

Année 2016

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
U.F.R. SCIENCES ET TECHNIQUES
Laboratoire Chrono-Environnement (UMR 6249 CNRS/UFC usc INRA)

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Franche-Comté
Spécialité : Sciences de la Vie et de l'Environnement
École Doctorale : Environnements – Santé

SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES EFFLUENTS DE TRAITEMENT DE SURFACE : IDENTIFICATION ET TRAITEMENT PAR DES PROCÉDÉS INNOVANTS

Par

Élise EUVRARD

Le 18 Novembre 2016, devant un jury composé de :

Jean-Yves Hihn

Professeur, Institut UTINAM, Université de Franche-Comté

Valérie Laforest

Directrice de recherches, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Bernard Martel

Professeur, Université de Lille Sciences et Technologies

Andrei Sarbu

Professeur, ICECHIM, Bucarest

Corina Bradu

Chercheur, Université de Bucarest

Grégorio Crini

Ingénieur d'études - HDR, Université de Franche-Comté

Nadia Morin-Crini

Ingénieur de recherche, Université de Franche-Comté

Sophie Gavaille

Chargée de mission, Agence de l'Eau, Besançon

Xavier Hutinet

Responsable station, Silac

Président

Rapportrice

Rapporteur

Rapporteur

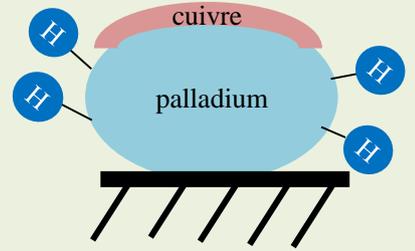
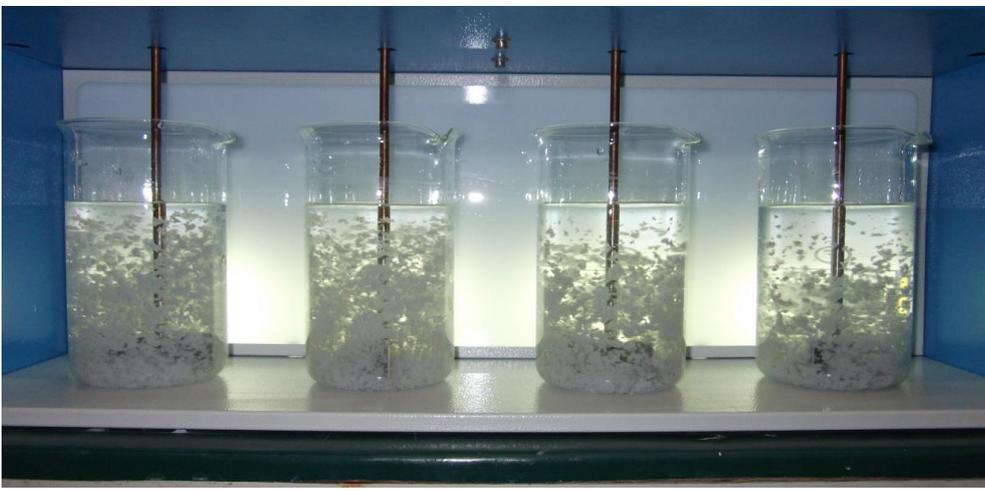
Examinatrice

Directeur

Co-directrice

Invitée

Invité

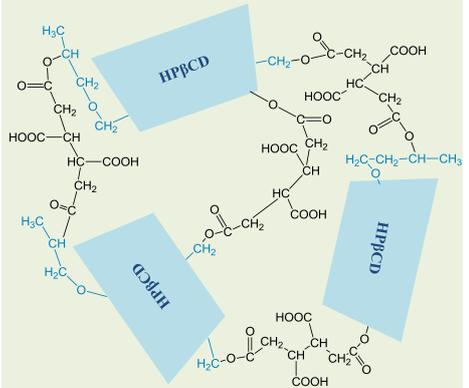


Thèse de l'Université de Franche-Comté

SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES EFFLUENTS DE TRAITEMENT DE SURFACE : IDENTIFICATION ET TRAITEMENT PAR DES PROCÉDÉS INNOVANTS

Élise EUVRARD

2016



À mes grands-parents,

À mes parents,

À mon frère,

À ma famille,

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	15
GLOSSAIRE & ABREVIATIONS	21
AVANT-PROPOS	27
PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ORALES ET AFFICHEES.....	31
INTRODUCTION.....	35
PARTIE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	41
Chapitre 1. Traitement de surface.....	44
1. Contexte industriel	44
1.1. Généralités.....	44
1.1.1. Traitement de surface en Franche-Comté	45
1.1.2. Différents types de traitement de surface.....	47
1.2. Structure d'un atelier de traitement de surface par voie aqueuse.....	48
1.2.1. Bains de traitement	50
1.2.2. Bains de rinçage.....	52
1.2.3. Exemples de chaînes de traitement	53
1.3. Principales problématiques environnementales de la filière traitement de surface.....	54
1.3.1. Pollutions particulières	55
1.3.2. Pollutions dissoutes.....	55
1.3.3. Pollutions non miscibles	57
2. Contexte réglementaire.....	58
2.1. Réglementation européenne	58
2.1.1. Historique des réglementations européennes	58
2.1.2. Directive Cadre sur l'Eau	59
2.1.3. Répertoire, Évaluer, Autoriser les substances Chimiques (REACH)	62
2.1.4. Directive relative aux émissions industrielles (IED).....	63
2.2. Réglementation française	65
2.2.1. Bref historique	65
2.2.2. Recherche et Réduction des Substances Dangereuses dans l'Eau	67
2.2.3. Réglementation spécifique au traitement de surface.....	73
2.2.4. Redevances	77
3. Bilan du chapitre 1	78

Chapitre 2. Méthodes conventionnelles de traitement des eaux industrielles.....	79
1. Fonctionnement d'une station de traitement des eaux de traitement de surface.....	79
2. Stockage	80
3. Prétraitements.....	80
3.1. Déshuilage	80
3.2. Décyanuration.....	81
3.3. Déchromatation	82
4. Traitement épuratoire	83
4.1. Voie physico-chimique.....	83
4.1.1. Coagulation.....	84
4.1.2. Précipitation.....	85
4.1.3. Floculation.....	87
4.1.4. Sédimentation	88
4.2. Autres traitements épuratoires	89
5. Traitements de finition	90
5.1. Filtration	90
5.1.1. Filtration classique.....	91
5.1.2. Filtration membranaire	91
5.2. Adsorption	92
5.2.1. Principe.....	92
5.2.2. Charbons actifs	95
5.2.3. Autres adsorbants conventionnels.....	97
5.3. Échange d'ions	98
5.3.1. Résines échangeuses d'ions	98
5.3.2. Résines chélatantes	99
5.3.3. Résines adsorbantes	100
5.4. Constats	100
6. Bilan du chapitre 2	101
Chapitre 3. Méthodes non conventionnelles de traitement des eaux industrielles	102
1. Catalyse	102
1.1. Principe.....	102
1.2. Catalyseurs métalliques pour la réduction des nitrates	104
1.2.1. Catalyseurs monométalliques	105
1.2.2. Catalyseurs bimétalliques	106
2. Procédés d'oxydation avancée	109
2.1. Principe.....	109
2.2. Exemples de procédés	110
2.2.1. Photolyse directe.....	110
2.2.2. Ozonation simple	111
2.2.3. Photolyse de l'ozone	112

3. Bioadsorption	113
3.1. Amidon	115
3.2. Dextrines	117
3.3. Cyclodextrines	118
3.3.1. Structure et propriétés	118
3.3.2. Modification des cyclodextrines	120
3.3.3. Complexe d'inclusion	122
3.3.4. Utilisation des cyclodextrines	124
3.3.5. Matériaux à base de cyclodextrines	125
3.3.5.1. Poudres à base de cyclodextrines	127
3.3.5.2. Textiles contenant des cyclodextrines	127
4. Bilan du chapitre 3	131
Bilan de la synthèse bibliographique	132
Rappel des objectifs	133
PARTIE II. MATERIEL ET METHODES	135
1. Sites industriels	137
1.1. Présentation des entreprises	137
1.1.1. Galvanoplast	137
1.1.2. Silac	138
1.1.3. Zindel	139
1.2. Méthodes de prélèvement	141
2. Substances cibles de l'étude	141
3. Techniques analytiques	142
3.1. Métaux	142
3.2. Fluorures	143
3.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques	144
3.4. Alkylphénols	145
3.5. Analyse étendue des rejets	145
3.6. Potentiel hydrogène	146
3.7. Demande chimique en oxygène	146
3.8. Carbone organique total	146
4. Matériaux	147
4.1. Synthèse	147
4.1.1. Cyclodextrine réticulée	147
4.1.2. Textiles de polyéthylène téréphtalate fonctionnalisés par des molécules de cyclodextrine	149
4.1.3. Catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines commerciales	151
4.2. Caractérisation	153
4.2.1. Cristallographie aux rayons X	153

