont la réaction de Fenton est assistée électro-chimiquement (EF et PEF) ou photo-chimiquement (PF et PEF), la régénération continue des ions ferreux conduit à une meilleure efficacité de dégradation de la matière organique par l'apport progressif des radicaux hydroxyles en solution. Plusieurs études ont rapporté que l'efficacité des procédés basés sur la réaction de Fenton, était améliorée en ajoutant les réactifs de Fenton progressivement plutôt que par ajout simultané en une seule étape dans la solution à traiter [78, 143]. Aussi, l'apport progressif et continu du peroxyde d'hydrogène électro-chimiquement généré améliore significativement le rendement d'élimination de la DCO lors des procédés EF et PEF [102].

L'addition continue de peroxyde d'hydrogène maintiendrait la concentration en peroxyde d'hydrogène et réduirait les réactions parasites dans la plus grande mesure [132, 133].

La composition chimique complexe du rejet réel et les métaux lourds qui y sont présents peuvent intervenir en solution lors de la réaction de Fenton. Car certains ions cationiques tel que le  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ... etc. participent à la production de différents radicaux notamment les radicaux hydroxyles. De plus, en début de traitement, la présence d'un rayonnement UV favorise la photoréduction de l'ion ferrique qui génère un apport supplémentaire de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}\cdot$ ) améliorant simultanément le procédé de dégradation [116, 146]. Cependant, nous avons observé une limite de l'irradiation du fait de la coloration du milieu qui inhibe le processus photo-catalytique.

#### III. 8. Ozonation directe des émulsions d'huile de coupe

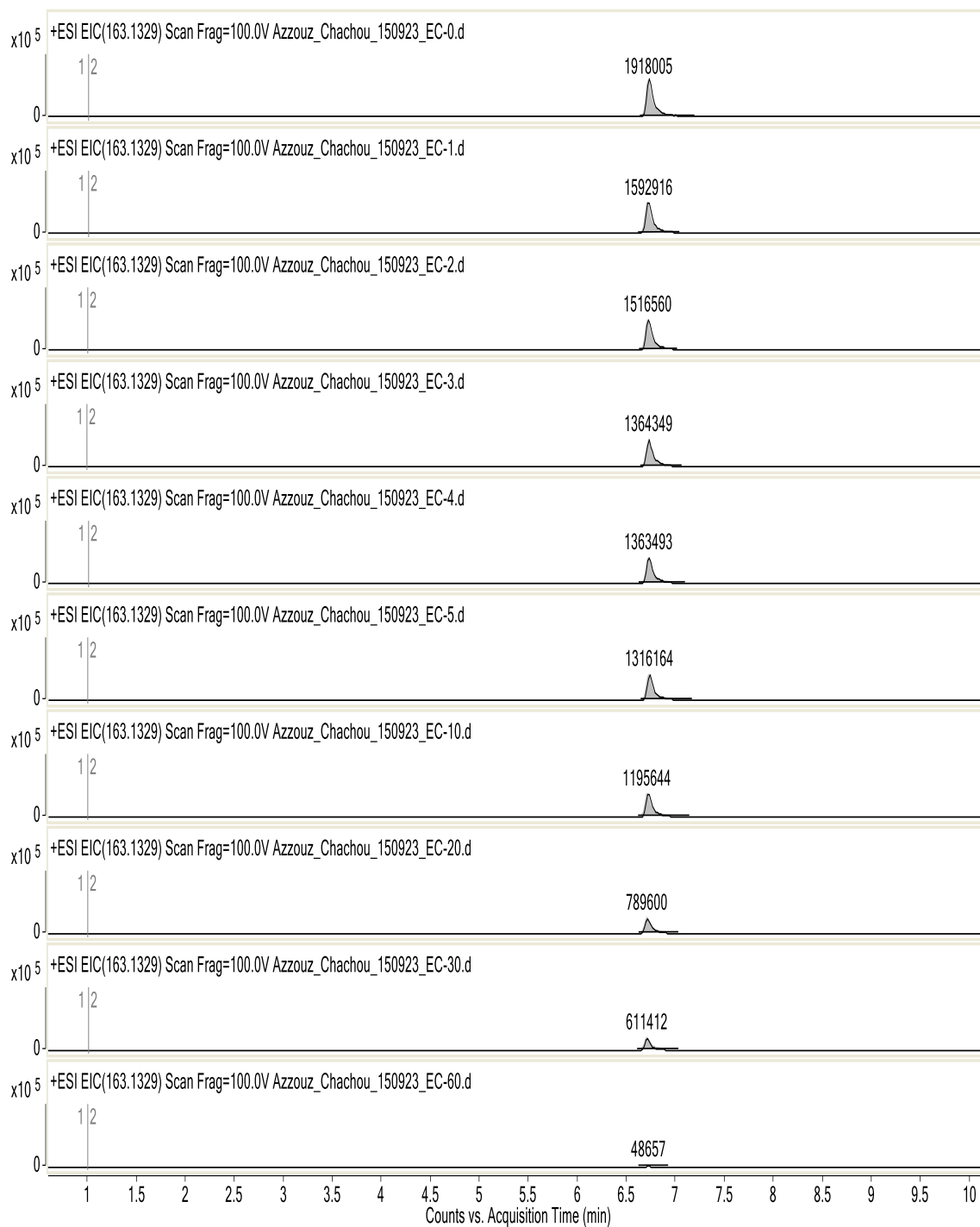
Cette partie a été réalisée au niveau du centre de recherche sur les nanomatériaux et l'énergie (NanoQAM) à l'Université du Québec à Montréal, sous la direction du professeur Abdelkrim AZZOUZ.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la dégradation d'émulsions d'huile de coupe, par ozonation directe. Ce choix a été basé sur le caractère réfractaire de certains composés chimiques, leur résistance à l'oxydation, leur haute solubilité dans l'eau et leur non-biodégradabilité. Parmi ces composés le 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol, ou sous un autre nom le Butyldiglycol, qui est présent dans les fluides de coupe en tant qu'additif. Ce composé possède un caractère amphiphile (à la fois hydrophile et hydrophobe) et souvent classé comme irritant pour la peau et les yeux en cas de contact avec les produits sous forme de liquides [147].

