



HAL
open science

Potentialités d'un procédé combinant ozone et biodégradation: application au traitement de la DCO dure et colorée d'un effluent d'origine agro-alimentaire

Audrey Battimelli

► To cite this version:

Audrey Battimelli. Potentialités d'un procédé combinant ozone et biodégradation: application au traitement de la DCO dure et colorée d'un effluent d'origine agro-alimentaire. Sciences du Vivant [q-bio]. Université Montpellier 2 (Sciences et Techniques), 2009. Français. NNT: . tel-02824537

HAL Id: tel-02824537

<https://hal.inrae.fr/tel-02824537>

Submitted on 6 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

Discipline : Génie des procédés

Ecole Doctorale : Sciences des procédés - Sciences des aliments

présentée et soutenue publiquement

par

Audrey BATTIMELLI

le 18 Décembre 2009

Potentialités d'un procédé combinant ozone et biodégradation:
application au traitement de la DCO dure et colorée d'un effluent
d'origine agro-alimentaire

JURY

M. Alain GRASMICK, Professeur Université de Montpellier II	Président du jury
M. Jean-Philippe DELGENES, Directeur de Recherche LBE INRA Narbonne	Directeur de thèse
M. Santiago ESPLUGAS, Professeur Université de Barcelone	Rapporteur
Mme Marie-Hélène MANERO, Professeur des Universités IUT GCGP Toulouse	Rapporteur
M. Jacques PUYARENA, Ingénieur, Direction Industrielle, Lesaffre International	Examineur
M. Olivier THEOBALD, Ingénieur, Direction des Déchets et Sols, ADEME	Examineur

Avant-Propos

Ce travail synthétise les projets de recherche appliquée sur l'ozonation de la DCO dure, réalisés dans le cadre de mon activité professionnelle, au Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement de l'INRA à Narbonne.

En premier lieu, je remercie sincèrement Jean-Philippe Delgenès, qui a accepté de diriger cette thèse, je lui suis particulièrement reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée dès le début de mon parcours professionnel.

Cette étude a pour origine un projet de recherche appliquée conduit en partenariat avec un industriel et financé par l'ADEME. Aussi je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs Olivier Théobald de l'ADEME et Jacques Puyarena de Lesaffre International qui ont également accepté d'examiner mon travail.

Je suis très honorée de la présence à ce jury de Madame Marie-Hélène Manero, Professeur des Universités de l'IUT GCGP de Toulouse, et de celle de Monsieur Santiago Esplugas, Professeur à l'Université de Barcelone, tous deux rapporteurs de ce travail. Je remercie également le Professeur Alain Grasmick pour son soutien et sa participation à mon jury.

J'exprime toute ma reconnaissance au personnel du LBE qui a suivi de près ou de loin cette étude, en particulier Hélène Carrère, Diana Garcia, Gaël Plantard et Denis Loisel. Je tiens aussi à remercier les stagiaires qui ont participé à ce travail.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille qui m'a accompagnée et qui m'a apporté son entier soutien lors de ce projet, je remercie en particulier Agnès pour son aide très précieuse.

Liste des publications associées à cette thèse

Articles soumis dans des revues internationales à comité de lecture

- Battimelli A., Loisel D., Garcia-Bernet D., Carrère H., Delgenès J.P. (2010). Combined ozone pretreatment and biological processes for removal of colored and biorefractory compounds in wastewater from molasses fermentation industries. Accepté, Journal of Chemical Technology & Biotechnology.
- Battimelli A., Garcia-Bernet D., Carrère H., Delgenès J.P. (2010). Impact of ozonation on colour removal and anaerobic biodegradability of melanoidin. Soumis, Chemical Engineering Journal.
- Battimelli A., Carrère H., Delgenès J.P., Steyer J.P. (2010). Heterogeneous catalytic ozonation of wastewater from molasses fermentation industries. Soumis, Water Research.

Communications à des congrès internationaux

- Battimelli A., Garcia-Bernet D., Carrère H., Delgenès J.P. (2009). Melanoidin ozonation for colour removal and anaerobic biodegradability enhancement. 19th Ozone World Congress. Tokyo, International Ozone Association.

Table des matières

AVANT-PROPOS	1
LISTE DES PUBLICATIONS ASSOCIEES A CETTE THESE	3
TABLE DES MATIERES	5
CHAPITRE 1. INTRODUCTION	11
1.1 CONTEXTE	13
1.2 PLAN DE LA THESE	15
CHAPITRE 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
2.1 DCO DURE DES INDUSTRIES DE FERMENTATION DE MELASSES	19
2.1.1 <i>Origines de la pollution contenue dans les effluents de fermentation de mélasses</i>	19
2.1.1.1 Mélasses et procédés de fermentation.....	19
2.1.1.2 Techniques de dépollution des vinasses	20
2.1.2 <i>Caractéristiques de la pollution des effluents de fermentation de mélasses</i>	24
2.1.2.1 Composition générale	24
2.1.2.2 Mélanoïdines	24
2.1.2.3 Autres composés spécifiques	26
2.1.2.4 Evaluation de la DCO dure	28
2.1.3 <i>Procédés de traitement des effluents de fermentation de mélasses épurés biologiquement</i> ...	29
2.1.3.1 Traitements biologiques	29
2.1.3.2 Adsorption	29
2.1.3.3 Coagulation-floculation.....	30
2.1.3.4 Autres procédés	30
2.1.3.5 Oxydation.....	31
2.2 TRAITEMENT COMBINE OZONE / BIOLOGIQUE DES EFFLUENTS BIOREFRACTAIRES	32
2.2.1 <i>Oxydant : l’ozone</i>	32
2.2.1.1 Propriétés générales	32
2.2.1.2 Réactions de l’ozone sur les molécules organiques	34
2.2.1.3 Réactions de l’ozone sur les composés inorganiques	35
2.2.1.4 Expression des cinétiques des réactions directes	37
2.2.1.5 Suivi de l’ozonation d’effluents complexes.....	37

2.2.2	<i>Couplage de l'ozonation à la biodégradation : généralités</i>	38
2.2.3	<i>Application de l'ozonation aux effluents de fermentation de mélasses</i>	40
2.2.4	<i>Les procédés d'ozonation avancée</i>	41
2.3	OZONATION CATALYTIQUE HETEROGENE	43
2.3.1	<i>Principes de l'ozonation catalytique hétérogène</i>	43
2.3.1.1	Définition générale	43
2.3.1.2	Réactivité du radical hydroxyle	44
2.3.1.3	Pièges à radicaux libres	47
2.3.2	<i>Catalyseurs solides appliqués en ozonation</i>	48
2.3.2.1	Généralités.....	48
2.3.2.2	Interactions catalyseurs/ozone : Production de radicaux.....	49
2.3.2.3	Interactions catalyseurs/effluent : Adsorption	50
2.3.3	<i>Applications de l'ozonation catalytique hétérogène aux effluents d'origine industrielle</i>	53
2.4	CONCLUSION GENERALE DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE LA THESE	56
CHAPITRE 3. MATERIELS ET METHODES		59
3.1	EFFLUENTS BIOREFRACTAIRES	61
3.1.1	<i>Effluent industriel de fermentation de mélasses</i>	61
3.1.2	<i>Effluent synthétique de mélanoidines</i>	63
3.2	OZONATION	65
3.2.1	<i>Dispositif expérimental</i>	65
3.2.2	<i>Réacteurs d'ozonation</i>	66
3.2.3	<i>Ozonation catalytique</i>	67
3.2.3.1	Batch	67
3.2.3.2	Semi-continu	68
3.3	ADSORPTION	69
3.3.1	<i>Catalyseurs</i>	69
3.3.2	<i>Conditions opératoires de l'adsorption</i>	70
3.4	BIOREACTEURS	70
3.4.1	<i>Boues activées</i>	70
3.4.2	<i>Bioréacteurs anaérobie</i>	71
3.4.2.1	Biodégradabilité anaérobie batch.....	71
3.4.2.2	Biodégradation anaérobie en semi-continu.....	71
3.4.3	<i>Bioréacteurs anoxie</i>	71
3.5	METHODES ANALYTIQUES	72
3.5.1	<i>Paramètres globaux</i>	72
3.5.1.1	Mesures spectrophotométriques UV et visible.....	72
3.5.1.2	DCO	72

3.5.1.3	COT / Cl	73
3.5.1.4	DBO ₅	73
3.5.1.5	MES et MVS.....	73
3.5.1.6	Fractionnement des effluents.....	74
3.5.2	<i>Paramètres spécifiques</i>	74
3.5.2.1	NH ₄ ⁺	74
3.5.2.2	NTK.....	74
3.5.2.3	AGV	74
3.5.2.4	Composition du biogaz.....	75
3.5.2.5	Dosage de l’ozone dissous	75
3.5.2.6	Détermination du pH _{pzc}	75
CHAPITRE 4. CARACTERISATION DE LA DCO DURE DES EFFLUENTS DE FERMENTATION DE MELASSES.		77
4.1	BIODEGRADABILITE ULTIME DES EFFLUENTS	79
4.1.1	<i>Conditions opératoires</i>	79
4.1.2	<i>Effet du traitement aérobie sur les paramètres physico-chimiques</i>	80
4.1.2.1	DCO soluble.....	80
4.1.2.2	Carbone organique soluble	81
4.1.2.3	Carbone inorganique	81
4.1.3	<i>Protocole de détermination de la DCO dure des effluents industriels</i>	83
4.2	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE L’EFFLUENT	84
4.2.1	<i>Comparaison des effluents industriels et synthétiques</i>	84
4.2.1.1	Synthèse des mélanoidines.....	84
4.2.1.2	Comparaison de la couleur et de la matière aromatique	85
4.2.2	<i>Fractionnement de l’effluent industriel</i>	86
4.2.2.1	Echantillons étudiés	87
4.2.2.2	Effet du fractionnement sur les paramètres physico-chimiques	88
4.2.2.3	Corrélations avec la couleur.....	91
4.2.2.4	Conclusions sur les essais de fractionnement.....	92
4.3	CONCLUSIONS SUR LA CARACTERISATION DE LA DCO DURE.....	94
CHAPITRE 5. OZONATION DE L’EFFLUENT.....		95
5.1	ETUDE DE L’OZONATION DE L’EFFLUENT INDUSTRIEL.....	97
5.1.1	<i>Cinétique d’ozonation de la fraction soluble de l’effluent</i>	97
5.1.1.1	Conditions opératoires.....	97
5.1.1.2	Résultats	97
5.1.2	<i>Impact des matières en suspension sur l’ozonation de l’effluent</i>	100
5.1.2.1	Ozonation de l’effluent total.....	101
5.1.2.2	Ozonation de la fraction soluble	102
5.1.2.3	Ozonation de la fraction particulaire	103

5.1.2.4	Vitesses de consommation de l’ozone selon les fractions	103
5.2	DETERMINATION DE LA DOSE D’OZONE OPTIMALE.....	105
5.2.1	<i>Effet de la dose d’ozone sur les paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>105</i>
5.2.1.1	Abattement de la DCO et du COT	105
5.2.1.2	Abattement de la couleur et élimination des cycles aromatiques.....	106
5.2.2	<i>Effet de la dose d’ozone sur la biodégradabilité aérobie en batch.....</i>	<i>107</i>
5.2.3	<i>Effet de la dose d’ozone optimale sur les solutions synthétiques de mélanoidines</i>	<i>108</i>
5.2.3.1	Conditions opératoires.....	108
5.2.3.2	Résultats	108
5.3	IMPACT DU PRETRAITEMENT PAR L’OZONE SUR LES PROCÉDES BIOLOGIQUES	114
5.3.1	<i>Biodégradabilité anaérobie en batch.....</i>	<i>114</i>
5.3.2	<i>Biodégradabilité anaérobie en semi-continu</i>	<i>115</i>
5.3.2.1	Biodégradabilité anoxie semi-continu	118
5.4	CONCLUSION SUR L’OZONATION.....	120
CHAPITRE 6. ADSORPTION SUR LES CATALYSEURS		121
6.1	ETUDE DE L’ADSORPTION DE L’EFFLUENT SYNTHETIQUE.....	123
6.1.1	<i>Isothermes d’adsorption de l’effluent synthétique avant ozonation.....</i>	<i>123</i>
6.1.1.1	Conditions opératoires.....	123
6.1.1.2	Résultats	123
6.1.1.3	Modélisation des isothermes.....	126
6.1.2	<i>Isotherme d’adsorption de l’effluent synthétique après ozonation</i>	<i>128</i>
6.1.2.1	Conditions opératoires.....	128
6.1.2.2	Résultats	128
6.1.2.3	Modélisation de l’isotherme d’adsorption de l’effluent synthétique après ozonation	130
6.2	ETUDE DE L’ADSORPTION DE L’EFFLUENT INDUSTRIEL.....	132
6.2.1	<i>Isothermes d’adsorption de l’effluent industriel avant ozonation</i>	<i>132</i>
6.2.1.1	Conditions opératoires.....	132
6.2.1.2	Résultats	132
6.2.1.3	Modélisation des isothermes d’adsorption de l’effluent industriel	135
6.2.2	<i>Isotherme d’adsorption de l’effluent industriel après ozonation</i>	<i>136</i>
6.2.2.1	Conditions opératoires.....	136
6.2.2.2	Résultats	136
6.2.2.3	Modélisation des isothermes.....	139
6.3	CONCLUSION DES ESSAIS D’ADSORPTION	140
CHAPITRE 7. OZONATION CATALYTIQUE		143
7.1	OZONATION CATALYTIQUE BATCH	145
7.1.1	<i>Ozonation catalytique de l’effluent industriel.....</i>	<i>145</i>

7.1.1.1	Protocole.....	145
7.1.1.2	Comparaison des effets d'ozonation et d'adsorption	145
7.1.1.3	Analyse des résultats	151
7.1.2	<i>Ozonation catalytique de l'effluent sans alcalinité</i>	155
7.1.2.1	Conditions opératoires.....	155
7.1.2.2	Effet d'adsorption	156
7.1.2.3	Effet d'ozonation catalytique.....	157
7.2	OZONATION CATALYTIQUE EN SEMI-CONTINU	159
7.2.1	<i>Ozonation catalytique avec adsorption élevée</i>	159
7.2.1.1	Conditions opératoires.....	159
7.2.1.2	Effet de l'ozonation sur les paramètres physico-chimiques.....	159
7.2.2	<i>Ozonation catalytique en semi-continu avec adsorption limitée</i>	162
7.2.2.1	Conditions opératoires.....	162
7.2.2.2	Effets de l'ozonation sur les paramètres physico-chimiques	162
7.3	CONCLUSIONS DE L'ETUDE DE L'OZONATION CATALYTIQUE.....	166
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		167
LISTE DES FIGURES		184
LISTE DES TABLEAUX.....		187
LISTE DES ABREVIATIONS.....		189

Chapitre 1. Introduction

1.1 Contexte

La France est le premier producteur européen de sucre et le premier producteur mondial de sucre de betterave¹. Cette activité génère des sous-produits comme la mélasse qui contient une fraction résiduelle de sucre valorisable. En 2007, 300 000 tonnes de mélasses ont été exploitées dans la filière de valorisation par fermentation. Cette industrie génère à son tour un effluent, la vinasse, qui est majoritairement biodégradable. Pour ces effluents issus de la fermentation des mélasses, la méthanisation suivie d'un procédé aérobique permet le traitement combiné (carbone, azote) de la plus grande partie de la matière organique rejetée. Malgré ce traitement biologique poussé, un effluent de couleur brune intense et dont la teneur en DCO est largement supérieure aux normes est généralement envoyé en station d'épuration municipale. Pourtant, du fait de sa persistance, l'épuration par voie biologique n'est plus envisageable. Cette fraction bioréfractaire, qui représente 10 à 20% de matière organique en sortie du procédé de fermentation, peut obliger les industriels à installer en amont des traitements biologiques, des dispositifs d'évapo-concentration pour pouvoir atteindre les limites permettant un rejet en milieu naturel. Cette évapo-concentration se fait alors au détriment de la production de biogaz ; mais elle demeure actuellement la seule voie permettant de respecter les normes de rejet en milieu naturel.

Pour les effluents peu biodégradables ou colorés contenant de la DCO dure, les traitements chimiques d'oxydation sont préconisés. L'ozonation en particulier constitue une technique efficace pour ce type d'eau résiduaire. Le principal facteur limitant l'application de ce procédé sur site est le surcoût occasionné. Ceci explique pourquoi la réduction de la dose d'ozone à appliquer est un des facteurs déterminant son application. L'emploi de catalyseur est une piste d'étude qui permettrait d'augmenter les potentialités de traitement de la DCO dure par ozonation.

La thèse porte sur la décoloration et l'amélioration de la biodégradabilité d'un effluent d'origine agro-alimentaire préalablement bio-traité, par l'ajout d'une étape d'ozonation catalytique de la matière bio-réfractaire dite « DCO dure ». Les objectifs généraux de la thèse sont, d'une part, (i) la décoloration et l'optimisation de la biodégradabilité de la DCO dure par l'ozonation, pour favoriser directement ou indirectement la valorisation de la matière organique sous forme de biogaz. D'autre part, cette étude a pour objet (ii) de

¹ <http://www.labetterave.com/> (2009) Chiffres clés - France.

minimiser la demande en ozone afin de réduire le coût du traitement par un procédé d'ozonation catalytique.

L'originalité de la thèse réside dans l'application de l'ozonation catalytique hétérogène comme post-traitement à la filière telle que décrite précédemment, et dans le couplage optimisé du prétraitement aux procédés biologiques de la station d'épuration. La finalité est de proposer une alternative aux procédés actuels requérant des prétraitements par évapo-concentration pour des effluents chargés en matière organique dont une fraction est bioréfractaire. A la différence des procédés actuellement industrialisés, l'ozonation catalytique n'est pas envisagée pour éliminer la DCO réfractaire, mais pour la convertir en DCO utilisable pour les procédés biologiques d'épuration afin de proposer une filière durable de traitement des rejets des industries de fermentation des mélasses.

1.2 Plan de la thèse

Le **chapitre 2** fait le point sur les connaissances bibliographiques relatives à :

- la DCO dure contenue dans les effluents des industries de fermentation des mélasses,
- l'état de l'art des prétraitements physico-chimiques appliqués à ces effluents industriels et en particulier le procédé d'ozonation catalytique hétérogène.

Ce chapitre permet d'appréhender les enjeux scientifiques de la thèse.

Le **chapitre 3** établit les principes généraux des matériels et méthodes utilisés.

Les résultats sont détaillés dans les **chapitres 4 à 7** qui abordent chacun un axe d'étude du procédé de dépollution.

Le **chapitre 4** analyse les paramètres physico-chimiques et biologiques de la DCO dure des effluents de fermentation de mélasses et introduit l'effluent synthétique.

Le **chapitre 5** établit les performances du couplage de l'ozonation simple avec les procédés biologiques conventionnels appliqué à l'effluent industriel.

Le **chapitre 6** décrit l'impact des catalyseurs solides sur la DCO dure de l'effluent industriel et de l'effluent synthétique.

Le **chapitre 7** décrit l'impact des catalyseurs solides sur la DCO dure de l'effluent industriel lors de l'ozonation.

Enfin, un résumé des résultats obtenus et une synthèse générale concluent cette thèse.

Chapitre 2. Etude bibliographique

Ce chapitre bibliographique présente tout d'abord les effluents industriels de fermentation de mélasses ; puis, les traitements combinés ozonation/procédé biologique ; enfin, l'ozonation catalytique hétérogène. Une conclusion évaluant les enjeux de la thèse est également proposée.

2.1 DCO dure des industries de fermentation de mélasses

Cette partie présente les effluents étudiés dans cette thèse en lien avec les procédés industriels qui les ont générés et cherche à mettre en évidence les composés caractéristiques de la DCO dure.

2.1.1 Origines de la pollution contenue dans les effluents de fermentation de mélasses

2.1.1.1 Mélasses et procédés de fermentation

La principale source de matières premières des industries de fermentation de mélasses est un sous-produit de l'industrie sucrière, appelée mélasse. L'industrie sucrière exploite deux produits agricoles : la canne et la betterave. Cette dernière est la plus utilisée en France. Pour une tonne de betterave employée, la production de sucre génère environ 40 kg de mélasses sucrées qui contiennent environ 50% de sucre et 25% d'eau (Moletta (2006)). Les mélasses de betterave et de canne comportent, en poids de matières sèches, respectivement 62% et 64% de sucre fermentescible et 40% de non-sucre. La teneur en azote est caractéristique de l'origine de la mélasse : les matières azotées représentent 15% des matières sèches pour la mélasse de betterave contre 5.4% pour la mélasse de canne. En proportion, les teneurs en composés inorganiques des mélasses sont également spécifiques de leur origine, comme rapporté dans le tableau 1, établi d'après Moletta (2006) et Parnaudeau et al. (2008).

Tableau 1 : Composition ionique simplifiée des mélasses selon leur origine

	Mélasse de Canne	Mélasse de Betterave
Ca ²⁺	+++	+
Na ⁺	+	+++
Cl ⁻	+++	+
K ⁺	+	+
Bilan ionique (mEq.kg ⁻¹)	285	909

Ces résidus représentent une pollution importante puisqu'ils contiennent une charge organique très élevée, respectivement 92-100 kg.m⁻³ et 52-58 kg.m⁻³ (Nandy et al. (2002)). En France, il existe, à l'heure actuelle, deux grands types d'utilisation de ces résidus :

- La valorisation en alimentation du bétail et comme engrais. Cette application ne génère pas d'effluent directement, elle ne sera pas détaillée par la suite.
- La valorisation par fermentation pour la production d'alcool (286 000 t/an), de levures (121 000 t/an) et de produits pour la chimie comme les acides aminés et l'acide citrique (91 000 t/an).

La production d'alcool à partir des mélasses est basée sur leur fermentation par une levure, le plus souvent de l'espèce *Saccharomyces cerevisiae*, en l'absence d'aération. La production de levures alimentaires (boulangerie, bière, alcool) à partir de mélasses (diluées, acidifiées, enrichies en phosphate de calcium portées à ébullition, neutralisées, ...) est conduite en condition aérobie afin de maximiser la croissance du micro-organisme (*Torulopsis utilis*, *Saccharomyces cerevisiae*, ...). Afin qu'elle convienne à une bonne fermentation, la mélasse doit subir un pré-traitement comprenant plusieurs phases :

- dilution du sirop de mélasse,
- sulfuration de cette solution diluée pour fixer le pH,
- épuration de la solution diluée par centrifugation afin d'éliminer les particules solides,
- stérilisation de la solution diluée jusqu'à 130°C afin de supprimer tous les micro-organismes.

Ces procédés industriels nécessitent des volumes d'eau importants et produisent une eau usée dont la DCO peut dépasser 80 g.L⁻¹ (Percheron (1997)). De plus leur couleur brune et leur pH acide de l'ordre de 4 sont caractéristiques de ces effluents.

2.1.1.2 Techniques de dépollution des vinasses

Les techniques de dépollution appliquées dans les entreprises de fermentation des mélasses peuvent être de deux types :

- physico-chimiques : l'évaporation est utilisée pour effectuer une concentration de l'effluent ; elle est suivie par l'incinération, ce procédé de combustion assure la minéralisation de la matière organique. Ces procédés se caractérisent par une importante consommation énergétique.
- biologiques : les procédés principaux se produisent en conditions anaérobie, aérobie et anoxie.

De part leur DCO élevée, les effluents de fermentation des mélasses sont avantageusement traités par digestion anaérobie. Le traitement anaérobie permet la transformation de la pollution carbonée en méthane (CH₄) et dioxyde de carbone (CO₂). Comme indiqué sur la figure 1, la digestion anaérobie se déroule selon trois étapes successives :

- 1 - hydrolyse des macromolécules,
- 2 - acidification de la matière organique en hydrogène gazeux (H₂), CO₂ et acides gras volatils (AGV)
- 3 - conversion de ces intermédiaires réactionnels en biogaz constitué principalement de CH₄ et CO₂.

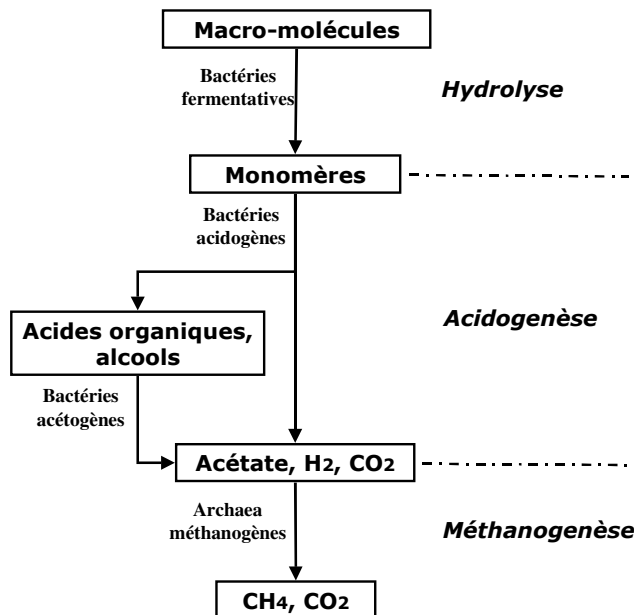
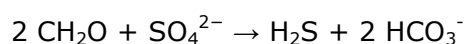


Figure 1 : Principales voies métaboliques et nature des populations microbiennes de la digestion anaérobie

Ce procédé requiert une association symbiotique de micro-organismes. Dans un premier temps, les micro-organismes acidogènes utilisent l'oxygène dissous et lié aux molécules de l'effluent pour produire des AGV. Ils créent ainsi les conditions idéales au développement des Archaea méthanogènes, en condition anaérobie avec des composés de faible poids moléculaire. Dans un second temps, les méthanogènes consomment ces AGV, maintenant des conditions de pH favorables aux acidogènes. Les effluents de mélasses contiennent des composés soufrés qui favorisent d'autres voies métaboliques, en particulier celles liées à la sulfato-réduction. Le soufre est réduit par les micro-organismes sulfato-réducteurs selon la réaction simplifiée suivante :



Les composés azotés sont hydrolysés au cours de la digestion anaérobie, libérant de l'azote inorganique, selon le pH sous forme d'ammonium ou d'ammoniac ($pK_a = 9.2$). Les interactions entre les différentes voies métaboliques sont complexes, il a été montré qu'il était possible d'effectuer une dépollution carbonée et azotée simultanée sur des effluents de fermentation de mélasses (Percheron (1997)).

Ensuite le traitement biologique aérobie des effluents prétraités par digestion anaérobie permet une finition de la dégradation de la charge polluante des rejets. Ce procédé consiste principalement en l'oxydation de la matière organique par des micro-organismes hétérotrophes aérobie qui l'utilisent pour synthétiser de la biomasse (boues activées) en présence d'oxygène, comme indiqué sur la figure 2.

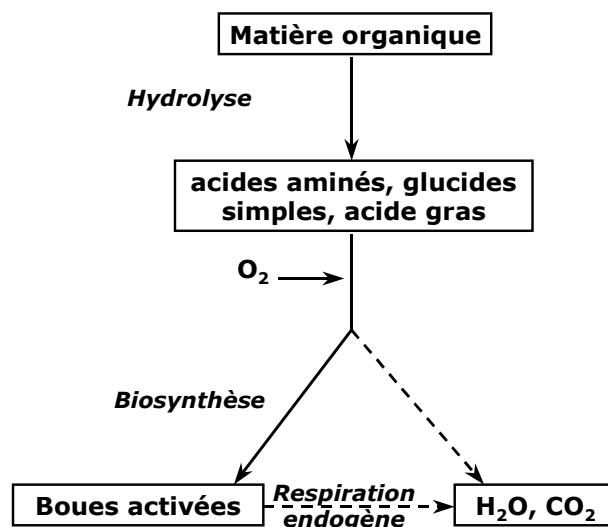
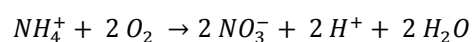


Figure 2 : Principe de l'élimination de la pollution carbonée en condition aérobie

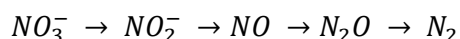
La composition des cellules ainsi formées est généralement modélisée par la formule $C_{60}H_{87}N_{12}O_{23}P$. Un autre phénomène appelé respiration endogène est caractérisé par une autoconsommation des micro-organismes. Les procédés à aération prolongée favorisent la respiration endogène pour réduire la quantité de boue qui constitue un déchet généré par le procédé de traitement. Parallèlement à l'oxydation de la matière organique, l'azote réduit issu de la digestion anaérobie, principalement sous forme ammoniac, subit une nitrification biologique. Celle-ci résulte de l'action de micro-organismes autotrophes selon des réactions successives réalisées par deux groupes de bactéries : l'oxydation de l'ammonium en nitrites par des *Nitrosomonas*, suivie de l'oxydation des nitrites en nitrates par des *Nitrobacter*. L'équation bilan d'oxydation en nitrification est la suivante :



Les taux de croissance des micro-organismes autotrophes sont faibles par rapport à ceux des hétérotrophes également présents, ce qui implique de maintenir dans les

réacteurs des temps de séjour suffisants pour ne pas lessiver les bactéries nitrifiantes. Par ailleurs, la nitrification consomme 7.14 g d'alcalinité, exprimée en CaCO_3 , par gramme d'azote ammoniacal oxydé. En outre, les sulfures issus de la digestion anaérobie de l'effluent de fermentation de mélasses sont oxydés sous forme de sulfates.

Finalement les nitrates produits lors de la nitrification sont éliminés par la suite, également par voie biologique. La dénitrification est le processus qui conduit à la réduction des nitrates en azote gazeux par des bactéries hétérotrophes, qui utilisent l'oxygène des nitrates comme donneur d'électrons, en condition d'anoxie. Les réactions de dénitrification peuvent se résumer ainsi :



Il existe plusieurs espèces de bactéries dénitrifiantes, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus* et *Pseudomonas*. Le métabolisme de ces micro-organismes nécessite de la DCO biodégradable comme donneur d'électron. Cette fraction de DCO n'est plus disponible à ce stade de la filière de traitement. Ainsi, une source externe de carbone biodégradable doit être ajoutée pour permettre la dénitrification biologique ; généralement, du méthanol est ajouté. Par ailleurs, les réactions microbiennes produisent de l'alcalinité.

En résumé, la filière biologique classique assurant la dépollution des vinasses se base sur les deux étapes principales « digestion anaérobie » suivie d'une « finition aérobie » qui est souvent complétée par une étape anoxie de « dénitrification ». A l'issue de ces étapes de traitement des vinasses, une DCO résiduelle concentrée ($> 1 \text{ g.L}^{-1}$) persiste. Elle est caractérisée par sa couleur brune et son caractère bioréfractaire ; sa composition complexe et variable est dépendante de l'ensemble des procédés des filières de production et de dépollution. Cette thèse porte sur cet effluent ultime des industries de fermentation des mélasses.

2.1.2 Caractéristiques de la pollution des effluents de fermentation de mélasses

2.1.2.1 Composition générale

Les effluents de fermentation de mélasses contiennent une pollution de nature complexe, dont la principale caractéristique est leur teneur élevée en DCO, leur couleur brune et leur absence de biodégradabilité (après épuration biologique).

Les polluants qui constituent cet effluent peuvent provenir du substrat utilisé pour la production du sucre (canne ou betterave), du procédé de fabrication du sucre, du procédé de fermentation et du procédé de traitement des eaux associé qui requièrent tous des ajouts de produits chimiques comme les acides phosphorique et sulfurique, la soude, les sulfites, l'hypochlorite de sodium, l'hydroxyde et le phosphate d'ammonium (Ciftci et al. (1993)).

Parmi les principaux constituants, les mélanoïdines, de par leur couleur et leur résistance à la dégradation biologique, sont particulièrement importantes pour notre étude. D'après Mersad (2001), leur concentration est plus élevée dans la mélasse de betterave que dans celle de canne, ce qui s'explique par :

- une plus grande teneur en acides aminés et en composés azotés dans la betterave,
- des conditions du procédé plus favorables à leur formation, comme une température élevée et un pH plus alcalin (cf partie 2.1.2.2).

2.1.2.2 Mélanoïdines

Les mélanoïdines sont, par définition, des colorants à hauts poids moléculaires issus de la condensation entre un composé à fonction carbonyle et une amine. On appelle aussi ces polymères « Produits de la Réaction de Maillard » (PRMs).

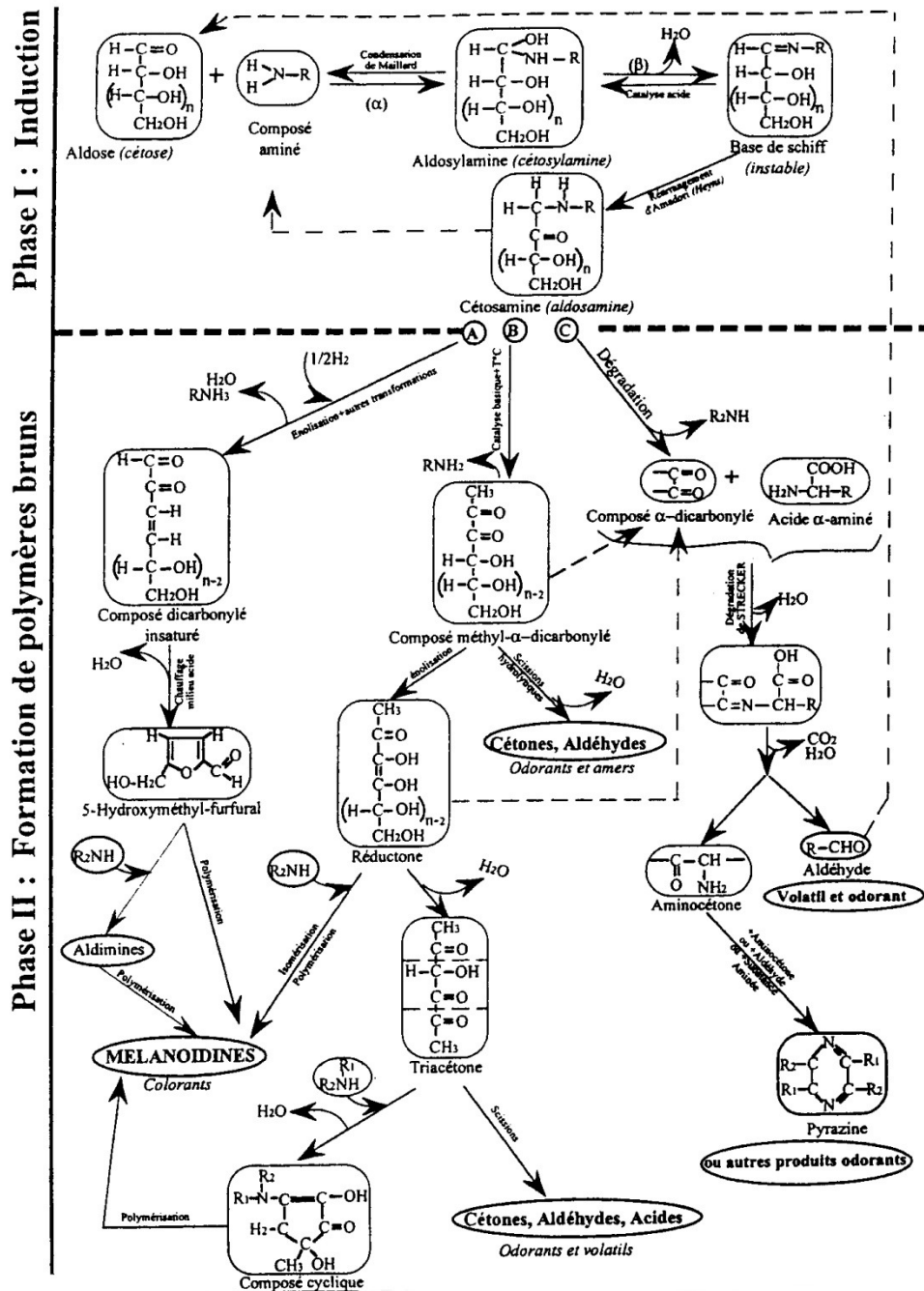


Figure 3 : Schéma général des réactions de Maillard à partir d'un aldose et d'un acide aminé

Comme indiqué sur la figure 3 proposée par Mersad (2001), ces produits sont issus d'une série de réactions complexes que l'on peut décomposer, en partant de la réaction entre un aldose ou cétose et un composé aminé, comme suit :

- **Phase 1 :** Induction. Cette réaction commence par la condensation entre les deux réactifs puis est suivie par le réarrangement d'Amadori qui produit des cétosamines incolores à partir des aldoses, ou par le réarrangement de Heyns à partir des cétoses qui produit une aldosamine.

- Phase 2 : Formation des polymères bruns. Ces réactions sont basées sur les transformations des cétosamines qui peuvent suivre trois voies différentes :
 - o *Voie A.* C'est la voie principale qui conduit à la formation du 5-hydroxyméthyl-furfural (HMF) incolore qui par polymérisation directe aboutit à la formation de mélanoïdines ou après réaction à des composés aminés forme des aldimines qui produisent à leur tour des mélanoïdines par polymérisation.
 - o *Voie B.* C'est une voie plus complexe qui met en jeu plusieurs types de réactions (scissions, émolisation, isomérisation, etc.) qui conduisent, entre autres, à la formation de mélanoïdines.
 - o *Voie C (Dégradation de Strecker).* Cette voie produit des mélanoïdines de manière indirecte. A l'issue de la dégradation des acides aminés par des composés carbonylés provenant principalement de la dégradation des cétosamines sont produits des aldéhydes qui vont se recondenser avec des acides aminés pour initier de nouvelles réactions de Maillard.

Il n'existe pas de formule simple et unique pour décrire la composition et la structure chimique des mélanoïdines, elles dépendent des réactifs (nature et proportion) et des conditions appliquées (température, durée, pH, solvant...) au cours de leur synthèse. Outre leur caractère bioréfractaire ; leur(s) groupement(s) chromophore(s), leur poids moléculaire compris entre 5 000 et 40 000 Da et leur charge négative acide sont les caractéristiques principales de ces composés chimiques (Yaylayan et al. (1998)).

2.1.2.3 Autres composés spécifiques

Dans les effluents de fermentation de mélasses, de nombreux composés se retrouvent en sortie de traitement. Les teneurs résiduelles sont fonction du degré d'épuration atteint lors des traitements biologiques et de leur biodégradabilité. Parmi ces composés, on peut noter : la bétaine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la leucine, l'acide gallique, le phénol, l'acide oxalique, des composés phénoliques : acide tannique (Gaspard et al. (2006)) et humiques, les caramels et le furfural (dus à l'hydrolyse acide). Selon leur biodégradabilité, ces produits pourront se retrouver dans l'effluent de sortie de traitement des eaux. Enfin, les micro-organismes impliqués dans la dépollution peuvent également sécréter et générer des sous-produits, appelés exo-polymères microbiens (EPMs), en fonction de leur biodégradabilité, ils pourront également se retrouver dans les effluents (Lebrun (1999)). D'une manière générale, les séquences biologiques assurant

un traitement poussé, il est prévisible de trouver de la DCO bioréfractaire en grande majorité dans les effluents de fermentation de mélasses.

Les constituants chimiques étant très variés, leur caractérisation ne pourra se baser que sur des paramètres physico-chimiques globaux tels que la DCO, le COT et la couleur, complétés par des tests de biodégradabilité. Pour les composés inorganiques, on retrouve principalement les formes oxydées comme les sulfates, des phosphates, des nitrates résiduels et des chlorures. Le tableau 2 rapporte les valeurs moyennes observées dans les différentes études portant sur des effluents de fermentation de mélasses après traitement biologique anaérobie + aérobie et élimination des MES (décantation/filtration).

Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques moyens des effluents de fermentation de mélasses épurés biologiquement. (anaérobie + aérobie)

(1) Coca et al. (2005) (2) Coca et al. (2007) (3) Peña et al. (2003) (4) Gladchenko et al. (2004) (5) Pala et al. (2005) (6) Liang et al. (2009) (7) Liang et al. (2009) (8) Ryan et al. (2008) (9) Altinbas et al. (2003)

Paramètre	Unité	Moyenne	Ecart-type	Coef. var.	Réf.
DCO	mg.L ⁻¹ (O ₂)	2633	1654	63%	(1)-(9)
COT	mg.L ⁻¹ (C)	1000	-	-	(1)
pH	-	8	1	7%	(1)-(8)
Couleur	ua (475 nm)	2.2	0	21%	(1)-(3) (6)-(7) (9)
Alcalinité	mg.L ⁻¹ (CaCO ₃)	6317	3115	49%	(1)-(2) (6) (7) (9)
NTK	mg.L ⁻¹ (N)	584	712	122%	(1) (4)-(5)
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹ (N)	357	557	156%	(1) (4)-(5)
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	435	234	54%	(1) (4) (7)
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹ (N)	180	99	55%	(4) (6)
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	835	833	100%	(1) (4)-(7)
PO ₄ ³⁻	mg.L ⁻¹	5	3	63%	(5) (9)
DBO ₅	mg.L ⁻¹ (O ₂)	59	52	89%	(5) (7)

Ces données mettent en évidence la variabilité des effluents, du fait des procédés appliqués en amont et de la nature du substrat sucré. Cependant, il ressort que ces effluents se caractérisent par une DCO élevée, supérieure à 1 g.L⁻¹, un pH basique, une coloration brune et une matrice inorganique importante.

2.1.2.4 Evaluation de la DCO dure

La DCO dure est la fraction de la DCO constituée par les composés organiques non biodégradables, lentement ou très lentement biodégradables et les toxiques. La notion de biodégradabilité est relativement subjective, elle ne peut être dissociée de la méthode de mesure utilisée et des conditions appliquées, en particulier :

- condition : aérobie, anaérobie, anoxie ;
- mise en œuvre : batch, semi-continu, continu ;
- biomasse : ratio substrat/biomasse, culture pure ou mixte, biomasse fraîche ou adaptée, ajout de nutriments, etc. ;
- durée de la biodégradation.

Plusieurs méthodes ont été identifiées, certaines sont normées, mais il n'existe pas de méthode unique standardisée pour déterminer la biodégradabilité (Painter (1995)). La méthode la plus classique est la DBO₅. En présence de DCO dure, les composés peuvent être lentement biodégradables, aussi, il est préférable d'appliquer la méthode DBO sur de plus longues périodes (20-28 jours) pour déterminer la biodégradabilité ultime. En conditions anaérobie, il est possible d'évaluer la biodégradabilité par la méthode du potentiel méthane. Par ailleurs, les méthodes respirométriques, l'estimation des taux de croissance et en particulier les cinétiques de dégradation peuvent apporter un complément d'informations quant à la biodégradabilité du substrat. Lorsque la composition chimique du substrat est connue, il existe des modèles prédictifs de biodégradation.

L'ensemble de ces techniques permettent de quantifier la teneur en DCO bioréfractaire des effluents, avec une variabilité qui est directement liée au protocole expérimental appliqué. Lorsque l'effluent contient plusieurs fractions, les techniques en batch ne sont pas recommandées car elles ne permettent pas de les distinguer. Dans ces cas là, des réacteurs de laboratoire en continu ou semi-continu sont préférables ; ils permettent, en outre, de simuler le fonctionnement des procédés en conditions réelles.

2.1.3 Procédés de traitement des effluents de fermentation de mélasses épurés biologiquement

Comme il a été expliqué précédemment, en sortie de procédé de fermentation de mélasses, la vinasse rejetée est dépolluée par des traitements biologiques poussés qui permettent d'éliminer, presque intégralement, la DCO biodégradable. Cependant le rejet ultime, que l'on appellera par la suite effluent de fermentation de mélasses, du fait de ses caractéristiques physico-chimiques et biologiques (DCO dure), ne peut être rejeté dans le milieu naturel ni renvoyé en station d'épuration biologique urbaine. Aussi cette partie propose un état des lieux des technologies pouvant être appliquées à ce type de rejet.

2.1.3.1 Traitements biologiques

Beaucoup d'études ont été réalisées afin de caractériser des micro-organismes capables de dégrader et décolorer les effluents de fermentation de mélasses. De nombreux micro-organismes ont été isolés, parmi les bactéries, les champignons et les levures comme rapporté par Pant et al. (2007) dans leur revue. Ces études, parce qu'elles sous-tendent un traitement en culture pure, ne seront pas détaillées. Ainsi, cette section ne décrira que les techniques physico-chimiques.

2.1.3.2 Adsorption

L'adsorption a été appliquée aux effluents de fermentation de mélasses dans plusieurs études. Satyawali et al. (2007) ont montré que le charbon actif permettait d'éliminer 96% de la couleur contenue dans un effluent de fermentation méthanisé et 88% de la DCO, mais également, que les charbons actifs pouvaient éliminer la couleur contenue dans des solutions synthétiques de mélanoidines. Cela avait également été observé par Bernardo et al. (1997). En outre, Figaro et al. (2006) ont étudié la capacité d'adsorption des différentes fractions des effluents de distillerie méthanisés sur des charbons actifs et identifié un effet de compétition pour l'accès aux pores des charbons qui est limité lorsque des macropores et des mésopores sont présents. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont montré, dans une autre étude (Figaro et al. (2009)), que les composés colorés étaient mieux adsorbés sur charbon actif aux pH acides, ce qui semble indiquer que des liaisons non-électrostatiques sont impliquées. Tahar et al. (2004) ont également observé que 30 g.L⁻¹ de charbon actif en poudre permettaient d'éliminer simultanément, la couleur dans son intégralité, ainsi que la moitié de la DCO qui était contenue dans la vinasse. Ces études indiquent que les mélanoidines ont une affinité chimique pour les

surfaces actives du charbon actif plus importante que les molécules incolores de l'effluent. Cependant la régénération thermique des lits de charbon saturés est coûteuse.

2.1.3.3 Coagulation-floculation

La coagulation et la floculation sont des techniques performantes pour déstabiliser les colloïdes contenus dans les effluents de fermentation de mélasses. Le chlorure ferrique a été utilisé par Gladchenko et al. (2004) et par Liang et al. (2009). Ces derniers auteurs ont observé qu'au dosage optimal (pH 8.5, $[\text{FeCl}_3] = 3.5 \text{ g.L}^{-1}$) il était possible d'éliminer 96% de la couleur et 86% de la DCO d'un effluent de fermentation traité biologiquement (anaérobie + aérobie). Ils ont montré par ailleurs une plus grande efficacité en présence de mélanoidines à faible poids moléculaire. Dwyer et al. (2009) ont étudié les performances de la coagulation en présence de sulfate d'aluminium, pour traiter les eaux urbaines mixtes contenant des mélanoidines provenant d'une industrie de fermentation de mélasses et pour une eau synthétique contenant également des mélanoidines. Ils ont obtenu des meilleures performances pour les mélanoidines à haut poids moléculaire ($> 10 \text{ kDa}$) et, à la dose optimale de 30 mg.L^{-1} d'aluminium, 75% de la couleur a été éliminée contre 30% du carbone organique dissous. Cependant la coagulation-floculation est un traitement coûteux qui requiert des réactifs et de l'énergie pour assurer une déstabilisation efficace lors de la coagulation ainsi qu'une étape de décantation/filtration. En outre ce procédé génère des boues contenant des composés bioréfractaires et des réactifs chimiques qu'il faut être en mesure de gérer par la suite.

2.1.3.4 Autres procédés

D'autres procédés comme l'électrocoagulation ont été appliqués aux effluents de fermentation de mélasses préalablement traités par voie biologique. Kobya et al. (2008) ont comparé les électrodes à base de fer à celles contenant de l'aluminium, tandis que Thakur et al. (2009) ont utilisé une électrode en acier inoxydable et Ryan et al. (2008) ont comparé l'électrocoagulation à la coagulation avec des sels de fer et d'aluminium. Toutes les études confirment que ce procédé permet d'éliminer 90 à 98% de la couleur et 60 à 80% de la DCO. Pikaev (2002) a évalué l'effet des radiations γ (à la dose de 3.5 kGy) sur un effluent de fermentation de mélasses prétraité biologiquement (anaérobie + aérobie). Les ultrasons ont été appliqués par Sangave et al. (2007) afin d'améliorer la biodégradabilité des effluents de fermentation de mélasse, le prétraitement n'ayant pas conduit à une élimination de la DCO mais à sa modification : la fragmentation des polymères à hauts poids moléculaires qui a permis d'éliminer 13% de la DCO dure initiale. Satyawali et al. (2008) rapportent dans leur revue que des membranes

d'ultrafiltration et d'osmose inverse ont également été testées pour la décoloration des effluents de mélasses, mais que le colmatage des membranes par les polymères colorés à haut poids moléculaire limite leur application.

2.1.3.5 Oxydation

L'oxydation et l'oxydation avancée sont des techniques qui ont aussi été appliquées aux effluents de fermentation de mélasses. D'après Satyawali et al. (2008) certains procédés n'ont pas été performants, comme la chloration qui n'a produit qu'une élimination temporaire de la couleur. Egalement, le peroxyde d'hydrogène combiné aux radiations UV qui n'a permis qu'une réduction marginale de la DCO. D'autre part, l'oxydation supercritique a été appliquée aux effluents de fermentation de mélasses par Goto et al. (1998), mais ce procédé génère une consommation d'énergie trop élevée pour une éventuelle application.

En revanche, le procédé Fenton, qui nécessite comme réactifs le peroxyde d'hydrogène (oxydant) et le fer sous forme Fe^{2+} ou Fe^{3+} (catalyseur), à pH acide, a été efficacement appliqué par Pala et al. (2005) à un effluent de fermentation de mélasses prétraité biologiquement (anaérobie + aérobie). Les meilleures performances ont été obtenues à pH 4 avec des concentrations élevées en réactifs (1200 mg.L^{-1} de Fe^{2+} et 800 mg.L^{-1} de peroxyde d'hydrogène) : 99% de la couleur a été éliminée et 88% de la DCO a été minéralisée. Après traitement, le pH est neutralisé et le fer dissous doit être éliminé par précipitation, ce qui génère des boues d'hydroxydes métalliques.

Egalement, l'ozonation (cf partie 2.2) est une technique d'oxydation qui peut être favorablement appliquée aux effluents de fermentation des mélasses. Ce procédé a permis l'élimination de 80% de la couleur et 15 à 25% de la DCO d'un effluent prétraité biologiquement lors de l'expérimentation menée par Peña et al. (2003). Ces auteurs ont par ailleurs observé une amélioration de la biodégradabilité (DBO_5). Afin d'améliorer les performances de l'ozonation, Zeng et al. (2009) ont étudié l'ozonation catalytique hétérogène en présence d'un oxyde d'étain (cf. partie 2.3).

Ces technologies d'oxydation, notamment l'ozonation, sont très performantes mais également très coûteuses. Elles devraient donc être avantageusement combinées à la biodégradation (cf partie 2.2) et pourraient, en outre, être optimisées par l'utilisation de catalyseurs (cf partie 2.3).

2.2 Traitement combiné ozone / biologique des effluents bioréactaires

Cette thèse porte sur le traitement physico-chimique d'ozonation de la DCO dure des industries de fermentation des mélasses. Il est par conséquent utile d'analyser plus avant les potentialités de ce procédé physico-chimique et en particulier son couplage aux bioréacteurs.

2.2.1 Oxydant : l'ozone

2.2.1.1 Propriétés générales

L'ozone est un oxydant de formule O_3 , instable en milieu aqueux qui possède une importante capacité d'attaque des composés organiques, à température et pression ambiantes. L'ozone présente, à $pH = 0$, un potentiel standard d'oxydoréduction de 2.07 V, qui le place parmi les oxydants les plus puissants (Perry et al. (1997)). Ce gaz est obtenu in situ, par activation électronique de l'oxygène dans des générateurs produisant une décharge électrique capable d'ioniser le dioxygène qui se recombine par la suite en ozone.

En phase aqueuse, la molécule d'ozone peut être décrite comme un hybride de résonance entre quatre formes limite représentées sur la figure 4.

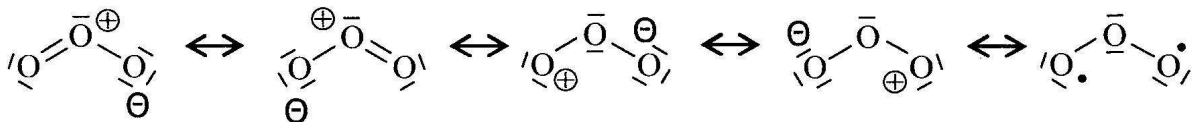


Figure 4 : Structures de résonance de la molécule d'ozone

L'ozone est largement utilisé pour le traitement des eaux de consommation (amélioration des qualités organoleptiques, action bactéricide, oxydation de la matière organique...), des eaux des piscines (désinfection), des eaux industrielles (décoloration, désodorisation, amélioration de la biodégradabilité...), des eaux résiduaires urbaines (désinfection, désodorisation...) et pour la réduction de la production de boues (Masschelein (1991), Degrémont (2005)).