4.2.2. Résonance magnétique nucléaire	154
4.2.3. Capacité d'échange ionique	154
4.2.4. Point de charge nulle.....	155
4.2.5. pH libre	155
5. Méthodes expérimentales	155
5.1. Méthodes statiques	155
5.1.1. Batch.....	155
5.1.2. Jar-test.....	156
5.1.3. Oxydation avancée.....	156
5.2. Méthodes dynamiques	158
5.2.1. À l'échelle du laboratoire.....	158
5.2.2. À l'échelle industrielle.....	159
5.2.3. Catalyseurs Pd-Cu.....	160

PARTIE III. RESULTATS 161

Chapitre 1. Suivi et origine de la pollution industrielle du secteur traitement de surface..... 163

1. Paramètres de l'eau	164
2. Substances inorganiques.....	168
3. Substances organiques.....	173
3.1. Identification et quantification.....	173
3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques	178
3.2.1. Méthodes.....	178
3.2.1.1. Effluents industriels	178
3.2.1.2. Échantillonnage.....	180
3.2.1.3. Analyses	180
3.2.2. Résultats.....	181
3.2.2.1. Suivi des HAPs dans les rejets et les boues du filtre-presse.....	181
3.2.2.2. Suivi des HAPs dans la station de traitement des eaux et dans les effluents d'entrée de la station.....	182
3.2.2.3. Suivi des HAPs sur les lignes de production.....	185
3.2.3. Discussion.....	187
4. Bilan du chapitre 1	191

Chapitre 2. Optimisation d'une station de traitement des eaux..... 192

1. Méthodes	193
1.1. Station de décontamination	193
1.2. Paramètres de l'eau et substances mesurés	194
1.3. Méthode utilisée	195
2. Résultats et discussion.....	195
2.1. Problématique industrielle.....	195

2.2. Optimisation de la filière des effluents acides	200
2.3. Optimisation de la filière des effluents alcalins	201
2.4. Optimisation de la floculation	203
2.5. Conséquences de l'optimisation	205
3. Bilan du chapitre 2	209
Chapitre 3. Matériaux à base de cyclodextrine	210
1. Caractérisation.....	212
2. Adsorption des molécules organiques	221
3. Adsorption des éléments inorganiques	228
3.1. Méthode.....	228
3.2. Effet de la conversion des fonctions carboxylique en fonctions carboxylate	228
3.3. Cinétiques d'adsorption	231
3.4. Influence de la concentration en métal	233
3.5. Traitement de rejets réels.....	234
3.6. Effet du pH	239
3.7. Tests en condition dynamique	248
3.8. Tests de régénération	249
3.9. Tests à l'échelle industrielle en système dynamique	253
4. Bilan du chapitre 3	259
Chapitre 4. Autres traitements innovants	262
1. Catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines échangeuses d'anions pour la réduction catalytique des nitrates dans l'eau	262
1.1. Méthodes	263
1.1.1. Caractérisation	263
1.1.2. Techniques analytiques	263
1.1.3. Exploitation des résultats	264
1.2. Résultats	264
1.2.1. Tests préliminaires	264
1.2.2. Caractérisation du catalyseur PdCu-3	266
1.2.3. Réduction catalytique des nitrates en présence du PdCu-3	266
1.2.3.1. Effet du débit de la solution de NO_3^-	266
1.2.3.2. Effet de la pression partielle en hydrogène	268
1.2.3.3. Effet du pH.....	268
1.2.3.4. Stabilité du catalyseur	269
1.3. Discussion	269
2. Procédé d'oxydation avancée pour traiter des solutions contenant des alkylphénols.....	272
2.1. Méthodes	272
2.1.1. Procédé d'oxydation avancée	272
2.1.2. Mise en évidence des sous-produits.....	273

2.2. Résultats	273
2.2.1. Procédé d'oxydation avancée sur le 4tOP	273
2.2.2. Procédé d'oxydation avancée sur le mélange 4tOP et le 4NPs	275
2.2.3. Mise en évidence des sous-produits	275
2.3. Discussion	279
3. Bilan du chapitre 4	282
PARTIE IV. DISCUSSION GENERALE	283
1. Traitements innovants : du laboratoire à l'échelle industrielle	285
2. Pollution industrielle	290
2.1. Analyse, traitement et réglementation	290
2.2. Une gestion étape par étape	295
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	299
BIBLIOGRAPHIE.....	303
ANNEXES.....	323
Annexe 1. Principales caractéristiques des substances cibles de l'étude	325
Annexe 2. Substances analysées et méthodes utilisées par le laboratoire accrédité Carso	327
Annexe 3. Test Daphnies	330
Annexe 4. Modification of a wastewater decontamination station: chemical, ecotoxicological, and technical-economic impacts	331
Annexe 5. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters	346
Annexe 6. Posters	367
Annexe 7. Liste des Figures	370
Annexe 8. Liste des Tableaux	375
RESUME.....	379
ABSTRACT	380

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais remercier mes directeurs de thèse, Grégorio Crini et Nadia Morin-Crini. Tout d'abord, mes remerciements vont au Dr. Grégorio Crini, pour m'avoir suivie depuis le master et m'avoir encouragée à poursuivre en doctorat, pour le partage de son savoir et de son expérience, la qualité de son encadrement mais également sa disponibilité tout au long de ces trois années et pour nos nombreux échanges. Un grand merci à Nadia Morin-Crini pour m'avoir fait découvrir la chimie analytique, pour les nombreuses analyses réalisées, pour tous nos échanges scientifiques très enrichissants. Je la remercie également pour sa disponibilité, son implication, ses conseils et ses encouragements durant ce travail.

J'adresse mes profonds et sincères remerciements au professeur Bernard Martel de l'université de Lille Sciences et Technologies, pour l'accueil qu'il m'a réservé lors d'un stage d'une semaine au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en rapportant ce travail.

Je remercie vivement M^{me} Valérie Laforest Directrice de recherches à l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et le professeur Andrei Sarbu du *National Research Development Institut for Chemistry and Petrochemistry* de Bucarest pour avoir bien voulu me faire l'honneur de rapporter ce travail de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur Jean-Yves Hihn de l'Institut UTINAM, pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury. Je remercie également le Dr. Corina Bradu, chargée de recherches-HDR de l'université de Bucarest, pour avoir accepté de participer au jury. Je la remercie également pour tout le temps qu'elle m'a consacré pendant et après mon stage et pour m'avoir fait découvrir la Roumanie. Ce stage de 4 mois restera pour moi un très bon souvenir.

Je suis profondément reconnaissante à M^{me} Sophie Gavaille, chargée de mission à l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse de Besançon et Xavier Hutinet, responsable station de l'entreprise Silac pour l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury. Je remercie également Xavier Hutinet pour son accueil au sein de son labo, le partage de son expérience et toutes les discussions que nous avons pu avoir autour d'une tasse de thé que ce soit durant mon master ou mon travail de thèse.

Merci aux membres de mon comité de pilotage le professeur Sophie Fourmentin et le Dr. Annette de Vaufleury qui m'ont fait part de leur connaissance et qui ont su me guider quand c'était nécessaire.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien financier de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, du Conseil Régional de Franche-Comté et du FEDER. Merci aux financeurs de ce programme de recherches.

Je remercie tous les partenaires universitaires du projet Nirhofex. Je remercie le Dr. Giangiacomo Torri et le professeur Elena Vismara pour leur accueil au sein de l'institut de chimie et biochimie G. Ronzoni à Milan. Un grand merci également à Cesare Consentino pour m'avoir initiée à la RMN. Merci à Carmen Postolache pour son accueil au sein de l'université de biologie de Bucarest et Alina Olaru pour le temps qu'elle m'a consacré, sa gentillesse et les discussions que nous avons pu avoir autour d'une spécialité roumaine. Mes remerciements vont également à Jean-Noël Staelens et Delphine Ruffin de l'université de Lille pour le temps qu'ils m'ont accordé durant ma semaine de stage et pour leur gentillesse.