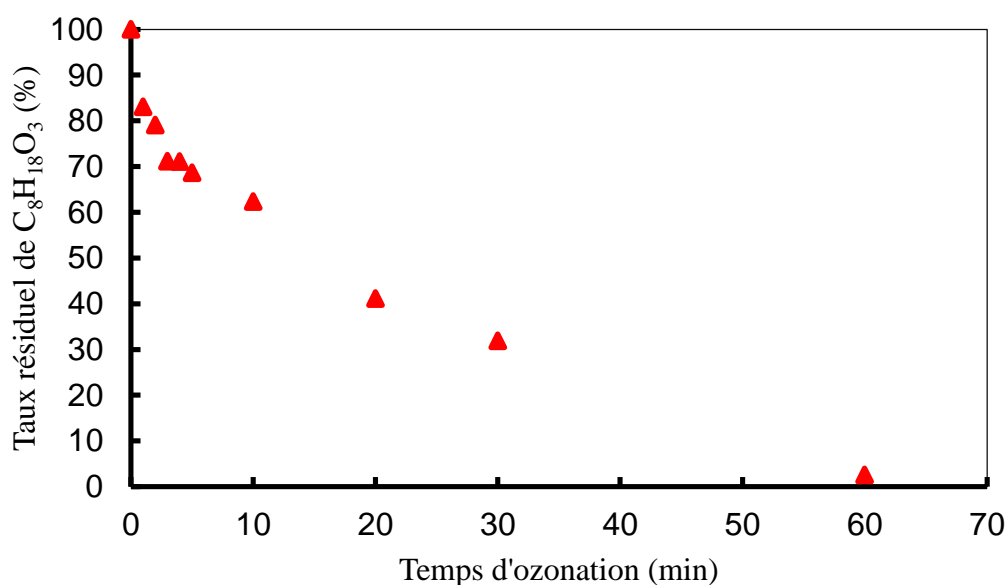
L'analyse par HLC-ms nous a permis de détecter la présence de 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol dans les émulsions d'huile de coupe expérimentées. Nous avons étudié la cinétique d'élimination du le 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol au cours de l'ozonation directe d'émulsion d'huile de coupe à 0,01%. La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse nous a permis de suivre l'efficacité d'élimination du 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol.

Les expériences d'ozonation ont été conduites à température ambiante et pression atmosphérique. Le réacteur se composait d'un réacteur en plexiglas (d'une capacité de 20 ml) fonctionnant en mode discontinu avec agitation magnétique (250 tr/min). Dans chaque expérience, le réacteur a été alimenté avec 20 mL de la solution au début de l'essai alors que le gaz ( $O_3$ ) a été introduit par barbotage en continu. L'ozone a été produit à partir d'oxygène pur dans un générateur d'ozone A2Z Ozone Aqua 6 avec un débit de 1 mg / min. Le pH a été mesuré en continu et ajusté en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus (Fig. III.27) montrent une diminution de la quantité de 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol au cours de l'ozonation de la solution. Le rendement atteint près de 99% après 60 minutes de traitement. Ceci se traduit par une attaque rapide de l'ozone sur le butyldiglycol.

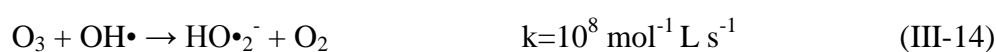
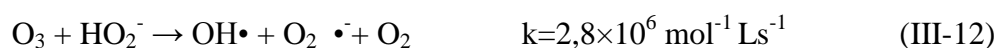
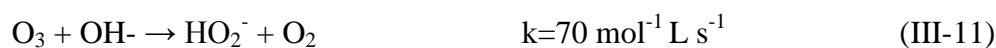


**Figure III. 27:** Évolution dans le temps de la quantité de 2,2 butoxyéthoxy éthanol ( $C_8H_{18}O_3$ ) pendant l'ozonation directe sans catalyseur, par HPLC-MS, à pH = 5,5.



**Figure III. 29 :** Évolution dans le temps de la quantité de 2,2 butoxyéthoxy éthanol ( $C_8H_{18}O_3$ ) pendant l'ozonation directe.

L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent être décrites comme suit, par les réactions (III. 11) - (III.18) :



En milieu de  $pH \leq 8$ :



En milieu de  $pH \geq 8$



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, particulièrement le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation [149].

Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et /ou inorganiques présents dans le milieu. L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire soit par oxydation directe, via l'ozone moléculaire dissous en solution, soit par les radicaux hydroxyles générés lors de sa décomposition. Les réactions d'oxydation directe par l'ozone sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que, les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (de l'ordre de microsecondes) et non sélectives. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [41, 74].

### **III.9. Conclusion**

La dégradation des émulsions d'huile de coupe par les procédés Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton, a fait l'objet de cette étude. Les résultats obtenus montrent que tous les procédés basés sur la réaction de Fenton conduisent à un rendement de plus de 80 % d'élimination de la matière organique chimiquement oxydable. Néanmoins, les procédés les plus efficaces pour lequel le taux d'abattement de la DCO atteint près de 97% sont le procédé électro-Fenton et photo-électro-Fenton. Cependant, ces procédés présentent certains inconvénients tel que la consommation énergétique due à l'utilisation d'une lampe UV et nécessitant une alimentation électrique par un générateur de courant continu.

Le procédé Fenton et photo-Fenton quant à eux entraînent la production de boues, ce qui nécessite l'utilisation d'un autre procédé pour les éliminer.