L'action de l'ozone en solution aqueuse résulte de deux phénomènes :

- d'abord, un transfert physique par mise en solution et transfert gaz/liquide,

- puis, des réactions physico-chimiques par action de l'ozone sur des composés oxydables.

Outre l'oxydation des espèces inorganiques réduites contenues dans l'eau, l'effet chimique de l'ozone dissous sur des matières organiques oxydables dépend essentiellement de deux réactions d'oxydation simultanées :

- une action directe et sélective sur les insaturations de la matière organique par l'ozone moléculaire dissous : en considérant les structures de résonance de la molécule d'ozone, ce réactif agit comme un dipôle, un agent électrophile ou un agent nucléophile,

- une action indirecte plus large résultant de l'attaque des molécules présentes dans le milieu par des entités radicalaires formées lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau (principalement par le radical hydroxyle OH^\bullet). Ce radical possède un potentiel d'oxydoréduction égal à 2.8 V, ce qui est 1.35 fois plus élevé que celui de l'ozone moléculaire. Cette propriété justifie le développement des procédés d'oxydation avancée, pour obtenir une oxydation plus poussée (cf. partie 2.3). Les radicaux sont produits par des réactions en chaîne initiées par les ions hydroxydes, les métaux réduits, le peroxyde d'hydrogène. Leur production est inhibée par des composés comme les alcools tertiaires et les carbonates. Des études ont montré qu'à faible pH, l'ozone moléculaire est le principal oxydant alors qu'à pH élevé, c'est l'action des radicaux qui prédomine (Hoigné et al. (1976)).

En production d'eau potable, l'action de l'ozone sur les matières organiques naturelles dissoutes de l'eau consiste essentiellement à en modifier la nature (Von Gunten (2003)): elles deviennent plus polaires, plus hydrophiles, plus riches en oxygène, de poids moléculaire plus faible, plus acides par l'introduction de groupes COOH et, dès lors, plus facilement oxydables et décomposables biologiquement. Concernant les polluants de eaux potables, des études d'ozonation ont mis en évidence l'efficacité de ce traitement pour éliminer certains herbicides peu biodégradables comme l'atrazine et ses dérivés (Bianchi et al. (2006)).

En traitement des eaux résiduaires, l'ozone rend les virus inactifs, permet la lyse des cellules et la rupture des bactéries filamenteuses. Lorsque de la matière organique en suspension est présente dans les eaux à traiter, et lorsque les eaux sont chargées en DCO, il existe une compétition pour l'ozone entre les phases solides en suspension et liquide contenant les espèces dissoutes. Cela entraîne une augmentation de la dose d'ozone à appliquer pour atteindre des taux donnés de désinfection ou d'élimination de la DCO, comme l'a indiqué Cesbron (2003).

2.2.1.2 Réactions de l'ozone sur les molécules organiques

Les structures de résonance de l'ozone conduisent à trois types de réactions chimiques avec la matière organique :

- la cyclo-addition 1,3 dipolaire,
- les réactions électrophiles,
- les réactions nucléophiles.

Cyclo-addition 1,3 dipolaire

Cette réaction avec l'ozone concerne les liaisons insaturées qui forment des intermédiaires instables, aboutissant à des produits carbonylés, aldéhydes ou cétones, ainsi que du peroxyde d'hydrogène. Cette réaction, appelé mécanisme de Criegee, simplifiée sur une liaison éthylénique, est représentée sur la figure 5.

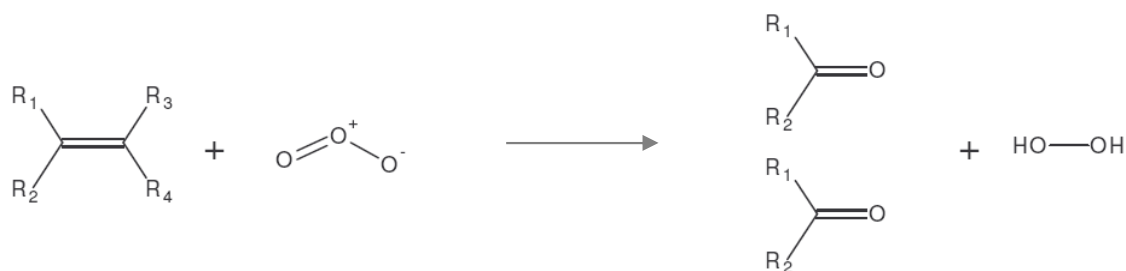


Figure 5 : Cyclo-addition de l'ozone sur liaison éthylénique

Réactions de substitutions électrophiles

L'ozone est un composé électrophile qui réagit avec les sites de forte densité électronique, comme -OH, -NH₂, -NO₂, -Cl, etc. Par exemple, les composés aromatiques substitués avec un groupement donneur d'électron (R-) réagissent avec l'ozone pour former des dérivés aromatiques ortho- et para-hydroxylés, comme représenté sur la figure 6.

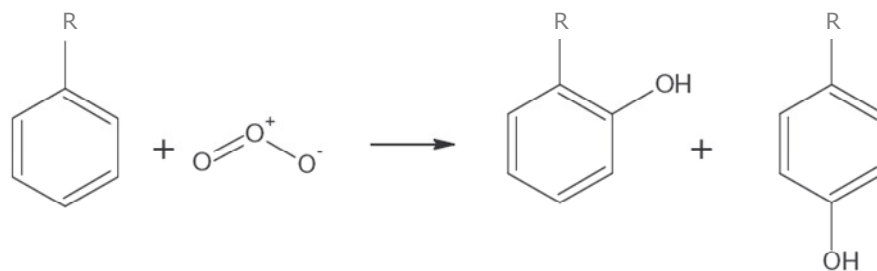


Figure 6 : Substitution électrophile de l'ozone sur les aromatiques

Par la suite, les cycles aromatiques peuvent être oxydés, entraînant généralement la rupture du cycle et produisant des composés aliphatiques. En revanche, en présence de groupements attracteurs d'électrons comme $-\text{COOH}$ ou $-\text{COCH}_3$, la réactivité de l'ozone est réduite. Ainsi les réactions sur les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique et sur les hydrates de carbone sont lentes. Globalement, les composés oxygénés, réagissant avec l'ozone, produisent des composés de degré d'oxydation supérieur : de l'alcool, puis des aldéhydes et enfin des acides carboxyliques. Ils constituent donc les produits majoritaires de fin de réaction de l'ozonation par voie moléculaire. Les composés azotés comme les amines et les acides aminés, sous leur forme non dissociée, réagissent avec l'ozone pour former des acides carboxyliques et du nitrate. Les groupements chromophores, riches en électrons sont sensibles à l'attaque de l'ozone, comme par exemple les hétérocycles azotés contenant des doubles liaisons, que l'on retrouve dans la structure chimique des mélanoidines.

Réactions nucléophiles

L'attaque nucléophile de l'ozone concerne principalement le carbone lié à un atome d'azote, comme la liaison $>\text{C}=\text{N}-$.

2.2.1.3 Réactions de l'ozone sur les composés inorganiques

Les composés inorganiques réduits consomment de l'ozone, selon les réactions d'oxydo-réduction simples. Hoigné et al. (1985) ont établi les cinétiques de réactions de ces composés et montré que les réactions d'ordre 2 étaient plus rapides avec des formes moléculaires et anioniques, en comparaison aux formes protonées. Parmi les ions susceptibles de se retrouver dans les effluents de sortie de traitement biologique, on peut citer les formes réduites de l'azote, du soufre et le carbone inorganique.

Azote inorganique

Les nitrites sont rapidement oxydés en nitrates dans une large gamme de pH ; la constante de vitesse est estimée à $3.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans une moindre mesure, l'ammoniac peut être oxydé par l'ozone à des pH basiques ($k \cong 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Soufre inorganique

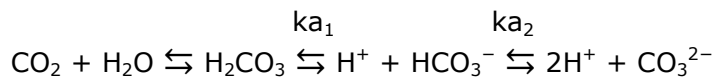
Selon le pH de la solution, les sulfures se retrouvent sous trois formes différentes :



Ces composés sont sensibles à l'oxydation par l'ozone, même à pH acide, et d'autant plus que le pH est basique, comme le prouve la constante cinétique à pH 9, de $3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour HS^- et S^{2-} . Ainsi les sulfures sont transformés au cours de l'oxydation en sulfites puis en sulfates.

Carbone inorganique

Les formes du carbone inorganique dépendent du pH, selon les équilibres suivants :



Avec $\text{pK}_{a_1} = 6.35$ et $\text{pK}_{a_2} = 10.33$ (à 25°C)

Ces espèces sont connues pour être des pièges à radicaux libres, leurs réactions sont détaillées dans la partie 2.3.2 consacrée à la réactivité des radicaux.

Autres composés

Les phosphates peuvent être considérés comme des pièges à radicaux, avec une constante de vitesse plus faible que celle des bicarbonates, de l'ordre de $10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Les ions chlorures ont une réactivité très faible vis-à-vis de l'ozone, avec une constante de vitesse inférieure à $10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Les métaux consomment de l'ozone, comme le fer ferreux qui réagit à pH 2 avec une constante de $5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, initiant la décomposition de l'ozone selon des réactions radicalaires décrites dans la partie 2.3.2 portant sur la réactivité des radicaux.

2.2.1.4 Expression des cinétiques des réactions directes

La vitesse de réaction moléculaire représentée par l'équation 1, s'exprime globalement selon un ordre 1 par rapport à :

- la concentration en ozone,
- la concentration de molécule oxydable (MO) par l'ozone.

$$r_{O_3} = k_{O_3} \cdot [O_3]_L \cdot [MO]_L \quad (\text{Eq. 1})$$

r_{O_3} vitesse de réaction moléculaire ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_{O_3} constante cinétique de l'ozone moléculaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$[O_3]_L$, $[MO]_L$ concentrations en ozone, en molécule oxydable, dans le liquide ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Les constantes de vitesse de composés potentiellement présents dans les effluents de fermentation de mélasses sont classées par ordre décroissant dans le tableau 3, d'après Reungoat (2007).

Tableau 3 : Constantes cinétiques de l'ozone moléculaire

Composé	k_{O_3} ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
organosoufrés	1.6 à $10 \cdot 10^3$
phénols	10^3
organonitrés	10 à $10 \cdot 10^2$
aromatiques	1 à 10^2
aldéhydes	10
cétones	1
alcools	10^{-2} à 1
acides carboxyliques	10^{-3} à 10^{-2}

Ces constantes d'oxydation directe par l'ozone sont à comparer à celles des radicaux hydroxyles sur les mêmes types de composés, dans la partie 2.3.2.

2.2.1.5 Suivi de l'ozonation d'effluents complexes

Le suivi de l'oxydation de la matière organique par l'ozone est basé sur deux paramètres globaux : la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et le Carbone Organique Total (COT). Le premier paramètre diminue au cours de l'ozonation puisque les molécules

sont oxydées et donc plus oxygénées, le second diminue dans une proportion plus faible et témoigne de la minéralisation du carbone initialement présent.

Un ratio est souvent utilisé pour quantifier l'effet de l'ozonation sur la matière organique : il s'agit du degré d'oxydation moyen (également Average Oxidation State). Il traduit le degré d'oxydation du carbone organique, selon l'équation 2:

$$AOS = \frac{4(COT-DCO)}{COT} \quad (\text{Eq. 2})$$

Les rendements d'élimination de la DCO ou du COT par ozonation sont à comparer aux rendements de conversion de la DCO ou du COT au cours de l'étape biologique (cf. partie 2.2.2).

2.2.2 Couplage de l'ozonation à la biodégradation : généralités

L'ozone est communément recommandé pour le traitement des effluents contenant des composés récalcitrants, colorés, toxiques ou non biodégradables. Parce qu'il est généralement admis que l'ozonation améliore la biodégradabilité, son couplage aux traitements biologiques paraît avantageux. Comme indiqué précédemment, après oxydation par l'ozone, les molécules organiques réactives sont plus polaires, plus petites, et de ce fait sont supposées être plus facilement biodégradables par les micro-organismes.

Le paramètre principal à optimiser pour les procédés combinés est la dose d'ozone (Alvares et al. (2001)). Pour les eaux résiduaires industrielles, les doses d'ozone sont variables, le tableau 4 rapporte quelques exemples industriels présentés par Degrémont (2005).

Tableau 4 : Applications de l'ozonation aux effluents industriels

Effluent	Dose d'ozone (mg.L ⁻¹)	Objectif
Textile	50 - 100	Décoloration
Pétrolier (raffinerie)	40 - 400	Elimination des phénols
Papetier (rejet)	100 - 200	Décoloration, détoxification (AOX)
Papetier (recyclage)	300	Elimination de la DCO et amélioration de la biodégradabilité
Lixiviat de décharge	500 - 2 000	Décoloration, élimination de la DCO
Chimique (rejet/recyclage)	500 - > 1 000	Elimination de la DCO, biodégradabilité

En réalité, il n'existe pas de moyen de prévoir l'évolution de la biodégradabilité en fonction de la dose d'ozone. Généralement, il y a initialement une proportionnalité entre dose appliquée et biodégradabilité jusqu'à une dose d'ozone optimale. Au delà de cette dose, la biodégradabilité diminue du fait de la minéralisation progressive de la matière organique (Alvares et al. (2001)), comme schématisé sur la figure 7.

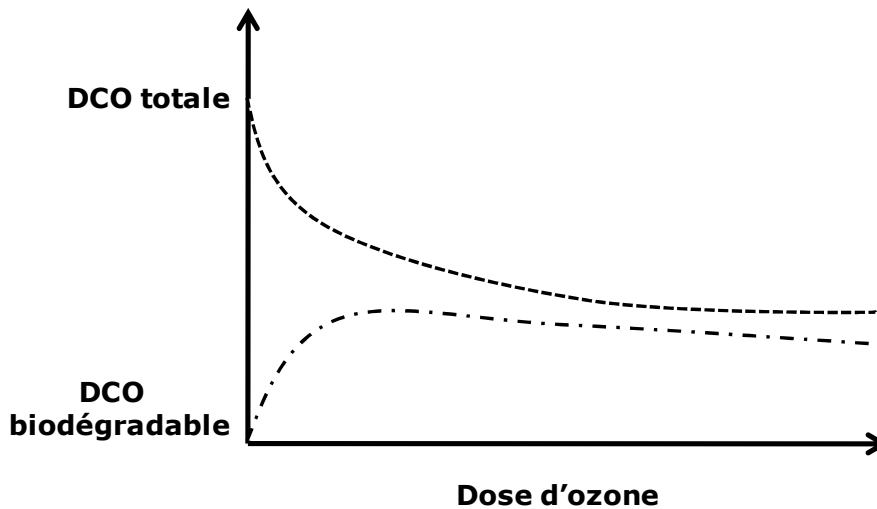


Figure 7 : Evolution théorique de la DCO en fonction de la dose d'ozone

Dans la majorité des cas, l'ozonation des effluents industriels est combinée à un post-traitement aérobie comme l'ont rapporté Alvares et al. (2001). Lorsque la DCO de l'effluent est suffisamment élevée, l'ozonation est combinée à la digestion anaérobie, principalement sur des eaux usées agroalimentaires, comme les margines (Benitez et al. (1997), Beltran-Heredia et al. (2002) et Beltran-Heredia et al. (2005)), les vinasses (Martin et al. (2002)), et les eaux de conserverie (Sigge et al. (2005)). Aucune étude portant sur un couplage avec la dénitrification anoxie n'a été recensée, à l'exception des études menées par Dytczak et al. (2007) et Ahn et al. (2002) sur le prétraitement des boues urbaines.

En considérant la DCO entrante dans le procédé (DCO_e), la DCO après ozonation (DCO_o) et la DCO sortante après biodégradation (DCO_s), les rendements d'élimination de la DCO peuvent s'exprimer selon les équations 3 à 5 :

$$\text{Rendement d'ozonation :} \quad R_{\text{ozonation}} = \frac{DCO_e - DCO_o}{DCO_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Rendement de la biodégradation :} \quad R_{\text{biodégradation}} = \frac{DCO_o - DCO_s}{DCO_o} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{Rendement du procédé combiné :} \quad R_{\text{procédé combiné}} = \frac{DCO_e - DCO_s}{DCO_e} \quad (\text{Eq. 5})$$

Le rendement du procédé combiné ne permet pas d'identifier l'optimisation du procédé, puisqu'il ne tient pas compte de la dose d'ozone appliquée. Ainsi, le rendement global pourrait être maximal si, dans le cas extrême, l'ozonation avait minéralisé toute la DCO. Généralement, un couplage optimisé correspond à celui qui permet une DCO en sortie la plus faible avec la dose d'ozone la plus faible, c'est-à-dire avec la DCO biodégradable après ozonation la plus élevée, cet optimum peut être modélisé (Esplugas et al. (2004)). Alvares et al. (2001) ont recensé les procédés combinant ozonation et biodégradation aérobie appliqués à des substrats variés ; il ressort de cette étude une gamme de doses optimales d'ozone comprises entre 0.23 et 1.04 mg O₃.mg⁻¹ DCO.

2.2.3 Application de l'ozonation aux effluents de fermentation de mélasses

Plusieurs études ont été menées sur l'ozonation d'effluents agro-alimentaires contenant des mélanoïdines. Un travail a porté sur l'analyse de paramètres ayant un effet sur les performances d'ozonation d'un effluent de fermentation de mélasses par Coca et al. (2005). Les variables étudiées étaient : le pH, la concentration en bicarbonate, la température et l'agitation. Le pH, la température et l'agitation n'ont pas eu d'effet déterminant. Ce travail a par ailleurs montré, qu'après une série d'expériences effectuées à 25°C et à pH 8.7 (pH de l'effluent), une réduction de la couleur d'environ 75% après 25 min et également 13% d'élimination de la DCO ont été obtenues, tandis que le COT n'a pas évolué, indiquant qu'aucune minéralisation du carbone n'a eu lieu. L'analyse des cinétiques d'ozonation de ce même effluent a permis de déterminer que la constante de réaction est comprise entre 0.6 et 3.8 10⁷ L.mol⁻¹.s⁻¹, pour une réaction du pseudo-premier ordre dans le film liquide (Coca et al. (2007)). Les ions bicarbonates ont confirmé leur effet inhibiteur sur les radicaux hydroxyles, les performances ont été améliorées avec un effluent décarbonaté, l'élimination de la couleur a atteint 83% et celle de la DCO 23%. En ramenant le pH à 5 et en ajoutant du peroxyde d'hydrogène au cours de l'ozonation, 89% de la couleur et 23% de la DCO ont pu être éliminées (Coca (2004)) sans entraîner de minéralisation, ni de diminution de la taille des molécules. Des essais sans carbone inorganique ont également montré une très légère amélioration des performances de l'ozonation en présence de peroxyde d'hydrogène (92% pour la couleur, 25% pour la DCO).

Des travaux conduits par Peña et al. (2003), ont mis en évidence l'effet de l'ozonation sur des mélanoïdines synthétisées de manière à avoir des effluents dont la couleur initiale est de même intensité, avec une matrice inorganique semblable. Une grande similitude avec les résultats sur l'effluent industriel a été obtenue pour les profils d'élimination de la couleur et de la DCO, des différences ont néanmoins été observées :

pour les mélanoidines synthétiques l'élimination de la couleur était plus élevée tandis que l'élimination de la DCO était moindre. Ceci confirme que l'ozone peut aussi être consommé dans l'effluent industriel par d'autres composés organiques ou inorganiques, rendant la distinction de la consommation de l'ozone des mélanoidines et des autres composés, difficile.

L'effet de l'ozonation en continu, sur des mélasses prétraitées par voie biologique, en appliquant 1.7 g.h^{-1} d'ozone avec un temps de séjour hydraulique de 45 min, a montré qu'il était possible d'améliorer la biodégradabilité de 40 à 50%, conduisant à un ratio DBO_5/DCO deux fois plus élevé (Peña et al. (2007)). Enfin, une étude menée par Mace (2004), sur des effluents de distillerie a révélé un faible effet positif du traitement d'ozonation à la dose $0.5 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1}$ DCO sur sa biodégradabilité anaérobie : 14% de DCO supplémentaire a pu être éliminée sous forme de biogaz. Cette étude confirme elle aussi, la possibilité d'appliquer un procédé combinant ozonation et biodégradation aux effluents de fermentation de mélasses.

Finalement Zeng et al. (2009) ont étudié l'ozonation catalytique en phase hétérogène d'un effluent de fermentation de mélasses, et conclu que ce procédé permettait d'améliorer sensiblement les performances (cf. partie 2.3.5).

2.2.4 Les procédés d'ozonation avancée

Ces procédés, très largement étudiés, mettent en œuvre des réactions radicalaires basées sur la production de radicaux hydroxyles, principalement issus de la décomposition de l'ozone par des initiateurs et/ou des catalyseurs.

Ces derniers, utilisés seuls ou en combinaison sont synthétisés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Procédés d'ozonation avancée

Procédé	Initiateur / Catalyseur	Action
Perozonation	H ₂ O ₂	$2 O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2 OH^\circ + 3 O_2$
photo-ozonation	UV / TiO ₂	$O_3 + H_2O \xrightarrow{hv} H_2O_2 + O_2$
Ozonation catalytique homogène	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ag ⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺	$O_3 \xrightarrow{M} OH^\circ$
Ozonation catalytique hétérogène	métaux solides (cf. partie 2.3.)	
Sono-ozonation	ultrasons	$O_3 \xrightarrow{US} OH^\circ$

Legube et al. (1999) confirment que la dose d'ozone pourrait être diminuée en utilisant des catalyseurs, ces derniers permettant d'éliminer des composés initialement peu sensibles à l'ozonation seule comme le phénol, le chlorobenzène, le benzène, l'atrazine et l'acide oxalique. D'une manière générale, l'ozonation catalytique montre un intérêt sur les composés saturés (hydrocarbures, aliphatiques halogénés) qui ne réagissent pas avec l'ozone.

Ces procédés d'oxydation avancée sont plus efficaces que l'ozonation simple pour éliminer la DCO, les réactions d'oxydation sont généralement plus poussées et plus rapides, leur constante de réaction avec la plupart de la matière organique étant très élevée, de l'ordre de 10⁶ à 10⁹ M⁻¹s⁻¹ d'après Hoigné (1997). Il se peut que les réactions des radicaux entrent en compétition avec les voies de dégradation biologiques, en consommant des produits de l'ozonation moléculaire biodégradables.

Cependant, malgré ses performances, ce type de traitement demeure très peu appliqué, principalement pour des raisons pratiques et économiques.

2.3 Ozonation catalytique hétérogène

Cette partie présente le procédé d'ozonation catalytique hétérogène d'une manière générale, les réactions impliquant les radicaux hydroxyles en particulier ; également l'impact des catalyseurs sur l'adsorption de la pollution et, enfin, les applications de ce procédé aux effluents industriels.

2.3.1 Principes de l'ozonation catalytique hétérogène

2.3.1.1 Définition générale

Le procédé d'ozonation catalytique hétérogène met en jeu trois éléments :

- l'ozone,
- le catalyseur solide,
- les molécules à oxyder.

Comme il a été montré précédemment, l'objectif visé par ce procédé est l'utilisation de l'ozone pour produire des radicaux plus oxydants, ces derniers réagissant avec les molécules polluantes. Le catalyseur solide sert à initier cette décomposition, notamment par des métaux de transition, le plus souvent déposés sur un support. Ces solides interagissent également directement avec la matière à oxyder, par des phénomènes d'adsorption. En ozonation catalytique hétérogène, un effet synergique est obtenu entre l'effluent, l'ozone et le catalyseur sous forme solide.

Trois mécanismes peuvent expliquer l'ozonation catalytique hétérogène ; ils ont été résumés par Kasprzyk-Hordern et al. (2003) de la façon suivante :

- chimisorption de l'ozone à la surface du catalyseur puis formation d'espèces actives qui vont réagir avec les molécules non adsorbées ;
- chimisorption des molécules organiques (associative ou dissociative) puis réaction avec l'ozone gazeux ou aqueux ;
- chimisorption des deux et interaction entre les espèces.

Globalement, le mécanisme réactionnel peut être représenté par la figure 8 adaptée des travaux de Kasprzyk-Hordern et al. (2003) et de Legube et al. (1999).

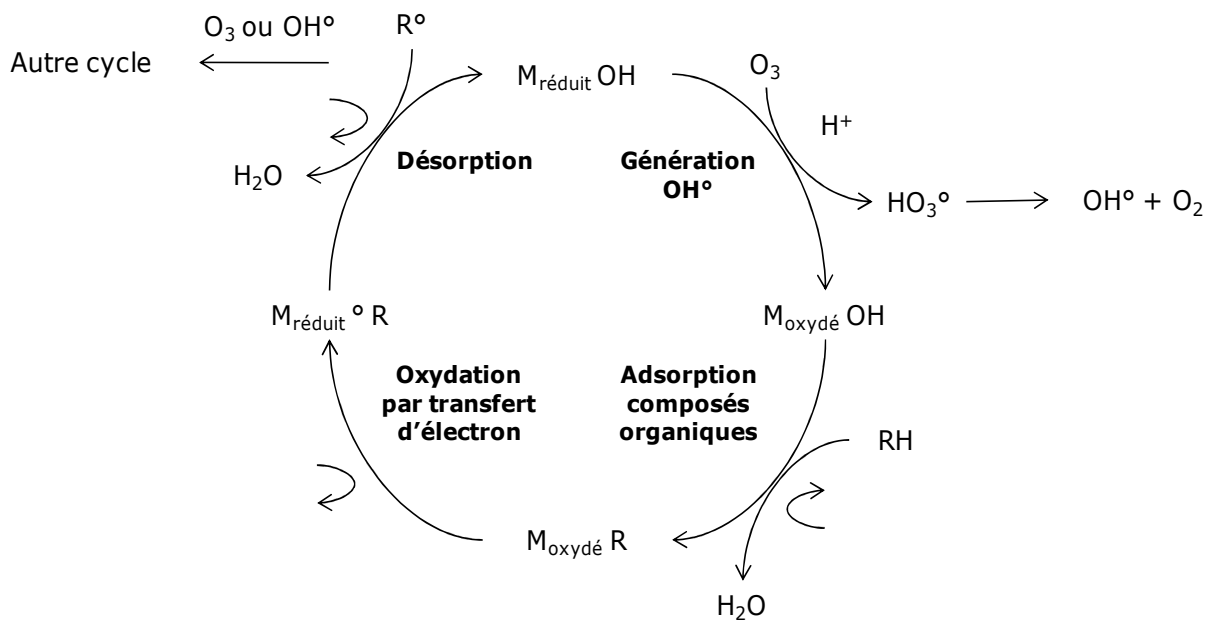
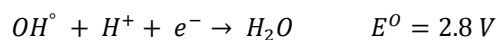


Figure 8 : Mécanisme proposé pour l'ozonation catalytique hétérogène

Ainsi, le procédé d'ozonation catalytique est favorisé par l'interaction ozone/catalyseur pour produire des radicaux hydroxyles et par l'interaction catalyseur/composé organique pour maintenir l'activité catalytique par des étapes successives d'adsorption, d'oxydation et de désorption.

2.3.1.2 Réactivité du radical hydroxyle

Le potentiel d'oxydo-réduction du radical hydroxyle repose sur la réaction suivante :

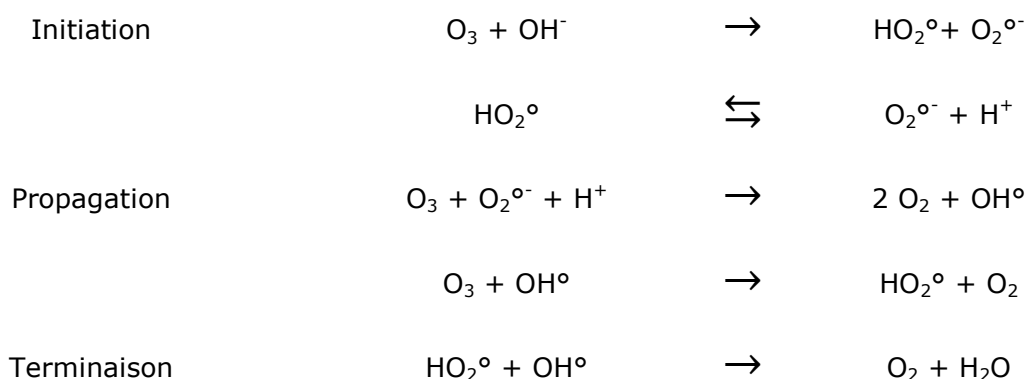


Du fait de ce potentiel très élevé, les radicaux sont très réactifs, peu sélectifs mais ils ont en contrepartie une durée de vie très courte. Le mécanisme réactionnel se résume en trois étapes successives classiques d'une réaction radicalaire :

- initiation,
- propagation,
- terminaison.

L'initiation, effectuée par différents agents comme les ions hydroxydes, les rayons UV, le peroxyde d'hydrogène (formé lors de la réaction de Criegge) et la matière organique (Hoigné et al. (1983 a), Hoigné et al. (1983 b)) est basée sur la production du radical superoxyde ($O_2^{\circ-}$).

Le schéma généralement admis pour la décomposition de l'ozone dans l'eau pure est le suivant :



La décomposition de l'ozone dans l'eau est d'autant plus rapide que le pH est élevé, et d'autant plus faible que l'eau contient des pièges à radicaux comme les carbonates et bicarbonates.

Les types de réactions de propagation qui se produisent entre les radicaux hydroxyles et la matière oxydable sont : une déshydrogénation, une hydroxylation ou un transfert électronique, comme décrit dans le tableau 6.

Tableau 6 : Réactions de propagation par les molécules organiques

	Réaction	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
Déshydrogénation	$RH + OH^\circ \rightarrow R^\circ + H_2O$	$10^7 - 10^9$
Hydroxylation	$C=C + OH^\circ \rightarrow COH-C^\circ$	$10^9 - 10^{10}$
Transfert e ⁻	$R + OH^\circ \rightarrow R^\circ + OH^-$	$10^8 - 10^9$

Au cours de la propagation, les radicaux produits réagissent avec les molécules organiques oxydables et régénèrent le radical superoxyde. Ces réactions indirectes sont représentées de façon similaire aux réactions directes avec l'ozone :

$$r_{OH^\circ} = k_{OH^\circ} \cdot [OH^\circ]_L \cdot [MO]_L \quad (\text{Eq. 6})$$

r_{OH° vitesse de réaction radicalaire (mol.L⁻¹.s⁻¹),

k_{OH° constante cinétique du radical hydroxyle (L.mol⁻¹.s⁻¹),

$[OH^\circ]_L$, $[MO]_L$ concentrations en hydroxyles et en molécules oxydables, dans la phase liquide (mol.L⁻¹).

Les valeurs des constantes cinétiques, avec les composés aliphatiques dérivés du méthane sont les suivantes (tableau 7), d'après Crini et al. (2007) :

Tableau 7 : Constantes cinétiques radicalaires des dérivés du méthane

Espèce chimique	R	k_{OH^\bullet}, $10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
alcane	-H	11
alcool	-OH	97
amine	-NH ₂	420
ammonium	-NH ₃ ⁺	3.5
éther	-OCH ₃	100
cétone	-COCH ₃	11
nitrile	-CN	2.2
amide	-CONH ₂	19
ester	COO-	9
acide carboxylique	-COOH	1.6
aldéhyde	-CHO	73

Les constantes cinétiques des réactions radicalaires impliquant les composés susceptibles de se retrouver dans les effluents de fermentation de mélasses sont rassemblées dans le tableau 8 ; elles sont comparées aux réactions directes de l’ozone précédemment données (partie 2.2.1.4) afin de mettre en évidence l’importance de ces réactions indirectes par rapport aux réactions moléculaires.

Tableau 8 : Constantes cinétiques des réactions indirectes

Composé	k_{OH^\bullet}	$\log (k_{OH^\bullet}/k_{O_3})$
organosoufrés	10^9 à 10^{10}	5 à 6.8
phénols	10^9	6
organonitrés	10^8 à 10^{10}	6 à 9
aromatiques	10^8 à 10^{10}	6 à 9
aldéhydes	10^9	8
cétones	10^9 à 10^{10}	9 à 10
alcools	10^8 à 10^9	8 à 11
acides carboxyliques	10^7 à 10^9	9 à 12

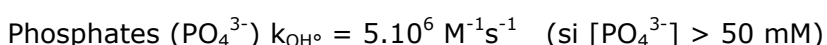
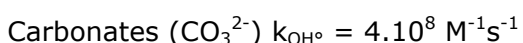
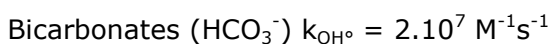
Au cours de la propagation, les radicaux organiques (et inorganiques) produits lors de l'initiation vont réagir et produire des intermédiaires radicalaires qui peuvent aboutir à une minéralisation sous forme de CO₂.

Finalement les réactions de terminaison sont celles qui impliquent un ou plusieurs radicaux mais qui ne régénèrent pas le radical superoxyde. Elles peuvent avoir lieu avec des composés organiques et inorganiques : par exemple, la réaction de dimérisation entre deux radicaux R^o qui produit le dimère non radicalaire R-R.

Les constantes cinétiques des radicaux sont comprises entre 10⁷ et 10¹⁰ L.mol⁻¹s⁻¹, tandis que celles de l'ozone moléculaire ne dépassent pas 10⁴ L.mol⁻¹s⁻¹. Cependant, il faut tenir compte de la plus faible concentration des radicaux hydroxyles qui peut limiter la voie radicalaire.

2.3.1.3 Pièges à radicaux libres

Tout composé qui induit une consommation des radicaux ou une réaction de terminaison non souhaitées, constitue un piège à radicaux libres. Parmi ces composés, les espèces inorganiques présentes dans les effluents de traitement des eaux de fermentation de mélasses vont interagir avec les radicaux produits par l'ozonation catalytique. D'après Staehelin et al. (1985), les constantes cinétiques de réaction entre l'hydroxyle et les composés inorganiques majeurs contenus dans les effluents de fermentation de mélasses sont relativement élevées, comme indiqué ci-après :



Cependant, le carbone inorganique peut également réagir avec le peroxyde d'hydrogène produit au cours de la décomposition de l'ozone, et générer d'autres radicaux comme l'hydroperoxyde (HO₂^o) et le superoxyde (O₂^o), ce qui entretient les réactions radicalaires, et limite par conséquent le terme de piège pour ces espèces (Beltrán et al. (2004)).

D'après les travaux de Masten et al. (1994) et de Logemann et al. (1997) l'ozonation catalytique en phase hétérogène serait moins affectée par les pièges à radicaux, probablement parce que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

2.3.2 Catalyseurs solides appliqués en ozonation

Les solides utilisés en ozonation catalytique sont des oxydes métalliques ou des métaux, purs ou déposés sur support, ces derniers étant les plus utilisés. Le métal et le support participent, tous deux, dans des proportions variables, à l'adsorption et à la décomposition de l'ozone.

2.3.2.1 Généralités

Nature des métaux déposés

Les métaux déposés utilisés en ozonation catalytique sont de trois types :

- les oxydes métalliques : MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ...
- les métaux : cuivre, zinc, étain, fer, ...
- les métaux nobles : ruthénium, vanadium, platine, palladium, rhodium, ...

Les teneurs en métaux varient de 1 à 20 % en poids, le plus souvent des catalyseurs avec 5 % en poids sont employés. Ce type de catalyseur est couramment appliqué pour réaliser des hydrogénations en phase liquide. Mais il est également utilisé pour des réactions de déshydrogénation ou d'oxydation, puisque les métaux nobles ont la capacité de créer des liaisons avec l'oxygène. Pour ces applications, ils sont utilisés en réacteurs agités, les catalyseurs doivent être des solides finement divisés pour assurer leur suspension homogène dans le milieu de réaction.

La principale propriété d'intérêt de ces métaux pour l'ozonation est la présence de sites actifs pour la décomposition de l'ozone, notamment les sites acides tels qu'ils sont définis par Lewis (cf. partie 2.3.1).

Nature des supports

Les composés les plus représentés sont le charbon actif et l'alumine, mais des études ont également porté sur la silice (Cooper et al. (1999)), les zéolithes (Reungoat et al. (2007)) et le dioxyde de titane (Gracia et al. (2000)).

Le charbon actif provient du traitement thermique en atmosphère contrôlée de matériaux naturels (houille, lignite, bois...). L'activation thermique passe par les étapes de séchage, de carbonisation à 500-600°C puis d'oxydation ménagée à très haute température (850-1 000°C). A l'issue de ces traitements, le charbon actif n'est constitué que d'un squelette carboné débarrassé des composés volatils, de grande surface spécifique.

Les charbons actifs sont très efficaces pour adsorber la majorité des composés organiques, seules les molécules les plus polaires et les molécules linéaires de très faible masse molaire (alcools simples, premiers acides organiques, ...) sont difficilement adsorbées. Notamment, les molécules à haute masse molaire sont bien adsorbées sur les charbons. Les charbons actifs ont des propriétés réductrices vis-à-vis des oxydants (cf partie 2.3.1). Le charbon actif peut se présenter sous diverses formes : en grains, en poudre, en plaques.

L'alumine est un solide que l'on rencontre à l'état naturel sous diverses formes ; celle qui est utilisée en ozonation catalytique est un mélange d'alumine amorphe et de la forme γ Al_2O_3 produites à basse température (300 à 600°C) par la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). L'alumine ainsi produite se présente sous forme de grains de taille variant entre 0.3 et 0.6 mm, avec une surface spécifique de l'ordre de 50 à 300 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, et qui a la propriété, en solution aqueuse, de présenter une charge de surface liée à la formation de groupements hydroxydes (Kasprzyk-Hordern (2004)). L'alumine a une grande affinité pour les acides carboxyliques et pour les polymères comme les substances humiques. Les capacités d'adsorption sont dépendantes également de la force ionique de la solution, une salinité importante créant des forces électrostatiques qui limitent l'adsorption de composés organiques. De plus les anions comme les sulfates, les carbonates et les phosphates entrent en compétition avec les molécules organiques du fait de leur grande affinité pour l'alumine.

2.3.2.2 Interactions catalyseurs/ozone : Production de radicaux

Interaction avec les métaux

Les métaux et les oxydes métalliques (incluant l'alumine) sont connus pour initier la décomposition de l'ozone sous forme de radicaux. Une étude comparative menée par Lin et al. (2002) a permis de classer les différents métaux en fonction de leur capacité à décomposer l'ozone. Il ressort de cette étude qu'à l'exception de l'or, les métaux nobles (déposés sur alumine) ont la capacité de décomposition de l'ozone aqueux la plus élevée, par ordre décroissant : Pt, Pd, Ag. Cette capacité est très largement supérieure aux autres métaux testés (Ni, Cd, Mn, Fe, Cu, ...). D'une façon générale, les métaux de la 5^{ème} colonne du tableau périodique sont plus efficaces que ceux de la 4^{ème}. Une surface spécifique élevée et une bonne dispersion du métal favorisent la décomposition, tandis que la concentration en métal (entre 0.5 et 5% en poids) semble indiquer un optimum pour 3% en concentration. Enfin, après une exposition prolongée, les catalyseurs révèlent une efficacité réduite, mais il n'a pas été démontré si cela était lié au métal ou au support (le plus probable).

Interaction avec les supports

Les taux de décomposition de l'ozone selon les supports donnés dans le tableau 9 (Lin et al. (2002)) indiquent qu'en comparaison au charbon actif, l'alumine décompose très peu l'ozone.

Tableau 9 : Taux moyens de décomposition de l'ozone par les supports

Support	Taux moyen (mg O ₃ min ⁻¹ g ⁻¹ cat)
Charbon actif	0.25
Alumine	0.01

Le charbon actif est connu pour favoriser la décomposition radicalaire de l'ozone (Jans et al. (1998)). Il a été observé que la décomposition de l'ozone est d'autant plus importante que la surface spécifique est élevée et que le charbon présente de nombreux groupements oxygénés basiques (type pyrone, chromène) à sa surface (Sánchez-Polo et al. (2005)). Par ailleurs, ces sites sont désactivés au cours de l'ozonation et l'activité catalytique diminue lors de l'exposition à l'ozone par une plus faible capacité de décomposition radicalaire (Sanchez-Polo et al. (2003)) et par de plus faibles capacités d'adsorption de la matière organique (Álvarez et al. (2004)).

Par définition, un catalyseur est une espèce chimique qui intervient dans la réaction chimique, mais qui ne figure pas dans l'équation-bilan. Or les supports, en particulier les charbons actifs réagissent mais ne sont pas réactivés ; ils devraient donc être considérés comme réactifs secondaires.

2.3.2.3 Interactions catalyseurs/effluent : AdsorptionDéfinition de l'adsorption

Les solides adsorbants ont la propriété de fixer à leur surface, avec une fixation de réversibilité variable, des composés moléculaires ou ioniques appelés adsorbats. Le principe de l'adsorption est un transfert de la phase aqueuse ou gazeuse vers la phase solide sous l'effet de la capacité d'adsorption du solide, qui est à la fois de type physique et chimique. Les interactions physiques, à l'origine de la physisorption, ont pour origine les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques. Ces interactions sont faibles, peu spécifiques, et permettent une désorption totale. Les interactions chimiques, constituant la chimisorption, sont basées sur des liaisons chimiques de plus grande énergie qui produisent des interactions spécifiques, souvent non réversibles qui rendent la désorption difficile.

La taille du réseau poreux caractérise l'adsorbant. Selon la classification établie par l'IUPAC, il existe trois catégories de diamètres de pores :

- macropores : supérieurs à 50 nm,
- mésopores : compris entre 2 et 50 nm,
- micropores : inférieurs à 2 nm.

Une surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) élevée favorise l'adsorption. Cette surface résulte de la contribution de la surface externe (mésopores et macropores) et de la surface interne (micropores). Les charbons actifs ont par exemple des surfaces développées très élevées, de l'ordre de 600 à 2 500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. D'autres composés naturels ont également des capacités d'adsorption : les argiles, les hydroxydes métalliques utilisés en coagulation-floculation, et également les micro-organismes dans les procédés de dépollution.

Expression des cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption traduit la diminution de la concentration de l'adsorbat en solution en fonction du temps de contact. L'adsorption peut être décrite par 4 étapes successives :

- 1 - transport des solutés jusqu'à la couche limite qui entoure le solide,
- 2 - transport des solutés au travers de la couche limite jusqu'à la surface de l'adsorbant,
- 3 - diffusion des solutés à l'intérieur des pores,
- 4 - réactions (physiques/chimiques) des solutés, au niveau de la surface interne de l'adsorbant.

Le temps de contact est un des paramètres physiques qui influence l'adsorption, en permettant le transfert de phase de s'effectuer. Généralement les cinétiques de polluants en phase aqueuse sont modélisées par des équations du pseudo-premier ordre ou du pseudo-second ordre (Ho et al. (1999)).

Expression des isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant est estimée à partir de la masse de composé adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, déterminée à l'équilibre, à une température donnée. La masse dépend de la concentration du polluant dans la phase aqueuse. D'après l'IUPAC, il existe 5 types d'isothermes (figure 9), initialement définies pour l'adsorption en phase gazeuse, mais qui correspondent aussi à celles observées en phase aqueuse.

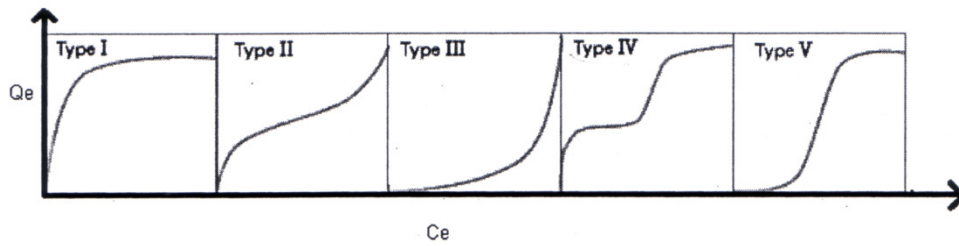


Figure 9 : Types d'isothermes d'adsorption

L'isotherme de type I traduit une saturation progressive en monocouche des sites d'adsorption, typique des adsorbants de volume microporeux élevé. Les isothermes de types II et III sont caractéristiques des adsorbants à volume macroporeux élevé pour lesquels l'adsorption peut se faire en multicouches impliquant des interactions moléculaires. L'isotherme de type IV se rencontre pour des adsorbants mésoporeux qui favorisent l'adsorption en deux couches successives, après saturation de la première. Enfin l'isotherme de type V traduit une adsorption en multicouches dès les faibles concentrations qui se produisent en présence d'adsorbants microporeux.

Les isothermes d'équilibre sont le plus souvent modélisées par les équations de Freundlich et de Langmuir (type I). L'isotherme de Freundlich est basée sur un modèle semi-empirique, pour des adsorbants de surface hétérogène qui favorisent les interactions entre adsorbats, applicable pour des faibles concentrations. L'équation est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq.7})$$

Avec : Q_e , quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

K_F , constante de Freundlich

C_e , concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

n , coefficient de Freundlich

L'isotherme de Langmuir est construite en faisant l'hypothèse d'une adsorption en monocouche, pour des sites d'adsorption en nombre fini et équivalents, sans interaction entre les adsorbats. L'isotherme est modélisée par l'équation 8.

$$Q_e = Q_M \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec : Q_M , quantité maximale adsorbable (mg.g^{-1})

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

Il est impossible de modéliser l'ensemble de l'isotherme, principalement parce que la plupart des surfaces sont physiquement et énergétiquement hétérogènes. D'autre part, la modélisation des isothermes pour des espèces chimiques en mélange est complexe. En se basant sur des paramètres globaux comme la DCO, le COT ou la couleur, les isothermes basées sur les modèles simples décrits précédemment ne permettent pas d'expliquer les phénomènes se produisant effectivement dans les mélanges.

Influence du pH de la solution

Des propriétés chimiques favorisent également l'adsorption de composés sur le matériau. Le pH et la matrice aqueuse (nature et quantité des ions liés) peuvent modifier la surface des matériaux. Le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son pH au point de charge nulle «pzc» qui est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et inversement. Ainsi, si le pH_{pzc} est supérieur au pH de la solution, alors le solide aura une surface chargée négativement et favorisera donc l'adsorption des espèces cationiques. Réciproquement, si le pH_{pzc} est inférieur au pH de la solution, alors le solide aura une surface chargée positivement, et favorisera l'adsorption des espèces anioniques.

2.3.3 Applications de l'ozonation catalytique hétérogène aux effluents d'origine industrielle

A l'échelle industrielle, il existe plusieurs procédés d'ozonation catalytique développés dans l'objectif de minéraliser au maximum la DCO dure sous forme de CO_2 , afin d'atteindre les normes de rejet. Parmi ces procédés, le procédé ECOCLEAR® de la société Seghers Keppel est de type lit fixe à charbon actif (avec UV et métaux), le procédé de la société Technavox de type lit fluidisé avec recirculation du catalyseur (ruthénium, iridium) et le procédé TOCCATA® de la société Ondéo Degrémont avec un catalyseur à base de cobalt pour abattre le carbone organique total. L'efficacité de ces procédés a été démontrée pour divers types d'effluents industriels, cependant les applications sur sites restent très limitées.

A l'échelle du laboratoire, de nombreuses études ont été menées sur l'ozonation catalytique hétérogène. Outre les travaux visant à identifier la décomposition de l'ozone sur les catalyseurs, les études ont d'abord porté sur des produits et sous-produits de l'ozonation réfractaires à l'attaque directe de l'ozone. Par exemple, l'ozonation catalytique de l'acide oxalique qui est formé lors de l'ozonation du phénol a été analysée

en présence d'oxyde de cuivre sur alumine par Pi et al. (2003) ; et en présence d'oxyde de fer sur alumine par Beltrán et al. (2005). Les dégradations ont été améliorées à pH acide, mais à ce pH une partie du métal est solubilisée.

Beaucoup d'études se sont intéressées à l'oxydation du phénol et de ses dérivés qui sont des polluants (ou des modèles de polluants) couramment rencontrés dans les effluents industriels. Ni et al. (2001) ont montré qu'en présence d'alumine, l'élimination du 2-chlorophénol (COT) est doublée tandis que la dose d'ozone diminuée de moitié. Cependant, ils ont également mis en évidence la désactivation du catalyseur après plusieurs cycles d'ozonation. Beltrán et al. (2003) ont étudié la minéralisation de solutions de phénol en présence de charbon actif et de cobalt déposé sur alumine, qui a permis d'obtenir la minéralisation la plus élevée, mais avec un relargage du métal au cours de l'ozonation. L'effet catalytique a été observé après la disparition du phénol, lorsque de l'ozone dissous et de l'acide oxalique ont commencé à apparaître en solution. Udrea et al. (2003) ont révélé que l'ozonation des chlorophénols et nitrophénols en présence de catalyseur cuivre/alumine permettait de réduire la dose d'ozone et d'atteindre une oxydation plus poussée.

Gombert (1999) a, quant à lui, étudié l'ozonation catalytique de composés représentatifs des eaux de rinçage du traitement de surfaces métalliques. Un inhibiteur de corrosion (triéthanolamine), un agent complexant (gluconate de sodium) et deux surfactants (acide p-toluène sulfonique et Triton X-100) ont été testés. Les catalyseurs sont des billes d'oxyde mixte zircone-alumine sur lesquelles sont déposés différents oxydes métalliques : de cobalt, de nickel et de cuivre. L'étude a mis en évidence l'importance de l'étape d'adsorption dans le procédé d'ozonation catalytique. A l'exception d'une molécule, l'inhibiteur de corrosion, l'activité catalytique a été observée et elle est d'autant plus élevée que la quantité de catalyseur, la température et la dose d'ozone sont importantes.

Les travaux conduits sur effluents industriels réels ont porté sur des effluents colorés (textile, agro-alimentaire, papetier, etc.) ou contenant de la DCO bioréfractaire ou toxique.

Par exemple, l'ozonation catalytique a été appliquée à un effluent papetier en présence de charbon actif en grains (Balcioglu et al. (2008)). Le procédé a révélé une plus grande élimination de la DCO et a permis de régénérer le charbon actif. A pH 10, avec une dose de catalyseur de 10 g.L^{-1} , le ratio DBO_5/DCO est passé de 0.1 à 0.29 et l'élimination de la DCO a atteint 63%.

Tizaoui et al. (2007) ont testé l'ozonation catalytique de lixiviats de décharge en présence de charbon actif, de perlite et de dioxyde de titane. L'élimination de la DCO a été améliorée de 45% avec le charbon actif et la biodégradabilité augmentée : le ratio DBO_5/DCO est passé de 0.1 à 0.34.

L'ozonation catalytique en présence de charbon actif en grains a été étudiée pour des effluents synthétiques contenant du sel ($[NaCl] = 0.5$ à 50 g.L^{-1}) et des phénols. Ce type d'effluent est caractéristique des industries pétrochimiques, de fabrication des pesticides et des huileries. L'étude confirme l'effet catalytique, montre que les meilleures performances sont obtenues pour un pH de 8 avec une salinité de 20 g.L^{-1} et que l'effluent ozoné est biodégradable.

Lei et al. (2007) ont appliqué l'ozonation catalytique à un effluent pharmaceutique acide et très concentré ($DCO = 11 \text{ g.L}^{-1}$) contenant entre-autres du phénol, de l'adiponitrile et des alcools. Le charbon actif en grains s'est révélé le plus performant à pH basique ; il a permis un effet synergique entre les réactifs pour l'élimination de la DCO et la régénération du charbon actif. En outre, l'effluent ozoné a vu sa biodégradabilité améliorée.

Enfin, l'ozonation catalytique des effluents de fermentation de mélasses a été conduite par Zeng et al. (2009), en présence d'un catalyseur à base d'oxyde d'étain. Cette étude semble indiquer que les meilleures performances sont obtenues à pH acide, pH qui permet de limiter l'effet des pièges à radicaux tels que les bicarbonates. La dose optimale de catalyseur a été déterminée pour une concentration de 2.5 g.L^{-1} avec un effluent contenant une DCO de 9.5 g.L^{-1} .