Je remercie également sincèrement tous les partenaires industriels qui ont participé à ce travail au travers du programme Nirhofex : Messieurs Thierry Barthelet, Luc Mengin et Julien Cornu de Silac (Champlitte), Messieurs Pierre Cordonnier, Fabrice Heraut, Mustapha Ouicher et Freddy Christman de Zindel (Seloncourt), Messieurs Alexandre Cordonnier, Philippe Antoine, Olivier Vannard, Xavier Cordonnier et Raphaël Mersin de Galvanoplast (Les Aynans) et Messieurs Cédric Creuzeau, Olivier Correze, Nicolas Louvard et Madame Sarah Girardot de VMC Pêche (Morvillars). Leur accueil chaleureux, leur confiance, leur aide, leur sympathie et la totale liberté accordée au sein de leur entreprise ont été pour moi essentiels pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à mes collègues ou anciens collègues de travail, pour leur aide précieuse, pour les échanges techniques, scientifiques et amicaux que nous avons eu durant ces trois années de travail. Je remercie Caroline Amiot pour sa disponibilité quant aux nombreuses analyses réalisées mais aussi pour son éternelle bonne humeur au café de 10 h. Je remercie Justine Bugnet pour son aide, son dynamisme mais aussi pour tous les petits moments où tu nous as raconté tes aventures à l'étranger, tu nous as fait voyager à travers tes magnifiques photos quand le temps en Franche-Comté n'était pas toujours au beau fixe ! Je remercie Amandine Poupenev pour tous les moments que l'on a pu passer ensemble que ce soit au labo à Besançon, à Lille ou à Milan, mais aussi pour les

nombreuses pauses thé et les séances de sport qui nous vidaient la tête. Ta bonne humeur constante a rendu ma première année de thèse exceptionnelle ! Enfin je remercie sincèrement Coline Druart, pour ta bonne humeur, pour nos nombreuses discussions scientifiques ou amicales, pour la motivation que tu m'as apporté que ce soit pour la thèse ou durant les séances d'escalade ! Tu as suivi ce travail de thèse avec beaucoup d'intérêt et je t'en suis sincèrement reconnaissante !

Je remercie tous les stagiaires que j'ai pu encadrer ou co-encadrer, qui ont participé aux résultats de ce travail et qui, pour certains, sont devenus des amis : Lucile Mougin, Amélie Nicot et Laureline Nacer.

Je remercie chaleureusement toutes les personnes que j'ai pu rencontrer au sein du laboratoire Chrono-Environnement pour leur soutien, leur présence, leur amitié : Anne, Anne-lise, Claire, Etienne et Sonia.

Merci également à tous mes amis Haut-Saônois, du collège de Champlitte, du Lycée de Gray et tous les autres, pour votre soutien et tous les bons moments passés ensemble !

Merci enfin à ma famille, les présents comme les absents, pour leur soutien et leur amour qui m'auront permis de devenir celle que je suis aujourd'hui. Merci à mon papa et ma maman pour m'avoir apporté leur amour et leur soutien indéfectible pendant toutes ces années, mais aussi pour avoir supporté mon humeur pas toujours au top à la maison. Merci à mon p'tit frère Maxime, Maxou, le goss, pour son soutien et pour tous les moments passés ensemble dans notre p'tit appart ! Merci à mon papi Bernard et ma mamie Jacqueline qui ont suivi mon parcours depuis la maternelle, votre soutien et votre amour auront été un vrai moteur ! Mamie je te remercie particulièrement pour tout ce que tu m'as enseigné pendant toutes ces années, sans ta motivation pas sûr que je serai arrivée jusque-là ! Enfin un grand merci à Florent (mon doudou, mon doud), tu as su être présent et à l'écoute dans les bons moments comme dans les moins bons, pour tout ce que tu fais pour moi je te remercie !

Un grand merci à tous

Glossaire & Abréviations

Abréviations

ACE	acénaphène
ACY	acénaphylène
ANT	anthracène
AOX	halogène organique adsorbable
AP	alkylphénol
BaANT	benzo(a)anthracène
BaPYR	benzo(a)pyrène
BbFLT	benzo(b)fluoranthène
BghiPL	benzo(g,h,i)pérylène
BkFLT	benzo(k)fluoranthène
BTCA	acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane
CA	charbon actif
CAG	charbon actif en grain
CAP	charbon actif en poudre
CD	cyclodextrine
CE	concentration efficace
CHY	chrysène
COT	carbone organique total
COV	composé organique volatil
DBO	demande biologique en oxygène
dBahANT	dibenzo(a,h)anthracène
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	demande chimique en oxygène
ER	effluent reconstitué
EPA	agence américaine de protection de l'environnement
FLT	fluoranthène
FLU	fluorène
HAP	hydrocarbure aromatique polycyclique
HP β CD	hydroxyl-propyl- β -cyclodextrine
IcdPYR	indeno(c,d)pyrène
NAP	naphtalène
NPEO1	nonylphénol monoéthoxylate
NPEO2	nonylphénol diéthoxylate
OPEO1	octylphénol monoéthoxylate
OPEO2	octylphénol diéthoxylate
PA	polyamide
PAN	polyacrylamide
PCB	polychlorobiphényle
PES	polyester
PET	polyéthylène téréphtalate
PHE	phénanthrène
pHi	pH initial

pHf	pH final
POA	procédé d'oxydation avancée
PP	polypropylène
PYR	pyrène
RMN	résonance magnétique nucléaire
RR	rejet réel
RSDE	recherche des substances dangereuses dans l'eau
SDE	substances dangereuses pour l'environnement
SDP	substance dangereuse prioritaire
SP	substance prioritaire
SS	solution synthétique
TS	traitement de surface
4NP	4-nonylphénol
4nNP	4-n-nonylphénol
4tOP	4-tert-octylphénol

Glossaire¹

Adsorbant – matériau pouvant retenir des ions ou des molécules libres (adsorbat) à sa surface.

Adsorption – phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide (adsorbant) à son interface avec l'air, l'eau et tout autre fluide gazeux ou liquide.

AOX – paramètre analytique permettant d'évaluer la teneur totale d'un échantillon en composés organohalogénés.

Bain de rinçage – bain contenant de l'eau permettant d'éliminer les résidus de réactifs des bains de traitement, rendant ainsi les pièces aptes à subir un nouveau traitement ou de diluer le film liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant.

Bain de traitement – bain permettant de modifier les propriétés de surface des pièces par action de différents réactifs en phase aqueuse.

Bioessais – tests biologiques effectués en laboratoire ayant pour but de déterminer, à l'aide d'expérimentations sur divers types d'êtres vivants, les activités biocides et (ou) les particularités toxicologiques de certaines substances chimiques.

Bioadsorbant – matériaux d'origine biologique utilisés lors des traitements par bioadsorption.

Bioadsorption – procédé physico-chimique de séparation par lequel des molécules ou ions présents en solution se fixent à la surface d'un bioadsorbant de manière plus ou moins réversible.

Cancérogénicité – propriété de certaines substances chimiques ou facteurs physiques à provoquer le développement de cancer chez les sujets exposés.

CE₅₀ – concentration d'un polluant qui cause un effet toxique donné chez 50 % des individus exposés après un temps d'exposition normalisé.

¹ Source principale : Ramade, F. (2000). Dictionnaire Encyclopédique des pollutions. Ediscience international, 750 p.

COT ou carbone organique total – correspond à la quantité totale de matières organiques présentes en solution et en suspension dans l'eau.

DCO ou demande chimique en oxygène – quantité d'oxygène exprimée en mg L^{-1} nécessaire pour oxyder les substances organiques à la fois non biodégradables et biodégradables présentes dans l'eau.

Eaux usées – effluents contaminés avant traitement.

Écosystème – unité à la fois structurale et fonctionnelle en laquelle on peut subdiviser toute surface quelque peu étendue tant terrestre qu'aquatique ; un écosystème comporte deux constituants élémentaires : le biotope et la biocénose ; le premier est constitué par l'ensemble des caractéristiques inertes physico-chimiques qui lui sont propres tandis que la seconde correspond à la communauté réunissant l'ensemble des êtres vivants qui le peuplent.