# Conclusion Générale

---

*L'innovation locale et l'initiative peuvent nous aider à mieux  
comprendre comment protéger notre environnement.*

---

L'objectif de ce travail était de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des émulsions d'huile de coupe. L'étude de l'applicabilité et l'optimisation des paramètres opératoires des procédés d'oxydation avancée chimique (Fenton), électrochimique (électro-Fenton) et photochimiques (photo-Fenton et photo électro-Fenton) pour le traitement des fluides de coupe, a été réalisée. La présence d'éléments toxiques et non biodégradables au sein de ces émulsions d'huile de coupe, les rend récalcitrants aux techniques de traitement conventionnelles.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés basés sur la réaction de Fenton peuvent constituer une alternative intéressante et efficace pour le traitement d'effluents de fluide de coupe stabilisés, et ce sans prétraitement et sans déstabilisation préalable. La dégradation de la matière organique contenue dans ces effluents, est accomplie grâce à l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ce résultat pourrait se généraliser aux effluents émulsionnés stabilisés tels que les rejets des industries pétrolières, agro-alimentaires, pharmaceutiques et autres.

La mise en œuvre de l'oxydation Fenton des émulsions d'huile de coupe par le sulfate de fer et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide a été expérimentée. Ce procédé a été envisagé car il peut être réalisé à température ambiante et pression atmosphérique. La simplicité de la mise en œuvre de cette réaction constitue un réel avantage. Cependant, la formation des complexes ferreux provoque la diminution continue des ions de fer dans la solution et de la formation de boues. Plusieurs inconvénients économiques et environnementaux ont été signalés concernant les boues issues du procédé Fenton [149]. Ainsi, les technologies permettant une utilisation efficace, requièrent l'étude et l'optimisation des paramètres influençant l'oxydation des émulsions d'huile de coupe par ce procédé.

Les principaux paramètres étudiés sont : la quantité de fer (catalyseur) mise en jeu, la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène, la température, le pH, la concentration en huile et la contribution de la coagulation chimique lors du procédé Fenton, pour la dégradation des émulsions d'huile de coupe.

Le rapport de concentrations des ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène a d'abord été examiné pour des valeurs variant de 1 à 20. Il a été établi que la meilleure efficacité de dégradation de la matière organique a été atteinte pour un rapport de  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10$ . Par la

suite, plusieurs concentrations en sulfate de fer ont été expérimentées pour 0,5 mM, 1mM et 1,5mM. Le taux d'abattement de la DCO pour ces différentes expériences a atteint la plus grande valeur pour une concentration de 1mM en  $\text{FeSO}_4$  et 10mM en  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tandis que la température n'avait pas d'effet notable sur l'efficacité du procédé, le pH acide de la solution améliorait significativement le taux de dégradation des émulsions d'huile de coupe. La DCO résiduaire post traitement s'élève à 90 mg  $\text{O}_2/\text{L}$ .

L'étude paramétrique de la dégradation des émulsions d'huile de coupe par le procédé électro-Fenton a été réalisée pour différents paramètres influençant son efficacité. Dans cette étude, la dégradation électrochimique des émulsions de l'huile dans l'eau à l'aide d'une anode en titane platiné Ti/Pt et de différents matériaux de cathode tels que le graphite, le Ti/Pt et l'acier inoxydable ont été étudiés dans une cellule électrochimique non divisée. L'influence de divers paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination de la DCO tels que la nature de l'électrolyte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaCl}$ ) et de la concentration en électrolyte (0,025 - 0,075M), la concentration des ions ferreux (1 mM - 75 mM), et différentes intensités de courant appliquées (0,1 A – 0,2A), ont été expérimentés. L'oxydation électro-Fenton des fluides de coupe a démontré l'efficacité de dégradation de ces effluents, impliquant des composés organiques solubles et persistants, ce qui en fait une technique prometteuse pour l'application éventuelle de cette technologie pour la décontamination des rejets industriels.

En vue de la production optimale de  $\text{H}_2\text{O}_2$  au niveau de la cathode, qui diffère selon le matériau utilisé, il ressort que le graphite, comparativement au titane/Platiné et à l'acier inoxydable, conduit au meilleur taux de dégradation de la matière organique (MO).

L'efficacité de la minéralisation de l'huile a également été améliorée avec l'augmentation de la concentration en électrolyte et de l'intensité du courant appliqué. En outre, le barbotage de l'air dans le milieu conduit à une amélioration significative de l'efficacité du procédé. Les conditions expérimentales ont été étudiées afin de maximiser le taux d'élimination, tout en minimisant la consommation d'énergie. Avec 0,15 A, un pH avoisinant 3, une concentration de 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  comme électrolyte, une concentration de 0,015 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  comme catalyseur ferreux, le barbotage d'air comprimé à 1  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  durant les 3 heures d'électrolyse, l'efficacité de minéralisation de l'huile de coupe était d'environ 93,6% en taux d'élimination de la DCO, ce qui

correspond à la valeur de DCO finale d'environ 30 mg O<sub>2</sub> /L et une consommation énergétique ne dépassant pas les 24 kWh / m<sup>3</sup>.

L'irradiation UV des systèmes Fenton et électro-Fenton, apporte une amélioration de l'oxydation des émulsions d'huiles de coupe, particulièrement lors de la période initiale de forte activité, par la régénération du fer ferreux. Les décomplexations du fer se font suite à l'irradiation UV et induisent l'accélération de production des radicaux hydroxyles et par conséquent entraînent une oxydation plus prononcée comparé aux systèmes Fenton et électro-Fenton. Les taux d'abattement de la DCO atteint pour la dégradation des émulsions d'huiles de coupe pour le procédé photo-Fenton et photo-électro-Fenton sont respectivement de 86,27% et 96,36%.

La comparaison entre l'efficacité des procédés entrepris lors de cette étude a été envisagée. L'efficacité d'élimination de la matière organique chimiquement oxydable est de 81,23%, 86,27%, 93,60% et 96,36% pour chacun des procédés Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton pour la minéralisation des émulsions d'huile de coupe. Ceci correspond à 89,7 mgO<sub>2</sub>/L; 65,6 mgO<sub>2</sub>/L; 30,6 mgO<sub>2</sub>/L et 17,4 mgO<sub>2</sub>/L, en terme de DCO résiduaire.