Au travers de ces quelques exemples d'application de l'ozonation catalytique à des effluents d'origine industrielle contenant de la DCO dure, de la DCO non biodégradable ou de la couleur, il ressort d'une part que ce traitement d'oxydation est performant dès lors que les conditions opératoires (dose d'ozone, nature du catalyseur) ont été optimisées, et, d'autre part, que la combinaison du traitement d'oxydation avec le procédé biologique permet la réduction de la demande en oxydant. L'unique expérimentation menée sur l'ozonation catalytique hétérogène d'un effluent de fermentation de mélasses semble indiquer que ce prétraitement est potentiellement applicable à ce type d'effluent. Cependant, ces travaux ne donnent pas d'indications quant à la biodégradabilité après ozonation catalytique hétérogène.

2.4 Conclusion générale de l'étude bibliographique et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, il a été montré que l'industrie du sucre génère des effluents qui sont efficacement dépollués par des procédés biologiques. Cependant, la couleur brune persistante ainsi que la DCO bioréfractaire, principalement constituée de mélanoidines, limitent les options de rejet de cet effluent. Ainsi, le recours à l'évapo-concentration, suivie par l'incinération, constitue une solution, coûteuse et peu durable, pour le traitement de ces effluents. Afin de proposer une alternative à ces procédés thermiques, et pour maximiser les performances des étapes biologiques, ce travail propose l'ajout d'une étape de post-ozonation partielle de l'effluent, avec recyclage dans les procédés biologiques. Il est en effet largement connu que les procédés biologiques constituent le moyen le moins coûteux et le plus durable pour traiter des effluents. Néanmoins, en raison des limites inhérentes à ces procédés en présence de DCO dure, leur combinaison avec des procédés physico-chimiques paraît indispensable. La filière générique combinant traitement biologique (secondaire) et physico-chimique (tertiaire) pour le traitement des effluents de mélasses est ainsi présentée sur la figure 10.

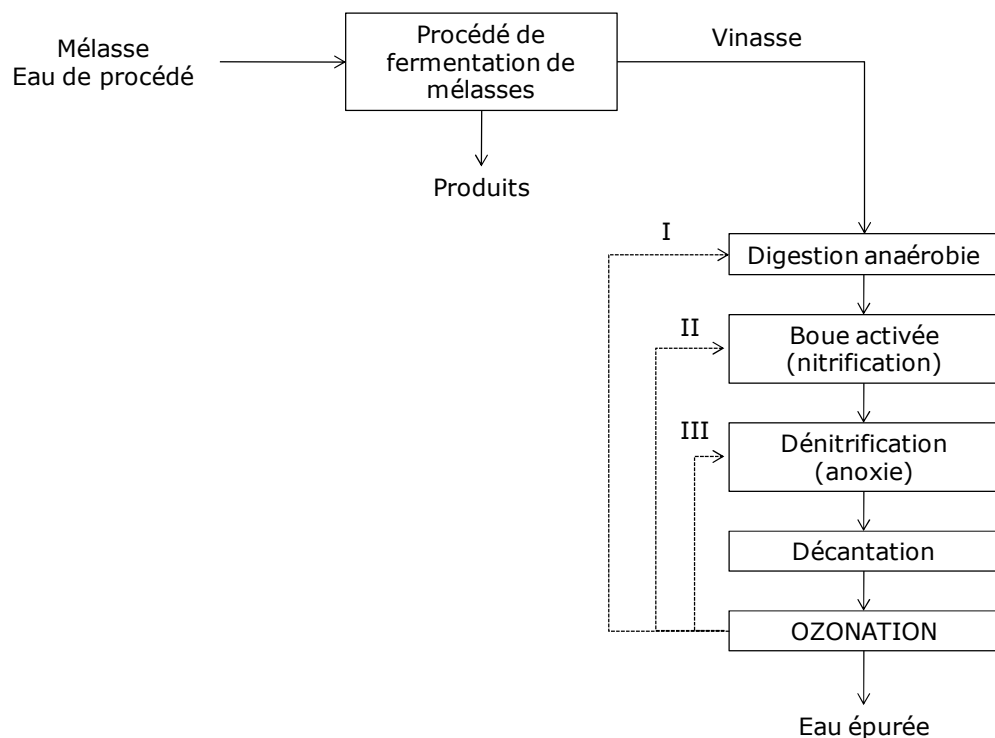


Figure 10: Filière simplifiée du traitement d'un effluent de fermentation de mélasses avec post-traitement physico-chimique

Aussi, cette thèse a pour objectif l'application et l'optimisation de ce post-traitement et son couplage avec les traitements biologiques de méthanisation, de nitrification et de dénitrification sur un effluent de l'industrie de fermentation ayant subi au préalable les traitements de la filière biologiques. Etant donné l'importante consommation en ozone des effluents concentrés qui limite largement son application, le but visé est de réduire cette dose par l'ajout de catalyseurs. En comparaison aux autres techniques d'ozonation avancées, l'ozonation catalytique hétérogène a été retenue pour cette thèse parce qu'elle présente deux avantages majeurs :

- absence d'étape de précipitation pour récupérer le catalyseur, comme cela est requis en catalyse homogène ;
- réacteur d'ozonation de géométrie simple avec des matériaux classiques, à la différence des systèmes UV.

En résumé, une adaptation de la figure proposée par Sarria Muñoz (2003), permet de situer la problématique et les enjeux de la thèse (figure 11).

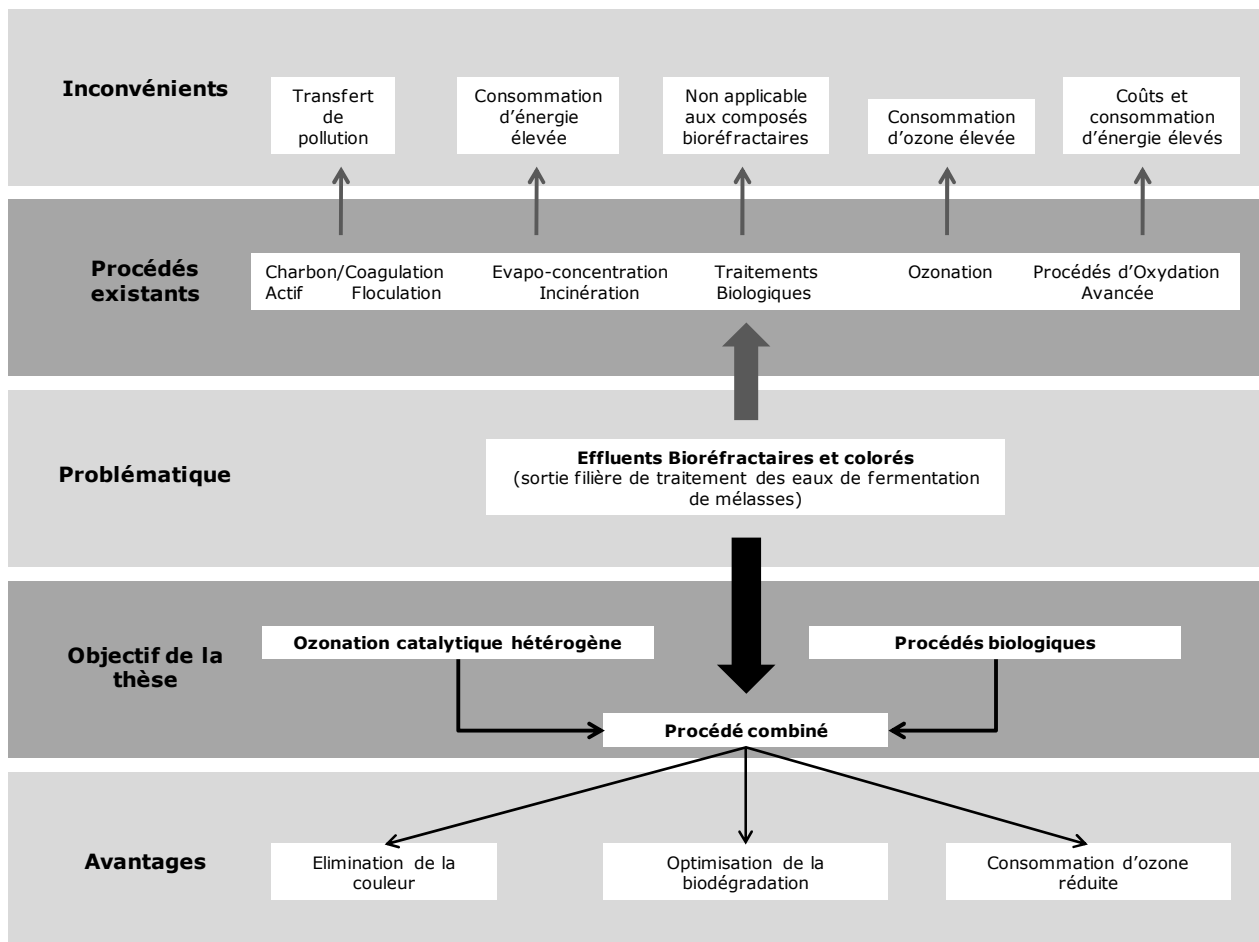


Figure 11 : Représentation schématique des enjeux de la thèse

L'étude bibliographique sur l'ozonation catalytique a mis en évidence que ce procédé est efficace pour traiter la DCO dure bien que la plupart des travaux menés visent à minéraliser la pollution. L'ozonation des effluents de fermentation de mélasses a été testée, mais, jusqu'à présent, une seule étude a porté sur l'ozonation catalytique de ces effluents complexes.

Les connaissances concernant les catalyseurs solides utilisés en ozonation catalytique soulignent la complexité des interactions mises en jeu et la nécessité de prendre en considération les phénomènes d'adsorption sur les supports afin d'évaluer les performances du procédé. Les métaux nobles ont été identifiés comme étant les plus performants, il n'apparaît pas clairement quel est l'impact de leur concentration, ni celui de la nature du support associé sur l'effet catalytique.

Considérant les lacunes et les questions soulevées par la bibliographie, les objectifs scientifiques de cette thèse s'agencent autour de trois axes principaux. Le premier axe porte sur l'identification de la DCO dure dans des matrices complexes industrielles et leur éventuelle modélisation par des solutions de mélanoïdines synthétiques simplifiées ; le deuxième sur l'optimisation des procédés combinés ozone/biodégradation, le troisième sur l'impact des adsorbants et de la matrice inorganique sur les performances d'ozonation catalytique en présence de métaux nobles déposés sur support.

Chapitre 3. Matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont rappelés les principes des méthodes et les protocoles utilisés au cours de cette étude. D'abord, sont présentés les effluents industriels et synthétiques, puis les conditions d'ozonation, d'adsorption et de biodégradation en conditions aérobie, anoxie et anaérobie. Enfin sont décrites les méthodes analytiques appliquées pour l'ensemble de l'étude.

3.1 Effluents bioréfractaires

Les essais d'ozonation, d'adsorption et de biodégradations ont été conduits sur deux types d'effluents. Le premier effluent est une eau usée industrielle de fermentation de mélasses, prélevée en sortie de traitement des eaux, suivie d'une finition aérobie au laboratoire. Cet effluent constitue la matrice complexe de référence. Le second effluent est une solution colorée de mélanoidines synthétisée au laboratoire, elle constitue une matrice simplifiée et contrôlée, élaborée en vue de modéliser l'effluent réel.

3.1.1 Effluent industriel de fermentation de mélasses

Les effluents étudiés proviennent d'un site industriel de fermentation de mélasses. En sortie de fabrication, les vinasses produites contiennent une DCO d'environ 20 g.L^{-1} pour des débits allant de 50 à $70 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$. Après épuration biologique sur site, la DCO soluble se situe aux alentours de 2 à 4 g.L^{-1} .

Cet effluent est étudié au laboratoire sous l'appellation Effluent Industriel (EI). Il est ensuite traité sous aération (air saturé en humidité) en présence des MES provenant du bassin aérobie de l'industrie de fermentation de mélasses, pour effectuer un traitement de finition sur l'azote et le carbone. L'effluent ainsi obtenu au laboratoire est nommé Effluent Brut (EB). Cet effluent se caractérise par une absence de biodégradabilité dans les conditions opérées au laboratoire, soit une DCO soluble constituée uniquement de DCO dure. A l'issue des prétraitements physico-chimiques appliqués, l'Effluent Traité (ET) obtenu est, selon les cas, traité par voie biologique afin de déterminer sa biodégradabilité.

Les expérimentations ont été réalisées à partir de différents prélèvements sur site industriel qui sont à l'origine d'une variabilité des caractéristiques de l'effluent. Après finition biologique et filtration, la variabilité et les caractéristiques moyennes obtenues pour l'ensemble de l'étude sont les suivantes (tableau 10).

Tableau 10 : Paramètres physico-chimiques moyens de l'effluent brut

Paramètre	Unité	Moyenne	Ecart-type	Coef. var.	Moy. Biblio.
DCO	mg.L ⁻¹ (O ₂)	2049	607	30%	2633
COT	mg.L ⁻¹ (C)	911	202	22%	1000
pH	-	8.9	0.3	4%	8
Couleur	ua (475 nm)	1.7	0.2	9%	2.2
A _{254S}	ua (254 nm)	20	1	3%	-
Cl ⁻	mg.L ⁻¹ (C)	615	185	30%	-
NTK	mg.L ⁻¹ (N)	278	16	6%	584
NH ₄ ⁺	mg.L ⁻¹ (N)	0	-	-	357
SO ₄ ²⁻	mg.L ⁻¹	-	-	-	435
NO ₃ ⁻	mg.L ⁻¹ (N)	121	74	61%	180
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	1970	37	2%	835

Conformément à la bibliographie, les principales caractéristiques de cet effluent sont :

- un pH basique, autour de 9,
- une teneur en carbone inorganique importante, de l'ordre de 600 mg.L⁻¹,
- une concentration en sels élevée, comme par exemple celle des chlorures aux environs de 2 g.L⁻¹.

D'autre part, cette DCO dure a pour particularité une couleur brune soutenue qui peut être quantifiée par son absorbance à 475 nm (Peña et al. (2003)). Le spectre d'absorption UV/Visible caractéristique de cet effluent, dilué 11 fois, est le suivant (figure 12).

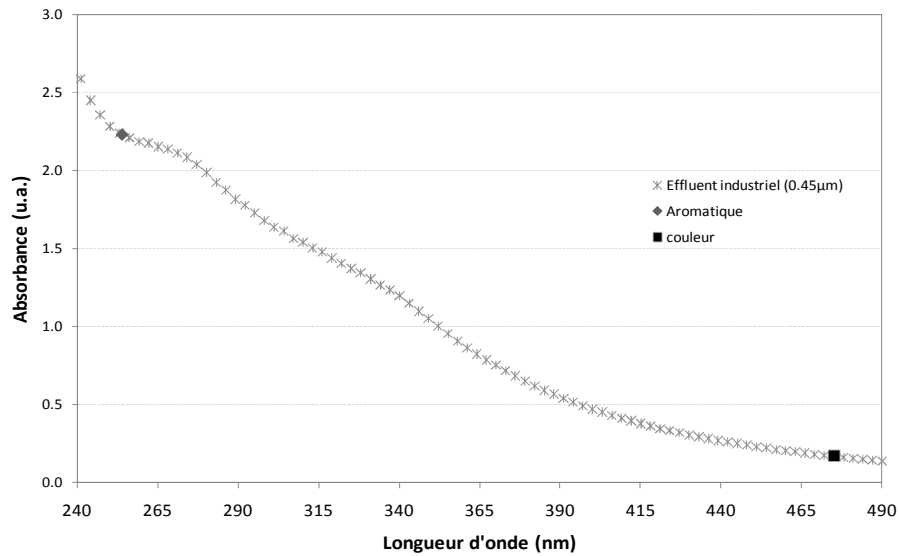


Figure 12 : Spectre d'absorption UV/VIS de l'effluent industriel (filtré à 0.45µm)

L'absorbance à 254 nm met en évidence la teneur élevée en matière aromatique de cet effluent liée aux mélanoidines et aux composés phénoliques, l'absorbance est environ dix fois plus élevée que celle de la couleur mesurée à 475 nm.

3.1.2 Effluent synthétique de mélanoidines

Les solutions de mélanoidines ont été synthétisées en utilisant un mélange (équimolaire 1M) de glucose ($C_6H_{12}O_6$) et de glycine ($C_2H_5NO_2$) dans 0.5 L d'eau ultra-pure, selon le protocole décrit par Mersad (2001) en utilisant le dispositif représenté sur la figure 13.

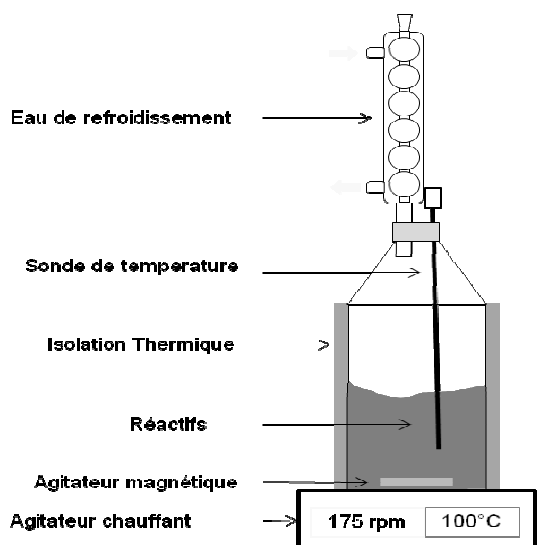


Figure 13 : Schéma du dispositif de synthèse des mélanoidines

La synthèse est opérée en conditions contrôlées : température régulée à 100 °C, agitation maintenue à 175 rpm et durée de réaction de 3 heures. La vapeur est condensée en continu utilisant un réfrigérant à circulation d'eau. Afin d'ajuster le pH à 7, de l'hydroxyde de sodium a été ajouté avant et après chauffage. La solution synthétique obtenue est diluée 1 000 fois pour obtenir une DCO semblable à celle de l'eau usée industrielle, soit environ 2 g.L⁻¹. De même, une matrice minérale synthétique a été ajoutée pour atteindre des concentrations en composés inorganiques du même ordre de grandeur que celles présentes dans les effluents industriels. Les caractéristiques principales des effluents synthétiques sont présentées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents étudiés

	DCO (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	CI (mg.L ⁻¹)	Couleur (a.u.)	A_{UV} (a.u.)	pH	Cl⁻ (mg.L ⁻¹)
Mélanoidines	2 058	1 023	7	0.19	1.43	7	0
Effluent synthétique	2 058	1 023	600	0,24	1,41	9	2000
Effluent industriel	2 000	900	600	1,8	24.5	9	2000

3.2 Ozonation

3.2.1 Dispositif expérimental

L'ozone est produit par un générateur Ozat CSF1 alimenté en oxygène pur, de production maximale égale à 55 g.h^{-1} . Comme indiqué sur le schéma d'ensemble (figure 14), le gaz est analysé en entrée et en sortie de réacteur par des détecteurs UV de marque BTM (UV analysers BMT 963) ; le débit est mesuré par un débitmètre massique de marque Aalborg® (GFM171S) calibré pour un débit d'oxygène dans la gamme $0 \text{ à } 2 \text{ L.min}^{-1}$. L'ensemble des données mesurées en temps réel (température, pression, débit, concentrations en entrée et en sortie) sont acquises toutes les 30 secondes au moyen du logiciel ODIN-SCILAB, fourni par l'INRIA², complété par un programme sous le logiciel statistique R, développé au laboratoire.

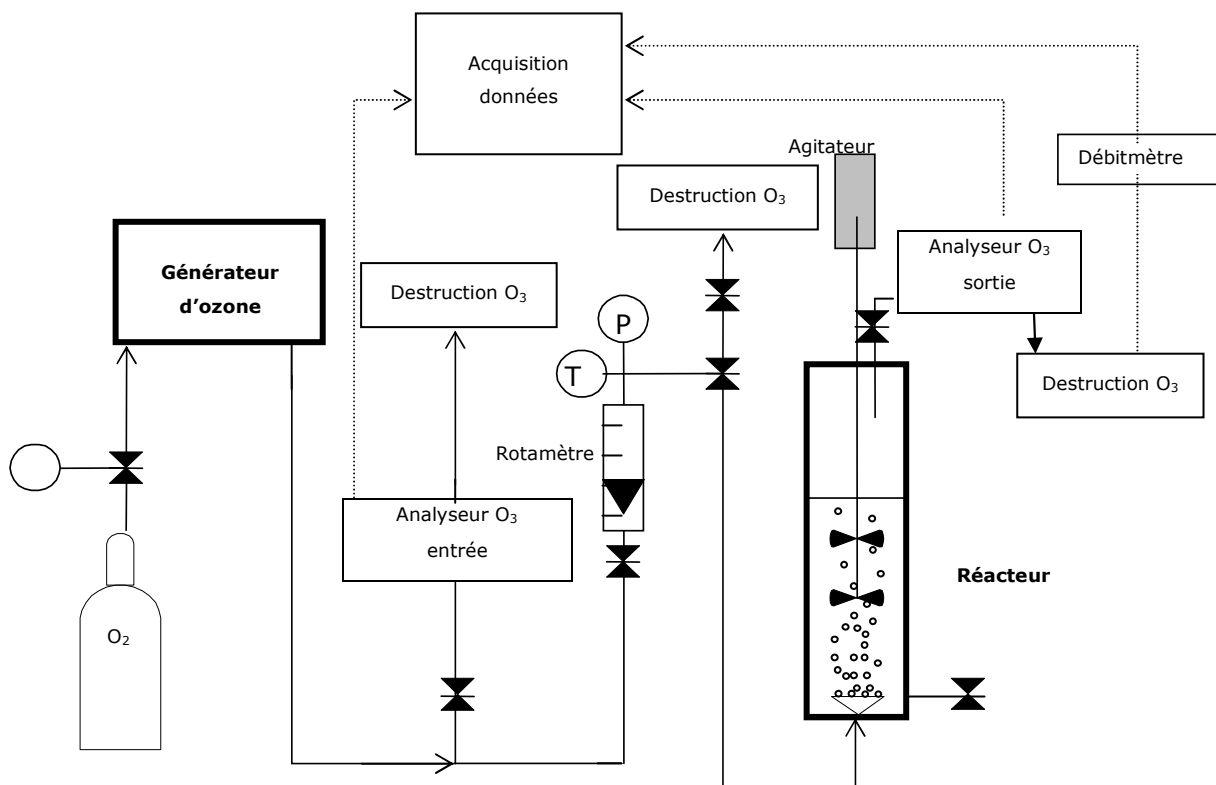


Figure 14 : Dispositif ozonation

L'ozone résiduel est détruit au moyen de cartouches catalytiques de marque BMT ; selon leur emplacement dans le circuit, ces cartouches sont précédées d'un flacon contenant un dessiccateur pour préserver les catalyseurs.

² Equipe BIOCORE, Sophia Antipolis, anciennement COMORE.

3.2.2 Réacteurs d'ozonation

Les essais d'ozonation ont été effectués dans deux types de réacteurs en verre : une cuve de 2 L agitée mécaniquement et une colonne à bulles de 0.5 L. Dans ces deux réacteurs, le transfert de l'ozone est réalisé par un fritté en verre de porosité la plus fine (grade 0). Ces réacteurs sont représentés sur les figures 15 et 16.

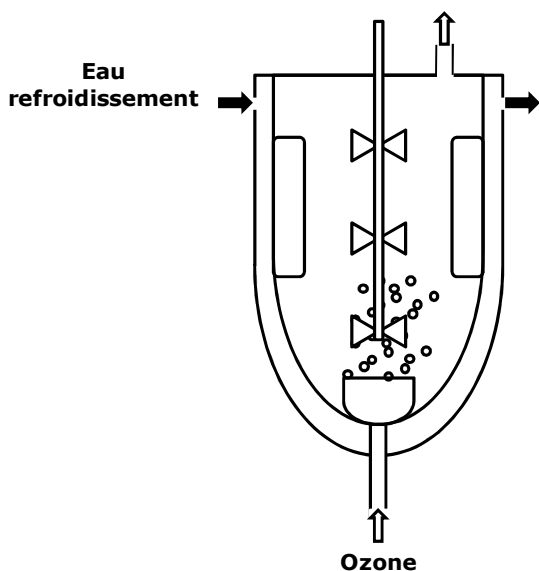


Figure 15 : Cuve agitée d'ozonation

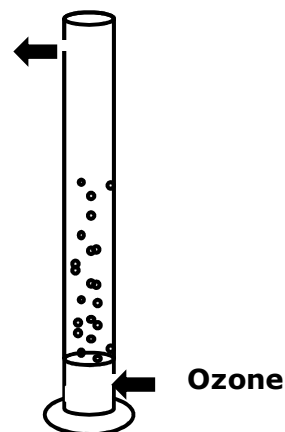


Figure 16 : Schéma de la colonne à bulles

Par ailleurs, des réactions d'ozonation ont également été réalisées dans des fioles à pénicilline de 125 mL, en présence d'eau ozonée (produite dans la cuve agitée). Pour résumer, l'ensemble des essais d'ozonation sont rassemblés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Types de réacteurs d'ozonation

Réacteur	Volume	Ozone	Expérience
Cuve agité mécaniquement	2 L	Diffusion en continu par fritté	Semi-continu
Colonne à bulles	500 mL	Diffusion en continu par fritté	Semi-continu
Fioles à pénicilline	125 mL	O ₃ dissous dans l'eau	Batch

3.2.3 Ozonation catalytique

Les essais d'ozonation catalytique ont été réalisés en batch et en semi-continu. Les conditions opératoires pour chacun des protocoles sont détaillées ci-après.

3.2.3.1 Batch

Les essais en batch sont menés dans des fioles à pénicilline. L'ozone est introduit sous forme dissoute et saturée dans de l'eau ultrapure. Différents mélanges d'effluent, de catalyseur et d'ozone sont réalisés de façon à étudier chaque étape impliquée en ozonation catalytique. La quantité d'ozone appliquée dans ces essais est dépendante et limitée par la solubilité et par la dilution occasionnée, la dose maximale d'élève alors à $0.07 \text{ gO}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$. Le tableau 13 explicite les différents essais réalisés.

Tableau 13 : Essais catalytiques en batch

	Effluent	Effluent Pré-ozoné	Eau Milli-Q Ozonée	Eau Milli-Q	Catalyseur
Ozonation	10 mL	-	100 mL	-	-
Ozonation Catalytique	10 mL	-	100 mL	-	0.2 g
Adsorption	10 mL	-	-	10 mL	0.2 g
Adsorption Pré-ozonée	-	10 mL	-	-	0.2 g
Blanc Adsorption	-	-	-	10 mL	0.2 g
Blanc Ozonation Catalytique	-	-	100 mL	-	0.2 g

Selon les essais, sont introduits dans les fioles :

- 10 mL d'effluent (préfiltré à $0.45 \mu\text{m}$),
- 0.2 g de catalyseur pesé avec précision,
- 100 mL d'eau saturée en ozone (pesée), dont la concentration a été déterminée par la méthode à l'indigo.

Les fioles sont serties, avec 3 répétitions pour chaque essai. L'agitation est fixée à 130 rpm pour une durée de 3h (pour minimiser le résiduel d'ozone dissous). Ensuite, les échantillons sont prélevés pour analyse après filtration à $0.45 \mu\text{m}$.

3.2.3.2 Semi-continu

Les essais en semi-continu sont réalisés en réacteur (colonne à bulles ou réacteur agité). Les mêmes étapes de l'ozonation catalytique peuvent être étudiées. Par rapport aux essais en batch, des quantités d'ozone plus importantes peuvent être employées. Deux doses de catalyseur ont été appliquées, une dose avec adsorption identique aux essais en batch et une dose moindre conduisant à adsorption limitée. Les conditions opératoires sont détaillées ci-après.

Protocole avec adsorption élevée (semi-continu 1) :

Les conditions opératoires sont les suivantes (tableau 14).

Tableau 14 : conditions opératoires semi-continu 1

Paramètre	Valeur	Erreur	Unité
Masse catalyseur sec	20	± 0.3%	(g.L ⁻¹)
Volume Effluent	0.3	± 0.5%	(L)
Durée	10.0	± 0.1%	(min)
Concentration O ₃	40.5	± 3%	(mg.L ⁻¹)
Débit O ₃	0.6	± 6%	(L.min ⁻¹)
Pression	0.5	± 0%	(bar)
Température	22.5	± 4%	(°C)
Dose d'ozone appliquée	0.42	± 5%	mg O ₃ .mg ⁻¹ DCO

Ozonation avec adsorption limitée (semi-continu 2) :

Le dispositif expérimental est identique à celui de l'essai précédent. Les conditions opératoires sont les suivantes (tableau 15).

Tableau 15 : Conditions opératoires semi-continu 2

Paramètre	Valeur	Erreur	Unité
Masse catalyseur sec	7	± 3%	(g.L ⁻¹)
Volume Effluent	0.3	± 0.5%	(L)
Durée	10.0	± 0.1%	(min)
Concentration O ₃	40.5	± 3%	(mg.L ⁻¹)
Débit O ₃	0.6	± 4%	(L.min ⁻¹)
Pression	0.5	± 3%	(bar)
Température	23.5	± 4%	(°C)
Dose d'ozone appliquée	0.50	± 5%	(mg O ₃ .mg ⁻¹ DCO)

3.3 Adsorption

3.3.1 Catalyseurs

D'après les données issues de l'étude bibliographique, les produits proposés par les fournisseurs et, afin d'employer uniquement des matériaux n'occasionnant pas de toxicité pour l'environnement, les catalyseurs présentés dans le tableau 16 ont été étudiés.

Tableau 16 : Catalyseurs étudiés

Référence	Support	Métal Actif	% Métal actif	Forme	Fournisseur
PAC	CA	-	-	poudre	Prolabo
GAC	CA	-	-	grains	Prolabo
Alu	Al ₂ O ₃	-	-	poudre	Merck
Pd01	CA	Pd	1%	poudre	Strem
Pd05	CA	Pd	5%	poudre	Strem
Pd10	CA	Pd	10%	poudre	Strem
Pt01	CA	Pt	1%	poudre	Strem
Pt05	CA	Pt	5%	poudre	Strem
Pt10	CA	Pt	10%	poudre	Strem
PdBille	Al ₂ O ₃	Pd	0.5%	billes	Strem
Pd05D	Al ₂ O ₃	Pd	5%	poudre	Degussa
PdGrain	Al ₂ O ₃	Pd	0.5%	granulés	Strem
PtGrain	Al ₂ O ₃	Pt	0.5%	granulés	Strem
Rh05D	Al ₂ O ₃	Rh	5%	poudre	Degussa
Ru05W	CA	Ru	5%	poudre	Strem
Ru05D	Al ₂ O ₃	Ru	5%	poudre	Degussa

Comme indiqué dans le tableau 16, les paramètres examinés sont : la nature du support, sa forme, la nature et la teneur en métal précieux déposé.

3.3.2 Conditions opératoires de l'adsorption

Les études d'adsorption ont été réalisées dans un système batch de type flocculateur, tel que représenté sur la figure 17. Des séries de 6 béchers en verre de 1L ont été menées, ces béchers ont été fermés et maintenus à l'abri de la lumière. Les essais ont été conduits à température ambiante et l'agitation a été fixée à 90 rpm.

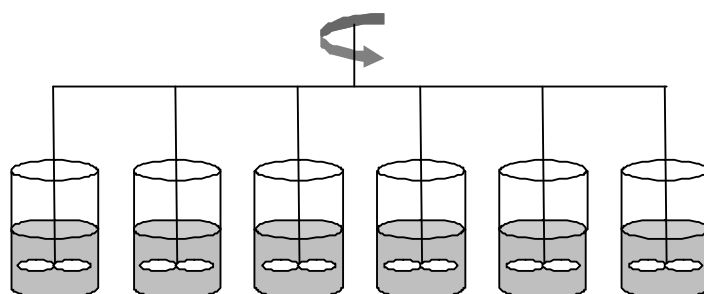


Figure 17 : Flocculateur

500 mL d'effluent ont été introduits dans chacun des béchers, avec des quantités variables de catalyseurs (de 0.2 à 60 g). Des prélèvements de 10 mL ont été effectués, jusqu'à atteindre l'équilibre, ce qui a été réalisé en général en moins de 7 jours. Un échantillon de référence a été contrôlé, avec l'échantillon testé, sans ajout de catalyseur. Certaines masses de catalyseurs ont été dupliquées afin d'estimer la variabilité des résultats. La température moyenne de l'ensemble des essais se situe autour de $21.4 \pm 0.4^\circ\text{C}$, la variation moyenne de la température observée au cours d'une cinétique est inférieure à 0.7°C .

3.4 Bioréacteurs

3.4.1 Boues activées

Les tests de biodégradabilité aérobie sont menés sous agitation, dans des flacons de 500 mL, avec une biomasse d'origine urbaine (STEP Narbonne) ou issue d'une station d'épuration du groupe industriel de fermentation de mélasses. La quantité de boue ajoutée est telle que la charge massique soit comprise entre 0.3 et $0.5 \text{ g DCO.g}^{-1} \text{ MVS}$. L'aération est fournie par un compresseur, l'air est saturé en humidité avant son injection dans le bioréacteur.

3.4.2 Bioréacteurs anaérobie

3.4.2.1 Biodégradabilité anaérobie batch

Les tests de biodégradabilité anaérobie sont effectués en condition mésophile (35°C). Selon la quantité d'échantillon disponible, les volumes des fioles vont de 250 mL à 1 L. La mesure du biogaz est effectuée au moyen d'un système d'éprouvette renversée ou de capteurs de pression (système Oxitop®).

3.4.2.2 Biodégradation anaérobie en semi-continu

Les essais sont conduits à température mésophile (35°C), dans des réacteurs en verre à double enveloppe de volume utile de 1.5 L. La biomasse provient d'un méthaniseur industriel traitant des effluents de fermentation de mélasses, les productions de gaz sont mesurées par des compteurs à déplacement de liquide. Les conditions opératoires de méthanisation sont détaillées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Conditions de fonctionnement du réacteur de méthanisation

	100% vinasse diluée à 33%	50% vinasse diluée à 20% 50% effluent ozoné	75% vinasse 25% effluent ozoné
DCO alimentation (g.L ⁻¹)	4	2.5	10.4
TSH (j)	6.5	6	7.5
Charge (g DCO.g ⁻¹ MVS.j ⁻¹)	0.2	0.172	0.5

3.4.3 Bioréacteurs anoxie

Les essais de dénitrification ont été réalisés dans un réacteur en verre de volume utile de 0.7 L, à température ambiante (22°C). La biomasse utilisée pour ensemençer le réacteur est d'origine industrielle, la biodégradation a été effectuée avec une alimentation semi-continue, équivalente à un temps de séjour hydraulique de 2.5 jours.

3.5 Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques utilisées sont, pour l'essentiel, celles recommandées par l'AFNOR, Association Française de Normalisation et par l'APHA, American Public Health Association. Les mesures en phase soluble ont été effectuées après centrifugation (15 000 rpm, 15 min, 5°C) et/ou après filtration sur filtre en fibre de verre (0.45 µm). Il faut noter que nombre de méthodes analytiques sont rendues difficiles dans les effluents en raison de l'interférence des chlorures, et également du fait de la DCO dure. C'est notamment le cas de la détermination de la DBO₅, DCO, du COT, du NTK, des NO₃⁻ et des NO₂⁻.

3.5.1 Paramètres globaux

3.5.1.1 Mesures spectrophotométriques UV et visible

Les mesures d'absorbance ont été effectuées en UV à 254 nm, pour l'estimation de la teneur en cycles aromatiques, et dans le visible à 475 nm, pour la quantification de la couleur, en accord avec les travaux de Peña et al. (2003). Ces mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre double faisceau de marque Shimadzu, modèle UV-2501 PC équipé du logiciel d'acquisition de données « UV PROBE® ». Deux cuves (référence + échantillon) en quartz de trajet optique 1 cm ont été utilisées. De plus, un spectre complet a été effectué pour tous les échantillons entre 190 et 600 nm.

3.5.1.2 DCO

La demande chimique en oxygène est la concentration d'oxygène équivalente à la quantité d'un oxydant (dichromate) consommée par les matières oxydables dans un échantillon d'eau. La matière est oxydée, en milieu acide (H₂SO₄) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent), par le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) introduit en excès. Après chauffage (120 min à 148°C), la DCO est déterminée par mesure spectrophotométrique. La détermination de la DCO est réalisée par des tests en tube de marque Spectroquant® (gamme 0-1500 mg.L⁻¹) selon la méthode décrite par la norme NF T 90-101 de l'AFNOR (1997). La méthode de la DCO est sensible à l'interférence des chlorures qui contribuent à en accroître le résultat. Les tubes contiennent de sulfate de mercure (HgSO₄) qui, en maintenant un ratio massique HgSO₄/Cl⁻ de 10 au minimum, permet d'éliminer cette interférence en faisant précipiter les chlorures comme préconisé par Sawyer et al. (1967).

3.5.1.3 COT / CI

Le carbone organique total est la mesure de la teneur en carbone des matières organiques présentes dans l'eau. La méthode appliquée est conforme à la norme NF EN 1484 de l'AFNOR (1997). La combustion catalytique (Cobalt, Platine) à haute température (680°C) de la matière organique est réalisée par un analyseur de carbone TOC-V (Shimadzu). Le CO₂ produit est détecté par infrarouge. Cette technique par combustion est bien adaptée aux composés difficilement oxydables, mais des teneurs élevées en carbone inorganique dans l'échantillon entraînent un biais dans les résultats. Aussi, toutes les mesures de carbone organique ont été réalisées sur des échantillons préalablement débarrassés du carbone inorganique, cette mesure correspondant au NPOC. L'échantillon ne contenant pas de carbone organique purgeable, le COT est assimilé au NPOC.

Le carbone inorganique ou minéral est mesuré directement sous forme de CO₂, produit par acidification et dégazage de l'échantillon. Le carbone inorganique, selon le pH et les concentrations, se trouve sous la forme de CO₂ dissous, HCO₃⁻, CO₃²⁻ ou H₂CO₃. Le carbone total est obtenu par la somme entre le carbone organique et le carbone minéral.

Une dilution maximale des échantillons analysés pour le COT a été effectuée en vue de réduire la concentration de chlorures qui sont responsables de l'oxydation de la cellule infrarouge, diminuant sa longévité.

3.5.1.4 DBO₅

La DBO₅ est la quantité d'oxygène qui est consommée en 5 jours à 20°C, dans l'obscurité, par les matières oxydables dans un échantillon d'eau, notamment pour assurer leur dégradation par voie biologique. La norme utilisée est celle de l'APHA (1998). La détermination de la DBO₅ peut conduire à une sous-estimation de la biodégradabilité réelle des effluents contenant de la DCO dure. En effet, la durée d'inoculation est souvent insuffisante pour quantifier la dégradation de matières lentement biodégradables. D'autre part, l'utilisation de boues activées non adaptées peut conduire à de faibles valeurs, qui pourront être améliorées en ayant recours à un inoculum adapté contenant des micro-organismes capables d'assurer la biodégradation.

3.5.1.5 MES et MVS

La méthode utilisée pour le dosage des matières en suspension est la méthode par centrifugation (15 000 rpm, 15 min, 5°C). Les matières en suspension sont déterminées par séchage de l'échantillon à 105°C et les matières volatiles en suspension sont

déterminées après calcination en étuve à 550°C. La méthode utilisée est celle de la norme de l'APHA (1998), le volume des échantillons s'élève à 25 mL.

3.5.1.6 Fractionnement des effluents

Afin de caractériser les fractions contenues dans l'effluent industriel, un fractionnement a été effectué en utilisant des dispositifs adaptés aux tailles étudiées, dans l'ordre croissant de taille des particules :

- décantation simple,
- centrifugation : 15 000 rpm, 15 min, 5°C,
- filtration simple : sur papier, à 0.45 µm, 0.22 µm et 0.1 µm (filtres en cellulose),
- ultrafiltration : à 50 kDa, 10 kDa, 5kDa, 3 kDa et 1kDa.

Cette dernière étape est réalisée sous pression et agitation magnétique, dans une cellule d'ultrafiltration (Millipore). Les membranes utilisées sont en cellulose régénérée.

3.5.2 Paramètres spécifiques

3.5.2.1 NH_4^+

Pour cette analyse, il s'agit de distiller l'azote ammoniacal à un pH voisin de 7.4 à l'aide d'une solution tampon pour le doser ensuite par titration. La méthode utilisée est celle de la norme NF T 90-015 de l'AFNOR (1997).

3.5.2.2 NTK

Le dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl permet de doser l'azote organique et ammoniacal, à l'exclusion des nitrites et nitrates. L'azote organique est d'abord minéralisé à chaud en milieu acide, puis distillé après alcalinisation et recueilli dans une solution acide. Il est ensuite dosé par titration. La méthode utilisée est la méthode Kjeldahl avec dosage titrimétrique de l'ammonium, préconisée par l'APHA (1998).

3.5.2.3 AGV

Le dosage des acides gras volatils a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé (modèle GC 8000 équipé d'un passeur d'échantillons AS 800, Fisons Instruments) est équipé d'une Colonne ECONOCAP FFAP (Alltech) d'une longueur de 15 m et d'un diamètre de 0.53 mm ainsi que d'un détecteur à ionisation de flamme.

La température du four est de 100°C, celle de l'injecteur de 250°C et celle du détecteur de 275°C. Le gaz vecteur est l'azote et le volume d'injection est de 1 µL.

3.5.2.4 Composition du biogaz

La composition en méthane des échantillons a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (Shimadzu GC-8A). La séparation des différents gaz se fait sur deux colonnes : le CO₂ et le N₂O sont séparés sur une colonne Hayesep Q (80-100 mesh, 2 m x 1/8 inch, Touzart & Matignon) ; les autres gaz (O₂, H₂, N₂, CH₄) sont séparés sur un tamis moléculaire de 5Å (80-100 mesh, 2 m x 1/8 inch, Touzart & Matignon). Les deux colonnes sont montées en série et séparées par une colonne à vide de 10 m de long qui ralentit le passage des gaz au niveau de la 2^{ème} colonne. La détection se fait sur un catharomètre (principe du pont wheatstone) dont l'intensité est fixée à 90 mA. Le gaz vecteur est l'argon. La température du four est de 35°C, la température de l'injecteur et du détecteur est de 100°C. Le volume d'injection est de 1 mL.

3.5.2.5 Dosage de l'ozone dissous

La concentration en ozone dissous est déterminée par la méthode à l'indigo mise au point par Bader et al. (1981). La diminution de l'absorbance d'une solution d'indigo trisulfonate à 600 nm est corrélée à la quantité d'ozone ajoutée du fait de la réaction de décoloration équimolaire qui se produit entre ces réactifs.

3.5.2.6 Détermination du pH_{pzc}

La détermination du pH_{pzc} d'un solide est réalisée selon la méthode définie par Reymond et al. (1999). Des solutions contenant 50 mL de NaCl à 0,01 M sont ajustées à des pH compris entre 2 et 12 par des ajouts de soude et/ou d'acide chlorhydrique. Ensuite est ajoutée dans chaque solution une quantité d'environ 0.15 g d'adsorbant, maintenue sous agitation pendant 48 heures. Enfin, les pH finaux comparés aux pH initiaux permettent de déterminer le pH_{pzc}, c'est-à-dire celui qui vérifie pH_{final} = pH_{initial}.

Au cours de ces essais, la présence de métal en suspension, qui traduit le détachement du métal actif de la surface du catalyseur, est suivi.

Chapitre 4. Caractérisation de la DCO dure des effluents de fermentation de mélasses

Ce chapitre a pour objectif de caractériser la DCO bioréfractaire de la matrice industrielle. Pour cela, les aspects biologiques et physico-chimiques liés à la biodégradabilité ultime sont abordés, au préalable, sur l'effluent industriel. Ensuite, les paramètres physico-chimiques sont étudiés, notamment par la comparaison à la matrice synthétique de mélanoidines et par des essais de fractionnement de l'effluent industriel.

4.1 Biodégradabilité ultime des effluents

Cette partie présente l'analyse de l'étape de finition aérobie effectuée sur l'effluent industriel de façon à obtenir un effluent contenant uniquement de la DCO dure pour les essais d'ozonation. La détermination de la DCO ultime obtenue après un traitement biologique aérobie de finition est essentielle pour être en mesure d'apprécier les effets du prétraitement d'ozonation sur la DCO bioréfractaire.

4.1.1 Conditions opératoires

Les tests en conditions aérobie sont conduits sur l'effluent industriel, de façon à évaluer l'impact des paramètres biotiques et abiotiques, au travers des essais suivants :

- maintien du pH à 7.5 pour assurer des conditions optimales de croissance de la biomasse ;
- comparaison de l'activité de la biomasse contenue dans l'effluent à celle d'une boue de STEP urbaine non adaptée au substrat et n'ayant subi ni stockage, ni transport ;
- essais à pH contrôlé et à pH libre en l'absence de MES pour distinguer les phénomènes biologiques des phénomènes physico-chimiques (stripping, décarbonatation).

Chacun des essais a été réalisé en double à température ambiante (21.5°C). Tous les essais ont été menés en parallèle ; l'agitation des fioles est maintenue constante par une table agitante réglée à 130 rpm. Les conditions étudiées sont regroupées dans le tableau 18.

Tableau 18 : Conditions opératoires test biodégradabilité aérobie

Référence de l'essai	Origine de la boue	Contrôle du pH	N° fiole
Boue industrielle	Fermentation de mélasses	7.5	1-2
Boue urbaine	STEP Narbonne	7.5	3-4
Effluent non contrôlé	-	pH libre	5-6
Effluent pH contrôlé	-	7.5	7-8

4.1.2 Effet du traitement aérobie sur les paramètres physico-chimiques

4.1.2.1 DCO soluble

L'évolution de la DCO soluble dans chacune des configurations (moyenne des deux essais) au cours du temps est représentée sur la figure 18.

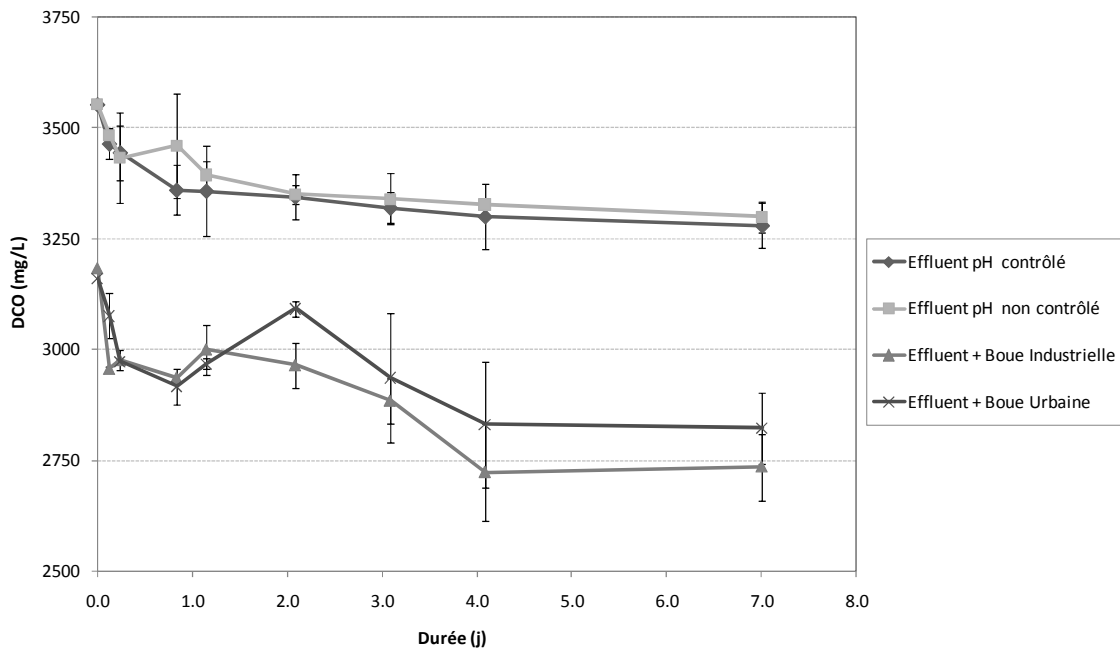


Figure 18 : Evolution de la DCOs au cours de la cinétique biologique aérobie

La DCO soluble diminue au cours du temps quelle que soit la configuration. L'activité biologique semble terminée après 4 jours de réaction. Il n'y a pas de différence notable entre la diminution de DCO de l'effluent à pH contrôlé et celui à pH non contrôlé. Il n'existe pas non plus de différence significative entre la biomasse industrielle et la biomasse urbaine. En présence de biomasse, la DCO initiale est nettement inférieure à

celle des essais sans biomasse, probablement par une adsorption de la matière sur les micro-organismes. Les rendements d'élimination de la DCO soluble par rapport à la valeur initiale de l'effluent, au début de la cinétique et après 7 jours d'aération sont rassemblés dans le tableau 19.

Tableau 19 : rendements initiaux et finaux d'élimination de la DCO soluble

	t_0	t_{final}
Effluent pH contrôlé	0%	-8%
Effluent pH non contrôlé	0%	-7%
Effluent + Boue Industrielle	-10%	-23%
Effluent + Boue Urbaine	-11%	-21%

Après 7 jours d'aération de l'effluent seul, avec ou sans régulation du pH, 7 à 8% de la DCO soluble est éliminée par des phénomènes physico-chimiques pouvant être de la volatilisation de matière oxydable du fait de l'agitation ou de l'oxydation chimique de matières réduites (NO_2^- , S^{2-} , etc.) par l'oxygène de l'air.

La diminution de 10 à 11% de la DCO initiale en présence de biomasse provient de l'adsorption de matières oxydables sur les micro-organismes. Après 7 jours de réaction, respectivement 23% et 21% de la DCO ont été éliminées pour la biomasse industrielle et la biomasse urbaine maintenues à un pH de 7.5.

4.1.2.2 Carbone organique soluble

Les évolutions du carbone organique au cours de la cinétique sont moins caractéristiques que celles observées pour la DCO. Il semble qu'en l'absence de biomasse, le carbone organique reste plus ou moins constant. Les valeurs moyennes sont très proches dans les deux cas : 1018 ppm ($\pm 7\%$) avec régulation de pH et 1013 ppm ($\pm 6\%$) sans contrôle du pH ; les écart-types correspondants sont également très proches des erreurs analytiques. Ceci indique que les diminutions de DCO précédemment obtenues ne correspondent ni au stripping, ni à l'oxydation chimique de molécules organiques, mais plutôt à celles de composés inorganiques.

4.1.2.3 Carbone inorganique

L'évolution du carbone inorganique dans chacune des configurations (moyenne des deux essais) au cours du temps est présentée sur la figure 19.

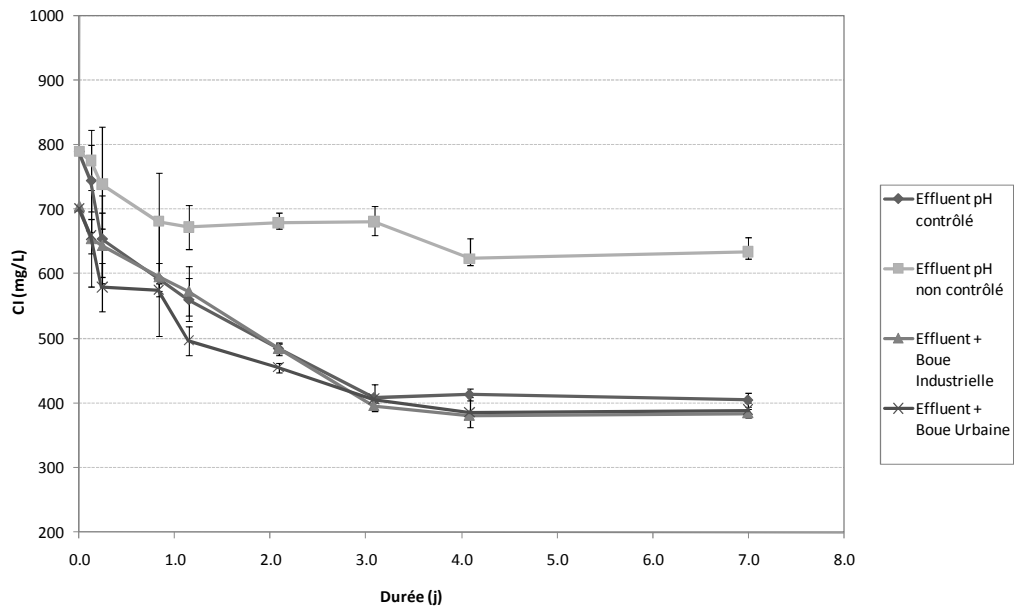


Figure 19 : Evolution du carbone inorganique

Tous les essais ont entraîné une diminution du carbone inorganique au cours du temps. L'ajout d'acide pour maintenir le pH à une valeur voisine de 7.5 a modifié l'équilibre du carbone inorganique et a favorisé, par déplacement chimique, l'élimination de carbone inorganique sous forme de CO₂.