Écotoxicologie – discipline dont l'objet est l'étude des polluants dans les écosystèmes.

Effluent – tout fluide émis par une source de pollution urbaine ou industrielle avant traitement.

Mutagène – substance susceptible de provoquer des mutations (modifications défavorables du code génétique porte par l'ADN chromosomique).

Polluant – toute substance naturelle ou d'origine anthropique que l'homme introduit dans un biotope donné dont elle était absente ou encore dont il modifie et augmente la teneur (dans l'eau, l'air ou les sols) lorsqu'elle y était spontanément présente.

Pollution – toute modification du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la concentration des constituants chimiques naturels ou encore l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles produites par l'homme.

Rejet – effluent d'origine industrielle ou urbaine traité puis rejeté dans le milieu récepteur, s'il respecte la réglementation.

Toxicité – particularité propre à diverses substances dont l'absorption a pour effet de perturber le métabolisme des êtres vivants, provoquant des troubles physiologiques pouvant aller jusqu'à la mort des individus exposés.

Avant-propos

Ce travail de thèse, réalisé au laboratoire Chrono-environnement UMR 6249 usc INRA à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, s'inscrit dans le cadre du projet **NIRHOFEX** « présence de Nickel, chloroforme, Hydrocarbures aromatiques polycycliques, cyanures et alkylphénols dans les rejets issus de la Filière traitement de surface : EXtraction, identification, quantification, suivi, origine, solutions d'élimination et/ou de réduction, et impact » (2013-2016). C'est un **partenariat pluridisciplinaire original** qui associe trois équipes universitaires, un établissement public et des entreprises régionales de traitement de surface. L'objectif principal de ce projet est de proposer des solutions innovantes de décontamination des eaux. Ce projet a été financé par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) et le Conseil Régional de Franche-Comté.

Cette collaboration entre les différents organismes mentionnés précédemment m'a permis de réaliser plusieurs stages dans différents organismes, au cours desquels j'ai acquis différents savoir-faire :

1. Le Laboratoire UMET, Lille (17 - 21 mars 2014) : synthèse de matériaux à base de cyclodextrines (polymérisation et enrobage de textile) ;
2. L'Institut G. Ronzoni, Milan (28 avril - 31 mai 2014) : caractérisation de matériaux par RMN ;
3. L'Institut PROTMED, Bucarest (1 septembre - 18 décembre 2014) : procédés d'oxydation avancée pour la dégradation des substances organiques et étude de catalyseurs Pd-Cu pour le traitement des nitrates.

Partenaires du projet NIRHOFEX

Industriels

- Galvanoplast (Les Aynans, Haute-Saône, Bourgogne Franche-Comté)
- Silac (Champlitte, Haute-Saône, Bourgogne Franche-Comté)
- VMC Pêche (Morvillars, Territoire de Belfort, Bourgogne Franche-Comté)
- Zindel Industrie (Seloncourt, Doubs, Bourgogne Franche-Comté)

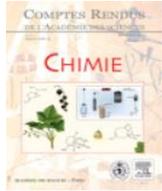
Universitaires

- Université de Lille 1, Unité Matériaux Et Transformations (Pr. Bernard Martel, Lille)
- Institut PROTMED (Dr. Corina Bradu, Université de Bucarest, Roumanie)
- Institut de chimie et biochimie G. Ronzoni (Dr. Giangiacomo Torri et Pr. Elena Vismara, Milan, Italie)

Publications, communications orales et affichées

Ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs articles et communications orales dans des congrès nationaux et internationaux dont la liste figure ci-dessous.

Articles publiés

	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Druart, C., Poupene, A. and Crini, G. (2014). <i>Monitoring metal ions present in the effluent discharged from a surface treatment plant: analytical results.</i> Comptes Rendus Chimie 17 (12): 1197-1202.</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Cornu, J., Hutinet, X., Gavaille, S., Lagarrigue, C., Winterton, P. and Crini, G. (2015). <i>Modification of a wastewater decontamination station: chemical, ecotoxicological, and technical-economic impacts.</i> Journal of Environmental Analytical Chemistry 2 (2).</p>
	<p>Morin-Crini, N., Euvrard, E., Druart, C. and Crini, G. (2015). Nirhofex, trouver l'origine des substances dangereuses. Galvano-Organico 842: 53-55.</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Druart, C., Bugnet, J., Martel, B., Cosentino, C., Moutarlier, V. and Crini, G. (2016) <i>Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters.</i> Beilstein Journal of Organic Chemistry 12: 1826-1838.</p>

Article soumis

	<p>Euvrard, E., Druart, C., Morin-Crini, N. and Crini, G. <i>Monitoring and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in effluents from a surface treatment industry.</i> Soumis dans <i>Polycyclic Aromatic Compound</i>.</p>
---	---

Chapitre d'ouvrage

	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Bradu, C., Gavaille, S., Winterton, P., Lagarrigue, C., Hutinet, X., Trunfio, G., Giangiacomo, T., Druart, C., Poupene, A., Avramescu, S., Fourmentin, S. and Crini, G. (2015). Polymères réticulés de bêta-cyclodextrine : complexation de substances émergentes et mécanismes d'adsorption. Dans : <i>Cyclodextrines : histoire, propriétés, chimie & applications, chapitre 13, pp. 279-313</i> (Presses Universitaires de Franche-Comté), Morin-Crini, N., Fourmentin S., Crini G., éditeurs.</p>
---	---

Communications par affiche

	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Poupény, A., Druart, C., Saffre, C., Ruffin, D., Bacquet, M., Martel, B. and Crini, G. (23-24 juin 2014). Traitement d'eaux industrielles polycontaminées par un matériau non-conventionnel. 20^{ème} Forum des Jeunes Chercheurs (Besançon, France).</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Poupény, A., Druart, C., Bugnet, J., Efligenir, A., Déon, S., Fievet, P., Saffre, C., Ruffin, D., Bacquet, M., Martel, B., Cosentino, C., Bradu, C. and Crini, G. (9-10 octobre 2014). Adsorption/filtration de polluants sur des filtres PET à base de cyclodextrines. 16^{ème} Journées Cyclodextrines (Amiens, France).</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Ruffin, D., Poupény, A., Druart, C., Bugnet, J., Consentino, C., Bradu, C., Lagarrigue, C., Gavaille, S., Bacquet, M., Martel, B. and Crini, G. (6-9 octobre 2015). Cross-linked cyclodextrin-based adsorbents vs conventional materials in the treatment of discharge waters from surface treatment industries: what about priority pollutant removal ? 4th European Conference on Cyclodextrins (Lille, France).</p>

Communications orales

	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Bradu, C., Poupény, A., Druart, C., Saffre, C., Martel, B. and Crini, G. (27-29 août 2014). Polysaccharides réticulés pour l'enlèvement de polluants présents à l'état de traces dans des rejets industriels. XI^{ème} Colloque Franco-Roumain sur les Polymères (Pitesti, Roumanie).</p>
	<p>Euvrard, E., Druart, C., Morin-Crini, N., Corina, B., Poupény, A., Gavaille, S., Lagarrigue, C. and Crini, G. (29-31 octobre 2014). Identification, quantification et suivi des HAPs dans des effluents industriels : exemple de la filière traitement de surface. 10^{ème} Congrès International GRUTTEE (Limoges, France).</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Saffre, C., Ruffin, D., Druart, C., Bugnet, J., Consentino, C., Bacquet, M., Martel, B. and Crini, G. (18-19 juin 2015). Traitement de rejets aqueux industriels par des fibres de polyéthylène téréphtalate fonctionnalisées par des cyclodextrines. 21^{ème} Forum des Jeunes Chercheurs (Dijon, France).</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Ruffin, D., Poupény, A., Druart, C., Bugnet, J., Consentino, C., Bradu, C., Lagarrigue, C., Gavaille, S., Bacquet, M., Martel, B. and Crini, G. (6-9 octobre 2015). Cross-linked cyclodextrin-based adsorbents vs conventional materials in the treatment of discharge waters from surface treatment industries: what about priority pollutant removal ? 4th European Conference on Cyclodextrins (Lille, France). Flash communication</p>
	<p>Euvrard, E., Morin-Crini, N., Ruffin, D., Poupény, A., Druart, C., Bugnet, J., Bacquet, M., Martel, B. and Crini, G. (11 décembre 2015). Traitement de polluants minéraux et organiques par des fibres de polyéthylène téréphtalate fonctionnalisées par des cyclodextrines. 5^{ème} Journées des Doctorants (Besançon, France).</p>

Introduction

Les filières industrielles utilisent dans leurs procédés de fabrication des volumes importants d'eau et de produits chimiques au travers de formulations commerciales diverses et variées. Or, utiliser l'eau, c'est aussi accepter de la contaminer. À l'heure actuelle, le secteur industriel est considéré comme l'un des plus polluants en matière de rejet dans les milieux aquatiques, bien que ces rejets respectent les réglementations en vigueur, notamment au travers de différents arrêtés préfectoraux spécifiques à chaque industriel.