L'application de ces divers procédés optimisés pour le traitement d'un rejet réel issu de l'activité métallurgique (l'atelier de la faculté du Génie des Procédés et du Génie Mécanique) a été réalisée. Le taux d'élimination de la DCO pour les procédés Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton et photo-électro-Fenton sont respectivement de 86,47%, 89,27%, 95,91% et 97%. Ceci correspond à 64 mgO<sub>2</sub>/L; 50,8 mgO<sub>2</sub>/L; 19,3 mgO<sub>2</sub>/L et 14,2 mgO<sub>2</sub>/L de DCO résiduaire.

Enfin, l'application du procédé d'ozonation pour la dégradation d'émulsions d'huile de coupe a été examinée. L'analyse HPLC-MS montre que ce procédé d'ozonation directe, s'avère être très efficace pour l'élimination de l'un des composés chimiques persistants de l'huile de coupe 2-(2 Butoxyéthoxy) éthanol.

En conclusion, les procédés d'oxydation avancée, et particulièrement ceux basés sur la réaction de Fenton, constituent d'excellentes techniques de traitement des rejets issus de l'industrie métallurgique liés principalement de l'utilisation des fluides de coupe.



Références

Bibliographiques

---

---

- [1] E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert, Green Materials for Energy, Products and Depollution, Environmental Chemistry for a Sustainable World, vol. 3. 2013.
- [2] T. F. Tadros, Emulsion Formation, Stability, and Rheology, Tharwat F. Tadros, 2013, ISBN: 978-3-527-31991-6, 272 p.
- [3] V. P. Astakhov and S. Joksch, Metalworking fluids (MWFs) for cutting and grinding: Fundamentals and recent advances. Woodhead Publishing Limited, 2012, 402 p.
- [4] Amrani Saloua, Les expériences des entreprises industrielles algériennes dans l'intégration de la dimension environnementale dans leur stratégie de gestion : Cas des entreprises industrielles de la Wilaya de Bouira, Colloque International sur le comportement des entreprises économique face aux enjeux du développement durable et de l'équité sociale, 20-21 Novembre 2012 à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla, pp. 119–130.
- [5] C. A. S. Muniz, T. N. Castro Dantas, A. A. Dantas Neto, M. C. P. A. Moura, and A. C. Dantas, Cutting Fluid Oily Wastewater: Breakdown and Reuse of the Recovered Oil Phase, Brazilian Journal of Petroleum and Gas, vol. 6, no. 1, pp. 19–30, 2012.
- [6] Organisation for Economic Co-operation and Development, Emission scenario document on the use of metalworking fluids, OECD Environmental Health and Safety Publications, vol. 33, no.28, Paris: September.2011.
- [7] G. Marchand, J. Lavoie, Y. Cloutier, L. Racine, N. Lacombe, É. Bélanger, C. Lemelin, D. Nadeau, J. Desroches, Études Et Recherches: Réduction de la contamination bactérienne des fluides de coupe, RAPPORT R-655, Institut de Recherche (Robert-Sauvé) en Santé et en Sécurité du Travail, 2008, 22 p.
- [8] J. M. Benito, A. Cambiella, A. Lobo, G. Gutiérrez, J. Coca, and C. Pazos, Formulation, characterization and treatment of metalworking oil-in-water emulsions, Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 12, no. 1, pp. 31–41, 2010.
- [9] J. S. Mccoy, Introduction : Tracing the Metalworking Fluids, In: JP. Byers, editor. Metalworking Fluids (Second Edition), Taylor and Francis Group, 2006, pp. 1–18,.
- [10] JC. Childers and JM. Burke, The Chemistry of Metalworking Fluids. In: JP. Byers, editor. Metalworking fluids. 2nd ed., Taylor & Francis Group; 2006, p. 128–146.
- [11] H. Spikes, The history and mechanisms of ZDDP, Tribology Letters, vol. 17, no. 3, pp. 469–489, 2004.

- [12] J. Geier, H. Lessmann, A. Schnuch, and W. Uter, Contact sensitizations in metalworkers with occupational dermatitis exposed to water-based metalworking fluids: Results of the research project (FaSt), *International Archives of Occupational and Environmental Health*, vol. 77, no. 8, pp. 543–551, 2004.
- [13] E. Brinksmeier, D. Meyer, A. G. Huesmann-Cordes, and C. Herrmann, Metalworking fluids - Mechanisms and performance, *CIRP Annals - Manufacturing Technology.*, vol. 64, no. 2, pp. 605–628, 2015.
- [14] S. D. Perkins and L. T. Angenent, Potential pathogenic bacteria in metalworking fluids and aerosols from a machining facility, *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 74, no. 3, pp. 643–654, 2010.
- [15] M. Schwarz, M. Dado, R. Hnilica, and D. Veverkova, Environmental and health aspects of metalworking fluid use, *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 24, no. 1, pp. 37–45, 2015.
- [16] Comité Technique National des Industries de la Métallurgie, *Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux*, Paris, 2010.
- [17] M. S. Najiha, M. M. Rahman, and A. R. Yusoff, Environmental impacts and hazards associated with metal working fluids and recent advances in the sustainable systems: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1008–1031, 2016.
- [18] S. Debnath, M. M. Reddy, and Q. S. Yi, Environmental friendly cutting fluids and cooling techniques in machining: A review, *Journal of Cleaner Production.*, vol. 83, pp. 33–47, 2014.
- [19] M. Lafontaine, P. Delsaut, Y. Morele, and C. De Lorraine, Risques liés à l'utilisation des fluides de coupe, *Cahiers de notes documentaires: Hygiène et Sécurité du Travail (INRS)*, 2002.
- [20] Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail, *Les fluides de coupe: État des connaissances sur les usages, les expositions et les pratiques de gestion en France*, Rapport d'étude, 2012, 73 p.
- [21] DAVID Chistine, Contamination des fluides de coupe aqueux et prévention des risques biologiques, *INRS: département Expertise et Conseil Technique*, pp. 31–43, 2008.
- [22] Cramif, Fiche d'information et de prévention concernant l'exposition aux fluides de coupe:

- Prévention des cancers professionnels, version no 4, pp. 1–7, 2011.
- [23] PIERAT Nadine, Préparations d'Émulsions par Inversion de Phase Induite par Agitation, Thèse de Doctorat: Sciences pharmaceutiques, Université Henri Poincare - Nancy 1, 2010, 108 p.
- [24] Doumeix Olivier, Opérations Unitaires en Génie Biologique, CRDP d'Aquitaine, 2011, 116 p.
- [25] Frelichowska Justyna, Émulsions stabilisées par des particules solides : études physico-chimiques et évaluation pour l'application cutané, Thèse de Doctorat: Sciences pharmaceutiques, Université Claude Bernard de Lyon1, 2009, 181 p.
- [26] TIR Mohamed, Utilisation des Techniques Electrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures / Eau, Thèse de doctorat : Génie des Procédés, Université M'hamed BOUGARA - Boumerdès, 2009, 157 p.
- [27] K. Tauer, Dispersed Systems with Liquid Continuous Phases, Colloids and Interfaces, Max Planck Institute Publications.
- [28] DESTRIATS Mathieu, Émulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux, Thèse de doctorat : Chimie-Physique, Université de Bordeaux 1, 2010, 280 p.
- [29] CHABNI Malika, Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés, Thèse de doctorat : Chimie, Université Mouloud Mameri de Tizi-Ouzou, 2012, 221 p.
- [30] MANSOUR Dorsaf, Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton – Traitement biologique; Application à la dépollution des effluents industriels, Thèse de doctorat : Chimie, Université de Rennes 1 et l'Université de Carthage, 2009, 152 p.
- [31] L.-H. Kim and S.-S. Lee, Biodegradation of cutting oil by *Pseudomonas aeruginosa* KS47, Korean Journal of Microbiology, vol. 44, no. 1, pp. 22–28, 2008.
- [32] M. Perez, R. Rodriguez-Cano, L. I. Romero, and D. Sales, Anaerobic thermophilic digestion of cutting oil wastewater: Effect of co-substrate, Biochemistry. Engineering Journal, vol. 29, no. 3, pp. 250–257, 2006.
- [33] Hammami Samiha, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat : Géomatériaux, Université Paris-Est Marne-la-Vallée et l'université Tunis El Manar, 2008,

152 p.

- [34] DIHANG Moise Desire, Mécanismes de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'Environnement, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007, 143 p.
- [35] J. M. Younker and M. E. Walsh, Bench-scale investigation of an integrated adsorption-coagulation-dissolved air flotation process for produced water treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 692–697, 2014.
- [36] RODRÍGUEZ Miguel, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, PhD Thesis on chemistry, Autonomous University of Barcelona, 2003, 245 p.
- [37] S. C. Cheu, H. Kong, S. T. Song, K. Johari, N. Saman, M. A. Che Yunus, and H. Mat, Separation of dissolved oil from aqueous solution by sorption onto acetylated lignocellulosic biomass - Equilibrium, kinetics and mechanism studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 864–881, 2016.
- [38] N. Sivasurian, S. S. Elanchezhiyan, and S. Meenakshi, Adsorption Behavior of Cutting Oil on Lanthanum Coordinated Chitosan Flakes from Oil-in-Water Emulsion, *Journal of Chitin and Chitosan Science*, vol. 3, no. 1, pp. 11–20, 2015.
- [39] M. Matos, C. F. García, M. A. Suárez, C. Pazos, and J. M. Benito, Treatment of oil-in-water emulsions by a destabilization/ultrafiltration hybrid process: Statistical analysis of operating parameters, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.*, vol. 59, pp. 295–302, 2016.
- [40] A. Muric, I. Petrini, and M. L. Christensen, Comparison of ceramic and polymeric ultrafiltration membranes for treating wastewater from metalworking industry, *Chemistry Engineering Journal*, vol. 255, pp. 403–410, 2014.
- [41] Dirany Ahmad, Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de doctorat : Sciences et techniques de l'Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 2010, 161 p.
- [42] OLALLA Farré Jose, Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides, PhD Thesis on chemistry,

- Autonomous University of Barcelona, 2007, 229 p.
- [43] F. A. Velichkova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Thèse de doctorat : Génie des Procédés et d'Environnement, Université de Toulouse, 2014, 238 p.
- [44] S. Atalay, G. Ersöz, Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants, Springer International Publishing, 2016, 60 p.
- [45] R. Munter, Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospect, Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, 2001.
- [46] A. Goi and M. Trapido, Advanced Oxidation Processes For Soil Remediation, PhD Thesis on chemistry and chemical engineering, Tallinn University of Technology, 2005, 65 p.
- [47] M. A. Quiroz, E. R. Bandala, and C. A. Martínez-huitle, Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, Pesticides- Formulations. Effects, Fate, pp. 686–727, 2011.
- [48] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, and J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires, Revue des sciences de l'eau, vol. 22, no. 4, pp. 461-573, 2009.
- [49] H. S. Black, Pro-oxidant and anti-oxidant mechanism(s) of BHT and beta-carotene in photocarcinogenesis., Frontiers in Bioscience, vol. 7, no. May 2002, pp. 1044–1055, 2002.
- [50] R. S. Hutte, E. J. Williams, J. Staehelin, S. B. Hawthorne, R. M. Barkley, R. E. Sievers, Chromatographic analysis of organic compounds in the atmosphere, Journal of Chromatography, vol. 302, pp. 173–179, 1984.
- [51] C. Gottschalk and A. Saupe, Ozonation of Water and Waste Water: A practical Guide to Understanding Ozone and its Application, WILEY-VCH, 2010, 181p.
- [52] H. Dudasova, J. Derco, L. Sumegova, K. Dercova, and K. Laszlova, Removal of polychlorinated biphenyl congeners in mixture Delor 103 from wastewater by ozonation vs/and biological method, Journal of Hazardous Materials, vol. 321, pp. 54–61, 2017.
- [53] B. T. Oh, Y. S. Seo, D. Sudhakar, J. H. Choe, S. M. Lee, Y. J. Park, and M. Cho, Oxidative degradation of endotoxin by advanced oxidation process (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> & UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Journal of Hazardous Materials, vol. 279, pp. 105–110, 2014.
- [54] D. Duprez and F. Cavani, Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry, Energy Technology, Vol. 3, No8, pp. 878–880,