Les rendements d'élimination initiaux et finaux du carbone inorganique sont calculés à partir de la valeur initiale de l'effluent (790 mg.L⁻¹). Les données sont regroupées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Rendements initiaux et finaux d'élimination du carbone inorganique

	t₀	t_{final}
Effluent pH contrôlé	0%	-49%
Effluent pH non contrôlé	0%	-20%
Effluent + Boue Industrielle	-11%	-51%
Effluent + Boue Urbaine	-11%	-51%

Sans régulation du pH, 20% du carbone inorganique est éliminé par des phénomènes physico-chimiques. Lorsque le pH est contrôlé, les éliminations sont plus importantes, de l'ordre de 50%. Elles s'élèvent à 51% en présence de boue, contre 48% en l'absence de boue. L'activité biologique participe à l'élimination, presque négligeable, de 3 à 4% du carbone inorganique.

4.1.3 Protocole de détermination de la DCO dure des effluents industriels

Ces essais démontrent qu'à l'exception de l'azote sous les formes NH_4^+ et NO_2^- , la quasi-totalité de la matière contenue dans l'effluent industriel est bien de la DCO dure. Concernant la matière organique, l'ajout de biomasse à cet effluent conduit principalement à de l'adsorption en surface des micro-organismes ce qui peut biaiser les résultats de biodégradabilité. Aussi, la charge appliquée pour les biodégradations devra être contrôlée et maintenue dans des proportions similaires.

Par ailleurs, ces essais ont aussi permis de confirmer que des phénomènes physico-chimiques se produisent lors des essais de biodégradabilité aérobie de l'effluent de l'industrie de fermentation. Les actions combinées de l'agitation, de la présence d'oxygène et des ajouts éventuels d'acide pour réguler le pH entraînent, selon les cas, des variations de DCO, de carbone organique et inorganique. Stripping, oxydation par l'oxygène et neutralisation acido-basique des composés inorganiques sont les phénomènes identifiés lors des essais comparatifs.

Le maintien du pH à une valeur optimale de 7.5 a permis d'éliminer, par des phénomènes d'adsorption et/ou d'assimilation, jusqu'à 20% de la DCO soluble de l'effluent et entre 8 et 15% du carbone organique. Bien que nécessaire pour les micro-organismes, la régulation de pH requiert des ajouts d'acide importants. Elle a pour conséquence une diminution du carbone inorganique de l'ordre de 50% en 4 jours pour une valeur initiale élevée (790 mg.L^{-1}). Ce dernier paramètre jouant un rôle important dans le procédé d'ozonation catalytique (inhibition de l'oxydation par les radicaux OH°), il est déterminant d'en connaître la valeur et éventuellement de la contrôler.

4.2 Caractérisation physico-chimiques de l'effluent

La caractérisation physico-chimique exhaustive de l'effluent n'est techniquement pas envisageable. Néanmoins, une étude des principaux constituants de l'effluent permettra d'identifier les paramètres clés pour la biodégradation ainsi que pour l'ozonation avec et sans catalyseur.

4.2.1 Comparaison des effluents industriels et synthétiques

4.2.1.1 Synthèse des mélanoïdines

Les solutions de mélanoïdines ont été synthétisées dans le but d'obtenir une solution stable et contrôlée contenant des polymères bruns bioréfractaires représentatifs de l'effluent industriel. Dans un premier temps, la variabilité de la synthèse des mélanoïdines a été évaluée. A l'issue de trois synthèses consécutives, les paramètres physico-chimiques moyens ont été mesurés, également avec trois répétitions. Les valeurs expérimentales ont aussi été comparées aux valeurs théoriques en faisant l'hypothèse qu'aucun dégagement de CO₂ n'a été produit au cours de la synthèse. Pour la demande théorique en oxygène (DThO), il est supposé que le carbone produit du CO₂ et que l'azote organique est successivement converti en ammoniacque, nitrites, puis nitrates (Vogel et al. (2000)).

Tableau 21 : Caractéristiques des mélanoïdines

	DCO	COT	CI	CT	Couleur	A₂₅₄
	mg O ₂ .L ⁻¹	mg C.L ⁻¹	mg C.L ⁻¹	mg C.L ⁻¹	u.a.	u.a. (254 nm)
Expérimental	2058	1023	7	1030	0.19	1.43
Ecart-type	81	9	2	10	<0.01	<0.01
Coef. Var. (%)	4%	1%	29%	1%	4%	0%
Théorique	3051	-	-	960	-	-
Récupération(%)	67%	-	-	107%	-	-

Comme indiqué dans le tableau 21, la synthèse est reproductible ; les coefficients de variation sont inférieurs à 5%, sauf pour le carbone inorganique qui est en concentration faible, proche de la limite de détection, ayant induit une importante variabilité. La comparaison du carbone théorique à la valeur expérimentale indique un taux de récupération proche de 100%. Cela confirme l'absence de minéralisation de carbone lors de la synthèse. A l'inverse, la récupération de la DCO est incomplète, ce qui pourrait être

attribuée à la formation, lors de la synthèse, de composés récalcitrants à l'oxydation par le dichromate. De plus, l'hypothèse sur la conversion de l'azote pourrait ne pas être valable pour cette synthèse. Un bilan-matière a été établi pour l'azote : le NTK s'élève à 101 mg N.L^{-1} , le NH_4^+ est détecté en très faible quantité de (7 mg N.L^{-1}). Aucune forme d'azote oxydé (nitrates, nitrites) n'a été détectée dans des solutions synthétisées. Comme pour les mesures de la DCO, la récupération de l'azote est incomplète, seulement 72% de la valeur attendue (140 mg.L^{-1}) est mesurée. Cette observation pourrait également être liée à la formation de composés récalcitrants à la minéralisation acide, ou à des pertes d'azote dans la phase gazeuse lors de la synthèse.

La procédure expérimentale pour la synthèse est reproductible, permettant de produire des solutions dont la DCO et le COT sont proches des teneurs de l'effluent industriel. Cependant, la couleur brune synthétisée est pratiquement 10 fois moins intense que celle de l'effluent industriel : elle contient environ 17 fois moins de composés aromatiques. Ces deux derniers points nécessitent des mesures complémentaires pour vérifier si la structure chimique des mélanoidines synthétisées est proche de celle de l'effluent industriel, démontrant ainsi qu'il est justifié de le modéliser par cette solution synthétique.

4.2.1.2 Comparaison de la couleur et de la matière aromatique

Comme indiqué précédemment, la principale différence entre les solutions synthétiques et l'effluent industriel est, qu'à DCO équivalente, la couleur et l'absorbance des composés aromatiques sont nettement plus élevées dans l'effluent industriel. Les spectres UV/visible des deux solutions sont représentés sur la figure 20.

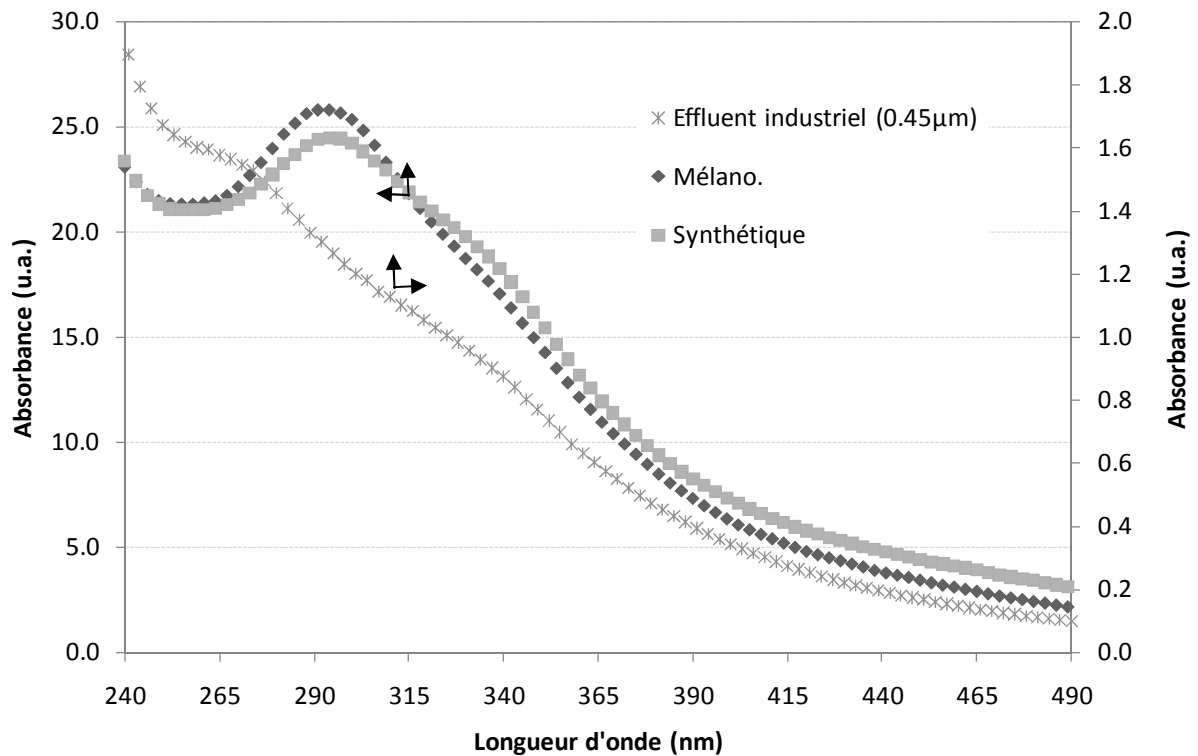


Figure 20 : Comparaison des spectres UV/Visible des solutions synthétiques et de l'effluent industriel

Un pic est observé à 294 nm pour les mélanosynthétiques, qu'on ne retrouve pas pour l'effluent industriel. Ce dernier étant un mélange complexe, le même pic est probablement masqué par l'absorption d'autres molécules à cette même longueur d'onde. Ce pic correspond au produit de la condensation, la glycine et le glucose n'absorbant pas à cette longueur d'onde. D'autres auteurs, ayant synthétisé des mélanosynthétiques selon le même protocole, ont observé ce pic à la longueur d'onde 300 nm dans leurs travaux (Mersad (2001)). L'ajout de la matrice inorganique produit un léger effet bathochrome.

4.2.2 Fractionnement de l'effluent industriel

L'objectif du fractionnement de l'effluent, en fonction de la taille de ses constituants, est d'identifier quelle est la fraction qui est à l'origine de la couleur et quels paramètres physico-chimiques y sont associés.

4.2.2.1 Echantillons étudiés

L'effluent prétraité biologiquement au laboratoire a subi des séparations et filtrations successives pour produire 12 échantillons correspondant à des classes de tailles distinctes, comme décrit dans le tableau 22.

Tableau 22 : fractionnement de l'effluent

Référence de l'échantillon	Fraction de l'effluent
1	Brut
2	Décanté
3	Centrifugé (1500 rpm, 15 min, 5°C)
4	Filtré sur filtre papier
5	Filtré à 0.45 µm
6	Filtré à 0.22 µm
7	Filtré à 0.1 µm
8	Filtré à 50 000 Da
9	Filtré à 10 000 Da
10	Filtré à 5 000 Da
11	Filtré à 3 000 Da
12	Filtré à 1 000 Da

La DCO, le carbone organique et inorganique, le pH, la couleur, la matière aromatique, l'azote nitrique et Kjeldahl ont été déterminés pour chacun des échantillons ; toutes les mesures ont été doublées. Les caractéristiques physico-chimiques initiales (effluent brut, réf. 1) sont détaillées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent brut

Paramètre	Valeur	Ecart-type
DCO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2 100	4%
COT (mg C.L ⁻¹)	702	< 0.5%
IC (mg C.L ⁻¹)	460	< 0.5%
A _{254 nm} (u.a.)	25.6	< 0.5%
A _{475 nm} (u.a.)	2.2	< 0.5%
pH	8.73	< 0.5%

NO_3^- (g.L ⁻¹)	1.6	< 2%
NTK (mgN.L ⁻¹)	158	2%
Cl^- (g.L ⁻¹)	1.9	< 1%

Les effets du fractionnement ont été calculés en pourcentage par rapport aux valeurs de l'effluent brut (réf. 1).

4.2.2.2 Effet du fractionnement sur les paramètres physico-chimiques

Impact sur la couleur et les matières aromatiques

Les spectres des échantillons, dilués 11 fois, sont présentés sur la figure 21.

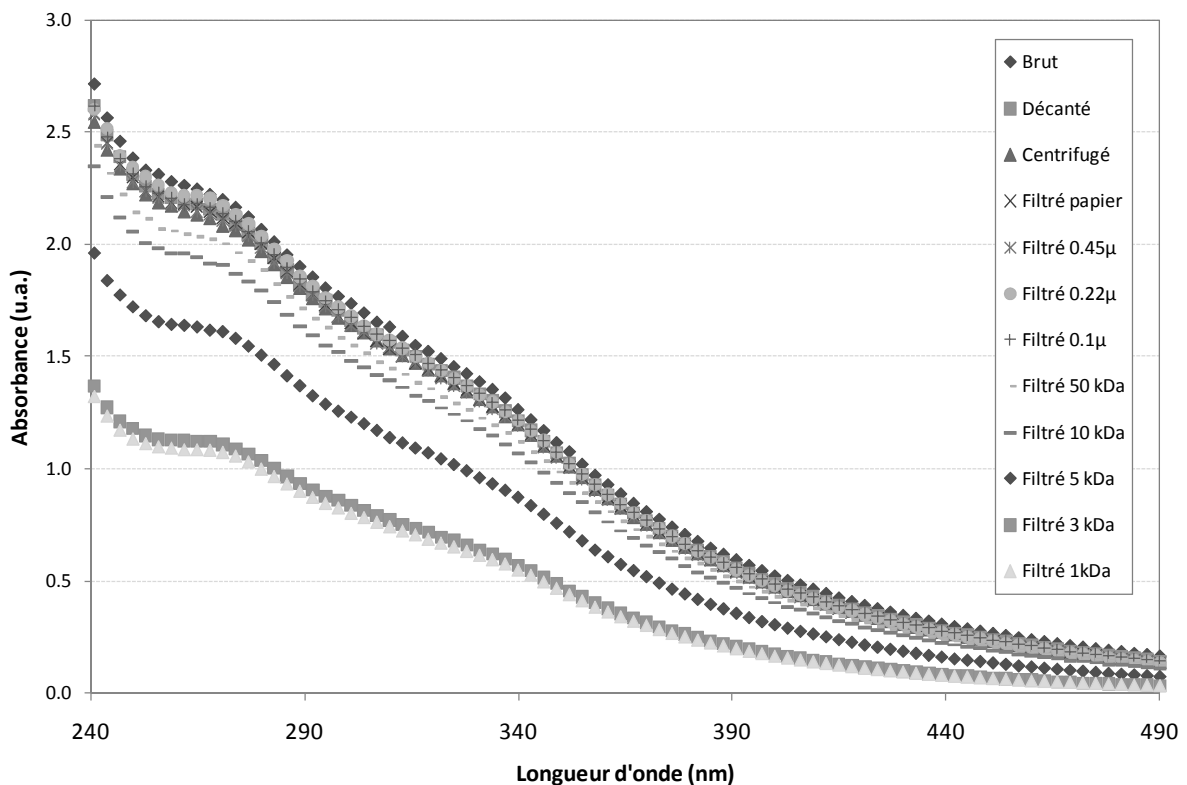


Figure 21 : Evolution des spectres UV/Vis au cours du fractionnement

Globalement, plus la filtration est poussée, plus l'aire sous le spectre d'absorption est faible. Les représentations plus précises des évolutions d'absorbances à 254 et 475 nm, respectivement liées à la matière aromatique et à la couleur, sont données sur la figure 22.

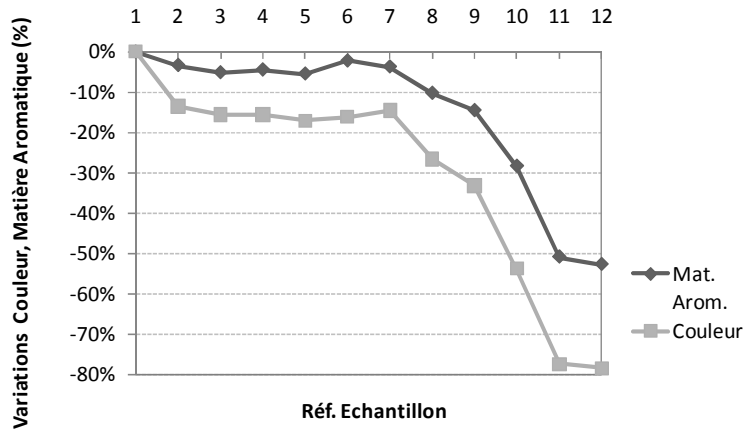


Figure 22 : Evolutions de la couleur et de la matière aromatique au cours du fractionnement

Les variations des deux paramètres sont corrélées ; la couleur est toujours plus éliminée que la matière aromatique, ce qui indique que les molécules responsables de la couleur peuvent être constituées de noyaux aromatiques mais que ces derniers peuvent aussi être contenus dans des composés qui ne sont pas colorés. Jusqu'à 80% de la couleur est éliminée lors de la filtration la plus poussée (contre 50% de la matière aromatique), des molécules responsables de la couleur de l'effluent ont des tailles inférieures à 1 kDa.

Impact sur la DCO

Les variations de DCO en fonction du fractionnement sont représentées sur la figure 23 :

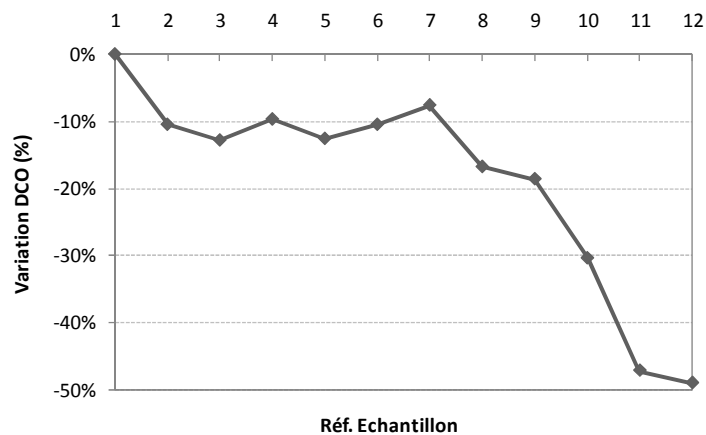


Figure 23 : Evolution de la DCO lors du fractionnement

La DCO de l'échantillon brut (1) est environ 10% supérieure à celles des échantillons dépourvus de matières en suspension. Il y a peu de différence entre la simple décantation (2), la centrifugation (3), la filtration sur papier (4) et les filtrations à 0.45, 0.22 et 0.1 μm (respectivement 5, 6 et 7). Les filtrations, allant de 50 000 à 1 000 Dalton, occasionnent une diminution de la DCO nettement plus importante que les précédentes filtrations ; cette diminution est d'autant plus élevée que le seuil de coupure est faible : l'élimination de DCO passe de 17 à 49%. D'après l'échantillon 12, la moitié de la DCO provient de molécules de relativement petite taille ($< 1\ 000\ \text{Da}$).

Impact sur le carbone

Les variations du carbone sous formes organique et inorganique ont été calculées pour chaque échantillon. Après filtrations, les valeurs de carbone inorganique sont constantes ($450\ \text{mg.L}^{-1}$, $\pm 2\%$) puisque celui-ci se trouve sous forme soluble. Les résultats concernant le carbone organique sont représentés sur la figure 24.

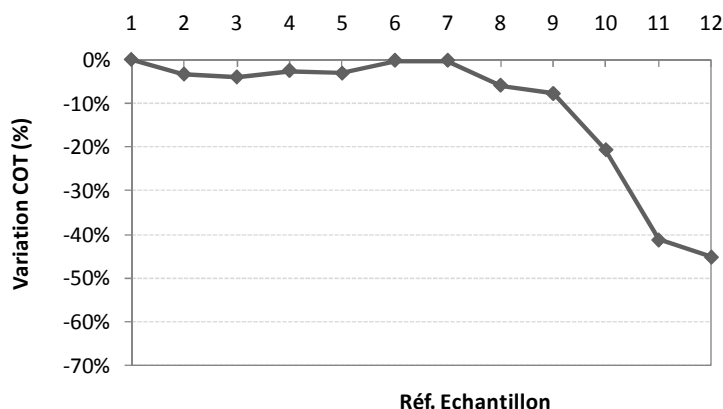


Figure 24 : Evolution du carbone organique au cours du fractionnement

Les résultats pour les filtrations allant de 50 000 à 1 000 Da (échantillons 8 à 12) sont similaires à ceux obtenus pour la DCO ; jusqu'à 45% du carbone organique est retenu lors de la filtration la plus fine.

En revanche les premières mesures (1 à 7) ne varient pas de façon significative et ne mettent pas en évidence l'élimination du carbone contenu dans les matières en suspension. Ce résultat est lié au système analytique, ce dernier ne permettant pas d'analyser la fraction décantable des échantillons.

Impact sur l'azote Kjeldahl

Les variations de l'azote Kjeldahl en fonction du fractionnement sont représentées sur la figure 25.

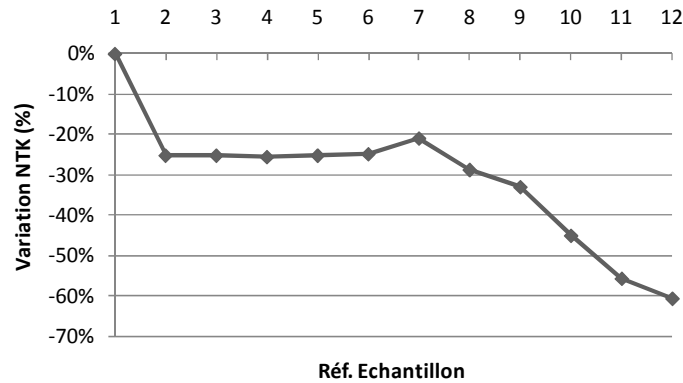


Figure 25 : Evolution de l'azote Kjeldahl eau cours du fractionnement

L'échantillon brut (1) contient environ 25% de NTK en plus que dans les échantillons dépourvus de matières en suspension. Il y a peu de différence entre la simple décantation (2), la centrifugation (3), la filtration sur papier (4) et les filtrations à 0.45, 0.22 et 0.1 µm (respectivement 5, 6 et 7). Les filtrations allant de 50 000 à 1 000 Dalton entraînent une diminution du NTK nettement plus importante qu'au cours des précédentes filtrations ; elle est d'autant plus élevée que le seuil de coupure est faible : l'élimination de NTK varie de 29% à 61%. Les variations de NTK sont très similaires à celles observées sur les autres paramètres, à des valeurs intermédiaires.

4.2.2.3 Corrélations avec la couleur

La détermination de la corrélation entre chacun des paramètres et la couleur associée met en évidence une linéarité entre les mesures globales et la couleur de l'échantillon. Dans le tableau 24 sont mentionnées les valeurs des coefficients de corrélation (r^2), des pentes (a) et des ordonnées à l'origine (b), pour chaque paramètre.

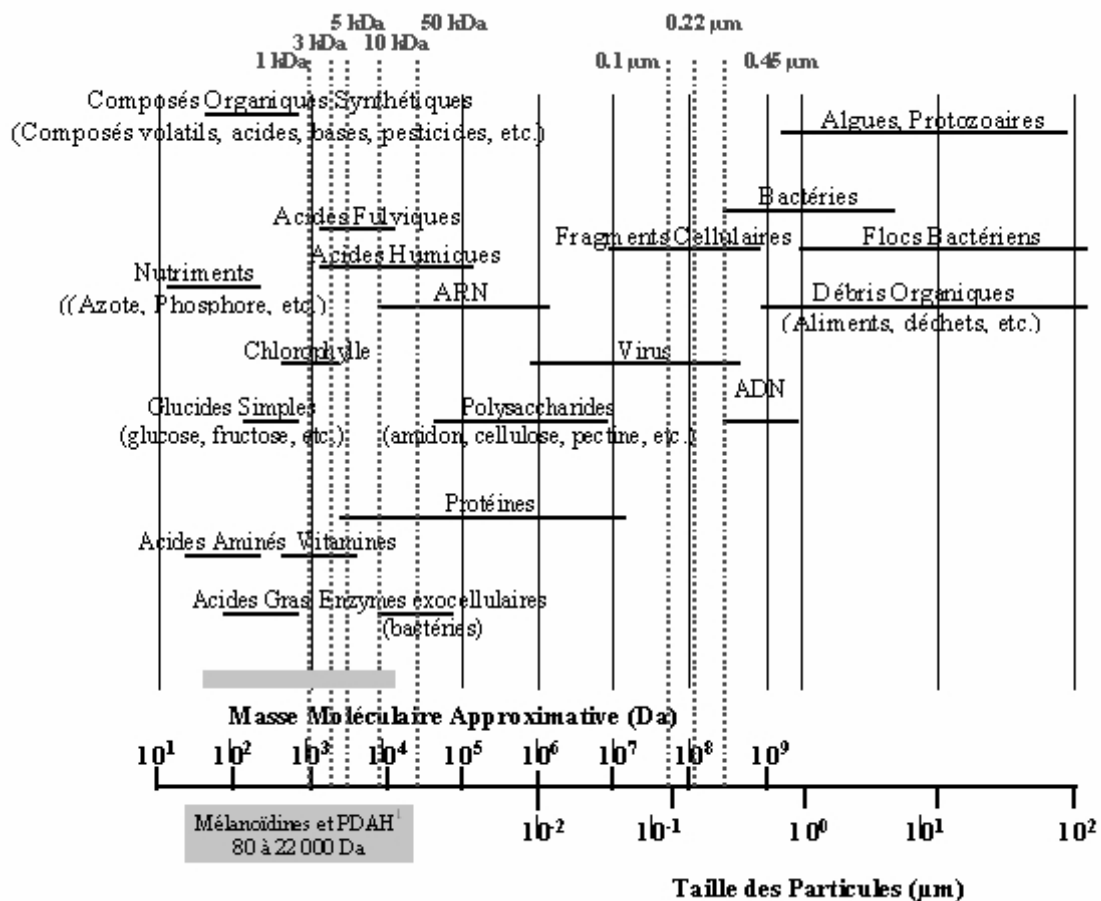
Tableau 24 : Corrélations de la couleur avec les paramètres physico-chimiques

	DCO	COT	A ₂₅₄	NTK
r²	0.99	0.95	0.98	0.92
a	570	193	8.38	43.7
b	835	329	8.97	42.4

Ces essais confirment, d'une part, que les molécules responsables de la couleur dans l'effluent industriel ont une structure chimique similaire à celle des mélanoidines puisqu'elles contiennent des cycles aromatiques et de l'azote ; ces molécules ont des tailles élevées. D'autre part, ces résultats indiquent que ces produits colorés se répartissent sur l'ensemble de la gamme de tailles testées, résultant à la fois de la complexité des composés produits lors de la condensation de Maillard, mais pouvant également témoigner de l'activité hydrolytique des micro-organismes sur les polymères colorés de cet effluent.

4.2.2.4 Conclusions sur les essais de fractionnement

La matière contenue dans un échantillon d'eau usée est classiquement représentée en fonction de sa taille, comme indiqué sur la figure 26. La taille de la matière s'exprime en μm pour les matières en suspension, en nanomètre pour les colloïdes et les espèces dissoutes. Le Dalton est utilisé pour les composés biochimiques ($1 \text{ Da} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$).



¹ Produits de Dégradation Alcaline des Hexoses

Figure 26: Classement des particules contenues dans les eaux usées urbaines d'après Metcalf and Eddy (1991)

Les seuils de coupure des filtrations réalisées sur l'effluent de l'industrie de fermentation figurent en pointillés sur le schéma. La gamme des tailles approximatives des mélanoïdines et produits de dégradation alcaline des hexoses est représentée en gris ; elle s'étend de 80 à 22 000 Da et pour les mélanoïdines seules, la gamme commence aux alentours de 5 000 Da.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent (DCO, COT, A_{UV} , A_{VIS}) ont été corrélées aux tailles de ses constituants. Il ressort que près de la moitié de la DCO ou du carbone organique provient de composés ayant une taille inférieure à 1 000 Da alors qu'ils ne représentent que 20% de la couleur. Ceci semble indiquer qu'en appliquant une dose modérée d'ozone, il sera possible d'éliminer la couleur par des réactions sur les groupements chromophores, tout en conservant une quantité importante de matière organique. D'un point de vue pratique, l'utilisation de la filtration à 0.45 μm pour retirer les résidus de catalyseur après ozonation élimine également les matières en suspension ainsi qu'une partie des colloïdes, ce qui a un impact plus ou moins prononcé selon les paramètres (10 à 25% de l'échantillon brut). Dans le but de s'affranchir d'un biais expérimental, l'effluent sera systématiquement filtré à 0.45 μm avant ozonation catalytique.

D'autre part, l'ozone peut réagir sur la matière par des réactions moléculaires spécifiques ou des réactions radicalaires non spécifiques. Pour éliminer la couleur, le traitement d'ozonation devra porter spécifiquement sur les groupements chromophores de l'effluent, il faudrait donc favoriser les réactions moléculaires pour augmenter les rendements de décoloration et pour minimiser la consommation d'ozone. A l'inverse, pour augmenter la biodégradabilité, d'après Masschelein (1991) et Beltrán (2004), il serait nécessaire de diminuer la taille des molécules qui constituent l'effluent, les réactions radicalaires permettant d'atteindre cet objectif. Il s'agit par conséquent d'un compromis entre les deux phénomènes qui sera susceptible d'optimiser simultanément la décoloration et l'amélioration de biodégradabilité.

4.3 Conclusions sur la caractérisation de la DCO dure

Les expérimentations menées pour identifier la DCO dure des effluents de fermentation de mélasses ont permis d'établir les paramètres qui influent sur ses caractéristiques.

D'un point de vue qualitatif, il est apparu que l'effluent industriel ayant préalablement subi des biodégradations anaérobie, aérobie et anoxie, contient majoritairement de la DCO non biodégradable. Il est admis que les polymères bruns bioréfractaires sont les composés résultants de la condensation de Maillard, appelés mélanoïdines.

La définition de la DCO dure de l'effluent industriel dépend avant tout de la masse de boue introduite, par la capacité de cette dernière pour adsorber la DCO. L'impact des conditions opératoires appliquées au cours de la finition aérobie a été analysé. Elles impliquent des phénomènes physico-chimiques qu'il est nécessaire de contrôler, avec en particulier, les effets de stripping et d'élimination du carbone inorganique lors de la régulation du pH. Finalement, dans les conditions retenues, les ratios DBO_5/DCO et DBO_5/COT sont nuls pour l'effluent industriel.

Pour définir la couleur des effluents de fermentations de mélasses, les solutions synthétiques de mélanoïdines constituent un bon modèle de l'effluent réel ; même si les ratios couleur/DCO diffèrent, il a été vérifié que les structures chimiques sont similaires. La synthèse des mélanoïdines est un protocole qui permet de produire des solutions dont les caractéristiques physico-chimiques sont maîtrisées. Il ne permet pas en revanche d'obtenir une solution uniquement constituée de DCO bioréfractaire, les réactifs en excès étant biodégradables (Dentel et al. (1982)).

D'un point de vue quantitatif, les études de fractionnement de l'effluent industriel ont mis en évidence les corrélations entre les paramètres globaux tels que la DCO, le COT et le NTK, et la couleur. Cette dernière se retrouve dans des proportions variables dans l'ensemble de la gamme de tailles testées, y compris pour des tailles inférieures à 1 kDa. Cette observation confirme la complexité de la matrice étudiée et justifie l'intérêt de travailler, pour certains essais, avec une matrice simplifiée.

Chapitre 5. Ozonation de l'effluent

L'étude de la DCO dure de l'effluent a permis de mettre en évidence une coloration brune persistante, malgré des traitements biologiques poussés. Ce chapitre porte sur l'ozonation de cette DCO, sans catalyseur, afin de quantifier l'effet de l'oxydant seul et d'évaluer les performances de référence du prétraitement sur les paramètres physico-chimiques et biologiques.

5.1 Etude de l'ozonation de l'effluent industriel

L'objectif de ces essais est de déterminer, d'une part, la cinétique d'ozonation de la fraction soluble de l'effluent industriel et, d'autre part, d'estimer l'impact des matières en suspension sur l'ozonation.

5.1.1 Cinétique d'ozonation de la fraction soluble de l'effluent

5.1.1.1 Conditions opératoires

Les essais sont réalisés dans la colonne à bulles, avec un débit d'ozone fixé à 0.6 L.min⁻¹, à la concentration de 43 mg.L⁻¹ ($\pm 1\%$). Le volume d'effluent traité est de 400 mL, l'effluent est filtré à 0.45 μm et ses caractéristiques initiales sont résumées dans le tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques initiales de l'effluent de la cinétique d'ozonation

Paramètre	Unité	Valeur initiale
pH	(-)	8.8
COT	(mg.L ⁻¹)	849
CI	(mg.L ⁻¹)	874
DCO	(mg.L ⁻¹)	1 582
Couleur	(u.a.)	1.7
A ₂₅₄	(u.a.)	21.2

5.1.1.2 Résultats

L'ozone a été appliqué pendant 40 minutes, durée pour laquelle, dans les conditions expérimentales, la consommation d'ozone devient négligeable. Les doses d'ozone cumulées appliquées et consommées ont été déterminées (tableau 26), et comparées entre-elles. Au cours de l'ozonation, l'écart entre l'ozone appliqué et l'ozone consommé augmente au fur et à mesure que les molécules oxydables réagissent. En fin de

cinétique, il apparaît un talon de DCO, de l'ordre de 400 mg.L^{-1} qui ne réagit plus ou que très lentement avec l'ozone (figure 28).

Tableau 26 : Evolution des doses d'ozone de la cinétique d'ozonation

Temps (min)	O₃ consommé (mg.L⁻¹)	O₃ appliqué cumulé (g O₃.g⁻¹ DCO)	O₃ consommé cumulé (g O₃.g⁻¹ DCO)	Ecart (%)
0	-	-	-	
1	10	0.04	0.04	3%
3	10	0.12	0.12	2%
7	10	0.29	0.28	5%
10	9	0.41	0.39	6%
14	8	0.60	0.52	14%
18	6	0.74	0.62	17%
22	6	0.94	0.71	25%
26	6	1.13	0.79	30%
30	5	1.31	0.87	33%
35	4	1.50	0.96	36%
40	0	1.80	1.04	42%

L'ozonation des eaux résiduaires industrielles est basée sur un système complexe de plusieurs réactions en parallèle. L'oxydation de la matière organique avec l'ozone peut impliquer des réactions simultanées, d'une part, entre la matière organique et l'ozone directement, d'autre part, indirectement avec les radicaux hydroxyles (Glaze et al. (1989)). L'ordre 2 est généralement admis pour ces réactions (Hoigné et al. (1983 a)). En présence d'une concentration élevée de carbone inorganique, l'action radicalaire peut être considérée comme négligeable ; l'oxydation directe est alors prédominante (Glaze et al. (1987)). En supposant que la concentration en ozone dans le liquide est constante, la réaction avec la matière organique peut être représentée par une équation du pseudo-premier ordre. Ainsi, il est possible de déterminer la constante apparente. La cinétique est suivie en utilisant le paramètre global de la DCO.

Le tracé du modèle est rapproché aux valeurs expérimentales sur la figure 27.

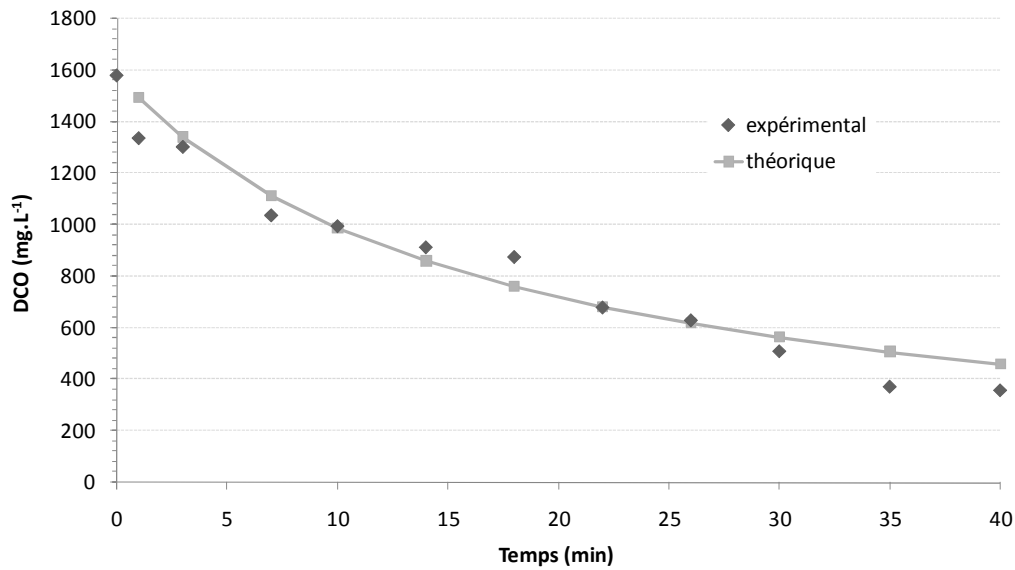


Figure 27 : Cinétique d'oxydation de la DCO par l'ozone selon un modèle d'ordre 1

Les résultats indiquent que la réaction d'oxydation de la DCO par l'ozone suit globalement le modèle d'ordre 1, avec un écart moyen de 9% entre les données expérimentales et théoriques. Dans les conditions d'ozonation appliquées, la constante apparente du pseudo-premier ordre K s'élève à $2.15 \text{ h}^{-1} \pm 3.10^{-6} \text{ h}^{-1}$ (pour un niveau de confiance de 99%). Cette constante faible confirme que la réaction avec la matière organique est très lente (Glaze et al. (1989), Roustan (2003)). Cependant, l'objectif n'étant pas de minéraliser la totalité de la DCO, les temps de contact restent compatibles avec une application industrielle. La cinétique de décoloration pour un effluent similaire, établie par Peña et al. (2003), indique également que l'élimination de la couleur est plutôt lente, la constante du pseudo-premier ordre obtenue pour une dose d'ozone identique (1.6 g.h^{-1}) a une valeur très proche de celle précédemment obtenue pour la DCO, à savoir 2.6 h^{-1} .

5.1.2 Impact des matières en suspension sur l'ozonation de l'effluent

Ces essais sont conduits dans le but d'estimer l'impact des matières en suspension sur l'ozonation car, d'un point de vue industriel, l'étape de filtration à 0.45 µm n'est pas envisageable.

Les expériences d'ozonation sont menées en semi-batch dans le réacteur agité de 2 L. Les premiers essais ont porté sur l'étude de l'ozonation de l'effluent total puis sur les différentes fractions de l'effluent séparément : un essai a été mené sur la fraction soluble seule et un autre sur la fraction particulaire remise en suspension dans un volume équivalent d'eau ultrapure. Les doses d'ozone consommées dans les différents cas sont indiquées dans le tableau 27 ; elles correspondent aux temps requis pour atteindre une consommation d'ozone minimale (figure 28).

Tableau 27 : effluents traités et conditions d'ozonation

Effluent	Durée (min)	O ₃ consommé (g.L ⁻¹)	DCO initiale (g.L ⁻¹)
Total	44	5	5850
Soluble	28	3.5	4060
Particulaire	14	1	1790

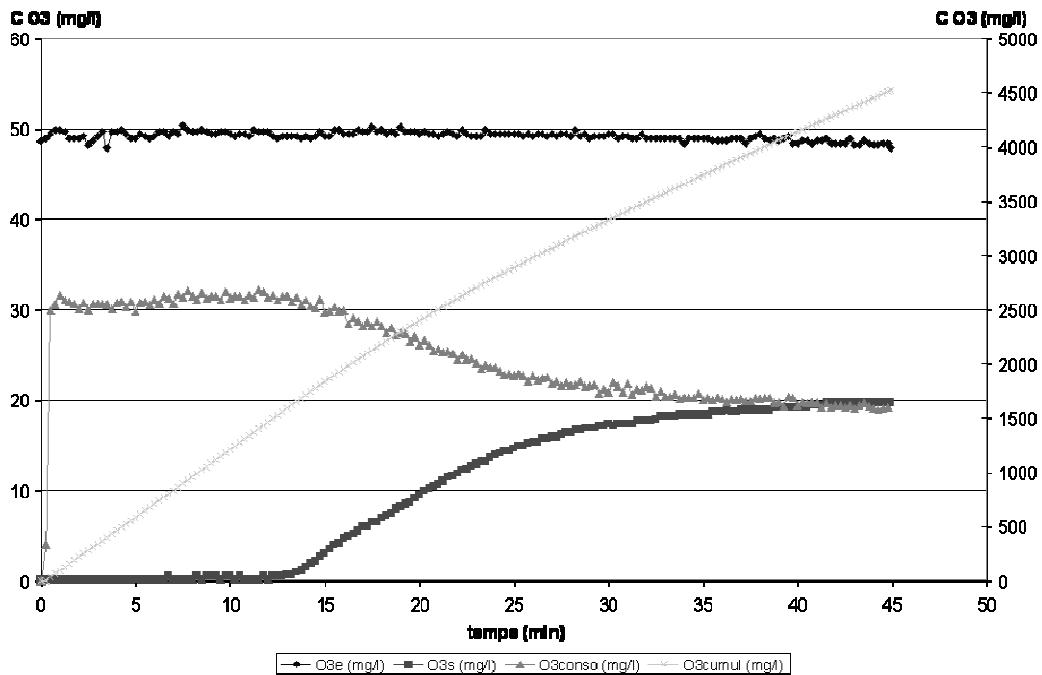


Figure 28: Evolution des concentrations d'ozone pour la fraction soluble de l'effluent

5.1.2.1 Ozonation de l'effluent total

Les effets de l'ozonation de l'effluent total, exprimés en % pour les principaux paramètres physico-chimiques, sont présentés dans le tableau 28.

Tableau 28 : Effet de l'ozonation sur l'effluent total à la dose d'ozone consommée de 5 g.L⁻¹

Paramètre	Effet
DCO soluble	-23%
DCO totale	-38%
MES	-37%
MVS	-48%
pH	-8%
At	-21%
NTK total	1%
NH ₄ ⁺	125%
NO ₃ ⁻	179%
NO ₂ ⁻	0%
N total	67%
Cl ⁻	1%
SO ₄ ²⁻	4%
Turbidité	971%

Les résultats révèlent que l'ozone réduit la DCO totale de 38% au maximum. Cela traduit l'existence d'un talon de DCO lentement oxydable, qui, en plus d'être bioréfractaire, semble être également peu sensible à l'oxydation par l'ozone. Ces résultats indiquent aussi que la DCO soluble a moins diminué puisque de la DCO particulaire a été solubilisée, comme en témoigne l'élimination des matières en suspension. Les essais sur les fractions individuelles permettront d'identifier si ce talon de DCO lentement oxydable provient de la phase soluble ou des matières en suspension.

Par ailleurs, ces résultats démontrent que l'ozone a plusieurs effets sur l'azote. Le premier est classique, il s'agit de l'apparition de nitrate due à l'oxydation des formes réduites de l'azote (ammonium et azote organique). Le second effet notable est celui d'une « apparition » importante d'azote total. Celle-ci semble liée à la méthode analytique qui ne permet pas de doser l'intégralité des composés azotés ; de l'azote récalcitrant à la minéralisation Kjeldahl est initialement présent. L'ozone a permis de faciliter l'oxydation de cette matière azotée réfractaire lors de la minéralisation.

Enfin, ces résultats mettent en évidence une apparition significative de turbidité dans la phase soluble après ozonation. Cette modification de la turbidité témoigne de l'effet de l'ozone sur les fractions colloïdales et particulaires en suspension. Par ailleurs, les matières en suspension diminuent pour former des particules colloïdales de taille intermédiaire ; la diminution du pH peut d'autre part entraîner une floculation d'espèces initialement dissoutes. Il a notamment été montré qu'en diminuant le pH, le potentiel zêta (potentiel de charge nulle) des mélanoidines augmente, ce qui favorise leur stabilisation sous forme colloïdale (Liang et al. (2009)). La diminution du pH au cours de l'ozonation a également entraîné une consommation de carbone inorganique.

5.1.2.2 Ozonation de la fraction soluble

Les effets de l'ozonation sur la fraction soluble de l'effluent, exprimés en %, sont donnés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Effet de l'ozonation sur la fraction soluble à la dose consommée de 3.5 g.L⁻¹

Paramètre	Effet
DCO soluble	-30 %
pH	-8%
At	-16%
NTK soluble	4%
NH ₄ ⁺	150%
NTK S organique	1%
NO ₃ ⁻	180%
NO ₂ ⁻	0%
N total (soluble)	83%
Cl ⁻	0%
SO ₄ ²⁻	0%
Turbidité	4 757%

Dans ce cas, 30 % de la DCO dure soluble est éliminée par voie chimique pour une dose d'ozone consommée de 1.16 g O₃.g⁻¹ DCO. Le reste, équivalent à 2.8 g.L⁻¹ de DCO, est plus lentement oxydé par ozonation simple. Néanmoins, des tests de biodégradabilité sur cette fraction vont permettre de vérifier si la DCO dure a été convertie en DCO biodégradable. Egalement au cours des essais d'ozonation catalytique, il est attendu que les réactions radicalaires portent sur cette fraction de la DCO.

Dans la fraction soluble de l'effluent, après ozonation, l'azote organique n'a pas diminué alors que 639 mg.L⁻¹ de nitrate (NO₃⁻) sont produits. Ceci met à nouveau en évidence, d'une part, que la quantité d'azote organique a été sous-estimée initialement (présence de NTK dur) et que, d'autre part, l'ozone a oxydé des composés azotés jusqu'à libération d'azote inorganique oxydé.

En l'absence de MES, l'augmentation de turbidité est encore plus notable après ozonation. Ceci confirme clairement que des composés solubles sont convertis en matière colloïdale par réaction avec l'ozone mais également que l'ozone cause indirectement la floculation de composés colloïdaux en raison de modifications du milieu, comme par exemple la diminution du pH.

5.1.2.3 Ozonation de la fraction particulaire

Les effets de l'ozonation sur la fraction particulaire remise en suspension, exprimés en %, sont indiqués dans le tableau 30.

Tableau 30 : Ozonation de la fraction particulaire à la dose d'ozone consommée de 1 g.L⁻¹

Paramètre	Effet
DCO totale	-33%
DCO particulaire	-72%
MES	-59%
MVS	-65%
NTK total	83%

Avec une dose consommée de 0.63 gO₃.g⁻¹ DCO, la diminution de la DCO particulaire s'élève à 72% de la DCO initiale, 33% ayant été éliminé et le reste solubilisé.

En comparaison à l'essai sur la fraction soluble, il n'y a pas d'apparition de nitrate. L'ozone consommé a agi sur l'azote particulaire principalement en solubilisant de la matière. L'azote total est presque deux fois plus important après ozonation, ce qui indique qu'un talon de NTK réfractaire à la minéralisation se trouve également dans la fraction particulaire.

5.1.2.4 Vitesses de consommation de l'ozone selon les fractions

Dans les conditions opérées, les vitesses globales moyennes de consommation de l'ozone, selon les fractions, sont les suivantes :

- total : 112 mg O₃ conso.min⁻¹ (141 mg les 22 premières minutes et 83 mg O₃.min⁻¹ après),
- soluble : 126 mg O₃ conso.min⁻¹,
- particulaire : 81 mg O₃ conso.min⁻¹.

La comparaison de ces résultats indique que la vitesse de consommation est 1.6 fois plus importante dans la phase soluble que dans la phase particulaire. Dans l'échantillon total, les MES améliorent le transfert physiquement par un moussage important qui favorise la rétention gazeuse. Lorsque l'ozonation est plus poussée, on observe que la vitesse de consommation de l'ozone en fin de réaction est de l'ordre de celle de la fraction particulaire. L'oxydation porte dans un premier temps sur la fraction soluble facilement oxydable, puis sur la fraction particulaire qui réagit plus lentement avec l'ozone. Il est cependant préférable, pour l'étude expérimentale, de ne pas traiter l'effluent total par ozonation car les MES vont entraîner une surconsommation d'ozone.

5.2 Détermination de la dose d'ozone optimale

L'objectif de ces essais est de déterminer les conditions opératoires optimales de l'ozonation sans catalyseur. Cette dose correspond au meilleur compromis entre la décoloration, le gain de biodégradabilité et l'élimination de DCO.

5.2.1 Effet de la dose d'ozone sur les paramètres physico-chimiques

5 doses d'ozone (0.1 à 1 g O₃.g⁻¹ DCO) ont été appliquées sur un effluent filtré, dépourvu de matières en suspension, en sortie de station d'épuration. Les abattements sur la fraction soluble, liés à l'ozonation, en DCO, COT, matières aromatiques et couleur sont comparés aux effets sur la biodégradabilité aérobie en batch.

5.2.1.1 Abattement de la DCO et du COT

Les éliminations de DCO et de COT, ainsi que l'évolution du degré d'oxydation moyen en fonction de la dose d'ozone consommée sont représentés sur la figure 29.

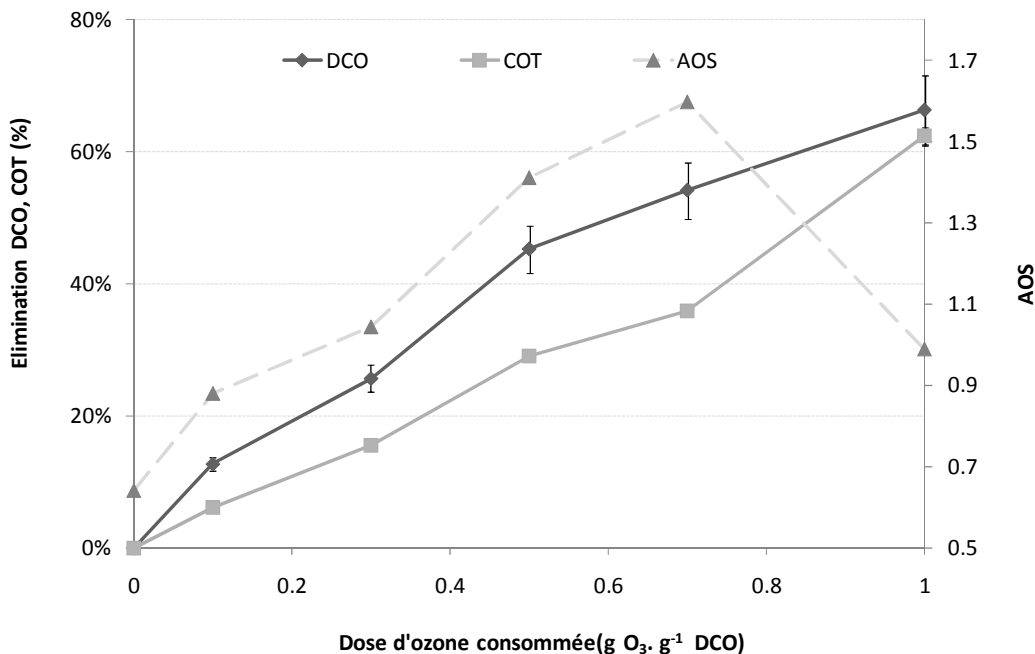


Figure 29: Abattement de la DCO et du COT et évolution du degré d'oxydation en fonction de la dose d'ozone

Les éliminations de la DCO et du COT sont globalement proportionnelles à la dose d'O₃ consommée, avec un abattement de la DCO toujours plus important que celui du COT,

quelle que soit la dose d'ozone. L'évolution du degré d'oxydation confirme qu'aux doses d'ozone supérieures à $0.7 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$, la minéralisation du carbone devient prépondérante. L'objectif du prétraitement est d'obtenir des éliminations de la DCO et du COT limitées afin de maximiser la production de composés organiques biodégradables. Il semble donc que la dose optimale se situe en-dessous de la dose maximale testée.