Parmi les filières industrielles, le secteur du traitement de surface (TS) véhicule toujours une mauvaise image en termes de rejet. En effet, il est connu que les eaux usées de cette filière présentent à la fois une polycontamination colloïdale et dissoute importante et variable. En particulier, ces eaux usées avant traitement sont fortement chargées en métaux (Al, Cu, CrIII, CrVI, Fe, Ni, Zn...). Avant rejet dans l'environnement, la filière TS traite principalement par voie physico-chimique (couplage précipitation-décantation) ces eaux, notamment pour éliminer ce cocktail de métaux. Or, avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau de 2000, qui incite les utilisateurs de l'eau à mieux traiter leurs effluents, les seuils réglementaires deviennent de plus en plus stricts. En effet, en France, dans le cadre de l'action RSDE (Recherche des Substances Dangereuses dans l'Eau), les industriels doivent actuellement suivre de nouvelles substances chimiques comme les molécules organiques qui proviennent notamment des dégraissants, des décapants, des tensioactifs et des complexants utilisés dans leurs procédés. Or, il est bien connu que les traitements par précipitation chimique sont certes efficaces pour traiter les métaux et les anions mais sont beaucoup moins efficaces pour traiter la charge organique.

Les industriels doivent ainsi recourir à de nouvelles méthodes d'épuration se voulant être i) efficaces chimiquement pour traiter à la fois les polycontaminations minérales et organiques, ii) technologiquement réalisables et surtout iii) économiquement viables. En effet, le secteur TS en France et en Europe est surtout caractérisé par la présence de petites structures industrielles (PME/PMI) qui sont « réfractaires » à utiliser des techniques supplémentaires de traitement (charbon actif, évaporation, filtration membranaire...) pour des raisons essentiellement d'ordre économique (investissement, fonctionnement, maintenance).

Depuis une vingtaine d'années, notre laboratoire développe de nouveaux matériaux à base de substances naturelles visant à abattre la charge polluante des effluents industriels issus des filières papetière, textile, bois ou TS, tout en s'inscrivant dans un cadre d'écotechnologie environnementale centré sur le respect de la qualité des milieux aquatiques.

Les substances naturelles utilisées sont des polysaccharides comme l'amidon, la chitine et son dérivé le chitosane, la cellulose et le chanvre, ou des oligomères amyliques linéaires ou cycliques (dextrines, cyclodextrines). Les matériaux préparés sont alors utilisés dans des procédés de traitement des eaux par biocoagulation, biofloculation ou bioadsorption. (Crini et Morcellet 2002, Crini 2003, Crini 2006b, Sancey et al. 2011b, Charles et al. 2014a, Charles et al. 2016).

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié des solutions innovantes de bioadsorption utilisant des matériaux à base de cyclodextrines, molécules issues de la dégradation enzymatique de l'amidon, pour complexer les métaux et les substances organiques, et d'oxydation avancée (oxydation ozone/UV et catalyseurs Pd-Cu pour le traitement respectif des alkylphénols et des nitrates) pour réduire la pollution spécifique des entreprises de TS. Deux types de matériaux ont été synthétisés pour deux applications différentes (adsorption batch classique et filtration non conventionnelle). D'une part, des molécules d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP β CD) ont été réticulées par l'acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane (BTCA) pour former des réseaux macromoléculaires sous forme de poudres insolubles dans l'eau, et d'autre part, des textiles de PET (polyéthylène téréphtalate) ont été enrobés de molécules HP β CD réticulées par le BTCA. Des catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines échangeuses d'anions ont également été préparés.

Avant d'étudier ces solutions innovantes de traitement, nous avons également intégré dans nos études, d'une part une approche analytique pour mieux identifier les pollutions industrielles présentes dans les effluents et les rejets (substances cibles) et comprendre leur origine, et d'autre part une approche ingénierie de l'eau pour optimiser le traitement physico-chimique existant utilisé par les industriels. En effet, pour être économiquement viables, les procédés de bioadsorption et d'oxydation avancée proposés dans ce mémoire, comme d'ailleurs les procédés conventionnels (charbons, résines organiques, sable, oxydation chimique ou catalytique...), doivent être utilisés sur des eaux relativement peu chargées afin d'éviter des problèmes de saturation rapide ou d'inhibition de réactions et/ou de phénomènes de compétition non désirés. Avant de mettre en place des traitements de finition (bioadsorption, catalyse, oxydation ozone/UV), il faut donc s'intéresser aux opérations en amont des stations physico-chimiques. En effet, d'autres études réalisées par notre équipe ont montré que, bien que les stations actuelles « fonctionnent », celles-ci demandent néanmoins d'être optimisées par la mise en place d'actions simples et peu coûteuses afin d'augmenter leurs performances (Charles et al. 2014a).

Les études menées se sont articulées autour de trois objectifs principaux :

1. **déterminer la composition qualitative et quantitative des rejets** et leur variabilité temporelle ;
2. **proposer et valider** des modifications des stations de traitement des eaux existantes ;
3. **développer des systèmes de traitement de finition complémentaires aux traitements physico-chimiques**, tout en explicitant particulièrement les mécanismes de complexation des polluants ciblés.

Le mémoire s'articule en quatre grandes parties qui sont elles-mêmes subdivisées en plusieurs chapitres.

La **première partie** est une **synthèse bibliographique** sur le sujet et est divisée en trois chapitres. Le premier décrit, d'une part, le secteur industriel du TS en détaillant notamment les différents procédés de fabrication existants et les pollutions générées en termes de substances cibles, et d'autre part, le cadre réglementaire pour les eaux issues du TS destinées à être rejetées dans les milieux aquatiques. Le second chapitre détaille la technique physico-chimique de traitement des eaux utilisée par les industriels du TS et aborde les traitements de finition susceptibles d'être utilisés pour compléter ce traitement conventionnel. Des méthodes non conventionnelles de traitement des eaux comme la bioadsorption et l'oxydation catalytique, qui ont été étudiées dans ce travail de thèse, sont décrites dans le troisième chapitre.

La **deuxième partie** du mémoire présente **les sites d'études industriels** et l'activité qui y est pratiquée, et expose **les matériaux et les protocoles expérimentaux** utilisés. Les stations physico-chimiques de trois industries de TS sont particulièrement détaillées ainsi que les techniques analytiques utilisées pour caractériser leurs effluents et rejets. Dans cette partie sont également décrits la synthèse des matériaux (bioadsorbants contenant des molécules de cyclodextrine et catalyseurs Pd-Cu) et leur caractérisation, notamment par RMN à l'état solide (cas des poudres et des textiles) et par microscopie électronique (cas des catalyseurs), ainsi que les méthodes utilisées pour étudier la complexation des polluants par les matériaux (batch, filtration).

La **troisième partie**, qui présente les **résultats chimiques** obtenus, est divisée en quatre chapitres. Le premier est axé sur les substances chimiques présentes dans les rejets pour trois industriels franc-comtois (en termes de concentrations, flux et variabilité) et dans les effluents afin de déterminer leur origine. Dans le second chapitre sont présentés des résultats en termes d'abattement de substances chimiques obtenus grâce à l'optimisation d'une station industrielle de traitement des eaux. Les capacités épuratoires de deux matériaux adsorbants non conventionnels contenant des cyclodextrines sont présentées et interprétées dans le troisième chapitre. Des tests à l'échelle industrielle y sont également décrits. Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus pour la dégradation des nitrates et des alkylphénols par des méthodes d'oxydation.