- 2014.
- [55] J. F. Pérez, J. Llanos, C. Sáez, C. López, P. Cañizares, and M. A. Rodrigo, Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation, *Journal of Environmental Management*, pp. 1–8, 2016.
- [56] R. Saini and P. Kumar, Optimization of chlorpyrifos degradation by Fenton oxidation using CCD and ANFIS computing technique, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 2952–2963, 2016.
- [57] M. Dindarsafa, A. Khataee, B. Kaymak, B. Vahid, A. Karimi, and A. Rahmani, Heterogeneous sono-Fenton-like process using martite nanocatalyst prepared by high energy planetary ball milling for treatment of a textile dye, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 34, pp. 389–399, 2017.
- [58] P. Yongrui, Z. Zheng, M. Bao, Y. Li, Y. Zhou, and G. Sang, Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes, *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, no. 27, pp. 1–6, 2015.
- [59] Djakaou Iya-Sou, Elimination de solutés organiques polluants d’effluents liquides par plasma non thermique : Comparaison des processus mis en jeu à l’interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD, Thèse de doctorat : Génie des procédés et hautes technologies, Université Pierre ET Marie Curie et l’Université de Yaoundé I, 2015, 238 p.
- [60] CHAHBOUNE Rajae, Transformation photochimique des sulfonylurées et des organophosphorées sous excitation de complexes aqueux de fer (III) : rôle du fer (II) et du peroxyde d’hydrogène, Thèse de doctorat : Chimie Physique, Université Blaise Pascal et Université Hassan 1er, 2015, 212 p.
- [61] P. Fu, J. Feng, H. Yang, and T. Yang, Degradation of sodium n-butyl xanthate by vacuum UV-ozone (VUV/O<sub>3</sub>) in comparison with ozone and VUV photolysis, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 102, pp. 64–70, 2016.
- [62] Y. Bustos-Terrones, J. G. Rangel-Peraza, A. Sanhouse, E. R. Bandala, and L. G. Torres, Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV in a pilot plant, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, vol. 91, pp. 61–67, 2016.
- [63] B. C. Faust and J. Hoign, Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH

- radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, no. 1, pp. 79–89, 1990.
- [64] S. Giannakis, M. I. P. López, D. Spuhler, J. A. S. Pérez, P. F. Ibáñezbc, and C. Pulgarin, Solar disinfection is an augmentable, in situ-generated photo-Fenton reaction—Part 2: A review of the applications for drinking water and wastewater disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 198, pp. 431–446, 2016.
- [65] A. Ikhlaiq and B. Kasprzyk-Hordern, Catalytic ozonation of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites and alumina: Formation of chlorides, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, pp. 274–282, 2017.
- [66] LESAGE Olivier, Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : Étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté, Thèse de doctorat : Génie des matériaux et de la métallurgie, Université Laval (Québec) et Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2015, 210 p.
- [67] R. Cavalcante, U. Federal, M. Grosso, and O. Gonz, Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with 5 % B : Primary active species and intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 111–122, 2016.
- [68] C. Berberidou, V. Kitsiou, E. Kazala, D. A. Lambropoulou, A. Kouras, C. I. Kosma, T. A. Albanis, and I. Poulios, Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 200, pp. 150–163, 2017.
- [69] A. L. N. Mota, L. F. Albuquerque, L. T. C. Beltrame, O. Chiavone-Filho, A. M. Jr., and C. A. O. Nascimento, Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, vol. 2, no. 3, pp. 122–142, 2009.
- [70] C. Trellu, Y. Péchaud, N. Oturan, E. Mousset, D. Huguenot, E. D. van Hullebusch, G. Esposito, and M. A. Oturan, Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 194, pp. 32–41, 2016.
- [71] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodríguez, and J. A. Garrido,

- Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere*, vol. 58, No. 4, pp. 399–406, 2005.
- [72] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S. A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos, Advanced oxidation processes for water treatment : Advances and Trends for R&D, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 83, pp. 769–776, 2008.
- [73] OZCAN Ali, Degradation of hazardous organic compounds by using electro-fenton technology, Thèse de doctorat : Sciences et techniques de l'Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée et Université Anadolu (Turquie), 2010, 167 p.
- [74] A. Özcan, A. Atılır Özcan, and Y. Demirci, Evaluation of mineralization kinetics and pathway of norfloxacin removal from water by electro-Fenton treatment, *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, pp. 518–526, 2016.
- [75] ZAZOU Hichem, Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de doctorat : Sciences et techniques de l'Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée et Université Ibn Zohr, 2015, 167 p.
- [76] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, and N. Pala, Sonochemistry: Science and Engineering, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 104–128, 2016.
- [77] E. A. Serna-Galvis, J. Silva-Agredo, A. L. Giraldo-Aguirre, O. A. Flórez-Acosta, and R. A. Torres-Palma, High frequency ultrasound as a selective advanced oxidation process to remove penicillinic antibiotics and eliminate its antimicrobial activity from water, *Ultrasonics Sonochemistry*., vol. 31, pp. 276–283, 2016.
- [78] C. Zhang, Z. Fang, W. Liu, F. Tian, and M. Bai, Rapid removal of bacterial endotoxin and natural organic matter in water by dielectric barrier discharge plasma: Efficiency and toxicity assessment, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 318, pp. 15–23, 2016.
- [79] TOTAL Company, Material Safety Data Sheet, 2014, No. 1907/2006, pp. 1–12.
- [80] TOTAL Lubricants, Macro-emulsion for copper alloys and medium carbon steels machining., 2011, 2 p.
- [81] Institut National de Recherche et de Sécurité, Fiche Demeter du 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol, juillet 2010.
- [82] Human & Environmental Risk Assessment, Report on the Environmental Risk Assessment of Alcohol Ethoxylates, 2009.
- [83] Hedelin Anna, Mineral oil : Origin, production and composition, MOCRINIS Work-Shop on