5.2.1.2 Abattement de la couleur et élimination des cycles aromatiques

L'abattement de la couleur et l'élimination des cycles aromatiques en fonction de la dose d'ozone consommée sont schématisés sur la figure 30.

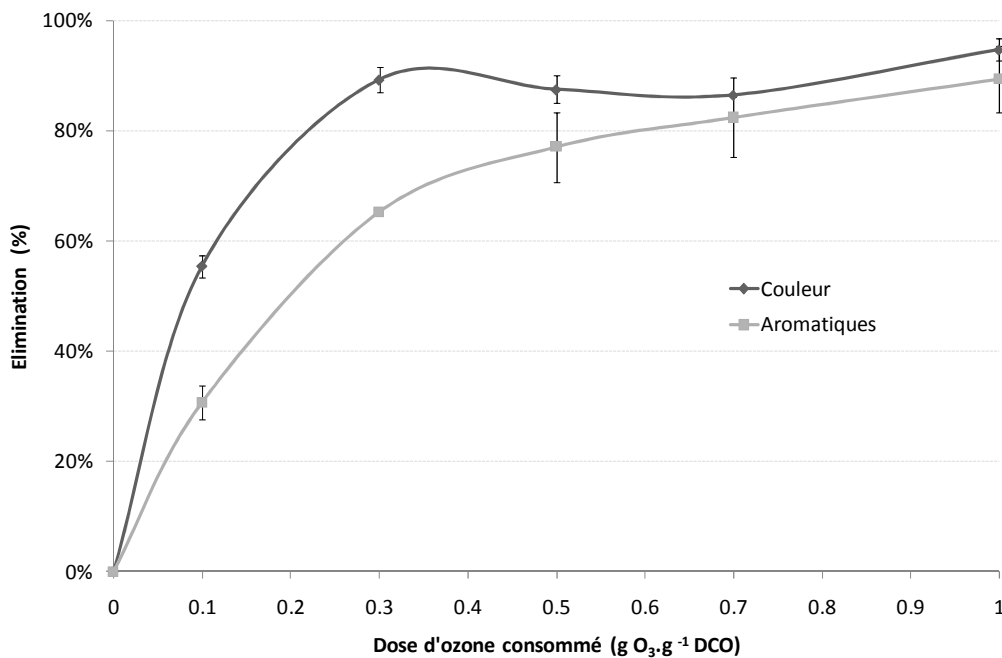


Figure 30 : Élimination de la couleur et des cycles aromatiques

Pour la couleur, le taux d'abattement maximal est supérieur à 80% ; il est stable à plus ou moins 4%, à partir de la dose $0.3 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$, ce qui peut constituer la dose d'ozone minimale pour décolorer l'effluent. Concernant les cycles aromatiques, les observations sont similaires, mais l'abattement s'opère en de plus faibles proportions par rapport à la couleur. L'ozone s'attaque donc aux groupements chromophores des mélanoidines, ainsi qu'aux insaturations, ce qui, combiné à la teneur élevée en carbone inorganique, suggère une action directe de l'ozone moléculaire. Les résultats, à la dose d'ozone de $0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$ sont conformes à ceux obtenus par Peña et al. (2003) dans leur étude, avec des décolorations respectives de 87% et 92%.

5.2.2 Effet de la dose d'ozone sur la biodégradabilité aérobie en batch

La figure 31 représente l'évolution de la DCO biodégradable rapportée à la quantité d'ozone consommée.

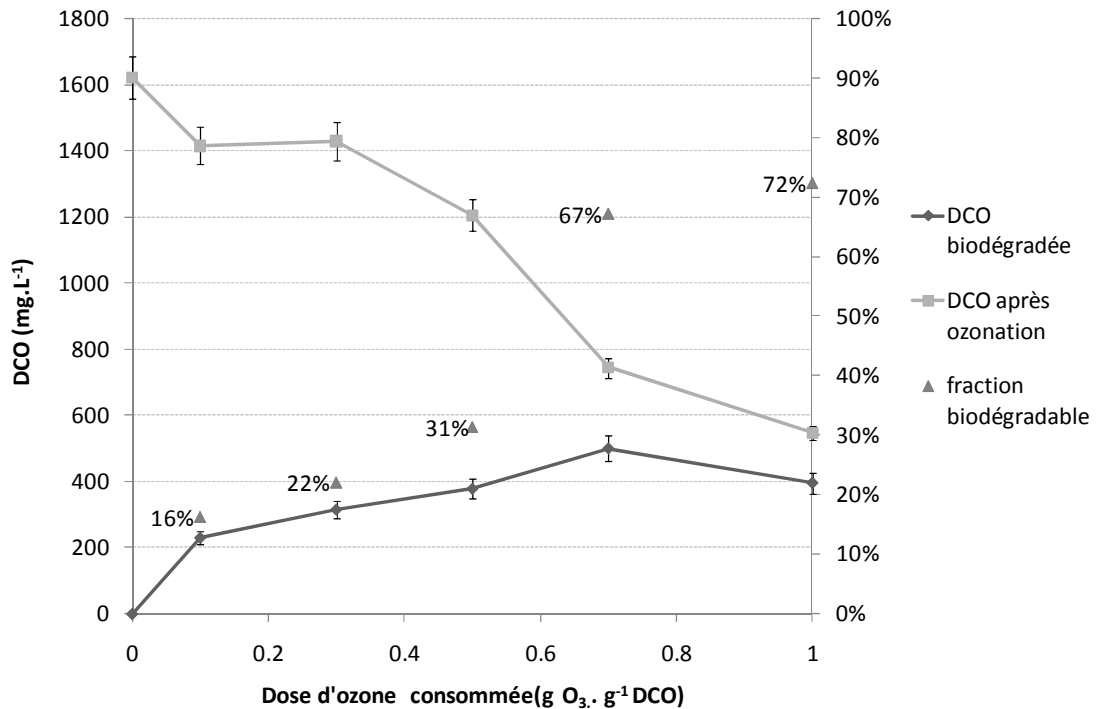


Figure 31 : Fractions de DCO en fonction de la dose d'ozone consommée (biodégradabilité aérobie)

Ces résultats mettent en évidence que, plus la dose d'ozone consommée est élevée, plus la fraction de DCO biodégradable est importante. Ainsi à la dose maximale, 72% de la DCO après ozonation est biodégradable. En ne considérant que la quantité de DCO biodégradable, le maximum est atteint à la dose de 0.7 g O₃.g⁻¹ DCO. Cette observation est conforme aux résultats obtenus précédemment, indiquant qu'au-delà de cette dose d'ozone la minéralisation du carbone devient plus importante.

En définitive, en prenant en compte à la fois, la décoloration de l'échantillon obtenue à partir de 0.3 g O₃.g⁻¹ DCO, et la quantité de DCO biodégradable maximale obtenue à 0.7 g O₃.g⁻¹ DCO, la dose intermédiaire de 0.5 g O₃.g⁻¹ DCO paraît le meilleur compromis.

5.2.3 Effet de la dose d'ozone optimale sur les solutions synthétiques de mélanoidines

5.2.3.1 Conditions opératoires

Afin de comparer les résultats obtenus avec l'effluent industriel, et pour évaluer l'impact de la matrice inorganique sur les performances d'ozonation, plusieurs solutions de mélanoidines ont été préparées. D'abord, une solution de mélanoidines seules, puis des solutions à pH contrôlés (4 et 9). Une solution contenant des chlorures et une autre contenant du carbone inorganique ont également été testées. Un effluent synthétique reprenant les principales caractéristiques physico-chimiques de l'effluent industriel a été finalement préparé. Les caractéristiques physico-chimiques de ces solutions sont présentées dans le tableau 31.

Tableau 31 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents synthétiques et industriel

	DCO (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	CI (mg.L ⁻¹)	Couleur (a.u.)	A ₂₅₄ (a.u.)	pH	Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)
Mélanoidines	2058	1 023	7	0.192	1.428	7	0
Mélano. à pH4	-	-	-	-	-	4	-
Mélano. à pH9	-	-	-	-	-	9	-
Mélano. avec Cl ⁻	-	-	-	-	-	-	2000
Mélano. avec CI	-	-	600	-	-	-	-
Effluent synthétique	-	-	600	0.238	1.406	9	2000
Effluent industriel	2000	900	600	1.7	20	9	2000

L'ozonation a été réalisée dans les mêmes conditions que pour l'effluent industriel, la dose optimale de 0.5 g O₃.g⁻¹ DCO a été appliquée. Pour l'effluent synthétique, des doses comprises entre 0.2 et 0.5 g O₃.g⁻¹ DCO ont été testées.

5.2.3.2 Résultats

Effet de la matrice inorganique

Les effets de la matrice inorganique sur les performances de l'ozonation à la dose optimale ont été évalués pour la couleur et la DCO. Les résultats sont présentés sur la figure 32 pour la couleur, et la figure 33 pour la DCO.

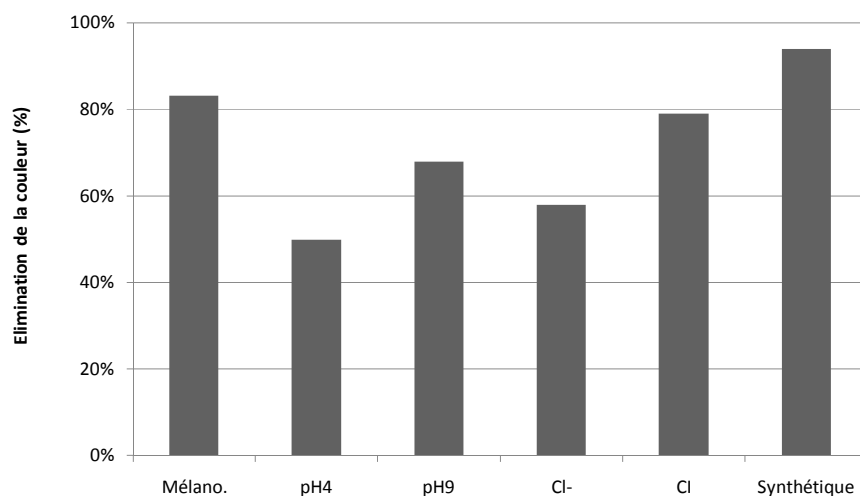


Figure 32 : Elimination de la couleur des mélanoïdines par ozonation ($0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$)

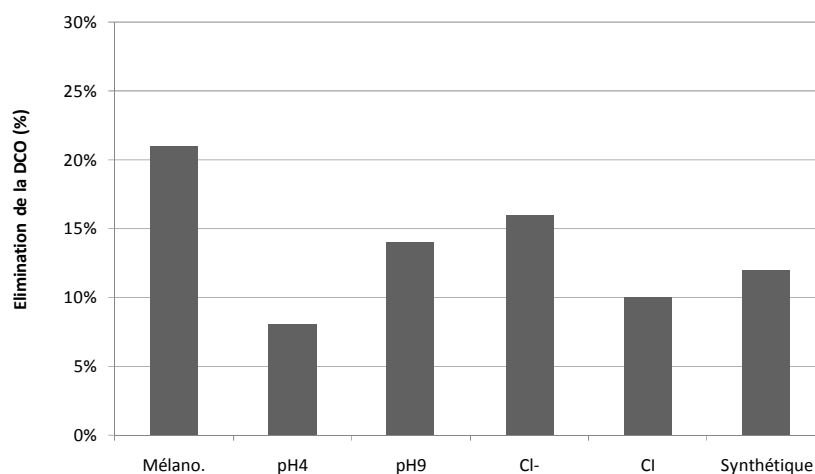


Figure 33 : Elimination de la DCO des mélanoïdines par ozonation ($0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$)

Ces résultats indiquent, qu'à la dose d'ozone optimale, le prétraitement des mélanoïdines est efficace pour décolorer la solution, tout en maintenant une concentration de DCO potentiellement biodégradable. Les éliminations de la couleur et de la DCO les plus élevées sont obtenues pour les solutions à pH neutre. La matrice inorganique a un impact significatif sur les performances d'ozonation, en accord avec les connaissances sur les mécanismes de l'ozonation en fonction du pH et en présence de carbone inorganique. En condition acide, lorsque les réactions sont directes avec l'ozone moléculaire ; l'efficacité de l'ozonation est diminuée en comparaison des solutions à pH neutres ou basique, qui sont quant à elles favorables à l'action des radicaux oxydants. Cependant, les performances à pH basique sont moins élevées qu'à pH neutre, il est

aussi suggéré que des modifications chimiques des mélanoïdines sont à l'origine de ces différences. Le carbone inorganique agissant comme un piège à radicaux (Westerhoff et al. (1997), Acero et al. (2000)), il n'a pas le même effet sur la couleur et sur la DCO. Le carbone inorganique n'a pas d'impact sur l'élimination de la couleur, ce qui semble confirmer qu'elle a pour origine des réactions directes avec l'ozone ; tandis que la DCO est sensible à la présence de carbone inorganique, probablement parce qu'elle implique également des réactions radicalaires. Ces observations sont confirmées par les mesures d'absorbance à 254 nm qui révèlent les mêmes tendances que pour la DCO. Les résultats concernant l'effet du pH et des bicarbonates sur l'ozonation des mélanoïdines synthétiques sont en accord avec ceux obtenus par Coca (2005), sur des solutions synthétiques de mélanoïdines également produites à partir de glucose et de glycine.

Effet de la dose d'ozone

L'effet de la dose d'ozone sur la décoloration et l'élimination de la DCO de l'effluent synthétique a été évalué pour des doses comprises entre 0.2 et 0.5 g O₃.g⁻¹ DCO (figures 34 et 35). Les valeurs ont été comparées à celles obtenues pour l'effluent industriel dans les mêmes conditions.

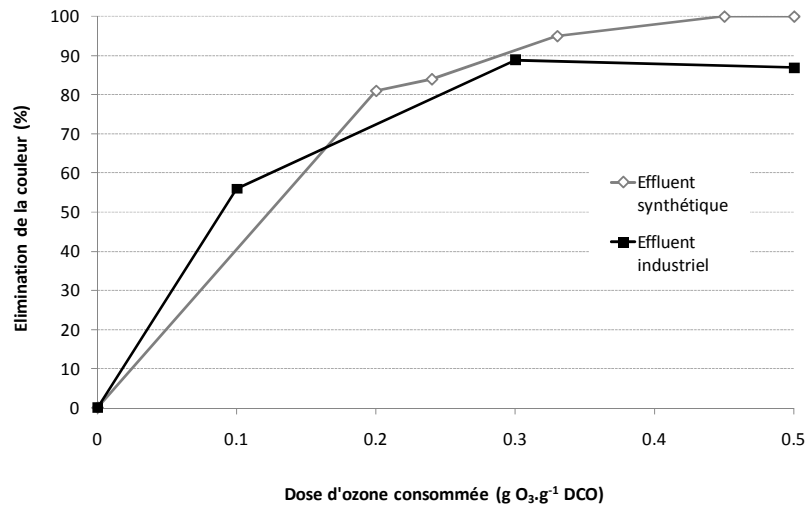


Figure 34 : Impact de la dose d'ozone sur la décoloration des effluents synthétiques et industriels

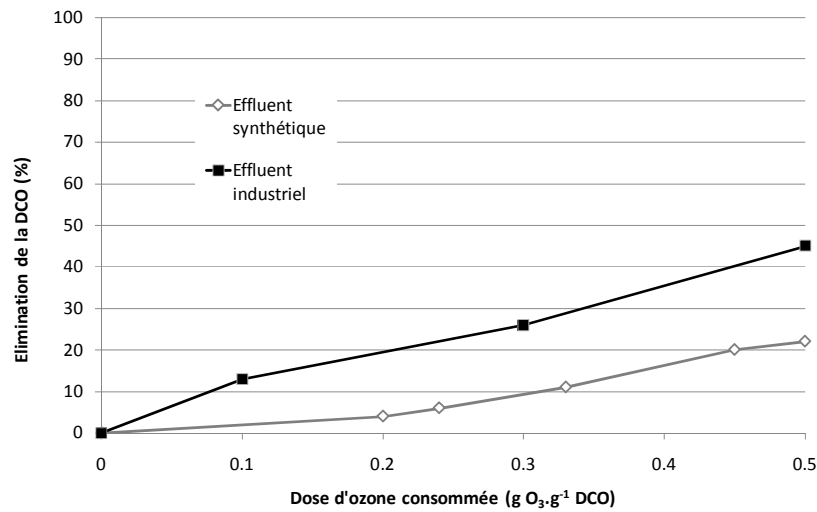


Figure 35 : Impact de la dose d'ozone sur l'élimination de la DCO des effluents synthétiques et industriels

L'effet de l'ozone sur la couleur des deux effluents est très proche pour les doses les plus faibles. La solution synthétique est intégralement décolorée à la dose optimale, tandis que l'effluent industriel contient un résiduel coloré de l'ordre de 15%. A l'inverse, l'élimination de la DCO de l'effluent industriel est plus avancée que celle obtenue avec la solution synthétique, cette dernière contenant probablement des espèces qui, à DCO équivalente, nécessitent des quantités d'ozone plus élevées. Ces espèces proviendraient, dans ce cas, des réactifs en excès utilisés pour la synthèse des mélanoïdines comme le glucose et la glycine (Duguet et al. (1980), Berger et al. (1999), Marcq et al. (2001), Buxton et al. (1988)). Pour les doses les plus élevées, il est notable que les deux pentes sont très proches, indiquant des vitesses de réactions du même ordre de grandeur, qui proviennent de l'oxydation des mélanoïdines.

Effet sur la biodégradabilité anaérobie en batch des mélanoïdines

Les mélanoïdines seules et la solution synthétique de mélanoïdines, contenant la matrice inorganique basée sur celle de l'effluent industriel, ont été ozonées à la dose 0.2 g O₃.g⁻¹ DCO. Cette dose a été appliquée car elle permet d'avoir la même décoloration que celle obtenue pour l'effluent industriel ozoné. La figure 36 présente les éliminations de DCO obtenues pour l'éthanol ainsi que les différentes solutions de mélanoïdines.

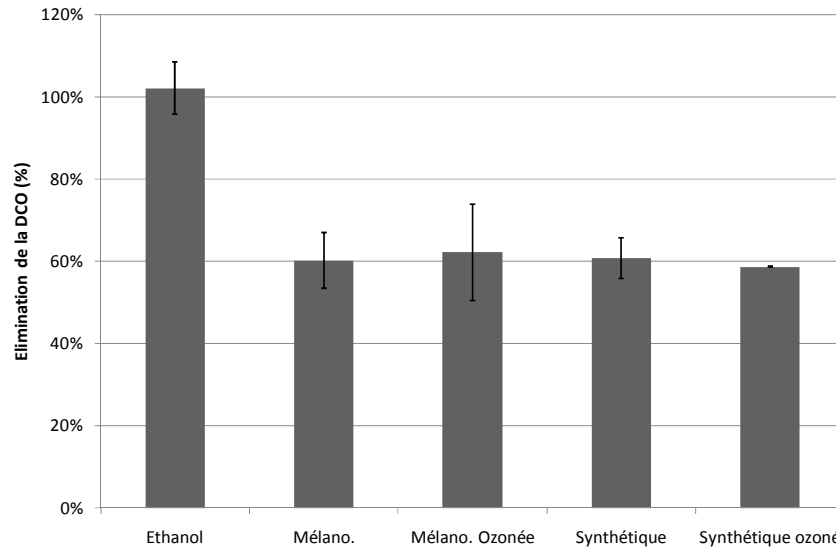


Figure 36 : Biodégradabilité anaérobie des solutions de mélanoïdines brutes et ozonées

Les résultats obtenus avec l'éthanol garantissent que la biomasse anaérobie est active puisque l'intégralité de la DCO biodégradable est éliminée.

Les mélanoïdines avant ozonation (avec et sans matrice inorganique) présentent une biodégradabilité importante, de l'ordre de 60%. Celle-ci provient des réactifs utilisés, le glucose et la glycine, tous deux étant connus pour leur biodégradabilité en condition anaérobie (Cohen et al. (1979), Dentel et al. (1982)). La DCO non-biodégradable résiduelle qui s'élève à 40%, est donc liée aux mélanoïdines synthétisées, connues quant à elles pour leur persistance (Penaud et al. (1999), Dwyer et al. (2008)). La matrice inorganique n'a pas eu d'impact négatif sur la biodégradabilité, notamment les chlorures, à la concentration de 2 g.L^{-1} , se situaient bien sous le seuil d'inhibition des bactéries méthanogènes généralement admis (Lefebvre et al. (2007)).

Après ozonation, alors que la quasi-totalité de la couleur a été éliminée, les biodégradabilités obtenues (avec et sans matrice inorganique) n'ont pas significativement varié, en comparaison aux mêmes solutions non ozonées. Il est difficile de distinguer exactement l'impact de chacun des composés contenus dans les solutions de mélanoïdines. D'abord, il est possible que l'ozone ait converti les mélanoïdines en sous-produits décolorés, mais toujours bioréfractaires. Cette hypothèse semble cependant en contradiction avec les résultats obtenus avec les effluents industriels. De plus, l'ozone a également réagit avec les réactifs en excès. L'effet de l'ozone sur le glucose est connu pour les réactions de décarboxylation qui produisent des sous-produits comme les acides gluconique et formique (Marcq et al. (2001)). La glycine réagit également avec l'ozone moléculaire pour former, dans une proportion limitée, des acides formique et oxalique (Berger et al. (1999)). L'ensemble de ces sous-produits sont biodégradables en condition

anaérobie (Dinsdale et al. (2000)). En outre, le carbone organique n'a pas évolué au cours de l'ozonation, ce qui peut confirmer que la biodégradabilité globale des solutions ozonées n'a pas été modifiée. Il ressort de ces essais que les solutions synthétisées posent le problème des réactifs en excès. Ces derniers subissent des réactions parallèles à celles des mélanoidines, tant en ozonation qu'au cours des bioréactions. Aussi, il aurait été intéressant d'essayer d'appliquer un protocole de finition biologique afin d'éliminer ces réactifs en excès, avec cependant le risque que la biomasse produise des exopolymères et autres produits de la réaction microbienne, potentiellement bioréfractaires (Lebrun (1999)). Néanmoins, ces composés, présents dans l'effluent industriel, permettraient d'obtenir un effluent synthétique plus proche de l'effluent de référence.

5.3 Impact du prétraitement par l'ozone sur les procédés biologiques

L'effluent ozoné à la dose de $0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$ a été déterminé comme optimal, sur la base de tests de biodégradabilité aérobie. Afin de confirmer la fraction biodégradable de la DCO obtenue, l'effluent est testé dans les autres types de réacteurs du traitement des eaux : anaérobie et anoxie. Pour la digestion anaérobie, des essais en batch sont d'abord conduits, puis des essais en semi-continu sont effectués pour affiner les résultats de biodégradabilité. L'objectif de ces essais est de vérifier une éventuelle adaptation de la biomasse ou, au contraire, un effet toxique sur le long terme.

5.3.1 Biodégradabilité anaérobie en batch

Les résultats des essais de biodégradation anaérobie en batch pour l'effluent industriel brut, l'effluent ozoné à la dose optimale et l'éthanol sont représentés sur la figure 37.

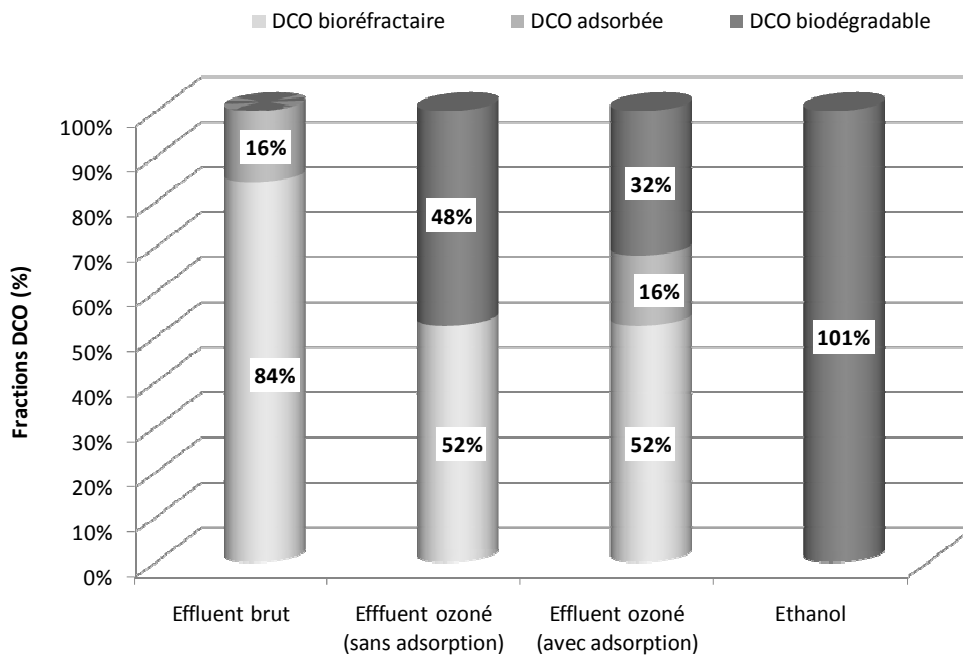


Figure 37 : Fractions de DCO déterminées par dégradation anaérobie (batch)

Ces résultats montrent d'abord que la biomasse est active, puisqu'elle permet de dégrader entièrement la DCO biodégradable de l'éthanol. Comme attendu, l'effluent brut ne produit pas de biogaz, mais ces essais indiquent que 16% de la DCO est éliminée au cours de la biodégradation. Cette quantité de DCO n'étant pas liée à la biodégradation, il est émis l'hypothèse que cette élimination provient de l'adsorption

d'une partie de la DCO sur la biomasse. En prenant en compte cette même hypothèse pour l'effluent ozoné, il ressort que l'ozonation a permis de produire un effluent contenant 32% de DCO biodégradable. Dans l'hypothèse la plus favorable, sans adsorption de la DCO sur la biomasse, cette fraction biodégradable pourrait atteindre 48%. Etant donné que l'ozone modifie la structure chimique des molécules organiques, l'adsorption est suggérée, mais il n'est pas possible, avec ce protocole, de déterminer avec exactitude sa valeur.

5.3.2 Biodégradabilité anaérobie en semi-continu

La biodégradation anaérobie de l'effluent ozoné a été évaluée en semi-continu. Etant donné la faible DCO après ozonation, l'effluent n'est pas adapté pour être la seule source d'alimentation du méthaniseur. Aussi, comme indiqué dans le tableau 32, une première phase d'adaptation du méthaniseur a été conduite avec une alimentation à base de vinasse qui est appliquée au stade industriel. Ensuite, l'effluent ozoné a été introduit en mélange à la vinasse diluée afin d'estimer la biodégradabilité de la DCO ozonée, d'abord avec une faible charge. Enfin, une troisième période a été maintenue, avec une charge plus élevée pour se rapprocher des conditions industrielles.

Tableau 32: Conditions d'alimentation du méthaniseur

Période	I	II	III
Composition alimentation	100% vinasse diluée à 33%	50% vinasse diluée à 20% 50% effluent ozoné	75% vinasse 25% effluent ozoné

La conduite de ce réacteur sur l'ensemble des trois périodes (95 jours) a été réalisée en maintenant une quantité de biomasse stable dans le réacteur ($3.9 \pm 1.1 \text{ g.L}^{-1}$), par le biais d'une recirculation des boues. Le pH dans le réacteur a été maintenu à 7.7 (1%), sans régulation externe, ce qui s'explique facilement par la teneur élevée en carbone inorganique de l'effluent. Cette stabilité du pH semble indiquer qu'aucune perturbation de la biodégradation n'a eu lieu, comme par exemple, une surcharge organique. Cependant, comme mentionné sur la figure 38, au cours de la troisième période, de l'acétate est détecté dans le méthaniseur, révélant que de la DCO biodégradable n'est plus méthanisée. Cela provient très certainement de la montée en charge appliquée au cours de cette période. En effet, même si elle est restée faible, elle a varié de 0.17 à $0.5 \text{ g DCO.g}^{-1} \text{ MVS.j}^{-1}$.

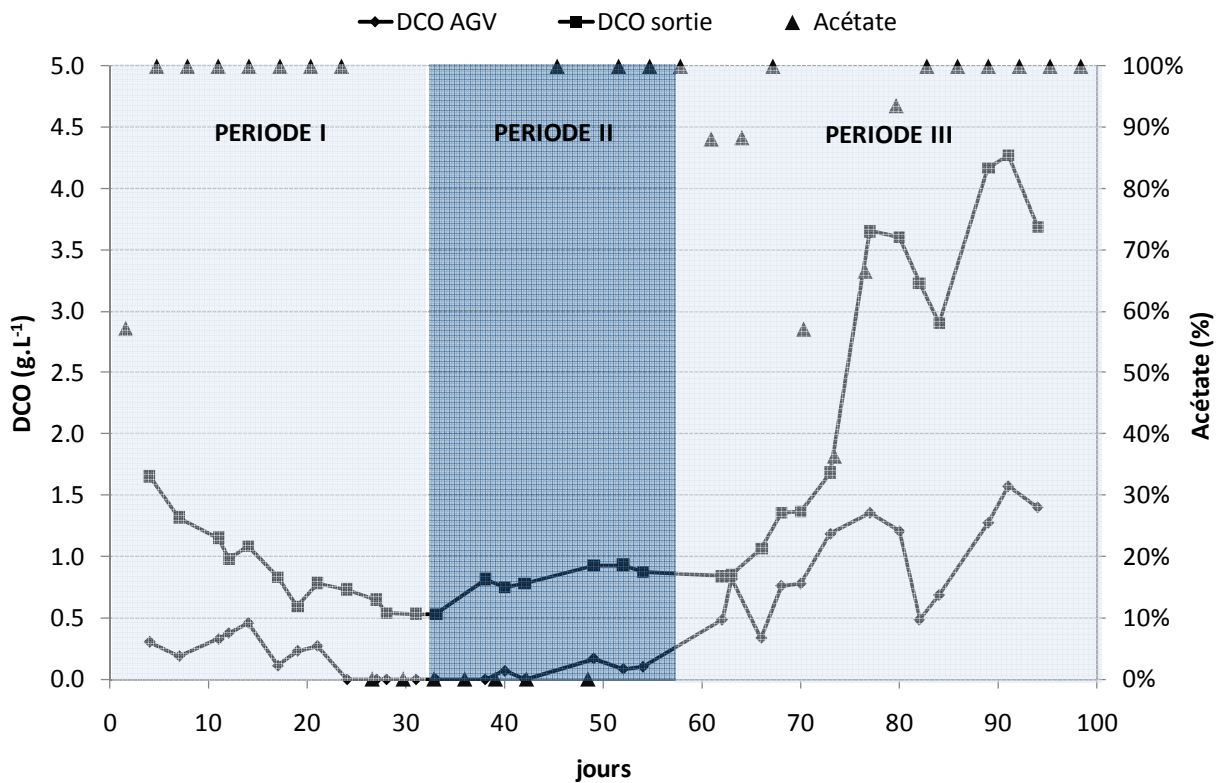


Figure 38 : Evolution de la DCO au cours de la digestion anaérobie (semi-continue)

La digestion anaérobie des eaux industrielles de fermentation de mélasses a été largement étudiée (Bories et al. (1988), Bories et al. (1988), Boopathy et al. (1991), Yeoh (1997), Decloux et al. (2002), Jiménez et al. (2004)) ; elle est également majoritairement appliquée au stade industriel. Pour ces effluents, il a été démontré la difficulté d'estimer la biodégradabilité à partir des productions de biogaz et de méthane. Deux composés produisent des interférences, d'abord les ions sulfates qui limitent la production de méthane, induisant une compétition biologique au cours de la sulfato-réduction (Chen et al. (2008)). Ensuite, la bêtaïne, présente dans les mélasses, accroît au contraire la production de méthane car ce composé est biodégradable mais n'est pas détecté lors de la mesure de la DCO (Thalasso et al. (1999)). C'est pourquoi il a été finalement décidé d'utiliser les bilans-matière sur la DCO plutôt que sur les productions de biogaz.

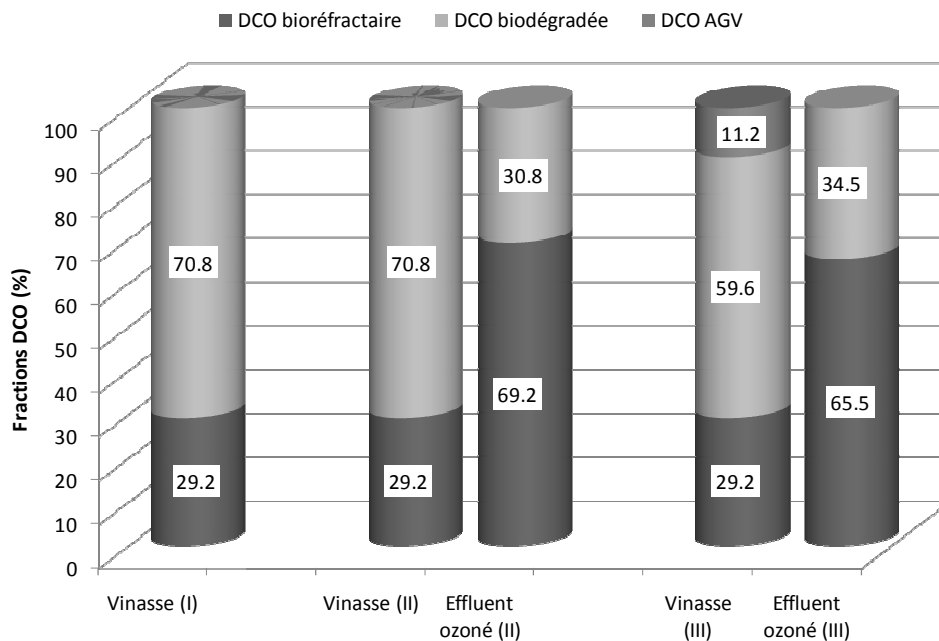
Afin d'estimer la biodégradabilité de l'effluent ozoné, les éliminations de DCO obtenues à l'issue de chacune de ces périodes, calculées après stabilisation de la biodégradation (après 3 temps de séjour hydraulique) sont rassemblées dans le tableau 33, avec une comparaison aux valeurs précédemment obtenues en batch.

Tableau 33: Elimination de la DCO lors de la digestion anaérobie

Période	I	II	III
Semi-continu	70.8% ± 4%	50.1% ± 7.9%	60.8% ± 3%
Batch	70.5%	51.3%	60.9

Les valeurs équivalentes en batch ont été calculées sur la base de 32% de DCO biodégradable obtenue après ozonation. Il ressort de ces résultats que les biodégradabilités sont très proches dans les deux configurations, confirmant que l'effluent ozoné n'a pas conduit à une altération de l'activité des micro-organismes sur le long terme. De plus, les sous-produits de l'ozonation ne sont probablement pas toxiques pour la biomasse. Ces résultats confirment d'une part, l'hypothèse relative à l'adsorption lors des essais en batch, et d'autre part, mettent en évidence que la biomasse industrielle utilisée pour les batch était bien adaptée à l'effluent, même après ozonation.

Pour résumer les résultats obtenus lors des essais en semi-continu, les fractions de DCO sont représentées sur la figure 39.

**Figure 39 : Fractions de DCO après digestion anaérobie semi-continu**

Les résultats établis au cours de la première période confirment que la vinasse est majoritairement biodégradable ; elle contient néanmoins près de 30% de DCO bioréfractaire, dans les conditions appliquées. La biodégradabilité obtenue pour l'effluent ozoné au cours de la deuxième période, 30.8%, a été calculée en supposant que la

biodégradabilité de la vinasse n'a pas été modifiée par rapport à la première période de référence. De même, pour la troisième période, il a été pris en compte la DCO des AGV dans la fraction biodégradable de la vinasse. Dans ces conditions, la biodégradabilité de l'effluent ozoné est estimée à 34.5% : cette valeur semble cohérente avec les précédents résultats. Il est néanmoins important de considérer que l'effluent ozoné ne représentait que 2% de la DCO apportée dans l'alimentation du méthaniseur.

5.3.2.1 Biodégradabilité anoxie semi-continu

Un réacteur de dénitrification a été mis en place ; il a été alimenté avec l'effluent ozoné à la dose optimale, sans autre substrat. Avant ozonation, la DCO de l'effluent ne permet pas d'effectuer la réduction biologique des nitrates en azote gazeux, la DCO étant bioréfractaire. Dans ces conditions, une source externe de carbone biodégradable, généralement du méthanol, est requise pour éliminer l'azote résiduel. En revanche, après ozonation, l'effluent a permis d'éliminer une proportion de nitrates, directement liée à la quantité de DCO biodégradable. Les performances obtenues après stabilisation du bioréacteur (3 temps de séjour hydraulique) sont indiquées dans le tableau 34.

Tableau 34 : Performances de la dénitrification avec l'effluent ozoné

	DCO (mg.L⁻¹)	N-NO₃⁻ (mg.L⁻¹)	DCO/N -	Δ DCO %	Δ N-NO₃⁻ %
Influent	1046	245	4.3	-	-
Effluent	680	134	5.1	35%	45%

Ces résultats mettent en évidence, une fois de plus, la présence de DCO biodégradable après ozonation ; elle représente 35% dans le cas de la dénitrification, ce qui a permis d'éliminer 45% des nitrates présents dans l'effluent. La fraction biodégradable dans ces conditions opératoires est à nouveau proche de celles précédemment obtenues au cours des biodégradations aérobie et anaérobie. Cette corrélation a déjà été observée pour des eaux usées d'origines variées ; par Tusseau-Vuillemin et al. (2003). Le ratio DCO/NO₃⁻ optimal dépend du substrat ; dans le cas des effluents de fermentation de mélasses, la composition est trop complexe pour permettre une estimation théorique. Le ratio stœchiométrique minimal pour éliminer 1 g de N-NO₃⁻ s'élève à 2.86 g de DCO, en faisant l'hypothèse que le carbone est apporté en excès et en négligeant la croissance de la biomasse (Copp et al. (1998)). La valeur obtenue expérimentalement, 3.3 g DCO.g⁻¹ N-NO₃⁻ est légèrement supérieure à la valeur théorique ; cela confirme que de la DCO a

été utilisée pour assurer la croissance de la biomasse mais aussi que des bactéries hétérotrophes, présentes dans la boue, ont également consommé de la DCO biodégradable.

5.4 Conclusion sur l'ozonation

L'étude de l'ozonation de l'effluent industriel a révélé que ce prétraitement est adapté pour un couplage, en tant que prétraitement, avec les bioréacteurs de dépollution. En effet, l'ozonation permet de décolorer l'effluent, tout en maintenant une fraction de DCO biodégradable. A l'issue des essais de biodégradabilité en batch, il est apparu que la dose d'ozone consommée optimale se situe autour de $0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$. L'étude cinétique de l'ozonation de la fraction soluble de l'effluent a mis en évidence que les réactions d'oxydation sont lentes, avec des constantes de l'ordre de 2 h^{-1} et qu'il reste un talon de DCO réfractaire ou lentement oxydable par l'ozone, de concentration proche de $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; il serait intéressant de pouvoir traiter ce dernier par des réactions radicalaires en ozonation catalytique. L'impact des matières en suspension sur les performances de l'ozonation a été quantifié : outre la surconsommation d'ozone, cette fraction contient des matières azotées réfractaires. Cependant, les réactions sont plus lentes qu'avec la matière organique soluble, ce qui rend possible l'application de l'ozone au stade industriel, en présence de matières en suspension.

L'ozonation des mélanoïdines synthétiques a permis d'identifier l'effet du pH et de la matrice inorganique au cours de l'ozonation. Il est apparu que les réactions de décoloration se produisent par des réactions directes avec l'ozone moléculaire, tandis que la DCO, aux doses plus élevées, semble éliminée par des réactions radicalaires. Les solutions synthétiques modélisent correctement l'effluent industriel au cours de l'ozonation. Néanmoins, lors des essais de biodégradation, les réactifs en excès rendent difficiles les interprétations.

Finalement, les essais de couplage ozonation/biodégradation dans les différentes configurations de traitement des eaux ont confirmé que l'effluent industriel ozoné à la dose optimale contenait une fraction biodégradable comprise entre 31 et 35%. Parmi les options, le traitement aérobie n'est pas recommandé, puisque cette DCO biodégradable va conduire à une production supplémentaire de boues. La digestion anaérobie semble plus favorable puisqu'elle permet de valoriser le carbone biodégradable sous forme de méthane. Cependant, la faible concentration de l'effluent ozoné implique des productions de biogaz négligeables en comparaison de celles obtenues par les vinasses. En définitive, l'utilisation de l'effluent ozoné pour la dénitrification biologique paraît la configuration la mieux adaptée puisqu'elle permet de réduire l'utilisation méthanol comme source de carbone biodégradable.

Chapitre 6. Adsorption sur les catalyseurs

L'étude de l'ozonation a permis d'identifier l'effet de l'ozone sur les paramètres physico-chimiques et biologiques de l'effluent industriel. Connaissant les mécanismes de l'ozonation catalytique, l'évaluation des potentialités du procédé nécessitent l'identification et la quantification des interactions entre l'effluent et le catalyseur. En ce sens, ce chapitre porte sur l'étude de l'adsorption de la couleur et de la DCO dure sur les catalyseurs appliqués en ozonation catalytique. Les isothermes sont établies dans un premier temps pour l'effluent synthétique, puis sur l'effluent industriel. Seuls les catalyseurs sans métal déposé ont été étudiés, à savoir le PAC, le GAC et l'alumine. L'impact de l'ozonation sur les capacités d'adsorption des effluents prétraités est également abordé.

6.1 Etude de l'adsorption de l'effluent synthétique

6.1.1 Isothermes d'adsorption de l'effluent synthétique avant ozonation

6.1.1.1 Conditions opératoires

Ces essais ont été menés sur le charbon actif en grains, le charbon actif en poudre et l'alumine. Des masses allant de 0.4 à 120 g.L⁻¹ ont été testées, les valeurs d'équilibre ont été obtenues après 7 jours et comparées à celles de la solution de référence opérée dans les mêmes conditions, sans catalyseur.

6.1.1.2 Résultats

Les isothermes d'adsorption de la solution de mélanoidine, contenant une matrice inorganique proche de celle de l'effluent industriel, sont représentées selon les paramètres principaux que sont : la DCO, le COT, la couleur et la matière aromatique. Les isothermes d'adsorption de l'effluent synthétique avec les trois catalyseurs sont représentées sur la figure 40 pour la DCO et la figure 41 pour le COT.

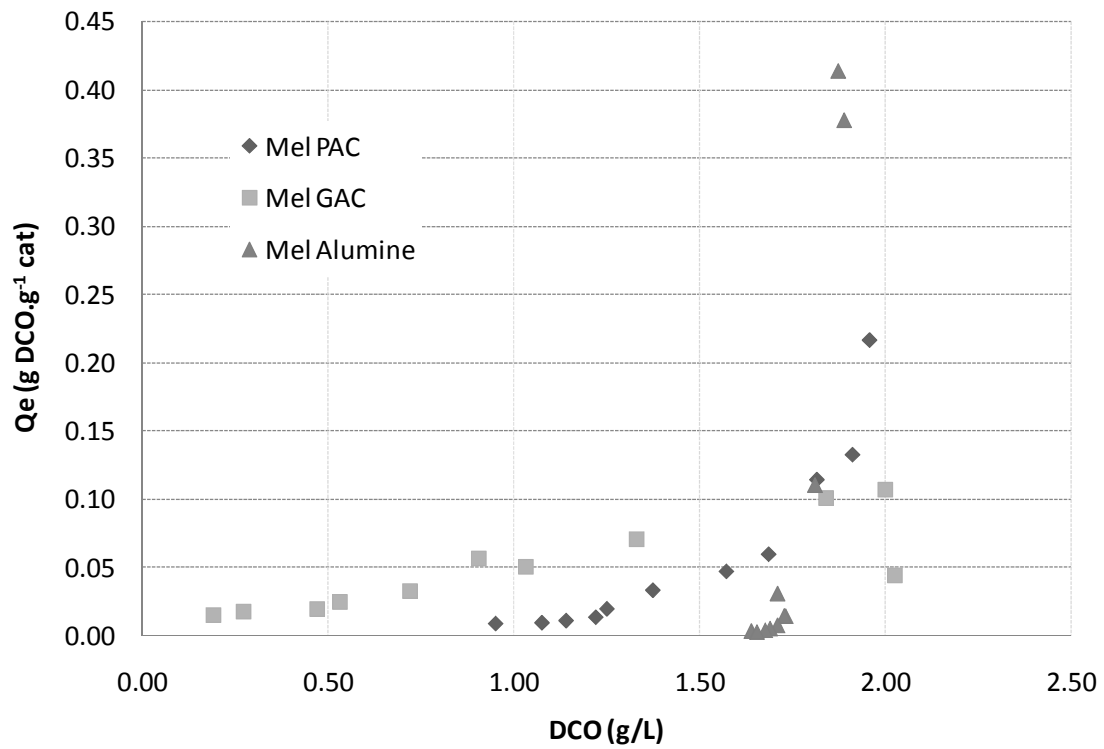


Figure 40 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la DCO

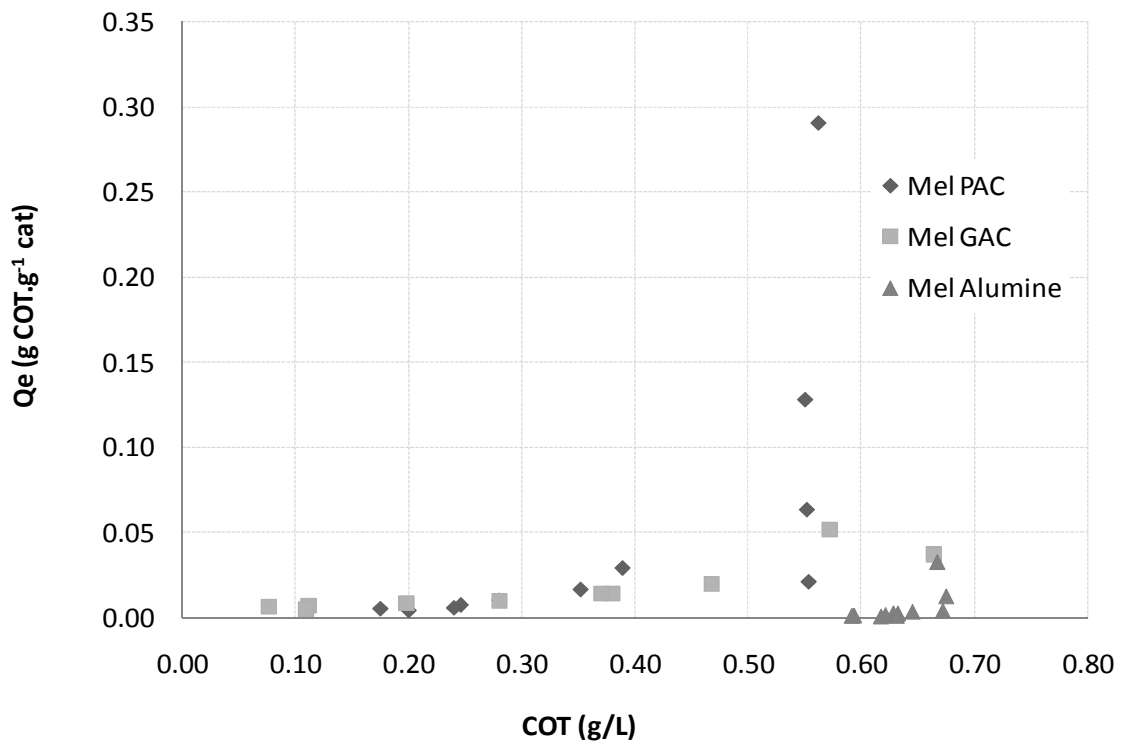


Figure 41 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur le COT

Ces résultats basés sur les paramètres globaux mettent en évidence que la plus grande capacité d'adsorption des mélanoidines est obtenue avec le charbon actif en grains, pour les faibles concentrations à l'équilibre. Le catalyseur ayant la plus faible capacité d'adsorption est l'alumine. Les résultats aux concentrations à l'équilibre, correspondant à des masses de catalyseur faibles indiquent une importante variabilité, liée à l'analytique. L'absence de pallier semble indiquer qu'il n'y a pas de saturation des catalyseurs. Les allures des isothermes sont dans tous les cas proches du type III, indiquant probablement une adsorption de type multicouche avec des interactions moléculaires entre les différents constituants.

Les isothermes d'adsorption de l'effluent synthétique avec les trois catalyseurs sont représentées sur la figure 42 pour la couleur et la figure 43 pour la matière aromatique.

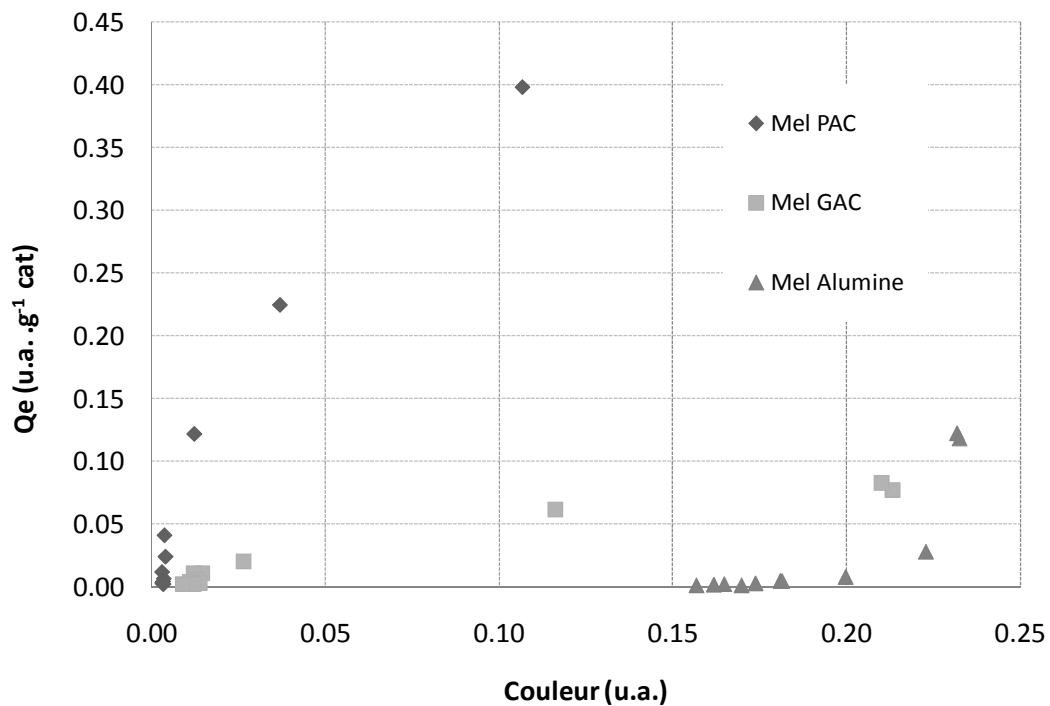


Figure 42 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la couleur

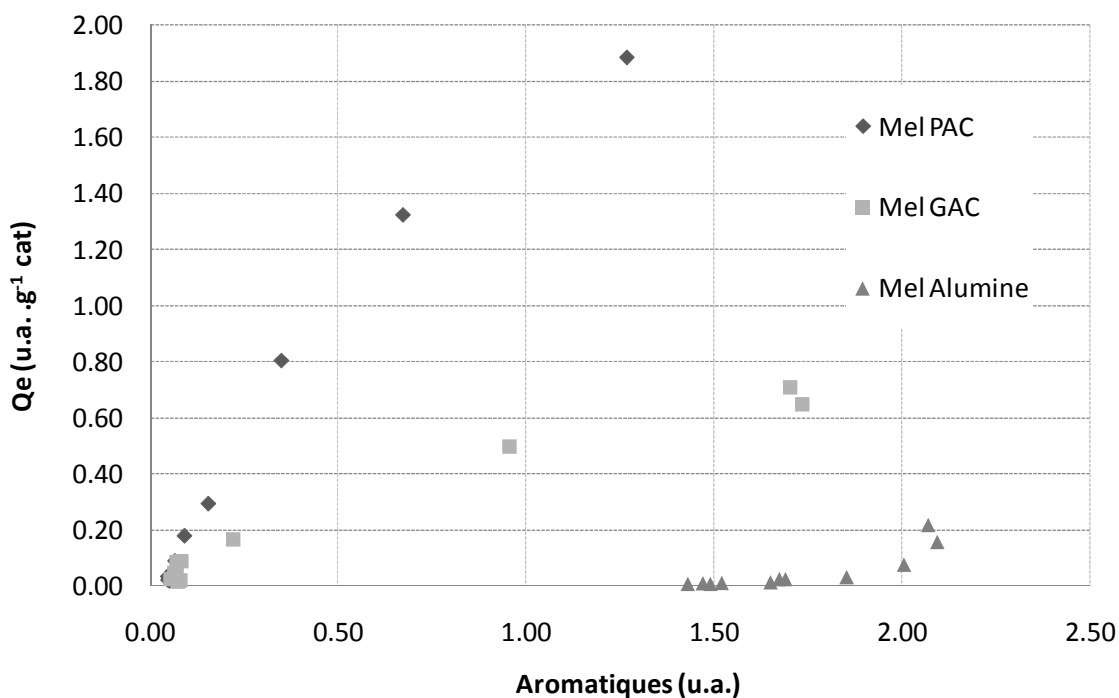


Figure 43 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la matière aromatique

Dans le cas de l'alumine, les allures des isothermes obtenues pour ces deux paramètres sont similaires à celles observées pour la DCO et le COT. Elles confirment également que cet adsorbant a une capacité d'adsorption plus faible que celle des charbons actifs. L'allure des isothermes pour ces derniers, relatives à la couleur et à la matière aromatiques, diffèrent de celles obtenues pour la DCO et le COT. Dans ce cas, les isothermes sont plus proches du type I, caractéristique des adsorbants dont le volume microporeux est élevé. Cependant, dans les conditions opératoires appliquées, il n'est pas observé de plateau pour les concentrations à l'équilibre élevées. Les mesures de couleur et d'aromaticité étant plus spécifiques que celles de la DCO et du COT, ces isothermes pourraient être caractéristiques des mélanoidines, et non pas de l'ensemble du mélange contenant notamment les réactifs en excès.