Enfin, la **quatrième partie** discute de la mise en place des traitements innovants à l'échelle industrielle. Ces derniers sont également comparés à des traitements de finition conventionnellement utilisés. De plus, la pertinence et l'intérêt des travaux, de l'identification des substances jusqu'à leur élimination, seront abordés dans une approche plus générale répondant à cette problématique de réduction de la pollution des eaux provenant des entreprises de TS.

Partie I. Synthèse bibliographique

La qualité de la ressource en eau est aujourd'hui une problématique primordiale à laquelle doit faire face l'humanité. Une grande partie des activités anthropiques génère en effet des substances plus ou moins toxiques, susceptibles de se retrouver dans les milieux aquatiques (rivières, lacs, océans, eaux souterraines...). Aujourd'hui encore, à travers la planète, une personne sur cinq ne possède pas d'accès à l'eau potable et la qualité de cette dernière affecte chaque année la santé de 1,2 milliard de personnes, entraînant plus de 5,5 millions de décès (Ganoulis 2009). Mais, utiliser l'eau, c'est aussi accepter de la contaminer (Crini et Badot 2007). Les défis à venir consisteront à concilier utilisation et protection de la ressource en eau. Il est possible de distinguer trois types d'utilisation de l'eau entraînant des pollutions : l'usage domestique, l'usage agricole et l'usage industriel. Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à un secteur industriel très représenté en France, qui contribue, à travers l'émission de ses rejets, à la polycontamination des systèmes aquatiques : le traitement de surface. Nous décrirons dans un premier chapitre les particularités de ce secteur, son mode de fonctionnement et ses problématiques environnementales, mais aussi le contexte réglementaire européen et national qui encadre ces rejets contaminés. Puis, dans un second chapitre, nous verrons quelles sont les techniques de décontamination qui sont utilisées. Enfin, dans un troisième chapitre, nous détaillerons certaines techniques non conventionnelles pouvant être utilisées pour traiter les effluents.

Chapitre 1. Traitement de surface

1. Contexte industriel

1.1. Généralités

Le traitement de surface (TS) a pour objectif principal de conférer à des pièces métalliques, plastiques ou composites de nouvelles propriétés physiques ou chimiques par une opération mécanique, physique, chimique ou électrochimique. Les nouvelles propriétés conférées aux matériaux peuvent être diverses. On recense notamment la résistance à l'anticorrosion, la protection à l'usure, la modification de l'aspect ou encore une modification de la conductibilité électrique ou thermique (Figure 1).

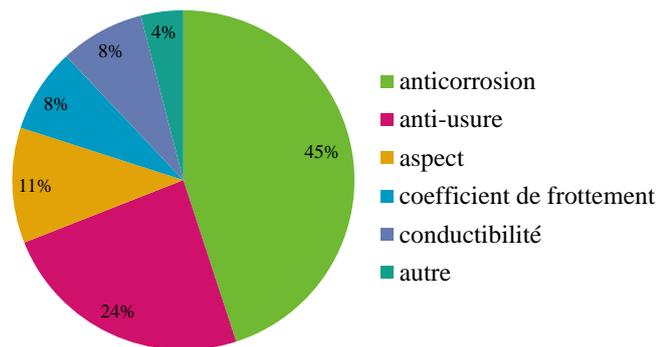


Figure 1. Répartition des différents traitements dans le secteur du traitement de surface (Rigaud et Girard 1998).

Certains établissements possèdent un atelier intégré de TS au sein même de leur chaîne de production. Il s'agit généralement d'entreprises de grande envergure pour qui l'intégration devient préférable à la sous-traitance, souvent en raison du nombre important de pièces à traiter. Toutefois, une majorité d'entreprises du TS font partie du secteur tertiaire de l'industrie française, 25 % de l'activité étant représentée par des entreprises prestataires de service. Ces entreprises ne génèrent pas de matières premières mais les transforment à la demande des clients. Ce secteur, qui réalise de la sous-traitance, est principalement constitué de PME/PMI et compte entre 10 et 80 employés par entreprise. On en dénombre environ 18000 en Europe, dont 4500 implantées en France (EC 2006).

Les applications du TS sont extrêmement variées et touchent une multitude de secteurs parmi lesquels ceux de l'automobile, du bâtiment, de l'aéronautique ou encore de la bijouterie (Figure 2).

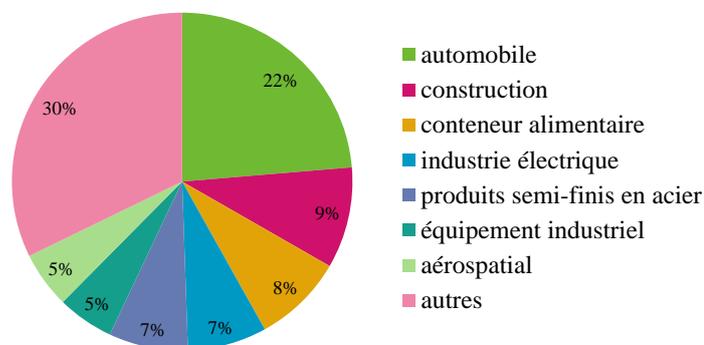


Figure 2. Domaine d'application pour le secteur du traitement de surface (EC 2006).

1.1.1. Traitement de surface en Franche-Comté

La Franche-Comté fait partie des régions les plus industrialisées de France (INSEE-CLAP 2005a). L'industrie totalise 26,9 % des emplois salariés de la région et 23,6 % de la valeur ajoutée contre respectivement 16,4 % et 15,1 % à l'échelle nationale. Ce développement industriel résulte de la présence de plusieurs grands groupes dans la région, comme Peugeot, Solvay ou Alstom. Avec ce dernier, la région a aussi connu un important développement du secteur du TS (Figure 3). En effet, dans ce secteur, la région se classe au 3^e rang national derrière l'Île-de-France et la région Rhône-Alpes. La Franche-Comté compte 157 établissements de TS, soit 2 % des effectifs industriels de la région, permettant la rémunération de 1892 salariés. La majorité des industries étant, comme au niveau national dans ce secteur, des PME/PMI (Tableau 1).

Tableau 1. Répartition des établissements de traitement de surface présents en Franche-Comté en fonction du nombre d'employés (INSEE-CLAP 2005b).

nombre d'employés	nombre d'établissements en Franche-Comté
0 à 9	97
10 à 49	53
50 à 249	7
total	1892
	157



Figure 3. Principaux établissements de traitement de surface en Franche-Comté (en encadré, les 3 sites industriels partenaires dans ce travail de thèse).

1.1.2. Différents types de traitement de surface

En plus de toucher des secteurs d'application extrêmement variés, les traitements appliqués sont aussi fortement diversifiés. Les entreprises de TS peuvent être réparties en plusieurs catégories comme le montre la Figure 4.

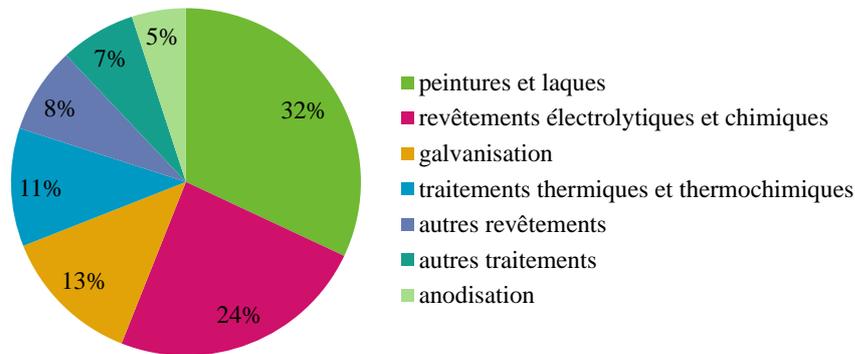


Figure 4. Répartition des différents types de traitement de surface en France (SESSI 2005).

Les quatre types de traitement les plus répandus sont les suivants :

1. **l'application de peintures et laques** : elles peuvent être sous forme liquide (appliquées au pinceau, rouleau ou par projection sur les pièces) ;
2. **le revêtement électrolytique** : dépôt électrochimique qui a pour but de protéger les pièces contre la corrosion ; un courant électrique est appliqué en continu permettant la dégradation de certaines substances ; parmi les techniques de revêtement électrolytique, on compte le chromage, le zingage, le cuivrage ou encore le nickelage ;
3. **les traitements thermiques et thermochimiques** : les traitements thermiques sont une succession de montées et descentes en température, les traitements thermochimiques sont eux aussi des traitements thermiques, mais avec l'utilisation d'éléments chimiques particuliers qui modifient la composition des pièces ;
4. **la galvanisation** : des pièces en acier traitées sont immergées dans un bain de zinc fondu à 450°C (SESSI 2005).