- Concervation of Clean Air and Water in Europe, Bologna, Sept 10-11, 2013,.
- [84] CHAMPMARTIN Catherine, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées, INRS, Département Ingénierie des procédés, pp. 3–10, 2012.
- [85] F. Kohlmann, A Technical Handbook for Industry: What is pH, and how is it measured, Hach Company, vol. 86, no. 2, pp. 1–30, 2010.
- [86] HANNA, Manuel d'instruction Turbidimètre de table à microprocesseur LP (2000), 2000.
- [87] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination de la demande chimique en oxygène : Méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium vol. 25, no. 3, pp. 1–13, 2004.
- [88] Centre Régional pour l'Eau Potable et l'Assainissement, Protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et Bactériologiques, 2007.
- [89] Malvern, Fiche technique de la Série ZETASIZER NANO.
- [90] PHILIPS, Ultraviolet purification application information, Netherlands, 2006.
- [91] OSRAM, Fiche de données gamme de produits, PURITEC HNS Lampes germicides UV, 2016, pp. 1–5.
- [92] Bouafia Souad, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basés sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat : Sciences et techniques de l'Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée et Université Saad Dahlab, 2010, 142 p.
- [93] MEROUANI Djillali Redha, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de doctorat : Chimie de l'Environnement, Université des Sciences et des Technologies de Lille, 2011, 175 p.
- [94] H. Zazou, N. Oturan, M. Sönmez-Çelebi, M. Hamdani, and M. A. Oturan, Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 774, pp. 22–30, 2016.
- [95] Edelahi Mohamed Chakib, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat : Chimie, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 2004, 162 p.
- [96] E. Brillas, A. Miguel, and A. Garrido, Mineralization of herbicide 3, 6-dichloro-2-

- methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photo electro-Fenton, *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1697–1705, 2003.
- [97] E. Mousset, Z. Wang, and O. Lefebvre, Electro-Fenton for control and removal of micropollutants – process optimization and energy efficiency, *Water Science Technology*, vol. 74, no. 2, pp. 1–7, 2016.
- [98] M. Umar, H. A. Aziz, and M. S. Yusoff, Trends in the use of Fenton , electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Management*, vol. 30, pp. 2113–2121, 2010.
- [99] A. L. N. Mota, O. Chiavone-Filho, S. S. Da Silva, E. L. Foletto, J. E. F. Moraes, and C. A. O. Nascimento, Application of artificial neural network for modeling of phenol mineralization by photo-Fenton process using a multi-lamp reactor, *Water Science Technology*, vol. 69, no. 4, pp. 768–774, 2014.
- [100] H. Zhang, H. Gao, C. Cai, C. Zhang, and L. Chen, Decolorization of Crystal Violet by ultrasound/ heterogeneous Fenton process, *Water Science Technology*, vol. 68, no. 11, pp. 2515–2520, 2013.
- [101] C. Wang, C. Hou, and Y. Wei, Degradation and detoxicity of ethylenediamine wastewater by a continuous dosing mode sono-Fenton process, *Sustainable Environment Research*, vol. 23, no. 6, pp. 413–420, 2013.
- [102] C. W. Yang, D. Wang, and Q. Tang, Pretreatment of furfural industrial wastewater by Fenton, electro-Fenton and Fe(II)-activated peroxydisulfate processes: a comparative study, *Water Science & Technology*, vol. 70, no. 3, p. 414, 2014.
- [103] B. S. Guimarães, N. Kleemann, S. S. Caldas, F. P. Costa, M. A. K. Silveira, F. A. Duarte, and E. G. Primel, Environmentally friendly system for the degradation of multipesticide residues in aqueous media by the Fenton’s reaction, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 1, pp. 584–592, 2014.
- [104] R. Zarjam, G. Mostafaei, H. Akbari, and M. B. Miranzadeh, Assessment of Fenton and photo-Fenton processes for removal of Sodium Dodecylbenzenesulfonate (SDBS) from the aqueous solutions, *Journal of Applied Technology in Environmental Sanitation*, vol. 3, no. 2, pp. 101–110, 2013.
- [105] Y. Chen, C. Liu, J. Nie, S. Wu, and D. Wang, Removal of COD and decolorizing from landfill leachate by Fenton’s reagent advanced oxidation, *Clean Technologies and*

- Environmental Policy, vol. 16, no. 1, pp. 189–193, 2014.
- [106] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014.
- [107] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 1–9, 2012.
- [108] R. Priambodo, Y. J. Shih, Y. J. Huang, and Y. H. Huang, Treatment of real wastewater using semi batch (photo)-electro-Fenton method, *Sustainable Environment Research*, vol. 21, no. 6, pp. 389–393, 2011.
- [109] X. J. Ma and H. L. Xia, Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, no. 1, pp. 386–390, 2009.
- [110] D. Gümüş and F. Akbal, Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 103, pp. 252–258, 2016.
- [111] M. G. Alalm and A. Tawfik, Fenton and Solar Photo-Fenton oxidation of industrial wastewater containing pesticides, *Seventeenth International Water Technology Conference, IWTC17, 2013*, vol. 2, no. November, pp. 5–7.
- [112] F. J. Millero, W. Yao, and J. Aicher, The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters, *Marine Chemistry*, vol. 50, no. 1–4, pp. 21–39, 1995.
- [113] HADDOU Menana, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : Procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de doctorat : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010, 196 p.
- [114] M. Diagne, Optimisation du fer, du cobalt et du cuivre comme catalyseurs dans le procédé d'oxydation avancée électro-Fenton, *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 10p., 2012.
- [115] PIMENTEL Marcio, Etudes de l'oxydation de phénol et crésols par l'oxydation électrochimique avancée en milieu homogène: Application au traitement d'effluent de l'industrie aéronautique, Thèse de doctorat : Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 2008, 102 p.