6.1.1.3 Modélisation des isothermes

Les valeurs expérimentales ont été comparées aux modèles de Langmuir et de Freundlich. Ce dernier a conduit aux meilleures corrélations pour l'ensemble des paramètres. Les paramètres du modèle de Freundlich sont indiqués dans le tableau 35, pour la DCO, le COT, la couleur et la matière aromatique des solutions synthétiques de mélanoidines.

Tableau 35 : Paramètres du modèle de Freundlich pour les mélanoidines

	Paramètre	PAC	GAC	Alumine
DCO	n	0.23	1.28	0.03
	K_F	0.07	0.05	$2.67 \cdot 10^{-11}$
	r^2	0.96	0.84	0.95
COT	n	0.25	1.05	0.05
	K_F	0.41	0.05	42.9
	r^2	0.79	0.84	0.63
Couleur	n	0.76	0.95	0.09
	K_F	14.2	0.50	$1.75 \cdot 10^6$
	r^2	0.75	0.86	0.95
A_{254}	n	0.71	1.07	0.12
	K_F	2.40	0.46	$2.50 \cdot 10^{-4}$
	r^2	0.91	0.85	0.94

Le coefficient de corrélation moyen s'élève à 0.86, ce qui indique une corrélation acceptable pour l'ensemble des isothermes. Le COT est le paramètre le moins bien corrélié, cependant c'est aussi celui qui a l'erreur analytique la plus élevée.

Les coefficients de Freundlich inférieurs à 1 pour l'alumine et le charbon actif en poudre indiquent une affinité défavorable de ces adsorbants pour les solutions de mélanoidines. Les coefficients de Freundlich pour le charbon actif en grains sont proches de 1, indiquant d'une part, une plus grande affinité qu'avec les deux autres catalyseurs, et d'autre part une relation proche de la linéarité entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration à l'équilibre, pour la gamme de masses d'adsorbants testés lors de cette étude. Afin de ne pas être limité par la précision des pesées de faibles masses d'adsorbant, il serait intéressant de tester des concentrations à l'équilibre plus élevées, en diluant la solution mère de mélanoidines, avec une matrice inorganique identique.

6.1.2 Isotherme d'adsorption de l'effluent synthétique après ozonation

6.1.2.1 Conditions opératoires

Ces essais ont pour but d'estimer l'effet de l'ozonation de l'effluent sur l'adsorption. Ils ont été réalisés avec le charbon actif en poudre, sur des effluents ozonés à la dose optimale déterminée dans le chapitre précédent : $0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$. Le protocole expérimental est identique à celui des essais précédents.

6.1.2.2 Résultats

L'isotherme d'adsorption de l'effluent synthétique ozoné est représentée sur la figure 44 pour la DCO et la figure 45 pour le COT.

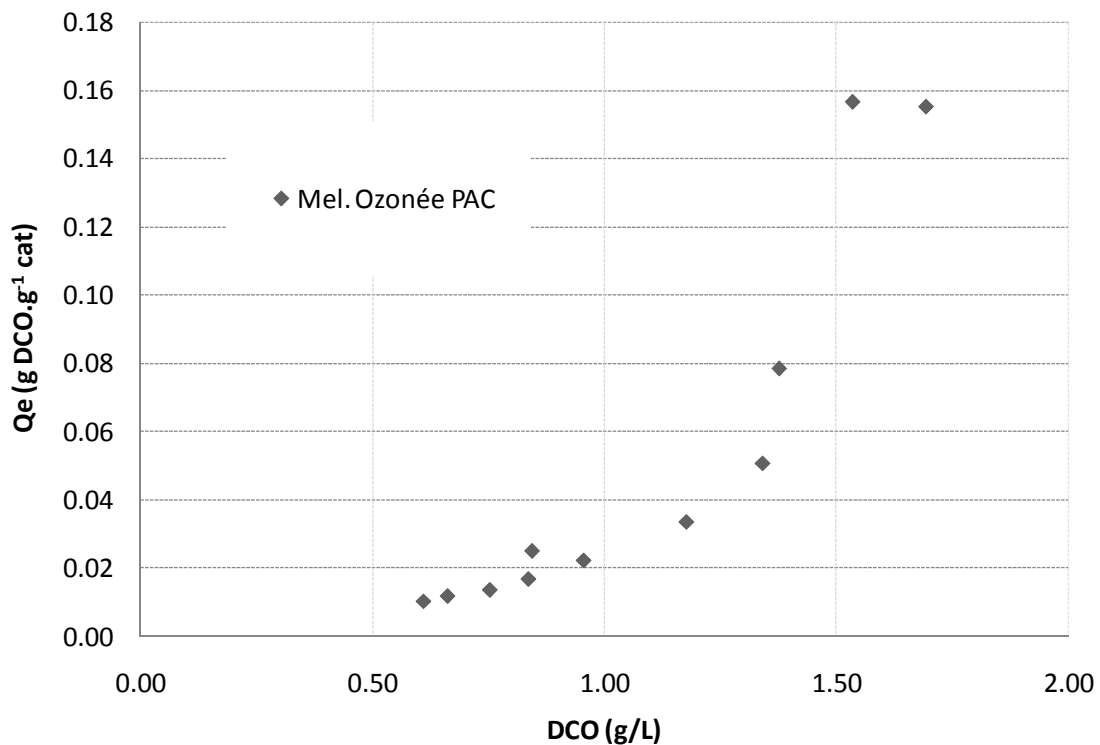


Figure 44 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basées sur la DCO

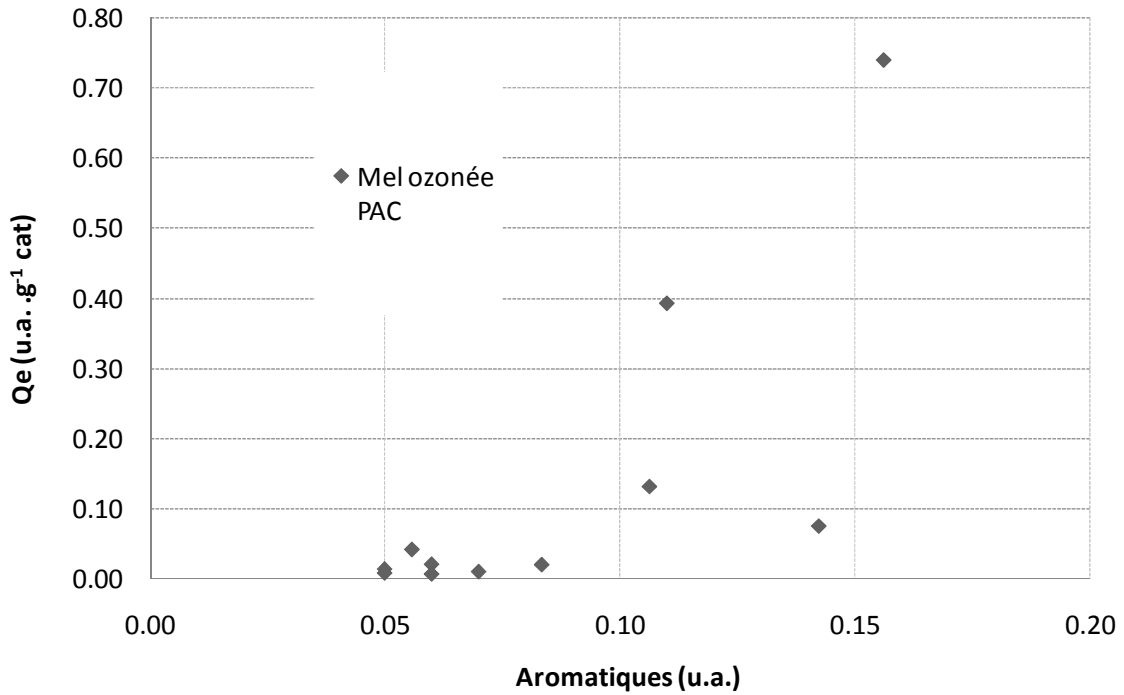


Figure 45 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basée sur le COT

L'allure des isothermes d'adsorption est proche de celle observée pour les solutions de mélanoidines avant ozonation, les capacités d'adsorption seront comparées sur la base des paramètres de Freundlich évalués ultérieurement.

L'isotherme basée sur la couleur ne peut être établie du fait de la décoloration trop élevée de l'échantillon par le traitement à l'ozone. En revanche, l'isotherme d'adsorption de l'effluent synthétique ozoné est représentée sur la figure 46 pour la matière aromatique.

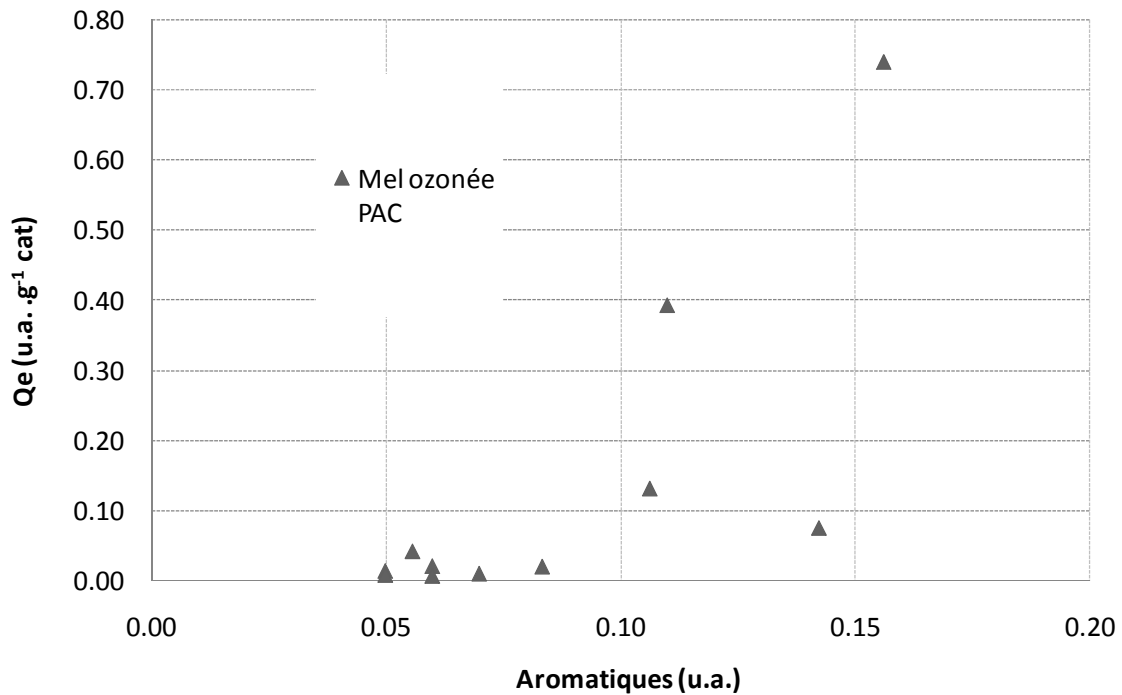


Figure 46 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basée sur la matière aromatique

Plus encore que pour les essais sans ozonation, l'allure des courbes ne peut être approchée à un type classique d'adsorption, les valeurs aux fortes concentrations à l'équilibre étant insuffisantes. Néanmoins, la modélisation selon le modèle de Freundlich permettra une comparaison aux résultats obtenus dans les mêmes conditions avant ozonation.

6.1.2.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'effluent synthétique après ozonation

Avec le charbon actif en poudre, les paramètres du modèle de Freundlich pour les solutions de mélanoidines ozonées sont indiqués dans le tableau 36.

Tableau 36 : Paramètres du modèle de Freundlich pour les mélanoidines ozonées et (non ozonées)

Paramètre	DCO	COT	A ₂₅₄
n	0.37 (0.23)	0.47 (0.25)	0.32 (0.71)
K _F	0.03 (0.07)	0.59 (0.41)	122 (2.4)
r ²	0.93	0.94	0.69

Il ressort que le modèle de Freundlich permet de représenter les résultats expérimentaux avec une corrélation satisfaisante pour la DCO et le COT, tandis que pour la matière aromatique, la corrélation est moins significative, du fait de la variabilité observée précédemment. Globalement les coefficients de Freundlich restent dans le même ordre de grandeur qu'avant ozonation. Ces coefficients, pour la DCO et le COT, sont très légèrement supérieurs. Par conséquent, il est difficile de conclure sur l'impact de l'ozonation des mélanoidines sur l'adsorption, d'autant que d'autres études (De Laat et al. (1991)) tendent à montrer un effet négatif de l'ozonation sur l'adsorbabilité de molécules organiques proches des mélanoidines (acides humiques) sur charbon actif en grains. Ces résultats permettent néanmoins d'appréhender le comportement des mélanoidines au cours de l'adsorption sur les supports des catalyseurs en ozonation catalytique et pourront également être comparés aux observations faites avec la matrice plus complexe de l'effluent industriel.

6.2 Etude de l'adsorption de l'effluent industriel

6.2.1 Isothermes d'adsorption de l'effluent industriel avant ozonation

6.2.1.1 Conditions opératoires

Ces essais ont été conduits dans les mêmes conditions qu'avec les solutions synthétiques. Ils ont porté sur le charbon actif en grains, le charbon actif en poudre et l'alumine. Des masses allant de 0.4 à 120 g.L⁻¹ ont été testées, les valeurs d'équilibre ont été obtenues après 7 jours et comparées à celles de l'effluent industriel de référence opéré dans les mêmes conditions, sans catalyseur. Les matières en suspension de l'effluent industriel ont été préalablement éliminées par une filtration à 0.45 µm.

6.2.1.2 Résultats

Les isothermes d'adsorption de la fraction soluble de l'effluent industriel, pour les trois catalyseurs, sont représentées sur la figure 47 pour la DCO et sur la figure 48 pour le COT.

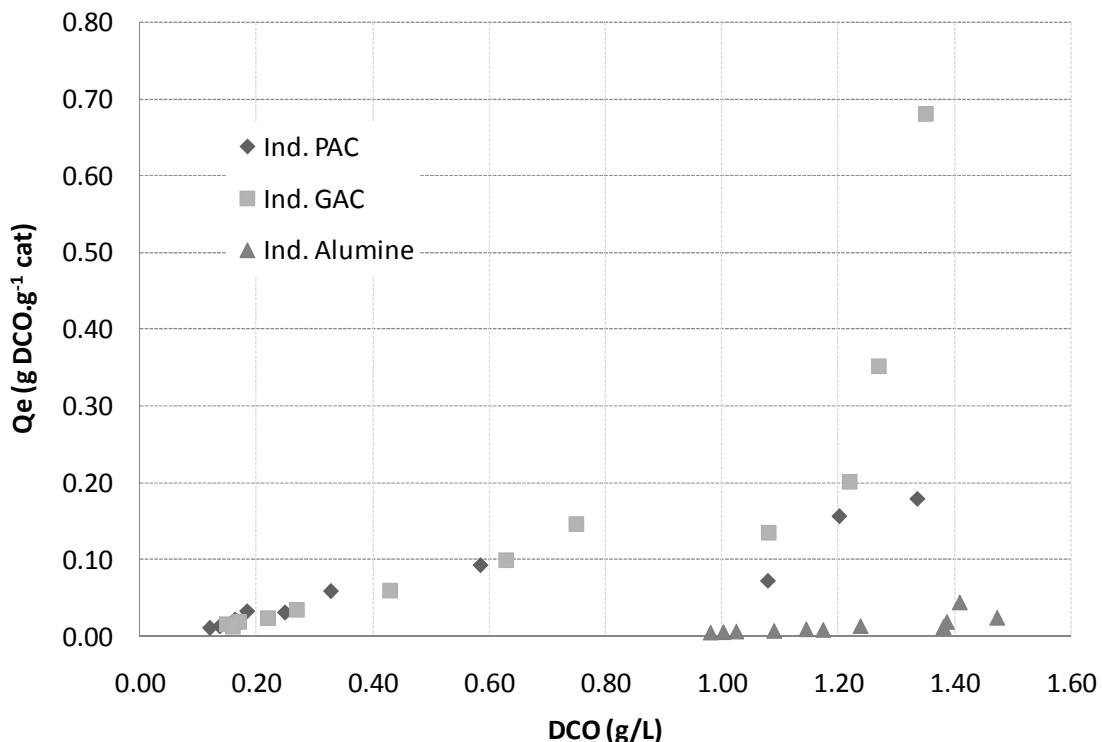


Figure 47 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la DCO

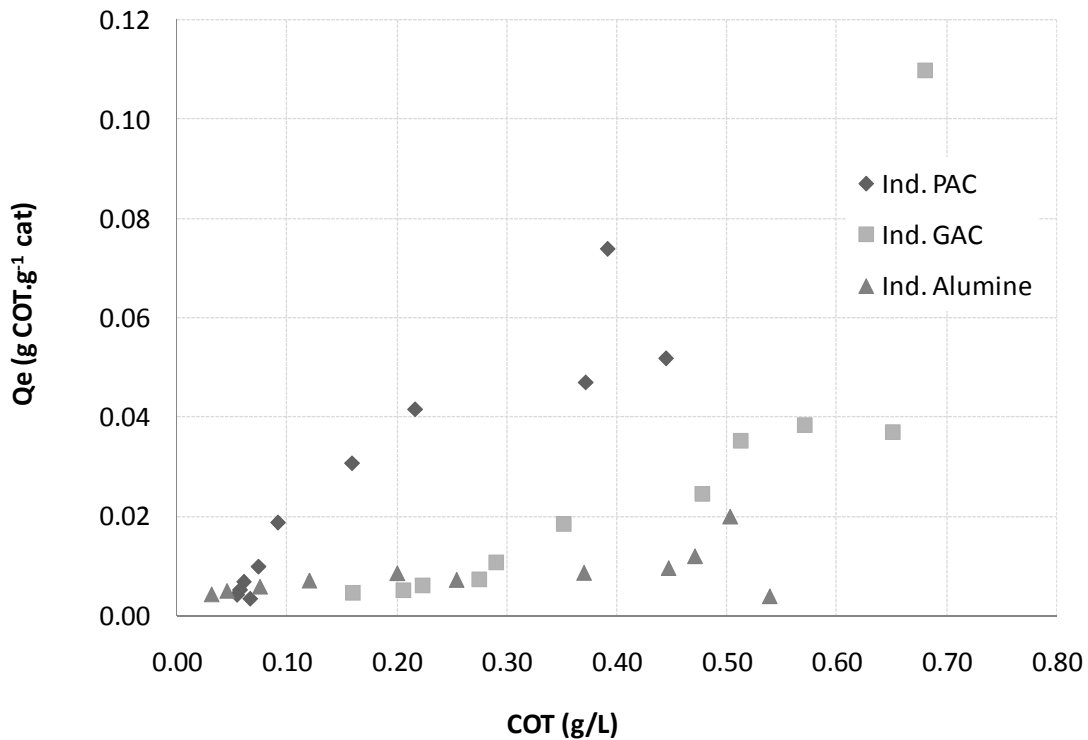


Figure 48 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur le COT

Pour les deux paramètres, l'alumine montre, comme pour les mélanoidines, les capacités d'adsorption les plus faibles. Aux faibles concentrations à l'équilibre, la différence entre les deux charbons en présence de l'effluent industriel est moins marquée pour la DCO, tandis que pour le COT le charbon actif en poudre révèle une capacité d'adsorption nettement plus élevée. De plus, l'allure des isothermes du PAC semble se distinguer légèrement des autres catalyseurs et de celles obtenues avec les mélanoidines, ce qui s'observe très nettement pour le COT. Bien qu'ils ne représentent pas exactement les mêmes données, le COT et la DCO sont corrélés et devraient par conséquent conduire à des observations relativement proches.

Les isothermes d'adsorption de la fraction soluble de l'effluent industriel, pour les trois catalyseurs, sont représentées sur la figure 49 pour la couleur et sur la figure 50 pour la matière aromatique.

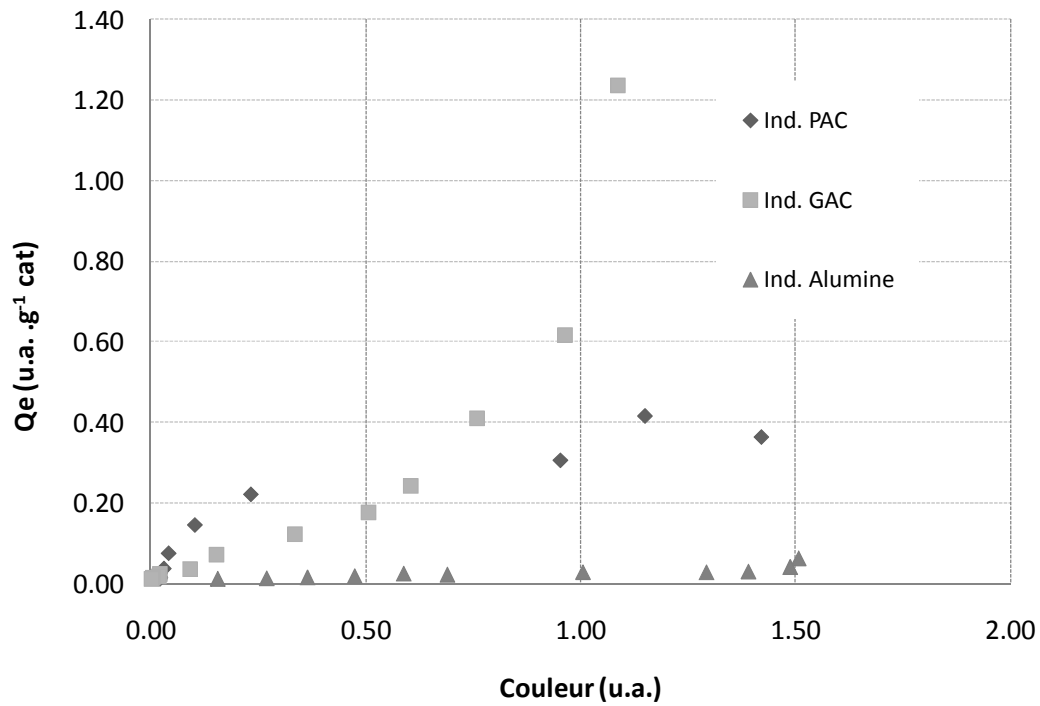


Figure 49 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la couleur

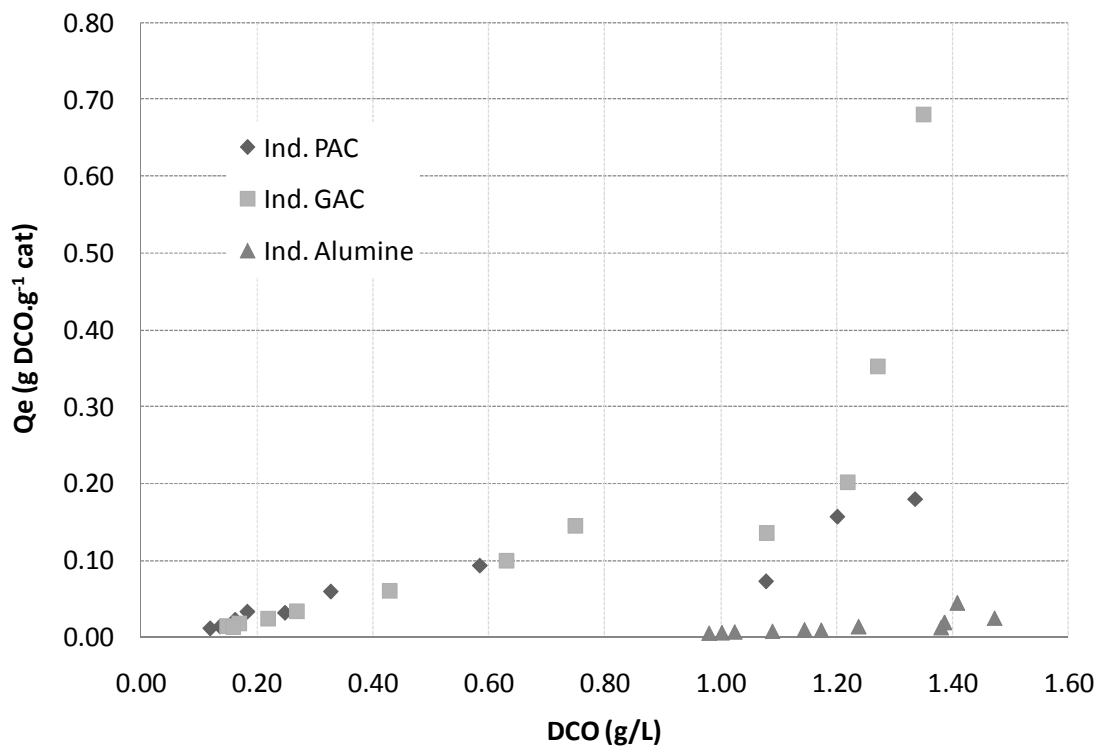


Figure 50 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la matière aromatique

Comme pour le COT, ces résultats indiquent que la couleur et la matière aromatique montrent, aux plus faibles concentrations à l'équilibre, la plus grande affinité avec le charbon actif en poudre. Les catalyseurs étant les mêmes pour les deux types d'effluent, les différences observées proviennent donc de l'effluent. La principale différence entre les mélanoidines et l'effluent synthétique réside dans le fait que ce dernier contient une matrice plus complexe. En supposant le comportement des mélanoidines similaires pour les deux solutions, l'effluent industriel contient certainement des composés ayant une plus grande affinité pour ce charbon actif. Par ailleurs, l'hétérogénéité du mélange pourrait favoriser l'adsorption par des interactions moléculaires plus importantes. Cependant, ne connaissant pas la taille des pores des différents adsorbant, ni la nature exacte des constituants organiques de l'effluent industriel, il est délicat d'avancer et de vérifier des hypothèses sur les phénomènes d'adsorption observés sur la base de paramètres globaux.

6.2.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption de l'effluent industriel

Pour l'effluent industriel exempt de matières en suspension, les paramètres du modèle de Freundlich pour les trois catalyseurs sont indiqués dans le tableau 37.

Tableau 37 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'effluent industriel et pour (les solutions de mélanoidines)

	Paramètre	PAC	GAC	Alumine
DCO	n	1.02 (0.23)	0.68 (1.28)	0.23 (0.03)
	K_F	0.12 (0.07)	0.21 (0.05)	$4.75 \cdot 10^{-3}$ ($2.67 \cdot 10^{-11}$)
	r^2	0.91	0.94	0.83
COT	n	0.78 (0.25)	0.55 (1.05)	3.67 (0.05)
	K_F	0.22 (0.41)	0.11 (0.05)	0.01 (42.9)
	r^2	0.88	0.96	0.35
Couleur	n	1.38 (0.76)	1.34 (0.95)	1.69 (0.09)
	K_F	0.40 (14.2)	0.44 (0.50)	0.03 ($1.75 \cdot 10^6$)
	r^2	0.89	0.89	0.84
A_{254}	n	0.34 (0.71)	3.14 (1.07)	0.30 (0.12)
	K_F	$3.90 \cdot 10^{-3}$ (2.40)	1.02 (0.46)	$4.60 \cdot 10^{-5}$ ($2.5 \cdot 10^{-4}$)
	r^2	0.78	0.70	0.95

Le coefficient de corrélation moyen s'élève à 0.83 pour l'ensemble des isothermes, mettant en évidence, comme pour les mélanoidines, une assez bonne corrélation. La DCO est le paramètre le mieux représenté par les modèles de Freundlich. Il y a, pour chaque catalyseur, une grande disparité entre les coefficients relatifs aux différents paramètres analysés. L'affinité observée pour le charbon actif en poudre est confirmée par ces modèles. Globalement, une amélioration sensible des capacités d'adsorption en présence de l'effluent industriel, est observée par rapport à la solution de mélanoidines.

6.2.2 Isotherme d'adsorption de l'effluent industriel après ozonation

6.2.2.1 Conditions opératoires

Comme pour l'étude avec les mélanoidines, ces essais ont été exclusivement menés avec le charbon actif en poudre, sur des effluents ozonés à la dose optimale déterminée dans le chapitre précédent : $0.5 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$. Le protocole expérimental est identique à celui des essais précédents, les matières en suspension de l'effluent industriel ont été éliminées par filtration à $0.45 \mu\text{m}$ avant ozonation.

6.2.2.2 Résultats

L'isotherme d'adsorption de l'effluent industriel ozoné est représentée sur la figure 51 pour la DCO et sur la figure 52 pour le COT.

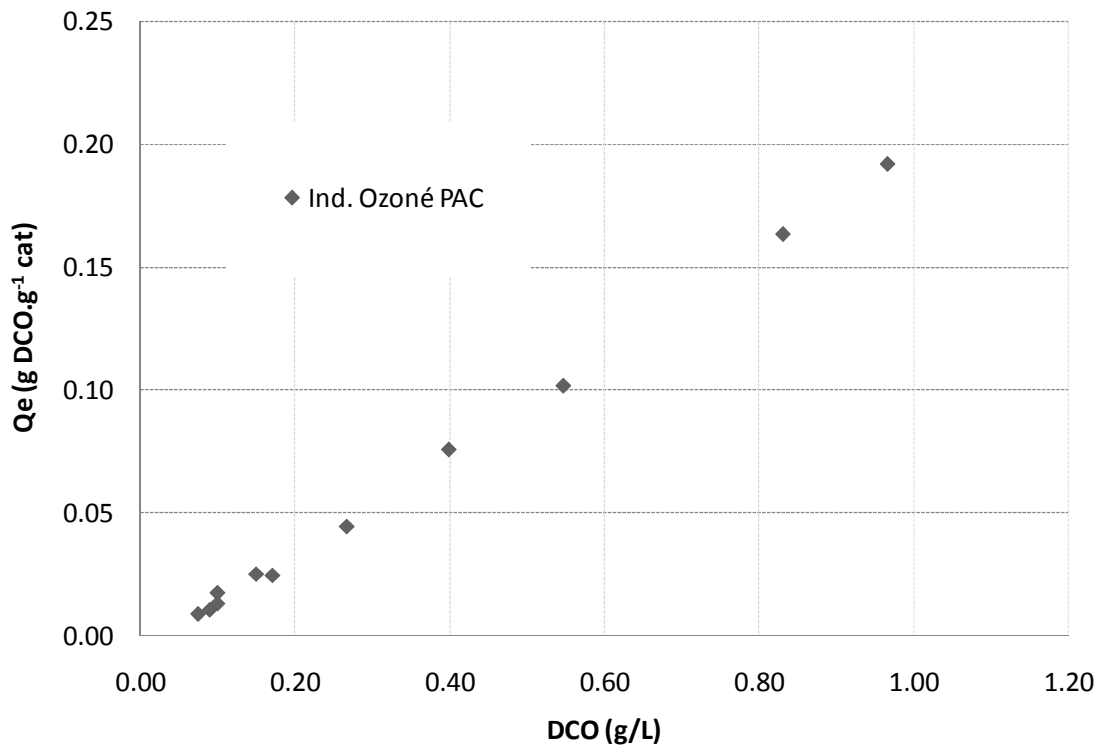


Figure 51 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la DCO

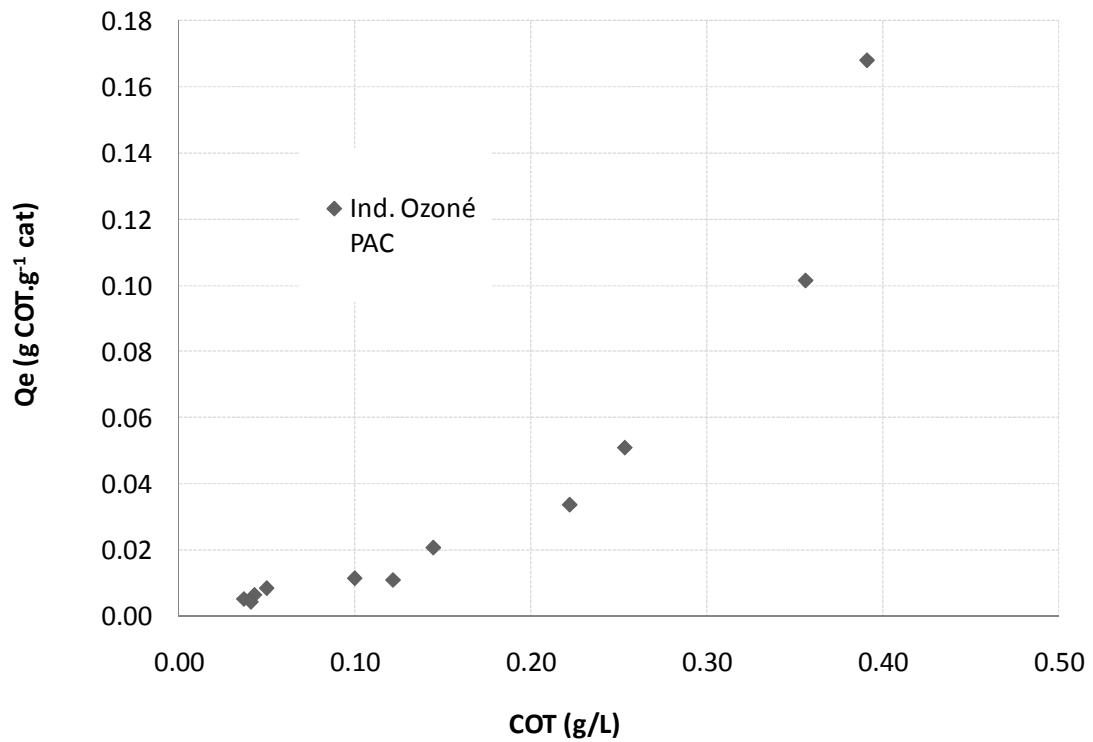


Figure 52 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur le COT

L'allure de l'isotherme pour la DCO semble linéaire dans les conditions expérimentales testées, tandis que celle pour le COT se rapproche, comme pour les mélanoidines au type III. L'ozonation a apparemment modifié l'adsorption de la matière oxydée.

L'isotherme d'adsorption de l'effluent industriel ozoné est représentée sur la figure 53 pour la couleur et sur la figure 54 pour la matière aromatique.

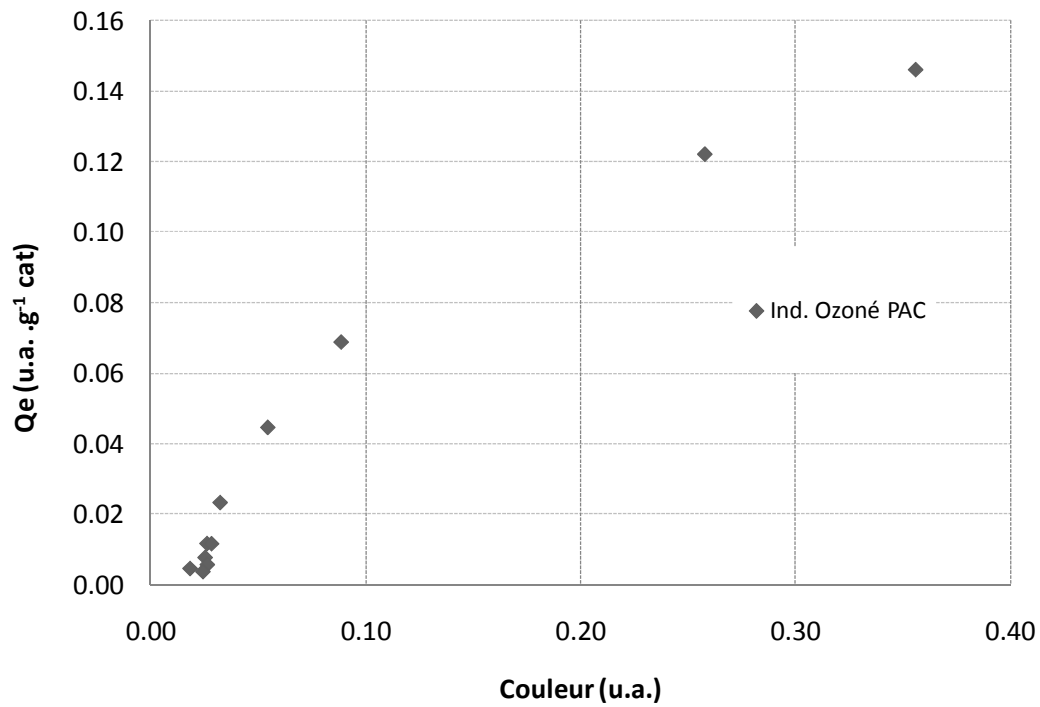


Figure 53 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la couleur

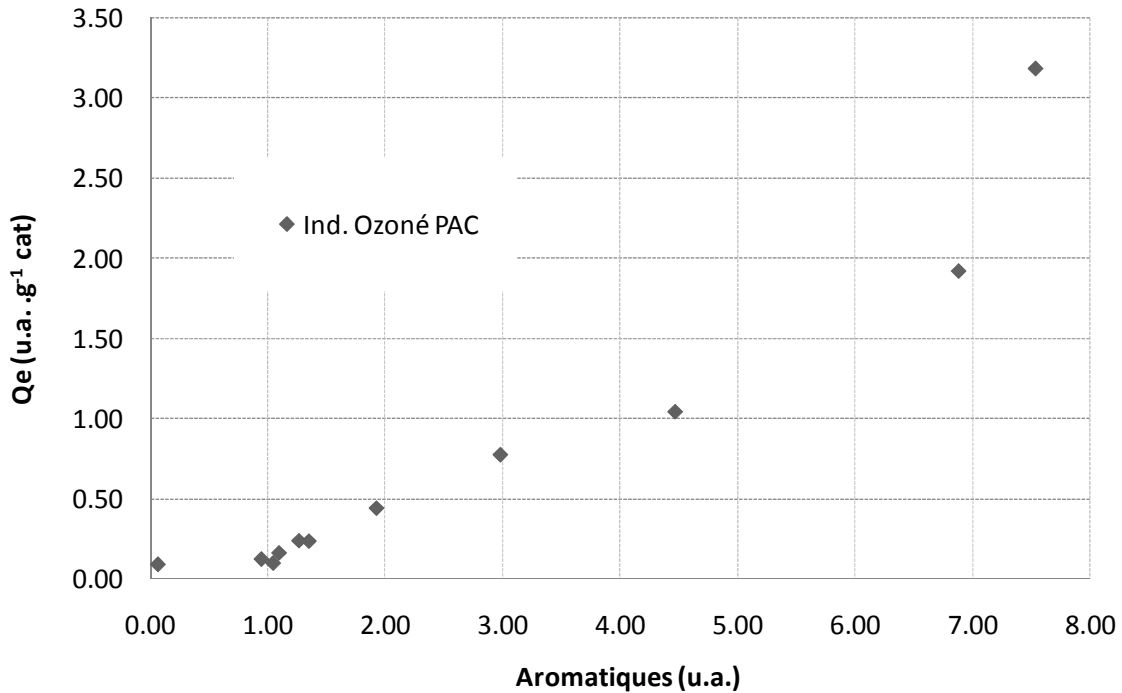


Figure 54 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la matière aromatique

Pour la couleur, l'allure de l'isotherme est proche du type I, tandis que pour la matière aromatique, le type III semble à nouveau bien représenter l'isotherme.

6.2.2.3 Modélisation des isothermes

Avec le charbon actif en poudre, les paramètres du modèle de Freundlich pour l'effluent industriel ozoné sont indiqués dans le tableau 38.

Tableau 38 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'effluent industriel ozoné et (non ozoné)

Paramètre	DCO	COT	Couleur	A ₂₅₄
n	0.85 (1.02)	0.75 (0.78)	0.84 (1.38)	1.23 (0.34)
K _F	0.21 (0.12)	0.33 (0.22)	0.74 (0.4)	0.26 (3.9.10 ⁻³)
r ²	0.99	0.92	0.86	0.72

Globalement, l'ozonation de l'effluent industriel semble légèrement défavoriser l'adsorption, de façon similaire à ce qui avait été obtenu pour les solutions de mélanoidines, ces dernières ayant donc permis, sur ce point, de modéliser l'effluent industriel.

6.3 Conclusion des essais d'adsorption

Ces essais ont permis d'identifier, sur les principaux supports (PAC, GAC et alumine), le phénomène d'adsorption de la matière organique. Il a été montré que les charbons actifs présentent la plus grande affinité avec les molécules contenues dans les effluents de fermentation de mélasses. Les études portant sur des matrices complexes, leur modélisation est donnée, par conséquent, à titre informatif pour appréhender les phénomènes se produisant lors de l'ozonation catalytique. Ces isothermes ne permettent pas, en effet, de généraliser sur l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis des composés chimiques présents ; pour cela, des essais complémentaires seraient nécessaires.

La comparaison des isothermes de l'effluent industriel à celles de l'effluent synthétique a mis en évidence un comportement relativement proche, bien que l'effluent industriel se soit révélé plus adsorbé que les mélanoidines en solution. Il est supposé que le métal déposé du fait de sa concentration a un impact limité sur les phénomènes d'adsorption. Cette hypothèse sera d'autant plus vérifiée que la concentration en métal sur le support sera faible.

L'effet de l'ozonation sur l'adsorption avec le PAC semble avoir diminué l'affinité des molécules pour ce catalyseur.

Des tests complémentaires ont, par ailleurs, confirmé que les molécules adsorbées sur les charbons sont difficilement désorbées, les réactions de surface étant de type chimique. Ce constat est a priori problématique pour la régénération du charbon, du moins il influencera certainement les interactions entre le catalyseur et l'ozone au cours de l'ozonation catalytique. Néanmoins, le procédé couplant adsorbant et ozone, en plus d'un effet catalytique, permettra de désorber une partie des molécules par l'oxydation à l'ozone, comme cela est réalisé en traitement des eaux potables. Dans le cas des charbons actifs, il faut par ailleurs tenir compte des modifications importantes qui se produisent au niveau de la surface des catalyseurs, sous l'effet de l'ozonation.

La connaissance de certaines caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs sont nécessaires pour être en mesure d'expliquer ou, a minima, de décrire précisément l'adsorption observée. Ces caractéristiques seraient également utiles pour expliquer les comportements des catalyseurs au cours de l'ozonation. Le laboratoire ne disposant pas des équipements nécessaires, ces mesures n'ont pas été réalisées. Notamment, l'analyse de la répartition de la taille des particules, le volume et la taille des pores permettraient d'estimer l'affinité des composés en fonction de leur taille.

D'un point de vue chimique, les pH au point de charge nulle ont été déterminés pour l'ensemble des catalyseurs, comme indiqué sur la figure 55.

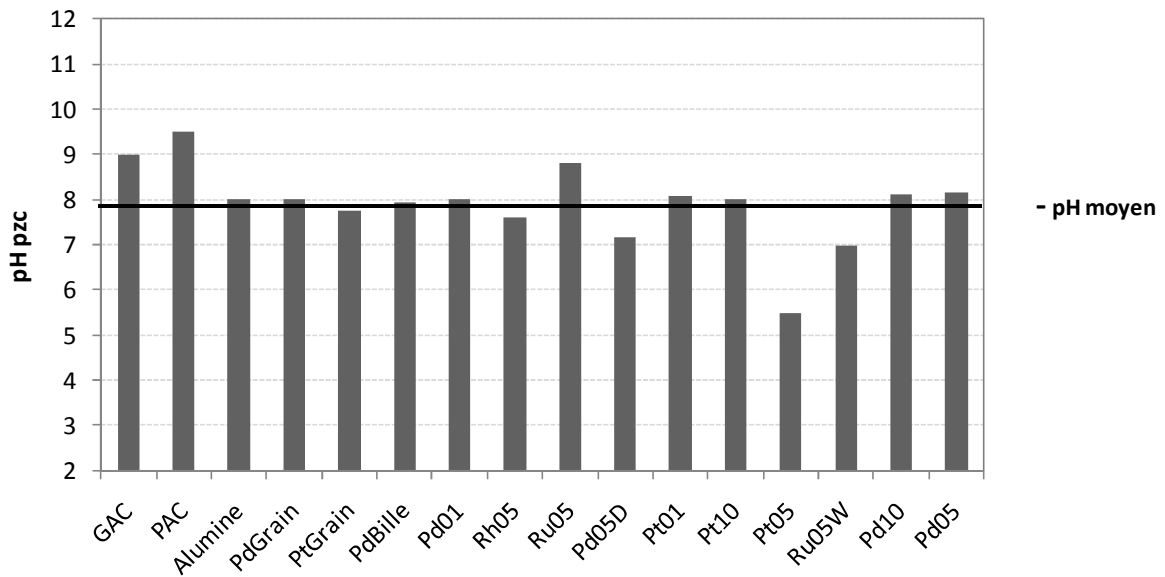


Figure 55 : pH_{pzc} des catalyseurs

Ces valeurs permettent de connaître le pH de la surface des catalyseurs en présence des effluents. Le charbon actif en grain présente un pH_{pzc} égal à 9, qui est le pH des effluents. Ainsi au cours des essais d'adsorption, sa charge de surface est neutre. Le charbon actif en poudre révèle un pH_{pzc} supérieur, égal à 9.5, qui indique qu'au pH des effluents, sa surface est chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des formes anioniques. A l'inverse, le pH_{pzc} de l'alumine est égal à 8, valeur nettement inférieure à celle des solutions ; en leur présence, la surface de l'alumine est chargée négativement, favorisant l'adsorption d'espèces cationiques. Ces mesures tendent à montrer, qu'en plus des différences structurales, la charge de surface des catalyseurs est impliquée dans les phénomènes d'adsorption et explique en partie les résultats observés lors des études d'adsorption.

Par ailleurs, au cours de ces essais, il a été observé un détachement des métaux du fait de l'agitation appliquée pendant 24h. Ce phénomène n'est pas souhaité, il limite donc l'application des catalyseurs en ozonation, mais ne remet pas en cause l'effet catalytique testé sur des catalyseurs neufs, comme cela a été effectué dans le chapitre suivant.

Chapitre 7. Ozonation catalytique

L'étude de l'adsorption de la matière organique soluble sur les supports des catalyseurs a permis de caractériser et de quantifier ce phénomène impliqué au cours de l'ozonation catalytique. Dans ce traitement, s'ajoutent à l'adsorption et à l'oxydation moléculaire de la matière, les réactions radicalaires. L'objectif de ces essais est de comparer les performances des catalyseurs lors de l'ozonation en présence de l'effluent industriel dépourvu de MES et d'identifier l'impact de la nature du support, du métal déposé ainsi que de la teneur en métal déposé. Des essais en batch ont été initialement menés, avec l'effluent industriel et le même effluent dépourvu d'alcalinité, à différents pH. Puis des essais en semi-continu ont été effectués afin d'appliquer une dose d'ozone plus élevée, avec deux masses de catalyseurs distinctes.

7.1 Ozonation catalytique batch

L'objectif des essais en batch vise à quantifier et à distinguer les effets de chacune des opérations unitaires : ozonation simple, adsorption et ozonation catalytique. Les essais à pH et alcalinité contrôlés permettent d'évaluer leur impact sur les performances de l'ozonation catalytique.

7.1.1 Ozonation catalytique de l'effluent industriel

7.1.1.1 Protocole

A partir des données de la bibliographie (Ernst et al. (2004), Gombert (1999)), un protocole en batch adapté aux tests d'ozonation catalytique hétérogène a été défini. Ce protocole permet d'estimer l'effet des catalyseurs par rapport à l'ozonation simple et de quantifier la part de matière organique adsorbée par rapport à celle qui est oxydée. Les bilans-matière sont basés sur les mesures de DCO, de couleur, de carbone organique et de matière aromatique après un temps de contact de 3h. De plus, des essais ont été réalisés sur l'effluent pré-ozoné, afin de déterminer l'effet de l'oxydation sur l'adsorption.

La dose d'ozone appliquée est de $0.07 \text{ g O}_3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DCO}$, la concentration en catalyseur s'élève à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; les essais sont conduits à température ambiante ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

7.1.1.2 Comparaison des effets d'ozonation et d'adsorption

Effet sur la couleur

Les décolorations obtenues pour chaque catalyseur, en ozonation catalytique, en adsorption simple et en adsorption après ozonation sont représentées sur la figure 56

pour les catalyseurs à base de charbon et sur la figure 57 pour les catalyseurs à base d'alumine.

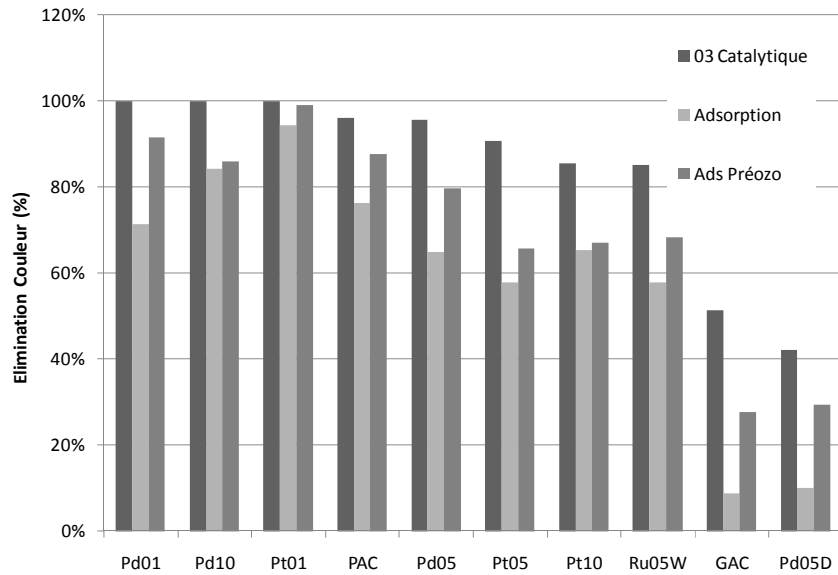


Figure 56 : Elimination de la couleur avec les catalyseurs à base de charbon actif

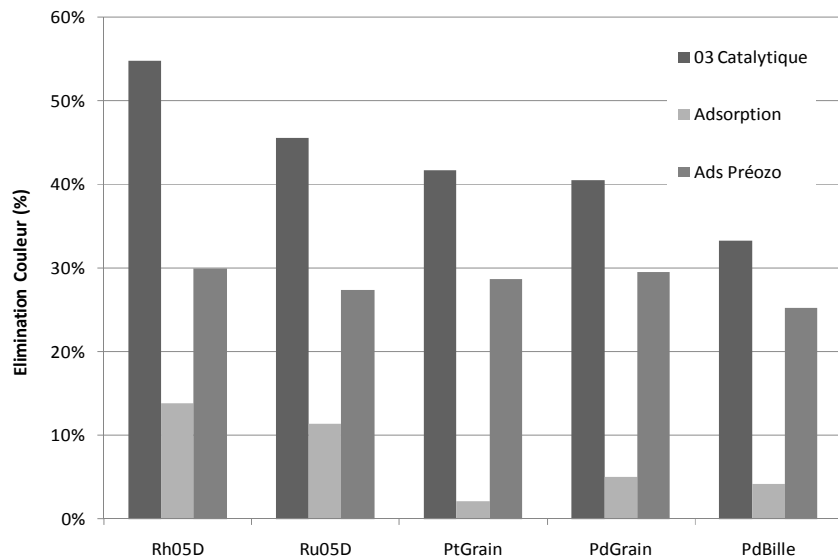


Figure 57 : Elimination de la couleur avec les catalyseurs à base d'alumine

La première observation met en évidence que les performances obtenues sont plus élevées en présence de charbon actif qu'avec l'alumine. Cela s'explique tout d'abord par la plus faible capacité d'adsorption de l'alumine, accrue par de faibles surfaces pour les formes en grains et billes, mais également par un plus faible potentiel de décomposition de l'ozone par l'alumine (Lin et al. (2002)).