Les traitements regroupant peintures, laques et revêtements électrolytiques et chimiques peuvent être qualifiés de TS par voie aqueuse. Ils représentent deux tiers du chiffre d'affaires du secteur. Les entreprises avec lesquelles nous collaborons utilisent ces modes de traitement, le reste de notre propos sera donc centré sur ce type d'activité spécifique.

1.2. Structure d'un atelier de traitement de surface par voie aqueuse

Pour modifier leurs propriétés de surface, les pièces subissent un certain nombre de traitements pour ensuite permettre le dépôt d'une couche homogène de métal. Dans les entreprises de TS par voie aqueuse, l'atelier de traitement est constitué d'une succession de cuves formant une chaîne. Sur les chaînes, deux types de solution sont rencontrés : des rinçages ou des bains de traitement. De plus, le traitement des pièces par voie aqueuse peut être appliqué de deux manières différentes :

- par **immersion**, les pièces sont plongées dans les différents bains ; le convoyage des pièces peut alors être manuel ou automatisé à l'aide de robots autoguidés permettant la descente et la remontée des pièces dans les différents bains (Figure 5) ;
- par **aspersion**, les bains de traitement ainsi que les rinçages sont vaporisés en fines gouttelettes sur les pièces ; ce mode de traitement impose la présence d'une chaîne de production automatisée (Figure 6).

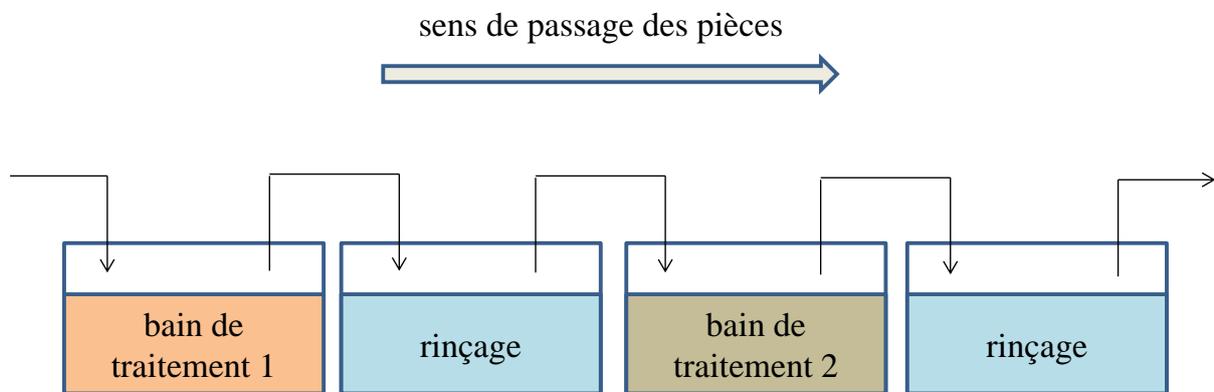


Figure 5. Structure générale d'une chaîne de traitement de surface par voie aqueuse suivant le système de l'immersion.

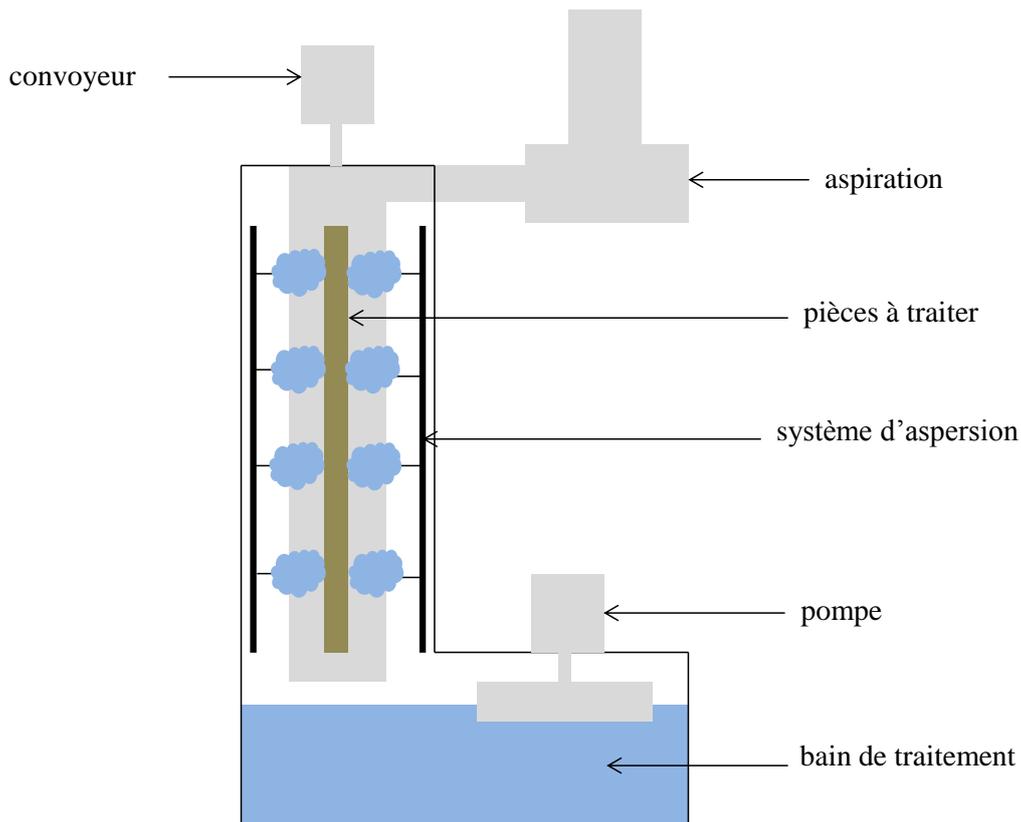


Figure 6. Structure générale d'un système de traitement de surface par voie aqueuse suivant le système de l'aspersion.

Le passage d'une cuve à une autre peut s'effectuer à l'aide de différents portoirs suivant les caractéristiques des pièces à traiter (Figure 7) :

- le **cadre** constitue un support sur lequel les pièces sont accrochées ; il est utilisé dans les cas où les pièces à traiter sont volumineuses et/ou fragiles, ne pouvant pas supporter les frottements ;
- le **tonneau** constitue un récipient fermé, qui est capable d'effectuer des rotations permettant ainsi la mise en contact de l'ensemble de la surface des pièces avec les bains de traitement ou de rinçage ; cette technique est souvent adaptée à des pièces de petites et moyennes tailles supportant les phénomènes de frottement dû au brassage ;
- le **panier** est un système clos qui n'effectue pas de mouvement de rotation ; il est aussi utilisé pour des pièces de petites et moyennes tailles supportant les frottements ;
- l'**attache par crochet** constitue un système de maintien pour des pièces très volumineuses dépassant plusieurs mètres ; ce système est utilisé dans le cas de traitement des pièces généralement destinées au secteur du bâtiment ; dans ce contexte le traitement des pièces peut être réalisé par aspersion.

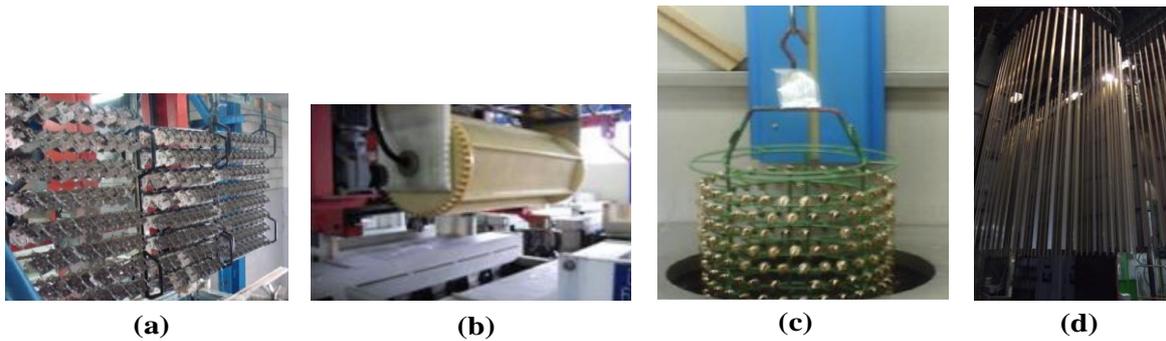


Figure 7. Les différents systèmes d'attache des pièces :
 (a) le cadre, (b) le tonneau, (c) le panier et (d) le crochet.