- [116] S. H. Y. S. Abdulah, M. A. A. Hassan, Z. Z. Noor, S. F. M. Noor, and A. Aris, Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Sulfide Spent Caustic: A Comparative Study Based on Statistical Analysis, *Environmental Engineering and Management Journal.*, vol. 13, no. 3, pp. 531–538, 2012.
- [117] S. A. O. Galvão, A. L. N. Mota, D. N. Silva, J. E. F. Moraes, C. A. O. Nascimento, and O. Chiavone-Filho, Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel, *Science of the Total Environment*, vol. 367, no. 1, pp. 42–49, 2006.
- [118] S. Garcia-Segura, F. Centellas, C. Arias, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, and E. Brillas, Comparative decolorization of monoazo, diazo and triazo dyes by electro-Fenton process, *Electrochimica Acta*, vol. 58, no. 1, pp. 303–311, 2011.
- [119] M. Azri and D. Zerouali, Traitement d'effluents pétrochimiques par procédés Electro-Fenton: Etude électrochimique sur la réaction de réduction d'oxygène pour la génération du peroxyde d'hydrogène, *Revue des Energies Renouvelables*, vol. 16, pp. 11–22, 2013.
- [120] E. Rosales, M. Pazos, M. A. Longo, and M. A. Sanromán, Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor : A promising technology in colored wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal.*, vol. 155, pp. 62–67, 2009.
- [121] C. Wang, J. Hu, W. Chou, and Y. Kuo, Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, pp. 601–606, 2008.
- [122] M. A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, and S. Trevin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 507, no. 1–2, pp. 96–102, 2001.
- [123] Z. Wu, M. Zhou, and D. Wang, Synergetic effects of anodic – cathodic electrocatalysis for phenol degradation in the presence of iron (II), *Chemosphere*, vol. 48, pp. 1089–1096, 2002.
- [124] M. M. Ghoneim, H. S. El-desoky, and N. M. Zidan, Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions, *Desalination*, vol. 274, no. 1–3, pp. 22–30, 2011.
- [125] H. S. El-desoky, M. M. Ghoneim, and N. M. Zidan, Decolorization and degradation of

- Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination*, vol. 264, no. 1–2, pp. 143–150, 2010.
- [126] N. Daneshvar, S. Aber, and V. Vatanpour, Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II : Influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 615, pp. 165–174, 2008.
- [127] S. Tunc, T. Gürkan, and O. Duman, On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, vol. 182, pp. 431–442, 2012.
- [128] W. Liu, Z. Ai, and L. Zhang, Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 243, pp. 257–264, 2012.
- [129] M. Panizza and M. A. Oturan, Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 20, pp. 7084–7087, 2011.
- [130] A. Ledezma Estrada, Y. Y. Li, and A. Wang, Biodegradability enhancement of wastewater containing cefalexin by means of the electro-Fenton oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 227–228, pp. 41–48, 2012.
- [131] H. Liu, Q. Chen, Y. Yu, Z. Liu, and G. Xue, Influence of Fenton's reagent doses on the degradation and mineralization of H-acid, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 263, pp. 593–599, 2013.
- [132] M. Zhou, Q. Yu, and L. Lei, The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2, *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 1, pp. 129–136, 2008.
- [133] M. D. G. De Luna, M. L. Veciana, J. I. Colades, C. C. Su, and M. C. Lu, Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, no. 2, pp. 565–570, 2014.
- [134] M. Turabik, N. Oturan, B. Gözmen, and M. A. Oturan, Efficient removal of insecticide 'imidacloprid' from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 14, pp. 8387–8397, 2014.
- [135] S. Liu, X. rong Zhao, H. yuan Sun, R. ping Li, Y. feng Fang, and Y. ping Huang, The degradation of tetracycline in a photo-electro-Fenton system, *Chemical Engineering*

- Journal, vol. 231, pp. 441–448, 2013.
- [136] G. Moussavi, A. Bagheri, and A. Khavanin, The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 237–238, pp. 147–152, 2012.
- [137] A. Akyol, O. T. Can, E. Demirbas, and M. Kobya, A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant, *Separation and Purification Technology*, vol. 112, pp. 11–19, 2013.
- [138] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 14, pp. 8336–8367, 2014.
- [139] A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J. M. Peralta-Hernández, S. Gutiérrez-Granados, and E. Brillas, Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye, *Electrochimica Acta*, vol. 206, pp. 307–316, 2016.
- [140] N. T. K and M. T. Pieus, Comparison of Photo ElectroFenton Process (PEF) and combination of PEF Process and Membrane Bioreactor in the treatment of Landfill Leachate, *Procedia Technology*, vol. 24, pp. 224–231, 2016.
- [141] W.-P. Ting, Y.-H. Huang, and M.-C. Lu, Oxidation of 2,6-dimethylaniline by the Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 46, no. 10, pp. 1085–1091, 2011.
- [142] A. El-Ghenymy, F. Centellas, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, J. A. Garrido, I. Sirés, and E. Brillas, Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye, *Electrochimica Acta*, vol. 182, no. September 2016, pp. 247–256, 2015.
- [143] J. Anotai, S. Singhadech, C. C. Su, and M. C. Lu, Comparison of o-toluidine degradation by Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 196, pp. 395–401, 2011.
- [144] S. Garcia-Segura, A. El-Ghenymy, F. Centellas, R. M. Rodríguez, C. Arias, J. A. Garrido, P. L. Cabot, and E. Brillas, Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 681, no. September 2016, pp.

- 36–43, 2012.
- [145] W.-P. Ting, M.-C. Lu, and Y.-H. Huang, The reactor design and comparison of Fenton, *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 9, no. 6, pp. 421–427, 2008.
- [146] Kesraoui-Abdessalem Aida, Dégénération des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat : Géomatériaux. Univ. Paris-Est, 2008, 120 p.
- [147] N. Bonnard, M. Falcy, É. Pasquier, and J.-C. Protois, 2-(2-Butoxyéthoxy)éthanol et son acétate, 2005.
- [148] TRABELSI Hassen, Étude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par Ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat : Chimie. Faculté des Sciences de Monastir, 2014, 143 p.
- [149] C. T. Benatti, A. C. S. da Costa, and C. R. G. Tavares, Characterization of solids originating from the Fenton's process, *Journal of Hazardous Materials.*, vol. 163, no. 2–3, pp. 1246–1253, 2009.