En absence de catalyseur, l’ozone permet d’éliminer 32% de la couleur de l’échantillon. Comme observé sur les figures précédentes, l’ozonation catalytique permet, avec trois catalyseurs (Pd01, Pd10, Pt01), d’éliminer 100% de la couleur. Dans le même temps, l’adsorption (avec ou sans pré-ozonation) joue un rôle important puisqu’elle peut représenter à elle seule jusqu’à 99% de décoloration dans le cas du Pt01. Il est intéressant de noter qu’à cette dose d’ozone, la pré-ozonation améliore l’adsorption de la couleur pour tous les catalyseurs. Cette observation n’est pas en accord avec ce qu’il avait été montré lors des études d’adsorption sur le PAC, à la dose optimale d’ozone (environ 7 fois supérieure), l’adsorption semblait être défavorisée. Il est difficile de comparer ces résultats, puisque d’une part, ils ont été obtenus après 3h de temps de contact, et d’autre part, ils correspondent à des produits de l’ozonation différents et à une quantité de matière (DCO, COT, ...) inférieure. Ce résultat est analysé plus finement dans la partie suivante ; néanmoins il serait intéressant de pouvoir relier la dose d’ozone aux capacités d’adsorption.

Effet sur la matière aromatique

De façon similaire à la couleur, l’élimination de l’absorbance à 254 nm a été calculée pour suivre les évolutions des composés aromatiques et des insaturations au cours des traitements. Les évolutions pour ce paramètre sont représentées sur les figures 58 et 59 respectivement pour les catalyseurs à base de charbon actif et ceux à base d’alumine.

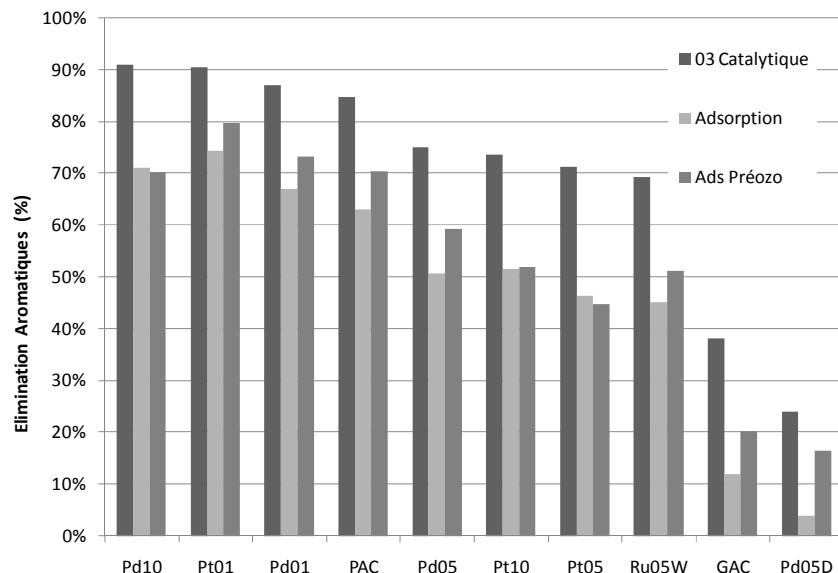


Figure 58 : Elimination de la matière aromatique avec les supports à base de charbon actif

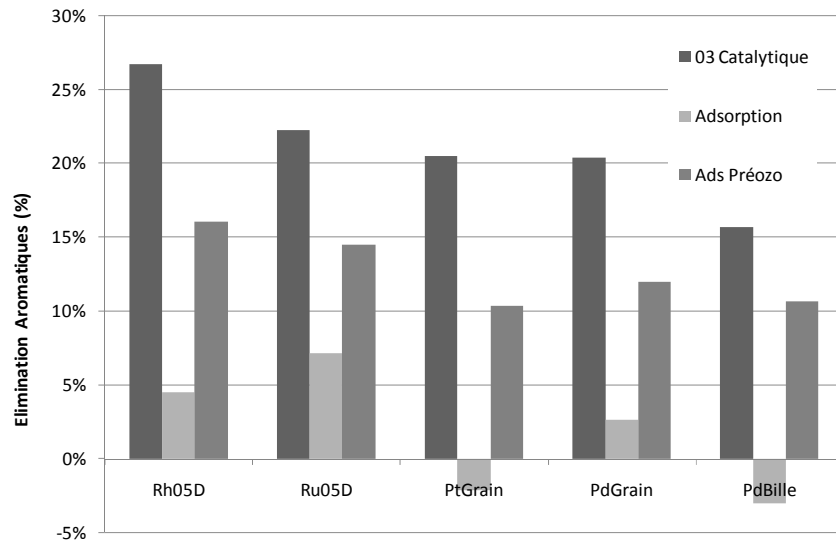


Figure 59 : Elimination de la matière aromatique avec les supports à base d'alumine

Les conclusions sont similaires à celles obtenues pour la couleur ; les trois catalyseurs les plus performants sont les mêmes dans les deux cas. L'ozonation simple n'élimine que 14% de la matière aromatique contre 32% pour la couleur, tandis que l'adsorption reste dans le même ordre de grandeur pour la couleur et la matière aromatique.

Effet sur la DCO

Les éliminations de DCO soluble au cours des essais d'adsorption et d'ozonation catalytiques sont représentées sur les figures 60 et 61, respectivement pour les supports à base de charbon et ceux à base d'alumine.

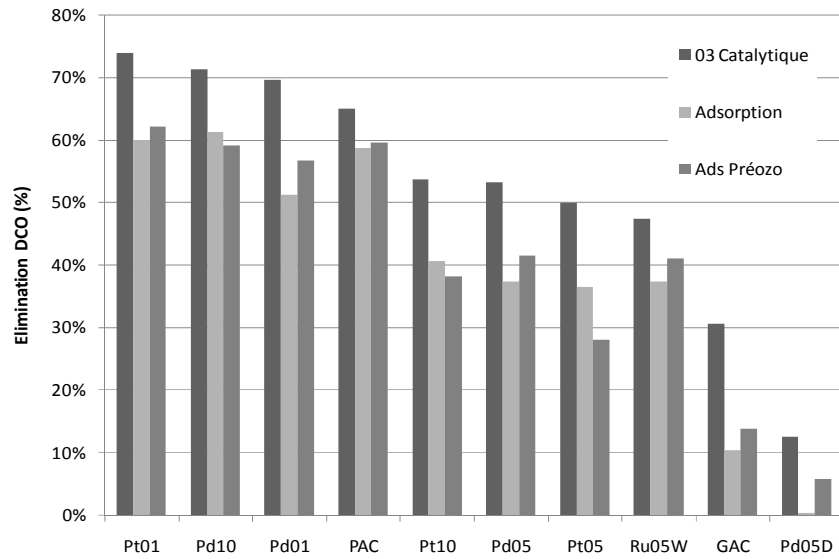


Figure 60 : Elimination de la DCO avec les supports à base de charbon actif

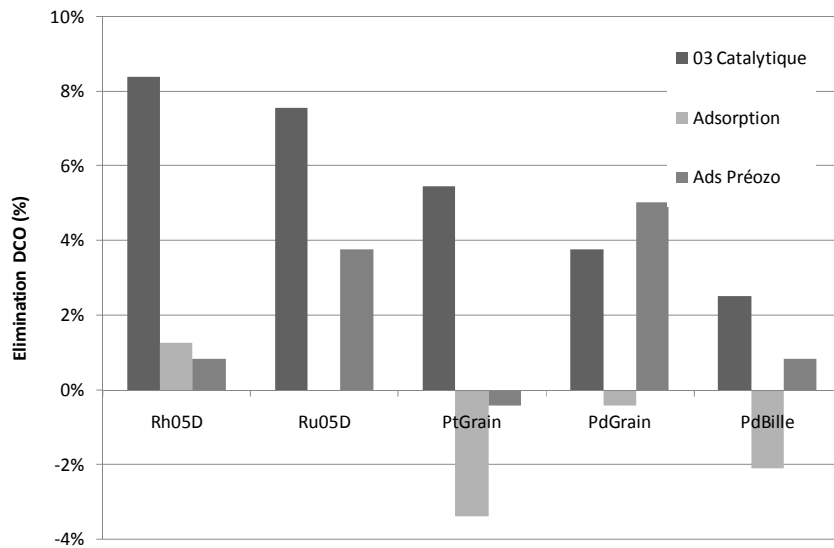


Figure 61 : Elimination de la DCO avec les supports à base d'alumine

Comme précédemment, les trois catalyseurs les plus performants sont Pd01, Pd10 et Pt01 : ils assurent l'élimination de 70 à 74% de la DCO contenue dans l'effluent. L'ozonation simple n'élimine que 3% de la DCO tandis que l'adsorption représente une forte proportion de l'élimination de la DCO, de 50 à 60% pour certains catalyseurs.

Effet sur le carbone organique

Les éliminations du carbone organique pour les catalyseurs à base de charbon actif et d'alumine sont respectivement représentées sur les figures 62 et 63.

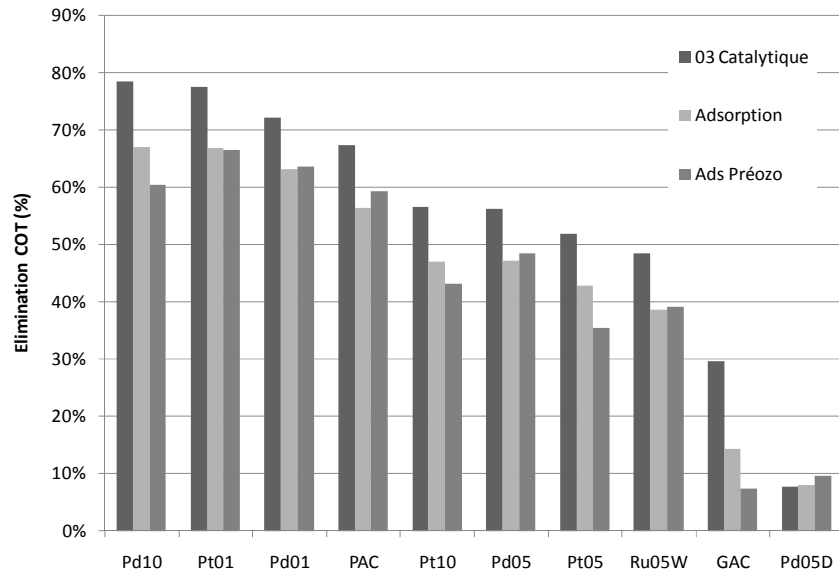


Figure 62 : Elimination du COT avec les supports à base de charbon actif

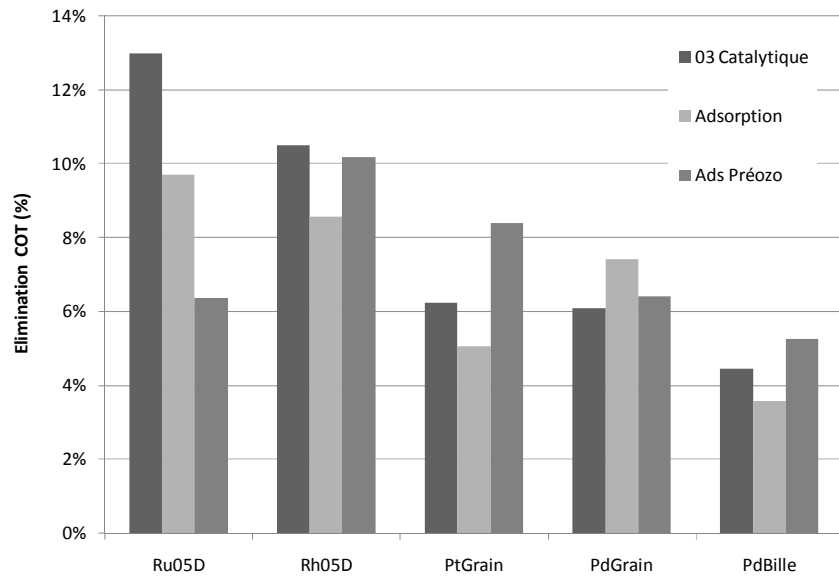


Figure 63 : Elimination du COT avec les supports à base d'alumine

Pour le carbone organique, l’ozone seul élimine environ 3% du COT ; tandis qu’en ozonation catalytique, les performances pour les meilleurs catalyseurs sont comprises entre 70 et 80%, principalement par la contribution de l’adsorption. Une fois de plus, pour ce paramètre, les conclusions sont rigoureusement identiques à celles obtenues précédemment.

7.1.1.3 Analyse des résultats

Impact de la pré-ozonation de l'effluent sur l'adsorption

L'ozone peut améliorer la capacité d'adsorption des molécules organiques en provoquant des modifications physico-chimiques telles qu'une diminution de leur taille, une augmentation de leur polarité, etc. En connaissant les adsorptions de l'effluent brut et de l'effluent ozoné, il est possible d'avoir une approximation des phénomènes qui se produisent au cours de l'ozonation catalytique. Afin de vérifier si la pré-ozonation permet d'améliorer l'adsorption de la matière organique contenue dans l'effluent, un écart d'adsorption est calculé sur la base de l'équation 9.

$$\text{EcartAds. (\%)} = \% \text{Elim. Ads.PréOzo.} - \% \text{Elim. Ozonation} - \% \text{Elim. Ads.} \quad (\text{Eq.9})$$

Ce calcul est empirique, il ne permet pas de représenter les phénomènes se produisant réellement au cours de l'ozonation catalytique. Cependant, il rend possible la comparaison de l'efficacité d'adsorption des catalyseurs. Il n'est néanmoins pas valable lorsque la somme des éliminations en adsorption et en ozonation simple est supérieure à 100% (dans ce cas, les valeurs ont été exclues).

Les écarts d'adsorption, obtenus entre l'élimination de DCO, du COT, de la couleur et de la matière aromatique par l'adsorption directe de l'effluent et celle de l'effluent pré-ozoné sont représentés sur la figure 64 pour les supports à base de charbon et sur la figure 65 pour les supports à base d'alumine. Les résultats sont classés par ordre décroissant, selon le gain en DCO.

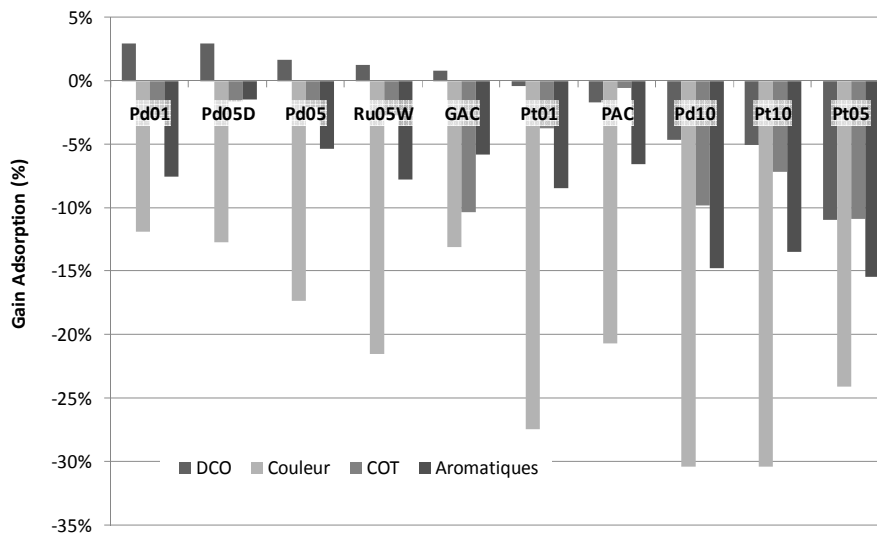


Figure 64 : Effet de la pré-ozonation sur l'adsorption pour les supports à base de charbon actif

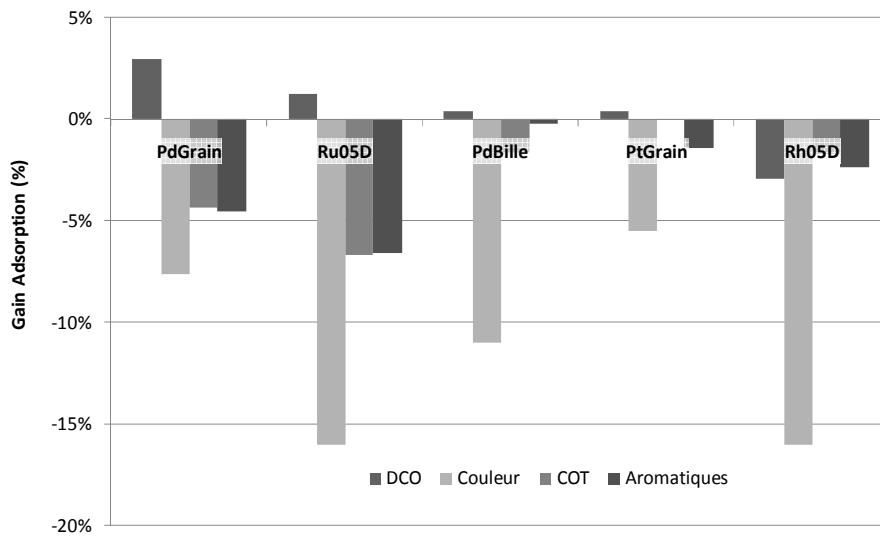


Figure 65 : Effet de la pré-ozonation sur l'adsorption pour les supports à base d'alumine

Finalement, conformément à ce qui avait été obtenu lors des études d'adsorption, les écarts sont presque toujours négatifs. L'ozonation pratiquée avant l'adsorption ne semble donc pas améliorer l'adsorption ultérieure. Pour la DCO, le COT et la matière aromatique, ces écarts peuvent être considérés comme négligeables ; ils sont rarement supérieurs à 10%.

Pour la couleur, les écarts sont plus importants, en particulier pour les catalyseurs Pt10, Pd10 et Pt01 ; ils atteignent des valeurs comprises entre -25 et -30 %. L'ozone pourrait former de la matière colorée qui est moins adsorbée que la matière d'origine. Ces observations demeurent spécifiques à la dose d'ozone appliquée, qui est de surcroît, relativement faible.

Quantification de l'effet catalytique

Pour évaluer les performances des catalyseurs en ozonation catalytique, il est nécessaire de pouvoir distinguer la part de chacun des phénomènes impliqués individuellement, c'est-à-dire, l'ozonation et l'adsorption. Pour ce faire, un gain lié à l'ozonation catalytique a été calculé. Tout comme dans le cas de l'adsorption, ce gain est empirique et n'est valable que si les performances en ozonation catalytique sont inférieures à 100% (dans le cas contraire, les valeurs sont exclues). Le calcul est basé sur l'équation 10.

$$\text{Gain Catalytique} = \% \text{ Elim Ozo. Cat.} - \% \text{ Elim. O}_3 - \% \text{ Elim Ads} \quad (\text{Eq.10})$$

Les gains obtenus pour l'ozonation catalytique en termes d'élimination de la DCO, du COT, de la couleur et de la matière aromatique sont représentés sur la figure 66 pour les

supports à base de charbon actif et sur la figure 67 pour les supports à base d'alumine. Les résultats sont classés par ordre décroissant, relativement aux valeurs basées sur la DCO.

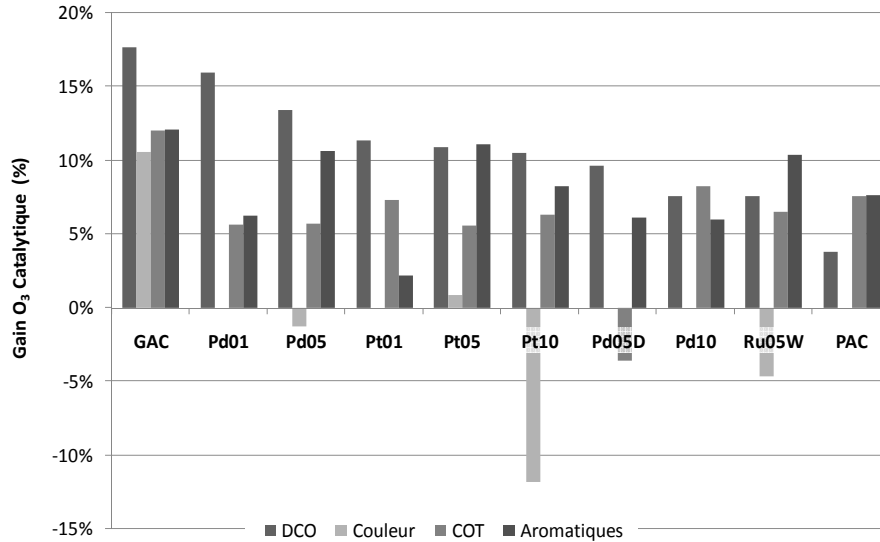


Figure 66 : Gains liés à l'ozonation catalytique

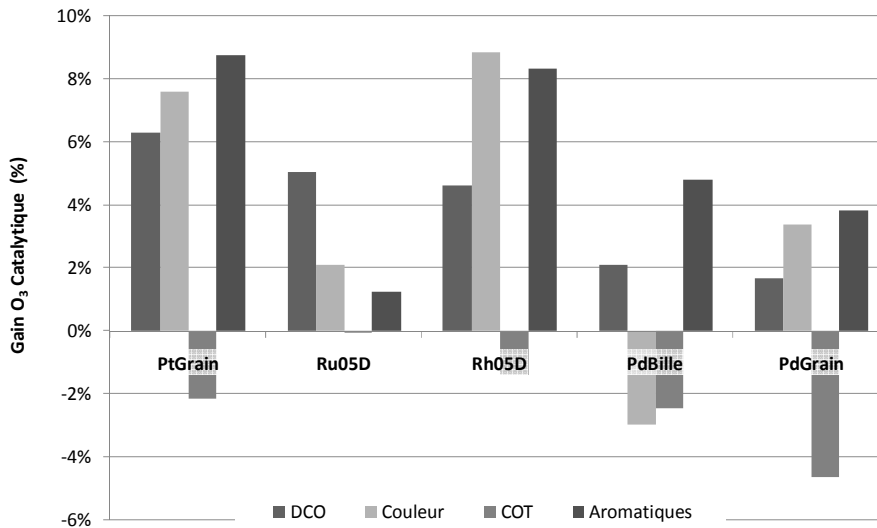


Figure 67 : Gain ozonation catalytique pour les supports à base d'alumine

Le charbon actif présente les meilleurs résultats par rapport à la DCO, de l'ordre de 17%. Les supports à base d'alumine présentent des performances plus limitées. Dans la quasi-totalité des cas, l'ozonation catalytique révèle des valeurs positives par rapport à la simple somme des phénomènes d'adsorption et d'ozonation. Ces résultats tendent à confirmer que les catalyseurs ont favorisé des réactions avec des radicaux issus de la

décomposition de l'ozone à leur surface. A première vue, il apparaît donc possible de générer des radicaux, malgré les concentrations élevées en carbone inorganique. Cependant, ces valeurs sont toutes inférieures à 20% (15% pour la majorité). Etablies à titre comparatif, leur interprétation paraît néanmoins délicate. Des essais en semi-continu, avec un apport d'ozone plus élevé permettent de mieux distinguer l'adsorption de l'ozonation catalytique. Afin de vérifier la possibilité d'améliorer les performances d'ozonation catalytique, la partie suivante présente des essais similaires, conduits sur des effluents dépourvus de carbone inorganique.

7.1.2 Ozonation catalytique de l'effluent sans alcalinité

L'objectif de ces essais est de quantifier l'impact du pH et du carbone inorganique sur l'ozonation simple, l'ozonation catalytique et l'adsorption de la matière organique contenue dans l'effluent préalablement filtré à 0.45µm.

7.1.2.1 Conditions opératoires

Préparation de l'échantillon

L'effluent prétraité biologiquement a été traité avec de l'acide phosphorique (H_3PO_4 à 85%) afin d'éliminer l'alcalinité. Le pH et le carbone inorganique ont été contrôlés en fonction des ajouts d'acide pour déterminer la fin de la réaction, comme représenté sur la figure 68.

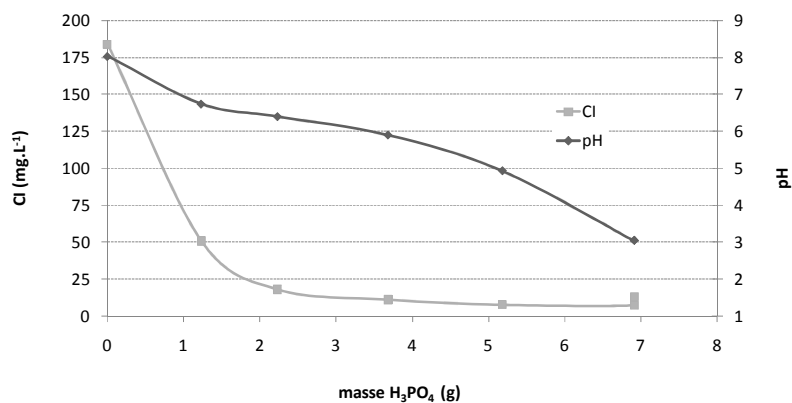


Figure 68 : Evolutions du carbone inorganique et du pH lors de l'acidification

Une fois l'alcalinité éliminée, le pH a été corrigé avec de la soude (NaOH 30%) pour former 3 types d'échantillons, dépourvus d'alcalinité, qui sont indiqués sur le tableau 39.

Tableau 39 : pH des échantillons sans alcalinité

Réf. Ech.	pH
Acide	3
Neutre	7.5
Basique	10

Les échantillons ainsi préparés ont ensuite subi le même protocole en batch comme décrit dans la partie précédente, afin de déterminer l'efficacité des catalyseurs en ozonation et en adsorption.

7.1.2.2 Effet d'adsorption

Les rendements d'élimination de la DCO, puis du COT par adsorption, aux 3 pH sans alcalinité, sont représentés respectivement sur les figures 69 et 70.

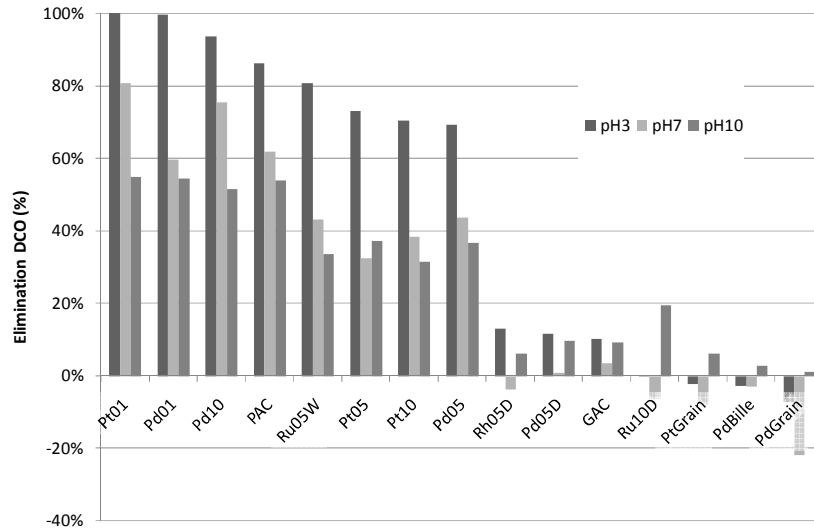


Figure 69 : Elimination de la DCO en fonction du pH par adsorption en batch

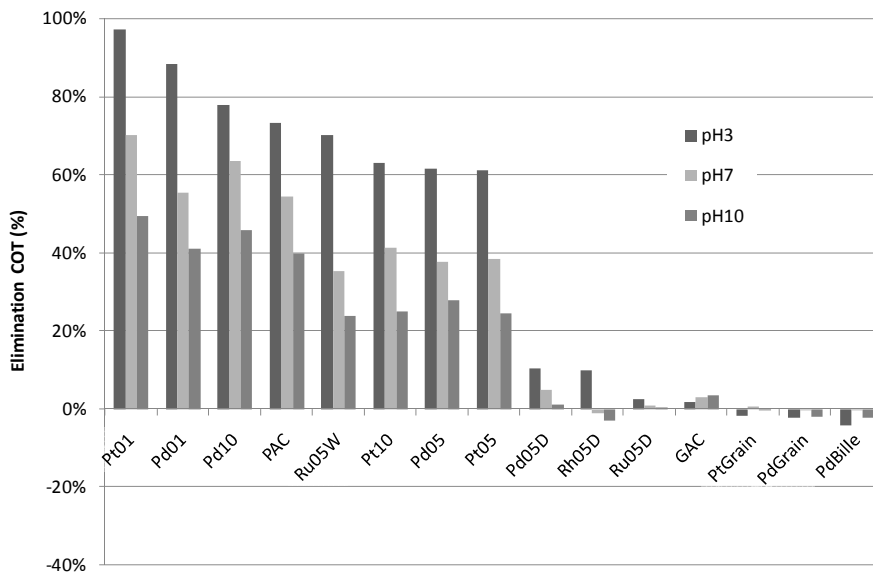


Figure 70 : Elimination du COT en fonction du pH par adsorption en batch

Les observations pour la DCO sont similaires à celles faites pour le COT. Dans les deux cas, l'adsorption sans alcalinité et à pH acide est nettement plus élevée, jusqu'à 2 fois plus, en comparaison des autres pH. Avec les catalyseurs Pd01 et Pt01, 100% de la DCO est éliminée par simple adsorption. Dans ces cas, il sera impossible de déterminer les performances de l'ozonation catalytique.

7.1.2.3 Effet d'ozonation catalytique

Comme pour la partie précédente, l'effet catalytique a été déterminé en se basant sur le calcul du gain en termes d'élimination des paramètres physico-chimiques. Les gains relatifs à la DCO et au COT par ozonation catalytique, aux trois pH, sont représentés sur la figure 71 pour la DCO et sur la figure 72 pour le COT.

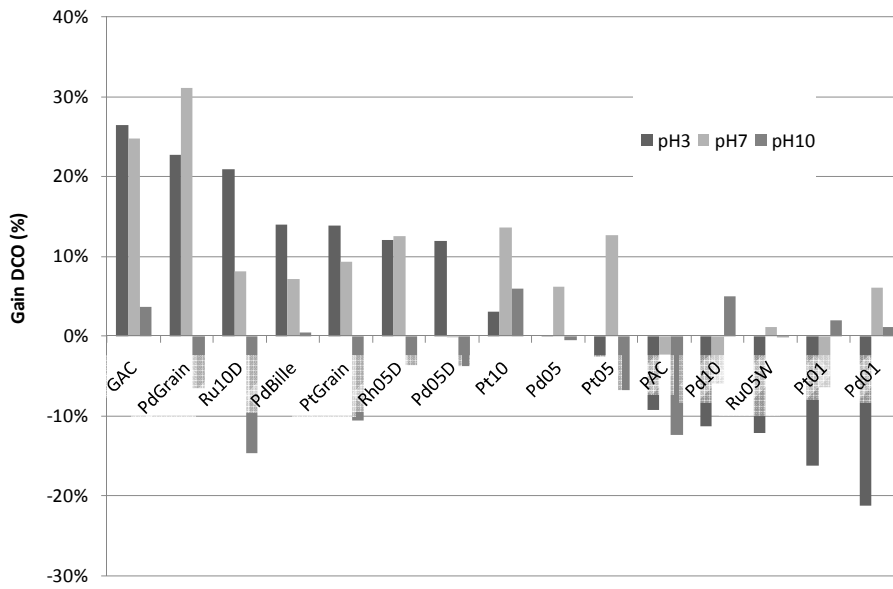


Figure 71 : Estimation du gain catalytique par rapport à la DCO

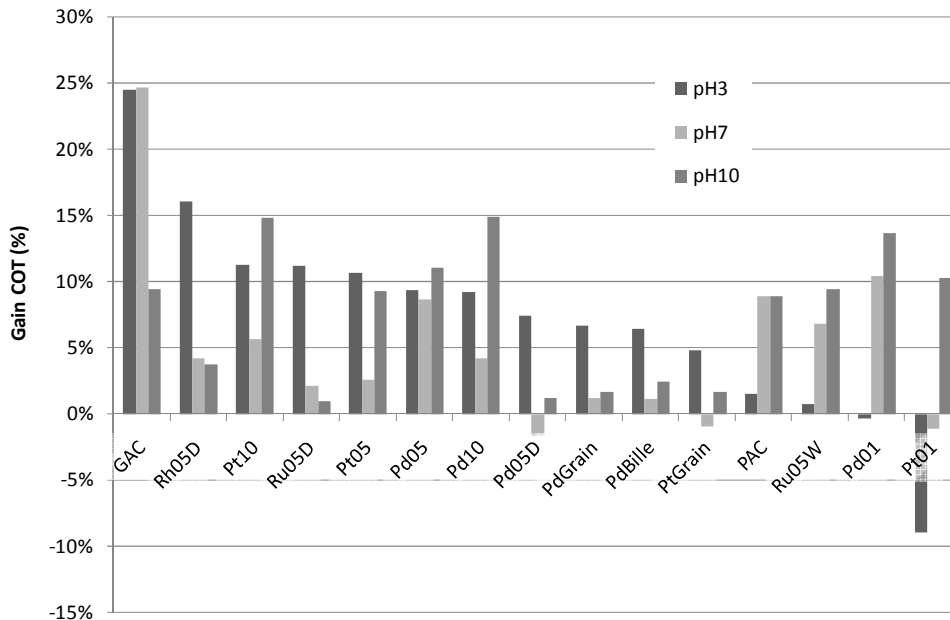


Figure 72 : Estimation du gain catalytique par rapport au COT

Contrairement à ce qui était attendu, les gains sont dans presque tous les cas nettement plus élevés au pH acide qu'au pH basique. Il a été montré précédemment que l'adsorption est favorisée à pH acide, ce qui semble indiquer que l'effet catalytique est d'autant plus élevé que le catalyseur présente une grande affinité pour la matière à oxyder. Cela ne paraît donc pas contradictoire au mécanisme décrit par Kasprzyk-Hordern et al. (2003) et Legube et al. (1999) qui suggère que l'action des radicaux se produit localement, à la surface des catalyseurs. En revanche, à pH basique la production de radicaux libre par décomposition de l'ozone est favorisée, mais cette fois dans l'ensemble du milieu réactionnel, contenant la matière organique moins adsorbée. Finalement l'effet catalytique, en particulier celui du charbon actif en grains, est mis en évidence par ces essais. Ces derniers tendent à confirmer les résultats obtenus par Valdés et al. (2006), avec un précurseur de synthèse organique et montrant qu'à pH 2, 67% de l'élimination du composé provient de l'action des radicaux.

Globalement, les gains liés à l'ozonation catalytique restent dans la gamme de ceux précédemment obtenus avec l'effluent contenant du carbone inorganique. Ceux-ci suggèrent, comme d'autres auteurs (Logemann et al. (1997), Kaptijn (1997) Valdés et al. (2006)), que l'effet inhibiteur du carbone inorganique est limité en présence de charbon actif. Ces premières observations ont été approfondies, avec des essais en semi-continu, présentés dans la partie suivante.

7.2 Ozonation catalytique en semi-continu

L'objectif de ces essais est d'augmenter la quantité d'ozone afin de mieux distinguer les effets liés à l'ozonation de ceux dus à l'adsorption, et d'amplifier ainsi l'effet catalytique.

7.2.1 Ozonation catalytique avec adsorption élevée

7.2.1.1 Conditions opératoires

Caractéristiques de l'effluent :

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent filtré à 0.45 μm , après finition aérobie, sont indiquées dans le tableau 40.

Tableau 40 : paramètres physico-chimiques de l'effluent

Paramètre	Valeur	Erreur	Unité
pH	8.0	< 1%	-
DCO	1 900	< 1%	mg.L ⁻¹ O ₂
COT	673	< 1%	mg.L ⁻¹ C
CI	405	< 1%	mg.L ⁻¹ C
A 475 nm	1.86	< 1%	u.a.
A 254 nm	20.3	< 1%	u.a.

Comparaison aux essais en batch :

Les concentrations en catalyseur sont identiques pour les essais en batch et en semi-continu : 20 g.L⁻¹. En revanche la dose d'ozone appliquée est 6 fois plus élevée en semi-continu qu'en batch : 0.42 mg.mg⁻¹ contre 0.07 mg.mg⁻¹. La durée de l'ozonation correspondant à cette dose s'élève à 10 minutes.

7.2.1.2 Effet de l'ozonation sur les paramètres physico-chimiques

Ozonation simple :

Les performances de référence de l'ozonation sans catalyseur, sur l'effluent industriel, sont résumées dans le tableau 41.

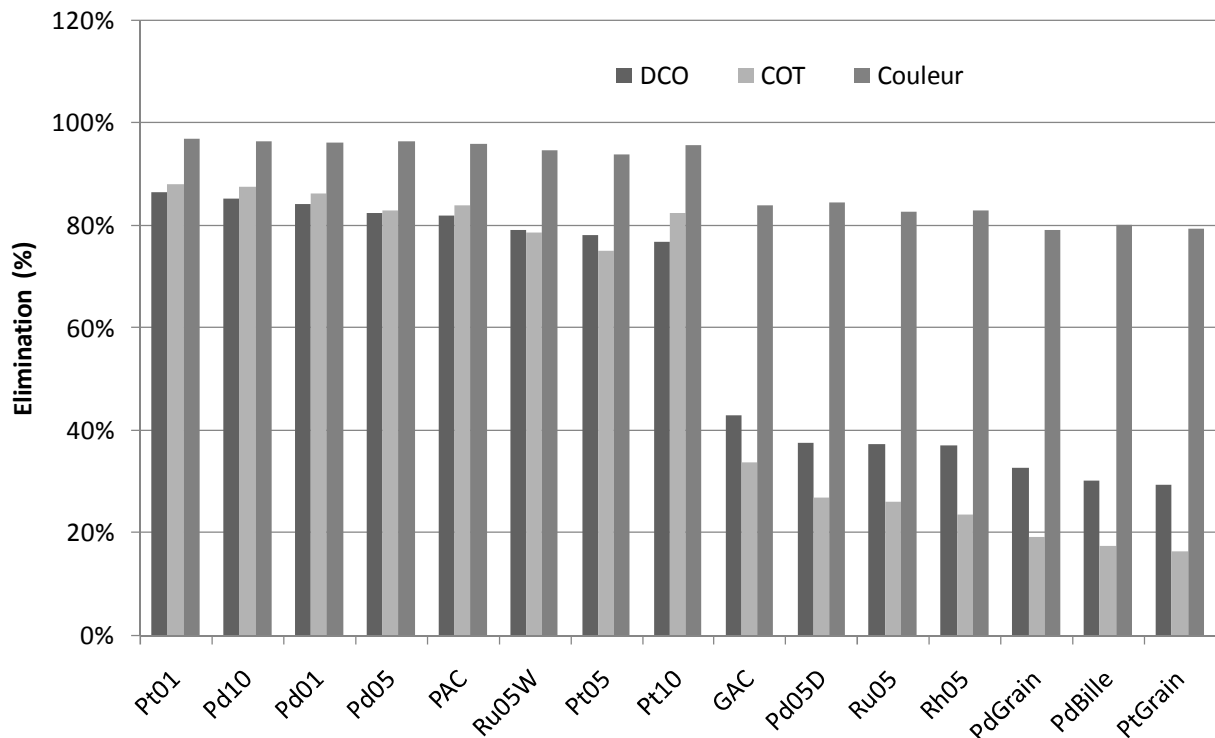
Tableau 41 : Performances ozonation simple (semi-continu 1)

Paramètre	Avant ozonation	Après ozonation	Rendement
DCO	1 900 mg.L ⁻¹	1 220 mg.L ⁻¹	36 %
COT	673 mg.L ⁻¹	520 mg.L ⁻¹	23 %
Couleur	1.86 (u.a.)	0.08 (u.a.)	87 %
pH	8.0 (-)	7.65 (-)	-

Comme attendu, les doses d’ozone plus élevées par rapport aux essais en batch conduisent à des rendements d’élimination plus élevés.

Ozonation catalytique

Les performances d’élimination de la DCO, du COT et de la couleur au cours de l’ozonation sont présentées sur la figure 73.

**Figure 73 : Elimination de la DCO, du COT et de la couleur au cours des essais en semi-continu 1**

Les catalyseurs les plus performants sont à nouveau ceux qui présentent la plus grande adsorption de la matière organique. Afin d’identifier l’effet catalytique, les gains ont été estimés, de la même manière qu’au cours des essais en batch. Les gains relatifs

pour les éliminations de la DCO et du COT, liés à l'ozonation catalytique sont rassemblés sur la figure 74.

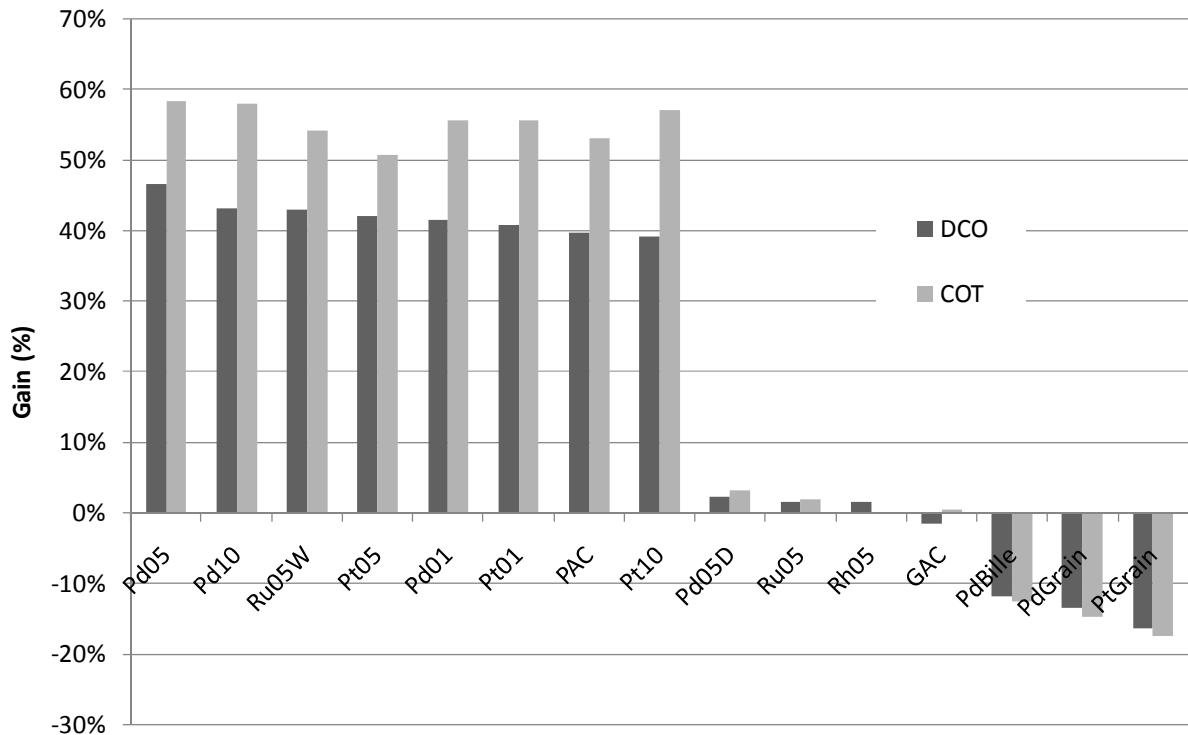


Figure 74 : Gains d'élimination de la DCO et du COT au cours des essais en semi-continu 1

Quelque soit le paramètre étudié, les catalyseurs à faible capacité d'adsorption, supporté sur alumine sous forme de poudre grains ou billes ont des performances très proches de l'ozonation simple. L'effet catalytique n'est pas significatif dans les conditions appliquées. Les catalyseurs à base de platine et de palladium sont les plus performants, ils permettent en effet d'atteindre des gains supérieurs à 40% pour la DCO et le COT. En revanche, le charbon actif en grains révèle des performances très faibles, contraires à ce qui avait été observé avec l'effluent dépourvu de carbone inorganique. Ces premières observations en semi-continu sont vérifiées par un essai complémentaire en présence d'une quantité plus faible de catalyseur.

7.2.2 Ozonation catalytique en semi-continu avec adsorption limitée

7.2.2.1 Conditions opératoires

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent filtré à 0.45 µm, après finition aérobie, sont présentées dans le tableau 42.

Tableau 42 : Caractéristiques de l'effluent

paramètre	valeur	unité
pH	9.0	-
DCO	1 660	mg.L ⁻¹ O ₂
COT	848	mg.L ⁻¹ C
IC	610	mg.L ⁻¹ C
A 475 nm	1.54	u.a.
A 254 nm	20.5	u.a.

Les erreurs des mesures pour chaque analyse sont inférieures à 1%.

En comparaison aux essais en batch et semi-continu précédents, les teneurs en catalyseur et en ozone sont résumées dans le tableau 43.

Tableau 43 : Comparaison des teneurs en catalyseur et ozone des essais batch et semi-continu

	Batch	Semi-continu 1	Semi-continu 2
Masse catalyseur/volume effluent (g.L ⁻¹)	20	20	7
Dose ozone appliquée (mg O ₃ .mg ⁻¹ DCO)	0.07	0.42	0.51

Ces essais ont été réalisés avec une dose de catalyseur plus faible que lors des essais précédents, afin de limiter les phénomènes d'adsorption.

7.2.2.2 Effets de l'ozonation sur les paramètres physico-chimiques

Ozonation simple :

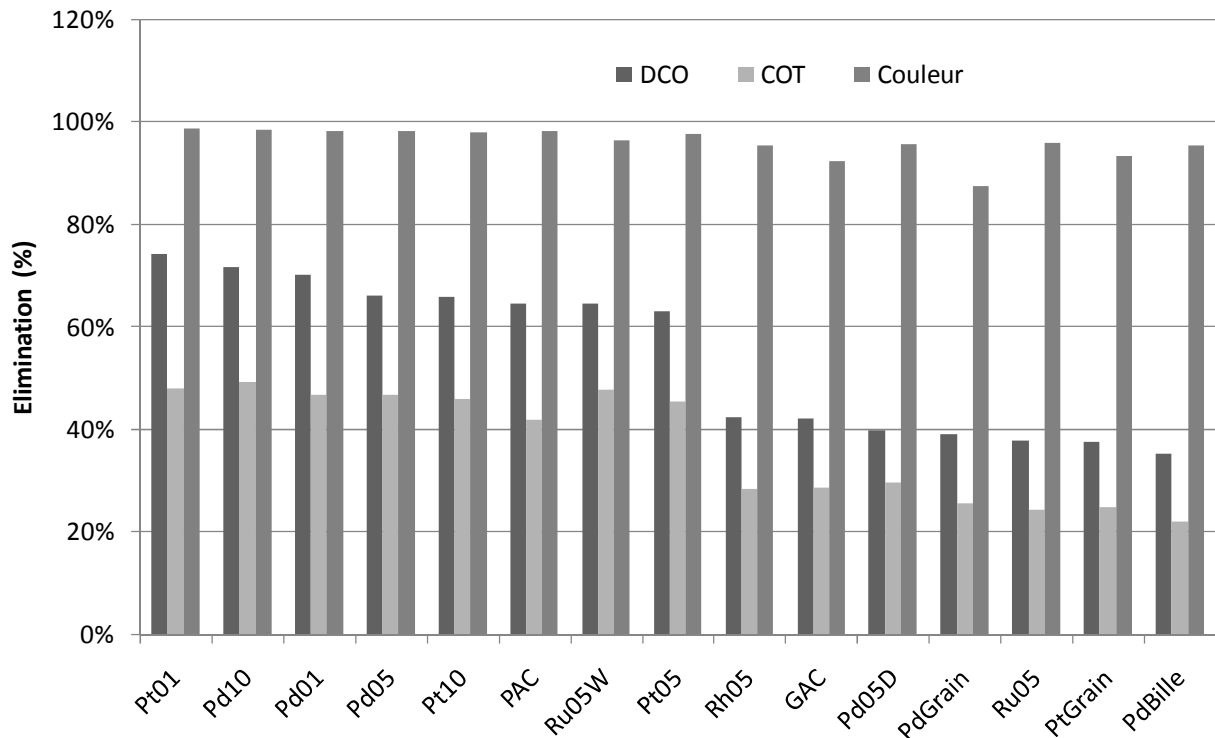
Les performances de référence, obtenues au cours de l'ozonation simple sont indiquées dans le tableau 44.

Tableau 44 : Performances de l'ozonation simple (semi-batch 2)

	Avant ozonation	Après ozonation	Rendement Elim.
DCO (mg.L ⁻¹)	1 660	1050	37 %
COT (mg.L ⁻¹)	848	624	25 %
Couleur (A _{475 nm})	1.495	0.066	96 %
pH	9.03	8.89	-

Ozonation catalytique :

Les rendements d'élimination de la couleur et de la matière aromatique sont représentés sur la figure 75.

**Figure 75 : Elimination de la DCO, du COT et de la couleur au cours des essais en semi-continu 2**

Tous les catalyseurs présentent un rendement d'élimination de l'ordre de 96% en moyenne pour l'abattement de la couleur et de 88% pour la matière aromatique. L'ozonation seule permet d'atteindre 88% d'élimination.

L'élimination de la DCO varie de la même manière que celle du COT mais en plus grande proportion. Ces abattements dépendent du catalyseur utilisé : les catalyseurs les plus performants sont à nouveau ceux contenant du platine ou du palladium, tous deux

déposés sur charbon actif. De manière générale, les catalyseurs en poudre autorisent un abattement plus important de la DCO par rapport aux solides en grain ou en bille, avec du métal déposé sur alumine.

Les gains d'élimination de la DCO et du COT, relatifs à l'ozonation catalytique, sont détaillés sur la figure 76.

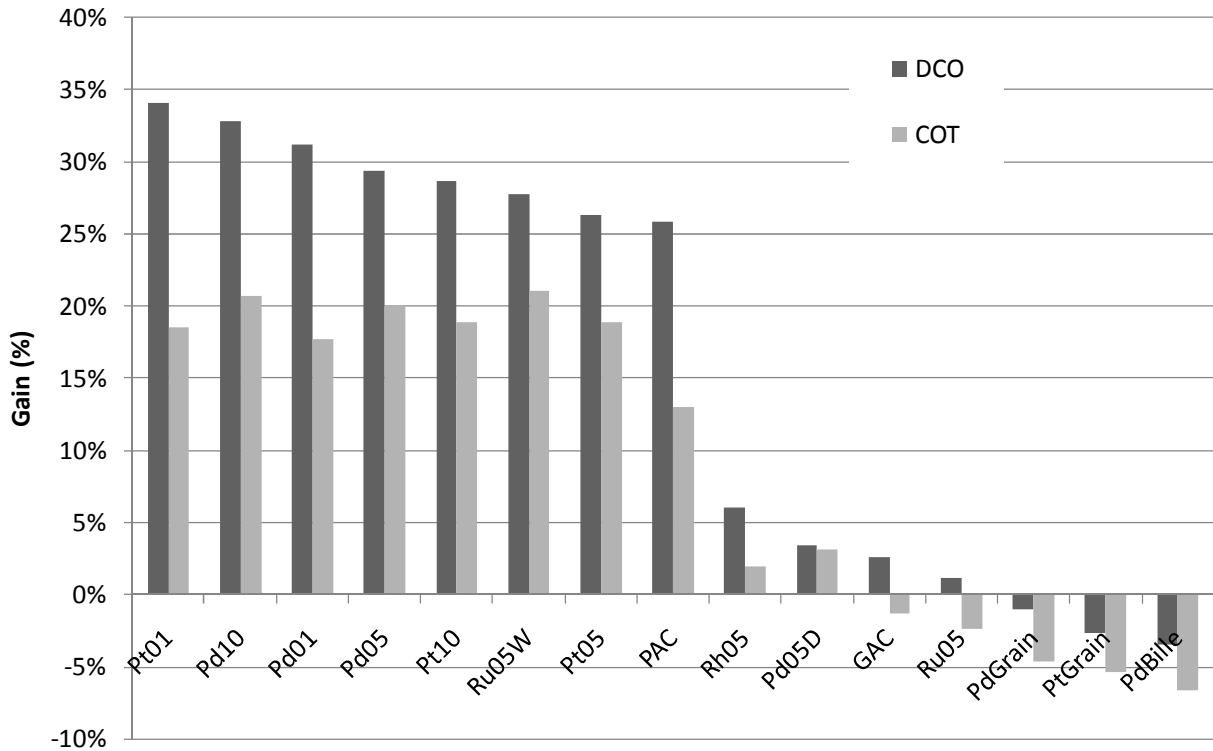


Figure 76 : Gains d'élimination de la DCO et du COT au cours des essais en semi-continu 2

Les gains les plus importants concernent encore les catalyseurs à base de palladium et de platine déposés sur charbon actif. Il apparaît clairement qu'en diminuant la quantité de catalyseur, les performances d'ozonation catalytique sont réduites. Cet essai confirme que l'optimisation de ce procédé requiert la détermination d'un ratio ozone/catalyseur maximisant les performances d'élimination de la matière organique. En outre, ces résultats sont à corrélés à l'effet de l'ozonation catalytique sur la biodégradabilité de la matière oxydée obtenue.

Effet de l'ozonation sur la biodégradabilité anaérobie

Afin d'évaluer si l'ozonation catalytique a permis de produire de la DCO biodégradable, des tests de biodégradation anaérobie en batch ont été menés. Le tableau 45 présente les résultats des tests de biodégradabilité anaérobie effectués sur l'effluent ozoné avec les différents catalyseurs.

Tableau 45 : Biodégradabilité anaérobie de l'effluent brut et des effluents prétraités

Echantillon	Biodégradabilité	Amélioration
Ethanol	99%	-
Effluent industriel	0%	-
Effluent ozoné	17.5%	-
Effluent ozoné avec :		
PdGrain	23.6%	35%
PdBille	23.6%	35%
PtGrain	23%	31%
PAC	21.5%	23%
Ru05W	21.5%	23%
GAC	20%	14%
Pd10	19.3%	10%
Ru05D	18.2%	4%
Pt01	14%	-20%
Pt05	14%	-20%
Pt10	11.1%	-37%
Pd01	11%	-37%
Pd05D	10.5%	-40%
Rh05D	10.5%	-40%

Les améliorations de biodégradabilité sont relativement limitées en comparaison à la biodégradabilité observée à l'issue de l'ozonation simple. Les catalyseurs en grains et en billes permettent d'obtenir le maximum de DCO biodégradable, alors que leurs performances en ozonation étaient très proches de celles de l'ozonation simple. Certains catalyseurs semblent avoir des effets négatifs sur la biodégradation, qui ne sont apparemment pas liés à la nature du support ou du métal déposé. Ces résultats mettent en évidence la nécessité de coupler les performances obtenues en ozonation catalytique avec celles liées à la biodégradabilité. Finalement, les performances physico-chimiques et biologiques des charbons, même sans métal déposé, se sont révélées intéressantes pour une application aux effluents de fermentation de mélasses.

7.3 Conclusions de l'étude de l'ozonation catalytique

Les essais conduits en ozonation catalytique hétérogène, sur l'effluent industriel, ont mis en évidence la possibilité d'améliorer les performances du prétraitement, en obtenant des éliminations de la matière organique plus importantes.

Les tests en batch ont révélé que les catalyseurs les plus efficaces étaient ceux qui avaient les capacités d'adsorption de la matière organique les plus élevées, notamment le palladium et le platine déposés sur charbon actif. Cependant, aucune relation simple n'a pu être observée entre l'activité catalytique et la teneur en métal déposé, pour un même support. Néanmoins, il est apparu que les faibles teneurs étaient souvent les plus performantes. Il est possible que le métal, au-delà d'une certaine concentration, limite la capacité d'adsorption du support ; là encore, la caractérisation de la surface permettrait de mieux expliciter ces observations.

L'étude réalisée sur l'effluent dépourvu de carbone inorganique a très clairement montré que l'ozonation catalytique, tout comme l'adsorption, étaient favorisées à pH acide et qu'à ce pH, le charbon actif en grains présentait la plus grande activité catalytique. Ces travaux ont permis d'établir, qu'outre la production de radicaux libres, les catalyseurs jouent un rôle prépondérant lors de l'oxydation de la matière, cette dernière devant être adsorbée pour une plus grande efficacité.

Enfin, au cours d'essais en semi-continu, les performances obtenues en batch ont été confirmées. En utilisant deux doses de catalyseur, il est apparu que l'activité catalytique était réduite en diminuant la quantité de catalyseur. Une dose optimale entre le catalyseur, la matière à oxyder et l'ozone doit être recherchée afin de renforcer l'efficacité de ce procédé. Cependant, dans l'objectif de produire de la DCO biodégradable, cette dose devra être définie en tenant compte de la biodégradabilité de l'effluent oxydé catalytiquement. Les premiers tests menés en ce sens ont révélé, dans le meilleur des cas, une faible amélioration de la biodégradabilité en comparaison à l'ozonation simple. De plus, les catalyseurs qui ont amélioré la biodégradabilité étaient ceux qui avaient montré des activités catalytiques négligeables.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

La problématique du traitement des effluents bioréfractaires et colorés, issus des industries de fermentation de mélasses, a été abordée dans cette thèse, dont l'objectif était l'évaluation des potentialités d'un procédé combinant ozonation et biodégradation. Ce travail a également porté sur l'étude d'un procédé d'ozonation catalytique hétérogène afin d'améliorer les performances du prétraitement physico-chimique, toujours dans le but de maximiser la biodégradabilité de l'effluent. En outre, cette thèse s'est attachée à relier les principaux résultats obtenus sur matrice complexe à ceux d'une solution synthétisée dans le but de, (i) modéliser l'effluent industriel, (ii) mesurer l'impact des composés bioréfractaires bruns que sont les mélanoïdines, (iii) identifier l'influence de la matrice inorganique spécifique des effluents de fermentation de mélasses.

L'étude bibliographique a montré que peu de traitements tertiaires sont applicables aux effluents de fermentation de mélasses ayant subi au préalable des transformations biologiques. Du fait de leur persistance et de leur couleur brune soutenue, ces effluents nécessitent le développement de technologies performantes et durables. Le traitement combinant ozonation et biodégradation a été identifié comme le plus adapté pour satisfaire aux objectifs attendus. L'ozonation catalytique hétérogène, largement appliquée en présence de composés purs, offre des taux d'oxydation plus poussés et permet en outre, de diminuer la dose d'ozone, conformément aux objectifs de dépollution fixés par la réglementation. Ainsi, l'évaluation de ce procédé d'oxydation avancée, appliqué aux effluents industriels de fermentation de mélasses et combiné à la biodégradation, constitue une étude appliquée originale, la bibliographie étant relativement limitée sur ce sujet. Les catalyseurs ont pour propriété la décomposition de l'ozone moléculaire sous forme de radicaux hydroxyles plus oxydants qui améliorent les performances de l'ozonation. Une seule étude portant sur cette technique appliquée aux effluents de l'industrie de fermentation a été recensée. Les catalyseurs sont généralement constitués d'un support à base de charbon actif ou d'alumine sous forme de poudres, de grains ou de billes. Les dépôts sont le plus souvent des métaux nobles tels que Palladium, Platine, Ruthénium et Rhodium. Ainsi, 15 catalyseurs combinant les caractéristiques précédemment décrites ont été étudiés en vue de leur application pour l'ozonation catalytique de l'effluent industriel.

Les principales conclusions de la thèse peuvent se résumer comme suit.

De façon préliminaire, la caractérisation de l'effluent industriel a permis d'identifier la part de DCO dure ainsi que sa répartition selon la taille des constituants, par le fractionnement de l'effluent. La DCO dure de l'effluent est élevée, de l'ordre de 2 g.L^{-1} avec une couleur brune caractérisée par son absorbance à 475 nm et par une teneur en matière aromatique importante. Quelles que soient les conditions opératoires appliquées au cours de la finition aérobie (durée, pH, nature de la boue), la DCO contenue dans cet effluent a été identifiée comme bioréfractaire. Seule l'adsorption de la DCO sur la biomasse a modifié la valeur de la DCO dure de l'effluent. Le fractionnement selon la taille des constituants de l'effluent a permis d'observer la répartition des polymères colorés principalement issus des réactions de Maillard. Les plus petites molécules, de taille inférieure à 1 kDa, représentent 50 % de la DCO totale, du COT et de la matière aromatique, déterminée par son absorbance à 254 nm. En revanche, il ne persiste dans cette fraction que 20 % de la couleur initiale. Une corrélation a pu être établie entre la couleur et les paramètres physico-chimiques testés : la DCO, le COT, la couleur, la matière aromatique et l'azote Kjeldhal. La solution synthétique contenant des mélanoidines représente correctement la DCO dure et colorée contenue dans les effluents de fermentation de mélasses ; les réactifs en excès biodégradables ont néanmoins limité l'application du fait de leur biodégradabilité.

Le prétraitement par ozonation sans catalyseur a permis de quantifier les performances du procédé appliqué à l'effluent industriel. La cinétique d'ozonation de la fraction soluble de l'effluent est lente, la constante du pseudo-premier ordre est estimée à 2.5 h^{-1} . Lorsque les fractions principales de l'effluent sont traitées par ozonation séparément, il est possible d'observer que la fraction soluble entraîne une consommation en ozone 1.6 fois plus importante que celle de la fraction particulaire. D'autre part l'ozone permet simultanément, d'éliminer de la matière organique et de solubiliser une fraction des espèces particulières. Ce processus a conduit à l'apparition, au travers de la formation de nitrate, d'un important talon d'azote organique réfractaire à l'analyse Kjeldahl. Pour les doses d'ozone les plus élevées, cette fraction d'azote réfractaire est comprise entre 50 et 80% de l'azote initial. En revanche, une fraction résiduelle de la DCO est lentement oxydée à des doses d'ozone élevées, supérieures à $1 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1} \text{ DCO}$. De plus, la biodégradabilité aérobie de l'effluent augmente après ozonation à des doses comprises entre 0.1 et $1 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1} \text{ DCO}$. La dose de $0.5 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1} \text{ DCO}$ paraît optimale puisqu'elle permet d'atteindre 31% de DCO biodégradable, tout en éliminant 90% de la couleur et moins de 30% du carbone organique. L'effluent prétraité à la dose optimale de $0.5 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1} \text{ DCO}$, a mis en évidence et confirmé qu'environ 35% de la DCO produite par

l'ozonation est biodégradable, quelle que soit le bioréacteur étudié, en batch ou en semi-continu ; en aérobie, anaérobie et anoxie. Evidemment cette fraction biodégradable reste modérée, mais, combinée à l'élimination de DCO et de la couleur par le prétraitement, son rejet après biodégradation paraît tout à fait possible. L'étude conduite sur les effluents synthétiques a permis d'une part de confirmer qu'elle représentait bien l'effluent industriel et, d'autre part, d'identifier l'impact de la matrice inorganique sur les performances d'ozonation, notamment l'effet négatif du carbone inorganique. Ce dernier joue, en ozonation sans catalyseur, un rôle de piège à radicaux hydroxyles.

Les essais d'ozonation catalytique en batch ainsi qu'en semi-continu ont permis de mettre en évidence l'activité catalytique des solides en présence de l'effluent industriel. Celle-ci est liée aux phénomènes d'adsorption de la DCO sur les catalyseurs solides qui ont par ailleurs été quantifiés. Ils sont dépendants de la nature du catalyseur et des conditions de mise en œuvre, tels que le pH et l'alcalinité. En présence de charbon actif, la désorption de l'effluent est très faible, ce qui confirme que les réactions sont de type chimique. La particularité des catalyseurs à base de charbon actif réside dans leur grande surface spécifique, celle-ci étant à l'origine d'une adsorption importante de la matière contenue dans l'effluent. Ces phénomènes ont été caractérisés pour le charbon actif en grains, en poudre et pour l'alumine : l'isotherme d'adsorption est généralement de type III, caractéristique de fortes interactions intermoléculaires.

Dans un premier temps, les essais d'ozonation catalytique en batch ont permis d'évaluer l'activité catalytique des 15 catalyseurs en présence d'effluent industriel. Ces essais ont été effectués avec 20 g.L^{-1} de catalyseur et une dose limite d'ozone de $0.07 \text{ g O}_3.\text{g}^{-1} \text{ DCO}$, du fait de la faible solubilité du gaz dans l'eau. En parallèle, des essais d'absorption ont été menés : en l'absence d'ozone pour évaluer la part de matière adsorbée ; et sur l'effluent pré-ozoné afin de vérifier l'impact de la l'oxydation de la matière organique sur l'adsorption. Dans ces conditions, l'ozonation catalytique avec des catalyseurs à base de charbon entraîne une décoloration complète de l'effluent et des éliminations plus limitées de la DCO, du COT et de la matière aromatique. Ces observations sont conformes à celles obtenues en ozonation simple, ainsi qu'à l'étude de l'adsorption sur les supports. L'estimation du gain lié à l'ozonation catalytique fournit une indication sur l'amélioration de l'élimination des paramètres étudiés qui étaient la DCO, la couleur, le COT et la matière aromatique. Presque tous les catalyseurs ont abouti à des améliorations comprises entre 5% et 20%. L'impact de la pré-ozonation sur l'adsorption a clairement montré que les composés après ozonation sont moins adsorbés que l'effluent initial.

Les essais d'ozonation en batch ont également abouti à l'estimation de l'impact du pH et du carbone inorganique sur l'ozonation et l'adsorption. L'adsorption est favorisée à pH acide, en l'absence de carbone inorganique. Les performances d'ozonation catalytique ne sont pas améliorées à pH basique sans carbone inorganique, alors que ces conditions devraient favoriser la production de radicaux libres. Le charbon actif en grain est, dans ces conditions, le catalyseur qui a montré les meilleures performances en ozonation catalytique.

Les essais d'ozonation catalytique en semi-continu, avec une dose d'ozone 6 fois plus élevée que celle appliquée en batch, ont permis de préciser les premiers résultats et de mieux distinguer les éliminations liées à l'ozonation de celles provenant de l'adsorption. Afin de mieux appréhender l'impact de l'adsorption, deux teneurs en catalyseur ont été étudiées : 20 g.L⁻¹ et 7 g.L⁻¹. Dans ces conditions, l'élimination de la couleur par ozonation simple est très élevée, entre 87% et 96%, tandis que l'ozonation a permis des gains d'élimination de la DCO approchant 50% et 30% respectivement pour la masse de catalyseur la plus élevée et pour la plus faible. Ceci a révélé qu'il existe une dose optimale de catalyseur en fonction de la dose d'ozone appliquée et de la concentration en matière organique. En outre, la biodégradabilité anaérobie des effluents ozonés avec les différents catalyseurs à la dose de 7 g.L⁻¹ a été déterminée. Avant ozonation l'effluent a une biodégradabilité nulle, tandis qu'après ozonation celle-ci s'élève à 17.5%. L'effet des catalyseurs sur la biodégradabilité est variable : pour les catalyseurs GAC, PAC, PdGrain, PdBille, PtGrain et Ru05W, l'impact est légèrement favorable, tandis que pour les catalyseurs Pd01, Pd05D, Pt01, Pt05, Pt10, Rh05 l'effet est modérément défavorable. Finalement, ce sont les catalyseurs qui possèdent l'activité catalytique la plus faible qui ont permis d'améliorer la biodégradabilité de l'effluent en comparaison à l'ozonation seule.

En définitive, cette thèse a permis de quantifier les potentialités de l'ozone pour, d'une part, la décoloration des effluents de fermentation de mélasse et, d'autre part, pour la conversion d'une partie de la DCO dure en DCO biodégradable utilisable pour la méthanisation ou comme source de carbone en dénitrification. L'étude du procédé d'ozonation catalytique hétérogène ouvre la voie pour des recherches complémentaires permettant d'approfondir l'évaluation de l'efficacité du procédé combinant ozonation catalytique et biodégradation. Au regard des performances obtenues, et malgré l'étude conduite sur effluent synthétique, certains verrous n'ont pas été totalement identifiés au cours de ce travail. Le protocole expérimental pourra donc être validé, dans un premier temps, sur un effluent synthétique, constitué d'une seule molécule bioréfractaire sur un charbon actif. Cette étude permettrait de renforcer les connaissances relatives à ce

procédé d'ozonation avancée, et, notamment, d'établir avec précision les cinétiques de réaction. Finalement, le point clé d'une étude de procédés combinant prétraitement d'ozonation et biodégradation, par méthanisation ou dénitrification, reste, de façon similaire à l'ozonation sans catalyseur, la détermination de la dose optimale d'ozone et de catalyseur qui en maximise la biodégradabilité.

Références

- Acero, J. L. and U. von Gunten (2000). "Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for drinking water treatment." Ozone-Science & Engineering **22**(3): 305-328.
- AFNOR (1997). Qualité de l'eau, recueil des normes françaises. Paris, AFNOR.
- Ahn, K. H., I. T. Yeom, K. Y. Park, S. K. Maeng, Y. Lee, K. G. Song and J. H. Hwang (2002). "Reduction of sludge by ozone treatment and production of carbon source for denitrification." Water Science and Technology **46**(11-12): 121-125.
- Altinbas, M., A.F. Aydin, I. Ozturk and M.F. Sevimli (2003). "Advanced oxidation of biologically pretreated baker's yeast industry effluents for high recalcitrant COD and color removal." Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering **38**(10): 2229-2240.
- Alvares, A.B.C., C. Diaper and S.A. Parsons (2001). "Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review." Environmental Technology **22**(4): 409-427.
- Álvarez, P. M., F. J. Beltrán, V. Gómez-Serrano, J. Jaramillo and E. M. Rodríguez (2004). "Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol." Water Research **38**(8): 2155-2165.
- APHA (1998). Standard Methods for Water and Wastewater Examination. Washington, American Public Health Association.
- Bader, H. and J. Hoigné (1981). "Determination of ozone in water by the indigo method." Water Research **15**: 449-456.
- Balcioglu, I. A. and C. K. Moral (2008). "Homogeneous and heterogeneous catalytic ozonation of pulp bleaching effluent." Journal of Advanced Oxidation Technologies **11**(3): 543-550.
- Beltran-Heredia, J. B. and J. Garcia (2005). "Process integration: Continuous anaerobic digestion-ozonation treatment of olive mill wastewater." Industrial & Engineering Chemistry Research **44**(23): 8750-8755.
- Beltran-Heredia, J. B., J. Torregrosa and J. Garcia (2002). "Combined process of anaerobic digestion and ozonation for the treatment of residual water with high organic load." Alimentacion, Equipos y Tecnologia **21**(169): 71-76.
- Beltrán, F. J., F. J. Rivas and R. Monte-de-Espinosa (2003). "Mineralization improvement of phenol aqueous solutions through heterogeneous catalytic ozonation." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **78**(12): 1225-1233.

- Beltrán, F. J., F. J. Rivas and R. Montero-de-Espinosa (2005). "Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water." Water Research **39**(15): 3553-3564.
- Beltrán, Fernando J. (2004). Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems, Lewis Publishers.
- Beltrán, Fernando J., Francisco J. Rivas and Ramon Montero-de-Espinosa (2004). "A TiO₂/Al₂O₃ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water." Applied Catalysis B: Environmental **47**(2): 101-109.
- Benitez, F. J., J. BeltranHeredia, J. Torregrosa and J. L. Acero (1997). "Improvement of the anaerobic biodegradation of olive mill wastewaters by prior ozonation pretreatment." Bioprocess Engineering **17**(3): 169-175.
- Berger, P., N. Karpel Vel Leitner, M. Doré and B. Legube (1999). "Ozone and hydroxyl radicals induced oxidation of glycine." Water Research **33**(2): 433-441.
- Bernardo, E. C., R. Egashira and J. Kawasaki (1997). "Decolorization of molasses' wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse." Carbon **35**(9): 1217-1221.
- Bianchi, Claudia L., Carlo Pirola, Vittorio Ragaini and Elena Selli (2006). "Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes." Applied Catalysis B: Environmental **64**(1-2): 131-138.
- Boopathy, R. and A. Tilche (1991). "Anaerobic digestion of high strength molasses wastewater using hybrid anaerobic baffled reactor." Water Research **25**(7): 785-790.
- Bories, A., J. Raynal and F. Bazile (1988). "Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor." Biological Wastes **23**(4): 251-267.
- Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross (1988). "Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals (.Oh/.O-) in Aqueous-Solution." Journal of Physical and Chemical Reference Data **17**(2): 513-886.
- Cesbron, D., Déréris, S., Debellefontaine, H., Roustan, M., Paul, E. (2003). Study of competition for ozone between soluble and particulate matter during activated sludge ozonation. Récents Progrès en Génie des Procédés, Saint Nazaire.
- Chen, Ye, Jay J. Cheng and Kurt S. Creamer (2008). "Inhibition of anaerobic digestion process: A review." Bioresource Technology **99**(10): 4044-4064.
- Ciftci, T. and I. Ozturk (1993). "Anaerobic treatment of the high strength wastes from the yeast industry." Water Science and Technology **28**(2): 199-209.
- Coca, M., M. Peña and G. González (2005). "Variables affecting efficiency of molasses fermentation wastewater ozonation." Chemosphere **60**(10): 1408-1415.
- Coca, M., M. Peña and G. González (2007). "Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater." Journal of Hazardous Materials **149**(2): 364-370.

- Coca, M., Pena, M., Gonzalez, G. (2005). "Chemical oxidation processes for decolorization of brown-colored molasses wastewater." Ozone-Science & Engineering **27**(5): 365-369.
- Coca, M., Peña, M., Gonzalez, G. (2004). Advanced Oxidation Processes for decolorization of brown colored molasses wastewater. Advances in science and engineering for industrial applications of ozone and related oxidants, Barcelona, International Ozone Association.
- Cohen, A., R. J. Zoetemeyer, A. van Deursen and J. G. van Andel (1979). "Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation." Water Research **13**(7): 571-580.
- Cooper, Colin and Robbie Burch (1999). "Mesoporous materials for water treatment processes." Water Research **33**(18): 3689-3694.
- Copp, John B. and Peter L. Dold (1998). "Confirming the nitrate-to-oxygen conversion factor for denitrification." Water Research **32**(4): 1296-1304.
- Crini, Grégorio and Badot P-M. (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Universitaires de Franche-Comté.
- De Laat, J., M. Dore and J. Mallevialle (1991). "Effects of preozonation on the adsorbability and the biodegradability of aquatic humic substances and on the performance of granular activated carbon filters." Water Research **25**(2): 151-164.
- Decloux, M. and A. Bories (2002). "Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry." International Sugar Journal **104**(1247): 509-517.
- Degrémont, Ed. (2005). Mémento technique de l'eau, Degrémont.
- Dentel, Steven K. and James M. Gossett (1982). "Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials." Water Research **16**(5): 707-718.
- Dinsdale, Richard M., Freda R. Hawkes and Dennis L. Hawkes (2000). "Anaerobic digestion of short chain organic acids in an expanded granular sludge bed reactor." Water Research **34**(9): 2433-2438.
- Duguet, J. P., L. Jaulin, Y. Aurelle, H. Roques and J. P. Legeron (1980). "Experimental-Study of Ozone Action on Glycine." Ozone-Science & Engineering **2**(2): 105-122.
- Dwyer, Jason, Peter Griffiths and Paul Lant (2009). "Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: Alum coagulation of melanoidin." Water Research **43**(2): 553-561.
- Dwyer, Jason and Paul Lant (2008). "Biodegradability of DOC and DON for UV/H₂O₂ pre-treated melanoidin based wastewater." Biochemical Engineering Journal **42**(1): 47-54.

- Dytczak, Magdalena A., Kathleen L. Londry, Hansruedi Siegrist and Jan A. Oleszkiewicz (2007). "Ozonation reduces sludge production and improves denitrification." Water Research **41**(3): 543-550.
- Ernst, Mathias, Franck Lurot and Jean-Christophe Schrotter (2004). "Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide." Applied Catalysis B: Environmental **47**(1): 15-25.
- Esplugas, S., S. Contreras and D.F. Ollis (2004). "Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: Simple mechanistic models for the oxidation treatment." Journal of Environmental Engineering **130**(9): 967-974.
- Figaro, S., J.P. Avril, F. Brouers, A. Ouensanga and S. Gaspard (2009). "Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models." Journal of Hazardous Materials **161**(2-3): 649-656.
- Figaro, S., S. Louisy-Louis, J. Lambert, J.-J. Ehrhardt, A. Ouensanga and S. Gaspard (2006). "Adsorption studies of recalcitrant compounds of molasses spentwash on activated carbons." Water Research **40**(18): 3456-3466.
- Gaspard, S., S. Altenor, N. Passe-Coutrin, A. Ouensanga and F. Brouers (2006). "Parameters from a new kinetic equation to evaluate activated carbons efficiency for water treatment." Water Research **40**(18): 3467-3477.
- Gladchenko, M., E. Starostina, S. Shcherbakov, B. Versprille and S. Kalyuzhnyi (2004). "Combined biological and physico-chemical treatment of baker's yeast wastewater including removal of coloured and recalcitrant to biodegradation pollutants." Water Science and Technology **50**(5): 67-72.
- Glaze, W. H. and J. W. Kang (1989). "Advanced Oxidation Processes - Description of a Kinetic-Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous-Media with Ozone and Hydrogen-Peroxide in a Semibatch Reactor." Industrial & Engineering Chemistry Research **28**(11): 1573-1580.
- Glaze, W. H., J. W. Kang and D. H. Chapin (1987). "The Chemistry of Water-Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen-Peroxide and Ultraviolet-Radiation." Ozone-Science & Engineering **9**(4): 335-352.
- Gombert, Bertrand (1999). Etude de l'oxydation par l'ozone en présence de catalyseurs solides de molécules organiques en milieu aqueux. Poitiers, Université de Poitiers - Ecole Supérieure d'Ingénieurs: 143 p.
- Goto, Motonobu, Takatsugu Nada, Akane Ogata, Akio Kodama and Tsutomu Hirose (1998). "Supercritical water oxidation for the destruction of municipal excess sludge and alcohol distillery wastewater of molasses." Journal of Supercritical Fluids **13**(1-3): 277-282.
- Gracia, R., S. Cortes, J. Sarasa, P. Ormad and J. L. Ovelleiro (2000). "Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters." Ozone-Science & Engineering **22**(5): 461-471.
- Ho, Y. S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." Process Biochemistry **34**(5): 451-465.

- Hoigné, J. and H. Bader (1976). "Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous-Solutions." Water Research **10**(5): 377-386.
- Hoigné, J. and H. Bader (1983 a). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water--I: Non-dissociating organic compounds." Water Research **17**(2): 173-183.
- Hoigné, J. and H. Bader (1983 b). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water--II: Dissociating organic compounds." Water Research **17**(2): 185-194.
- Hoigné, J., H. Bader, W. R. Haag and J. Staehelin (1985). "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water--III. Inorganic compounds and radicals." Water Research **19**(8): 993-1004.
- Hoigné, Jürg (1997). "Inter-calibration of oh radical sources and water quality parameters." Water Science and Technology **35**(4): 1-8.
- Jans, U. and J. Hoigne (1998). "Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals." Ozone-Science & Engineering **20**(1): 67-90.
- Jiménez, Antonia M., Rafael Borja and Antonio Martín (2004). "A comparative kinetic evaluation of the anaerobic digestion of untreated molasses and molasses previously fermented with *Penicillium decumbens* in batch reactors." Biochemical Engineering Journal **18**(2): 121-132.
- Kaptijn, J. P. (1997). "The Ecoclear(R) process. Results from full-scale installations." Ozone-Science & Engineering **19**(4): 297-305.
- Kasprzyk-Hordern, B. (2004). "Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment." Advances in Colloid and Interface Science **110**(1-2): 19-48.
- Kasprzyk-Hordern, B., M. Ziolk and J. Nawrocki (2003). "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment." Applied Catalysis B-Environmental **46**(4): 639-669.
- Kobya, M. and S. Delipinar (2008). "Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation." Journal of Hazardous Materials **154**(1-3): 1133-1140.
- Lebrun, Thierry (1999). Etude de nouveaux procédés combinant des stades biologiques et d'ozonation en vue de la récupération des flux aqueux, des flux de matière et de l'énergie. Science des agroressources. Toulouse, Institut National Polytechnique. **Doctorat**: 474 p.
- Lefebvre, O., S. Quentin, M. Torrijos, J. J. Godon, J. P. Delgenes and R. Moletta (2007). "Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors." Applied Microbiology and Biotechnology **75**(1): 61-69.
- Legube, B. and N. Karpel Vel Leitner (1999). "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment." Catalysis Today **53**(1): 61-72.

- Lei, Lecheng, Li Gu, Xingwang Zhang and Yaling Su (2007). "Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon." Applied Catalysis A: General **327**(2): 287-294.
- Liang, Zhen, Yanxin Wang, Yu Zhou and Hui Liu (2009). "Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride." Chemical Engineering Journal **152**(1): 88-94.
- Liang, Zhen, Yanxin Wang, Yu Zhou, Hui Liu and Zhenbin Wu (2009). "Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation." Separation and Purification Technology **68**(3): 382-389.
- Lin, Jianjun, Akimasa Kawai and Tsuyoshi Nakajima (2002). "Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone." Applied Catalysis B: Environmental **39**(2): 157-165.
- Logemann, F. P. and J. H. J. Annee (1997). "Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process." Water Science and Technology **35**(4): 353-360.
- Mace, S., Bolzonell, D., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. (2004). Anaerobic treatment of wine distillery wastewaters in combination with a post ozonisation method. III International specialised conference on sustainable viticulture and winery waste management, Barcelona, IWA.
- Marcq, Olivier, Jean-Michel Barbe, Alain Trichet and Roger Guilard (2001). "Origin and significance of the production of carbon dioxide during the ozonization of ¹³C-labeled -glucose at different pH values." Carbohydrate Research **333**(3): 233-240.
- Martin, M. A., F. Raposo, R. Borja and A. Martin (2002). "Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide." Process Biochemistry **37**(7): 699-706.
- Masschelein, W.J. (1991). Ozone et ozonation des eaux, 2ème édition, Lavoisier.
- Masten, S. J. and S. H. R. Davies (1994). "The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters." Environmental Science & Technology **28**(4): A180-A185.
- Mersad (2001). Les colorants en sucrerie : détermination de leurs masses molaires et de leurs caractéristiques spectrométriques en vue d'une meilleure évaluation de leur rétention tangentielle. Génie des Procédés. Massy, ENSIA. **Doctorat**: 137 p.
- Metcalf and Eddy, Ed. (1991). Wastewater engineering : treatment, disposal, reuse. New York, McGraw-Hill, Inc.
- Moletta, René (coordonnateur), Ed. (2006). Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires. Collection Sciences & Techniques agroalimentaires. Paris, Editions Tec et Doc.

- Nandy, Tapas, Sunita Shastry and S. N. Kaul (2002). "Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery." Journal of Environmental Management **65**(1): 25-38.
- Ni, C. H. and J. N. Chen (2001). "Heterogeneous catalytic ozonation of 2-chlorophenol aqueous solution with alumina as a catalyst." Water Science and Technology **43**(2): 213-220.
- Painter, H. (1995). "Detailed review paper on biodegradability testing." OECD Environment Monograph series **98**.
- Pala, A. and G. Erden (2005). "Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation." Journal of Hazardous Materials **127**(1-3): 141-148.
- Pant, Deepak and Alok Adholeya (2007). "Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review." Bioresource Technology **98**(12): 2321-2334.
- Parnaudeau, V., N. Condom, R. Oliver, P. Cazevieuille and S. Recous (2008). "Vinsasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes." Bioresource Technology **99**(6): 1553-1562.
- Peña, M., M. Coca and G. Gonzalez (2007). "Continuous ozonation of biologically pretreated molasses fermentation effluents." Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **42**(6): 777-783.
- Peña, M., M. Coca, G. González, R. Rioja and M. T. García (2003). "Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone." Chemosphere **51**(9): 893-900.
- Penaud, V., J. P. Delgenès and R. Moletta (1999). "Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability." Enzyme and Microbial Technology **25**(3-5): 258-263.
- Percheron, Gilles (1997). Dépollution carbonée et azotée d'un effluent industriel riche en sulfate. Montpellier, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc. **Doctorat**: 178.
- Perry, Robert H., Don W. Green and James O. Maloney (1997). Perry's chemical engineer' handbook. USA, McGraw-Hill.
- Pi, Y. Z., M. Ernst and J. C. Schrotter (2003). "Effect of phosphate buffer upon CuO/Al₂O₃ and Cu(II) catalyzed ozonation of oxalic acid solution." Ozone-Science & Engineering **25**(5): 393-397.
- Pikaev, A. K. (2002). "New data on electron-beam purification of wastewater." Radiation Physics and Chemistry **65**(4-5): 515-526.
- Reungoat, J. (2007). Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. **Doctorat**: 218.

- Reungoat, J., J. S. Pic, M. H. Manero and H. Debellefontaine (2007). "Adsorption of nitrobenzene from water onto high silica zeolites and regeneration by ozone." Separation Science and Technology **42**(7): 1447-1463.
- Reymond, J. P. and F. Kolenda (1999). "Estimation of the point of zero charge of simple and mixed oxides by mass titration." Powder Technology **103**(1): 30-36.
- Roustan, Michel, Ed. (2003). Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Génie des Procédés de l'Environnement. Paris, Editions Tec&Doc Lavoisier.
- Ryan, Daniel, Andrew Gadd, John Kavanagh, Minghua Zhou and Geoff Barton (2008). "A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water." Separation and Purification Technology **58**(3): 347-352.
- Sanchez-Polo, A. and J. Rivera-Utrilla (2003). "Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone." Carbon **41**(2): 303-307.
- Sánchez-Polo, M., U. von Gunten and J. Rivera-Utrilla (2005). "Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters." Water Research **39**(14): 3189-3198.
- Sangave, Preeti C., Parag R. Gogate and Aniruddha B. Pandit (2007). "Ultrasound and ozone assisted biological degradation of thermally pretreated and anaerobically pretreated distillery wastewater." Chemosphere **68**(1): 42-50.
- Sarria Muñoz, Victor-Manuel (2003). Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Sciences et Ingénierie de l'environnement. Lausanne, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. **Doctorat**: 150.
- Satyawali, Y. and M. Balakrishnan (2007). "Removal of color from biometanated distillery spentwash by treatment with activated carbons." Bioresource Technology **98**(14): 2629-2635.
- Satyawali, Y. and M. Balakrishnan (2008). "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review." Journal of Environmental Management **86**(3): 481-497.
- Sawyer, C. N. and P. L. McCarty (1967). Chemistry for Sanitary Engineers. New York, McGraw-Hill Book Co.
- Sigge, G. O., T. J. Britz, P. C. Fourie and C. A. Barnardt (2005). "The efficacy of ozone as a pre- and post-treatment option for UASB-treated food processing wastewaters." Water Science and Technology **52**(1-2): 167-173.
- Staehelin, J. and J. Hoigne (1985). "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions." Environmental Science & Technology **19**(12): 1206-1213.
- Tahar, F. B., R. B. Cheikh and J. F. Blais (2004). "Decolorization of yeast wastewater by adsorption on carbon." Journal of Environmental Engineering and Science **3**(4): 269-277.

- Thakur, Chandrakant, Vimal Chandra Srivastava and Indra Deo Mall (2009). "Electrochemical treatment of a distillery wastewater: Parametric and residue disposal study." Chemical Engineering Journal **148**(2-3): 496-505.
- Thalasso, F., J. van der Burgt, V. O'Flaherty and E. Colleran (1999). "Large-scale anaerobic degradation of betaine." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **74**(12): 1176-1182.
- Tizaoui, C., L. Mansouri and L. Bousselmi (2007). "Ozone catalysed with solids as an advanced oxidation process for landfill leachate treatment." Water Science and Technology **55**(12): 237-243.
- Tusseau-Vuillemin, Marie-Hélène, Jérôme Dispan, Jean-Marie Mouchel and Pierre Servais (2003). "Biodegradable fraction of organic carbon estimated under oxic and anoxic conditions." Water Research **37**(9): 2242-2247.
- Udrea, I. and C. Bradu (2003). "Ozonation of Substituted Phenols in Aqueous Solutions over CuO-Al₂O₃ Catalyst." Ozone: Science and Engineering **25**(4): 335-343.
- Valdés, H. and C. A. Zaror (2006). "Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: Influence of carbon chemical surface properties." Journal of Hazardous Materials **137**(2): 1042-1048.
- Valdés, Héctor and Claudio A. Zaror (2006). "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach." Chemosphere **65**(7): 1131-1136.
- Vogel, Frédéric, Julien Harf, Andreas Hug and Philipp Rudolf von Rohr (2000). "The mean oxidation number of carbon (MOC)--a useful concept for describing oxidation processes." Water Research **34**(10): 2689-2702.
- Von Gunten, Urs (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Water Research **37**(7): 1443-1467.
- Westerhoff, P., R. Song, G. Amy and R. Minear (1997). "Applications of ozone decomposition models." Ozone-Science & Engineering **19**(1): 55-73.
- Yaylayan, V. A. and E. Kaminsky (1998). "Isolation and structural analysis of maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system." Food Chemistry **63**(1): 25-31.
- Yeoh, B. G. (1997). "Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage." Water Science and Technology **36**(6-7): 441-448.
- Zeng, Yu-Feng, Zi-Li Liu and Zu-Zeng Qin (2009). "Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO₂-catalyzed ozonation." Journal of Hazardous Materials **162**(2-3): 682-687.

Liste des figures

Figure 1 : Principales voies métaboliques et nature des populations microbiennes de la digestion anaérobie	21
Figure 2 : Principe de l'élimination de la pollution carbonée en condition aérobie	22
Figure 3 : Schéma général des réactions de Maillard à partir d'un aldose et d'un acide aminé	25
Figure 4 : Structures de résonance de la molécule d'ozone	32
Figure 5 : Cyclo-addition de l'ozone sur liaison éthylénique.....	34
Figure 6 : Substitution électrophile de l'ozone sur les aromatiques.....	35
Figure 7 : Evolution théorique de la DCO en fonction de la dose d'ozone.....	39
Figure 8 : Mécanisme proposé pour l'ozonation catalytique hétérogène	44
Figure 9 : Types d'isothermes d'adsorption	52
Figure 10: Filière simplifiée du traitement d'un effluent de fermentation de mélasses avec post-traitement physico-chimique.....	56
Figure 11 : Représentation schématique des enjeux de la thèse	57
Figure 12 : Spectre d'absorption UV/VIS de l'effluent industriel (filtré à 0.45µm).....	63
Figure 13 : Schéma du dispositif de synthèse des mélanoïdines.....	64
Figure 14 : Dispositif ozonation	65
Figure 15 : Cuve agitée d'ozonation	66
Figure 16 : Schéma de la colonne à bulles	66
Figure 17 : Flocculateur	70
Figure 18 : Evolution de la DCOs au cours de la cinétique biologique aérobie	80
Figure 19 : Evolution du carbone inorganique	82
Figure 20 : Comparaison des spectres UV/Visible des solutions synthétiques et de l'effluent industriel.....	86
Figure 21 : Evolution des spectres UV/Vis au cours du fractionnement	88
Figure 22 : Evolutions de la couleur et de la matière aromatique au cours du fractionnement.....	89
Figure 23 : Evolution de la DCO lors du fractionnement.....	89
Figure 24 : Evolution du carbone organique au cours du fractionnement	90
Figure 25 : Evolution de l'azote Kjeldahl eau cours du fractionnement.....	91
Figure 26: Classement des particules contenues dans les eaux usées urbaines d'après Metcalf and Eddy (1991)	92
Figure 27 : Cinétique d'oxydation de la DCO par l'ozone selon un modèle d'ordre 1	99
Figure 28: Evolution des concentrations d'ozone pour la fraction soluble de l'effluent ..	100

Figure 29: Abattement de la DCO et du COT et évolution du degré d'oxydation en fonction de la dose d'ozone.....	105
Figure 30 : Elimination de la couleur et des cycles aromatiques.....	106
Figure 31 : Fractions de DCO en fonction de la dose d'ozone consommée (biodégradabilité aérobie).....	107
Figure 32 : Elimination de la couleur des mélanoidines par ozonation (0.5 g O ₃ .g ⁻¹ DCO)	109
Figure 33 : Elimination de la DCO des mélanoidines par ozonation (0.5 g.O ₃ .g ⁻¹ DCO).	109
Figure 34 : Impact de la dose d'ozone sur la décoloration des effluents synthétiques et industriels	110
Figure 35 : Impact de la dose d'ozone sur l'élimination de la DCO des effluents synthétiques et industriels	111
Figure 36 : Biodégradabilité anaérobie des solutions de mélanoidines brutes et ozonées	112
Figure 37 : Fractions de DCO déterminées par dégradation anaérobie (batch).....	114
Figure 38 : Evolution de la DCO au cours de la digestion anaérobie (semi-continu).....	116
Figure 39 : Fractions de DCO après digestion anaérobie semi-continu	117
Figure 40 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la DCO	124
Figure 41 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur le COT	124
Figure 42 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la couleur	125
Figure 43 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique de mélanoidines basées sur la matière aromatique.....	126
Figure 44 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basées sur la DCO.....	128
Figure 45 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basées sur le COT	129
Figure 46 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de la solution synthétique ozonée basées sur la matière aromatique	130
Figure 47 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la DCO	132
Figure 48 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur le COT	133
Figure 49 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la couleur.....	134

Figure 50 : Isothermes d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel basées sur la matière aromatique	134
Figure 51 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la DCO.....	137
Figure 52 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur le COT	137
Figure 53 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la couleur.....	138
Figure 54 : Isotherme d'équilibre d'adsorption de l'effluent industriel ozoné basée sur la matière aromatique	139
Figure 55 : pH _{pzc} des catalyseurs	141
Figure 56 : Elimination de la couleur avec les catalyseurs à base de charbon actif	146
Figure 57 : Elimination de la couleur avec les catalyseurs à base d'alumine	146
Figure 58 : Elimination de la matière aromatique avec les supports à base de charbon actif.....	147
Figure 59 : Elimination de la matière aromatique avec les supports à base d'alumine..	148
Figure 60 : Elimination de la DCO avec les supports à base de charbon actif.....	149
Figure 61 : Elimination de la DCO avec les supports à base d'alumine.....	149
Figure 62 : Elimination du COT avec les supports à base de charbon actif.....	150
Figure 63 : Elimination du COT avec les supports à base d'alumine.....	150
Figure 64 : Effet de la pré-ozonation sur l'adsorption pour les supports à base de charbon actif.....	151
Figure 65 : Effet de la pré-ozonation sur l'adsorption pour les supports à base d'alumine	152
Figure 66 : Gains liés à l'ozonation catalytique	153
Figure 67 : Gain ozonation catalytique pour les supports à base d'alumine	153
Figure 68 : Evolutions du carbone inorganique et du pH lors de l'acidification.....	155
Figure 69 : Elimination de la DCO en fonction du pH par adsorption en batch.....	156
Figure 70 : Elimination du COT en fonction du pH par adsorption en batch.....	156
Figure 71 : Estimation du gain catalytique par rapport à la DCO	157
Figure 72 : Estimation du gain catalytique par rapport au COT	157
Figure 73 : Elimination de la DCO, du COT et de la couleur au cours des essais en semi-continu 1	160
Figure 74 : Gains d'élimination de la DCO et du COT au cours des essais en semi-continu 1	161
Figure 75 : Elimination de la DCO, du COT et de la couleur au cours des essais en semi-continu 2.....	163

Figure 76 : Gains d'élimination de la DCO et du COT au cours des essais en semi-continu
2164

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition ionique simplifiée des mélasses selon leur origine.....	19
Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques moyens des effluents de fermentation de mélasses épurés biologiquement. (anaérobie + aérobie)	27
Tableau 3 : Constantes cinétiques de l'ozone moléculaire	37
Tableau 4 : Applications de l'ozonation aux effluents industriels	38
Tableau 5 : Procédés d'ozonation avancée	42
Tableau 6 : Réactions de propagation par les molécules organiques.....	45
Tableau 7 : Constantes cinétiques radicalaires des dérivés du méthane.....	46
Tableau 8 : Constantes cinétiques des réactions indirectes	46
Tableau 9 : Taux moyens de décomposition de l'ozone par les supports	50
Tableau 10 : Paramètres physico-chimiques moyens de l'effluent brut	62
Tableau 11 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents étudiés	64
Tableau 12 : Types de réacteurs d'ozonation	66
Tableau 13 : Essais catalytiques en batch.....	67
Tableau 14 : conditions opératoires semi-continu 1	68
Tableau 15 : Conditions opératoires semi-continu 2	68
Tableau 16 : Catalyseurs étudiés.....	69
Tableau 17 : Conditions de fonctionnement du réacteur de méthanisation	71
Tableau 18 : Conditions opératoires test biodégradabilité aérobie.....	80
Tableau 19 : rendements initiaux et finaux d'élimination de la DCO soluble	81
Tableau 20 : Rendements initiaux et finaux d'élimination du carbone inorganique	82
Tableau 21 : Caractéristiques des mélanoïdines	84
Tableau 22 : fractionnement de l'effluent	87
Tableau 23 : Paramètres physico-chimiques de l'effluent brut	87
Tableau 24 : Corrélations de la couleur avec les paramètres physico-chimiques	91
Tableau 25 : Caractéristiques initiales de l'effluent de la cinétique d'ozonation	97
Tableau 26 : Evolution des doses d'ozone de la cinétique d'ozonation	98
Tableau 27 : effluents traités et conditions d'ozonation	100
Tableau 28 : Effet de l'ozonation sur l'effluent total à la dose d'ozone consommée de 5 g.L ⁻¹	101
Tableau 29 : Effet de l'ozonation sur la fraction soluble à la dose consommée de 3.5 g.L ⁻¹	102

Tableau 30 : Ozonation de la fraction particulaire à la dose d'ozone consommée de 1 g.L ⁻¹	103
Tableau 31 : Caractéristiques physico-chimiques des effluents synthétiques et industriel	108
Tableau 32: Conditions d'alimentation du méthaniseur.....	115
Tableau 33: Elimination de la DCO lors de la digestion anaérobie	117
Tableau 34 : Performances de la dénitrification avec l'effluent ozoné.....	118
Tableau 35 : Paramètres du modèle de Freundlich pour les mélanoidines	127
Tableau 36 : Paramètres du modèle de Freundlich pour les mélanoidines ozonées et (non ozonées)	130
Tableau 37 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'effluent industriel et pour (les solutions de mélanoidines)	135
Tableau 38 : Paramètres du modèle de Freundlich pour l'effluent industriel ozoné et (non ozoné)	139
Tableau 39 : pH des échantillons sans alcalinité	155
Tableau 40 : paramètres physico-chimiques de l'effluent	159
Tableau 41 : Performances ozonation simple (semi-continu 1)	160
Tableau 42 : Caractéristiques de l'effluent	162
Tableau 43 : Comparaison des teneurs en catalyseur et ozone des essais batch et semi-continu.....	162
Tableau 44 : Performances de l'ozonation simple (semi-batch 2).....	163
Tableau 45 : Biodégradabilité anaérobie de l'effluent brut et des effluents prétraités...	165

Liste des abréviations

AFNOR	Association Française de NORmalisation
AGV	Acides Gras Volatils
alim	alimentation
Alu	Alumine
AOX	Halogène Organique Adsorbable
APHA	American Public Health Association
At	Alcalinité totale
A_{UV}	Absorbance UV (254 nm)
A_{VIS}	Absorbance Visible (475 nm)
CI	Carbone Inorganique
COT	Carbone Organique Total
DBO_5	Demande Biologique en Oxygène à 5 jours
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DThO	Demande Théorique en Oxygène
e-	Electron
E°	Potentiel rédox standard
EB	Effluent Brut
EI	Effluent Industriel
EPM	Exo-Polymères Microbiens
ET	Effluent Traité
GAC	Charbon Actif en Grains
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MES	Matières En Suspension
MO	Molécule Oxydable
MVS	Matières Volatiles en Suspension
NPOC	Carbone Organique Non Purgeable

NTK	Azote Total Kjeldhal
PAC	Charbon Actif en Poudre
pH _{pzc}	pH au point de charge nulle
PRM	Produits de la réaction de Maillard
rpm	tour par minute
STEP	STation d'EPuration
TSH	Temps de Séjour Hydraulique
UV	Ultra-Violet

POTENTIALITES D'UN PROCEDE COMBINANT OZONE ET BIODEGRADATION: APPLICATION AU TRAITEMENT DE LA DCO DURE ET COLOREE D'UN EFFLUENT D'ORIGINE AGRO-ALIMENTAIRE

Résumé.

Cette thèse a pour objectif le développement d'un procédé combinant ozonation et biodégradation, appliqué à un effluent bioréfractaire issu de l'industrie de fermentation des mélasses contenant des mélanoidines. Cette étude a également porté sur l'évaluation de catalyseurs solides, contenant des métaux nobles déposés sur charbon actif ou alumine, sous forme de poudres, de grains ou de billes, permettant d'améliorer les performances du prétraitement physico-chimique. La DCO dure de l'effluent s'élève à 2 g.L⁻¹, de couleur brune caractéristique. Des essais d'ozonation, sans catalyseur, ont permis d'identifier une dose d'ozone optimale. Par ozonation, la couleur peut être complètement éliminée tandis qu'une fraction résiduelle de DCO est lentement oxydée pour des doses d'ozone élevées. Des essais en semi-continu combinant ozonation à la dose optimale et biodégradation aérobie, anaérobie et anoxie ont indiqué que la fraction biodégradable après ozonation s'élève à 35%. Les essais d'ozonation catalytique conduits en batch ainsi qu'en semi-continu ont permis d'évaluer les performances des catalyseurs, en fonction de la nature du support et du métal déposé, aux différentes concentrations. Ces performances sont directement liées aux phénomènes d'adsorption de la DCO sur les catalyseurs solides. L'efficacité est dépendante de la nature du catalyseur et des conditions de mise en œuvre, telles que le pH et l'alcalinité. Les résultats concernant les performances des catalyseurs pour convertir la DCO dure en DCO biodégradable confirment la nécessité de définir une dose optimale de catalyseur et d'ozone en relation avec la biodégradabilité correspondante.

POTENTIALITY OF A PROCESS COMBINING OZONE AND BIODEGRADATION: APPLICATION TO THE TREATMENT OF THE BIOREFRACTORY AND COLORED COD FROM AN AGRO-FOOD WASTEWATER

Abstract.

This thesis aimed to develop a process combining ozonation and biodegradation, applied to a biorefractory wastewater containing melanoidins from molasses fermentation industry. This study also focused on the evaluation of solid catalysts containing noble metals supported on activated carbon or alumina, in the form of powders, pellets or balls, to improve performance of the physico-chemical pretreatment. The biorefractory COD in the effluent is 2 g.L⁻¹, with a characteristic brown color. Ozonation runs without catalyst revealed an optimal ozone dose. For ozonation, the color could be completely removed while a residual COD was slowly oxidized for higher ozone doses. Combination of semi-continuous ozonation, at the optimal dose, with aerobic, anaerobic and anoxic biodegradations indicated 35% biodegradable COD after ozonation. The catalytic ozonation studies conducted in batch and in semi-continuous conditions quantified the performance of the catalysts, depending on the nature of both the support and the metal supported, at different concentrations. These performances were directly related to the COD adsorption on solid catalysts. Efficacy depended on both the catalyst properties and the experimental conditions, such as pH and alkalinity. The catalysts potential for the conversion of biorefractory COD into biodegradable one confirmed the need for the definition of an optimal dose for both catalyst and ozone related to the corresponding biodegradability.

DISCIPLINE

Génie des Procédés

Mots-clés :

Biodégradabilité, Catalyseur, Couleur, DCO dure, Ozonation, Prétraitement

Keywords :

Biodegradability, Catalyst, Colour, Biorefractory COD, Ozonation, Pretreatment.

Laboratoire de rattachement :

Laboratoire de Biotechnologie de l'Environnement de l'Institut National de la Recherche Agronomique (LBE-INRA), UR50, Avenue des étangs, 11100 Narbonne, France.