1.2.1. Bains de traitement

Les bains de traitement permettent une modification des pièces par l'intervention de différents réactifs. Sur une même chaîne de production, plusieurs bains sont présents, permettant ainsi le traitement complet des pièces. Ces bains sont généralement classés :

1. les bains permettant de retirer certains éléments présents sur les pièces (comme les résidus d'huile de coupe ou d'emboutissages par exemple) ; on peut citer les bains de dégraissage, de décapage ou encore de dérochage ; ces opérations sont considérées comme des prétraitements, et sont choisies en fonction des caractéristiques des pièces à traiter ;
 - a. le **dégraissage** constitue généralement la première étape de traitement des pièces ; il a pour objectif d'éliminer les traces de divers composés (substances organiques, huiles...) présentes à la surface des pièces ; dans le cas du TS sur des éléments en aluminium, cette étape peut aussi permettre une première attaque de l'aluminium, notamment dans le cas de l'utilisation d'un dégraissant composé principalement d'hydroxyde de sodium ; ce dernier est en effet utilisé pour sa capacité à éliminer de la surface des pièces les matières grasses et pour sa capacité d'attaque de l'aluminium ;
 - b. le **décapage / dérochage / activant acide** ; ces opérations peuvent être situées avant la conversion chimique puisqu'elles permettent d'éliminer à la surface des pièces les oxydes, permettant l'obtention d'une surface homogène ;
2. les bains permettant de transformer la pièce en lui conférant de nouvelles propriétés ; ce sont généralement des bains de conversion ou de dépôts métalliques (chromage, dorure, zingage, anodisation, phosphatation...) ; sur la chaîne de production, ils sont toujours positionnés après les bains de prétraitement (Laforest 1999, Perrin 2009) ; une multitude de traitements existent mais nous détaillons ici uniquement les principaux rencontrés en industrie de TS (EC 2006) :

- a. **les revêtements électrolytiques** ; ce processus consiste à immerger la surface de la pièce à traiter dans un électrolyte qui possède les ions du métal à déposer ; la pièce devient alors la cathode de la cuve électrolytique ; le métal à déposer constitue l'anode sous la forme d'un ensemble de barres, permettant de maintenir constante la concentration en ions métalliques de l'électrolyte ; parmi les revêtements électrolytiques existants, on peut citer :
- i. le nickelage électrolytique ; ce traitement est souvent utilisé afin de former une sous-couche qui permet une résistance à la corrosion et une meilleure déposition de la couche finale de métal ;
 - ii. le zingage électrolytique, c'est un des processus les plus répandus dans l'industrie du TS car il permet d'obtenir des propriétés anticorrosives et décoratives à faible coût ;
 - iii. le cuivrage, qui est utilisé comme traitement sur les pièces de monnaie, ainsi que sur des accessoires destinés au secteur de la mercerie ;
 - iv. le chromage, largement utilisé à la fois comme traitement ou comme finition décorative ;
 - v. le dépôt de métaux précieux, comme l'or, l'argent ou le platine toujours basé sur le principe de l'électrolyse ;
 - vi. la phosphatation qui permet d'améliorer la résistance à l'anticorrosion ; elle est utilisée pour le traitement de l'acier, de l'aluminium et du zinc ;
 - vii. l'anodisation, qui permet d'oxyder la surface des métaux ; la couche d'oxydes naturellement présente sur les pièces est remplacée par une couche d'oxydes qui peut être une centaine de fois plus épaisse ; l'aluminium est un des éléments les plus anodisés ;
- b. **la conversion chimique** ; ce traitement fixe un revêtement à la surface des pièces qui permettra l'obtention des propriétés d'anticorrosion ; à l'heure actuelle, on continue d'utiliser le chrome hexavalent dans les processus de passivation, pour son efficacité principalement, mais aussi dans certains cas pour permettre un contrôle visuel du bon fonctionnement de la chaîne de production, le chrome hexavalent donnant une coloration jaune aux pièces traitées ;
- c. **le vernissage**, qui peut être qualifié de traitement de finition ; le vernis est appliqué afin de protéger et améliorer le revêtement décoratif.

1.2.2. Bains de rinçage

Entre chaque traitement, les pièces passent par des étapes de rinçage. Ces bains sont uniquement composés d'eau et permettent d'éliminer les restes de réactifs des bains de traitement, rendant ainsi les pièces aptes à subir un nouveau traitement. Ainsi, ils se chargent progressivement avec des résidus de réactifs provenant des bains de traitement. Plusieurs sortes de rinçage sont utilisées (Figure 8) :

- le **rinçage par aspersion** ; dans ce cas le rinçage est vaporisé en fines gouttelettes sur les pièces ;
- le **rinçage mort** : ces bains sont vidangés périodiquement et n'ont pas d'alimentation continue en eau ;
- le **rinçage courant simple** où les bains sont alimentés en eau propre en continu ; plusieurs rinçages en courant simple peuvent se succéder, les rinçages sont alors appelés rinçage courant parallèle ;
- le **rinçage en cascade** où plusieurs rinçages sont placés à la suite, mais dans ce cas l'alimentation en eau est commune ; le bain le plus propre (dernier rinçage) reçoit un ajout en eau continu, le trop-plein en eau étant évacué dans le bain placé juste avant lui (Laforest 1999).

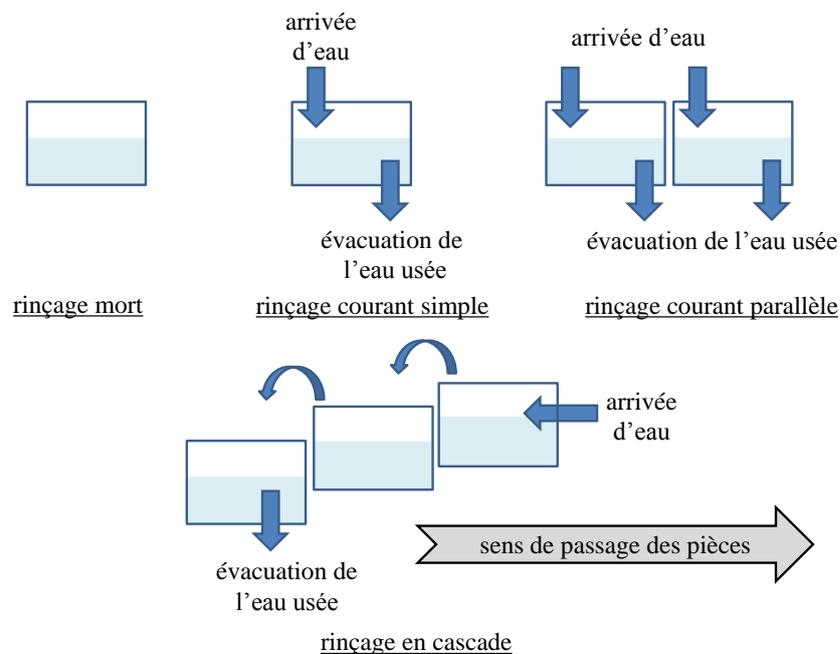


Figure 8. Différents types de rinçage par immersion.

1.2.3. Exemples de chaînes de traitement

De nombreuses configurations sont rencontrées au niveau des chaînes de traitement selon la spécialité des entreprises. La Figure 9 présente deux chaînes de traitement présentes chez deux industriels : Silac, spécialisé dans le thermolaquage sur aluminium et Zindel, spécialisé dans le traitement anticorrosion zinc-nickel. La chaîne de production de Silac présentée ici est caractérisée par un traitement unique, la conversion, et plusieurs systèmes de rinçages en cascade. La chaîne de production de Zindel présentée ici est une chaîne multitraitement où les pièces peuvent être traitées de trois manières différentes (bain Zn/Ni, bain Zn alcalin et bain Zn acide) en fonction des demandes des clients. Cette chaîne possède uniquement des rinçages morts.

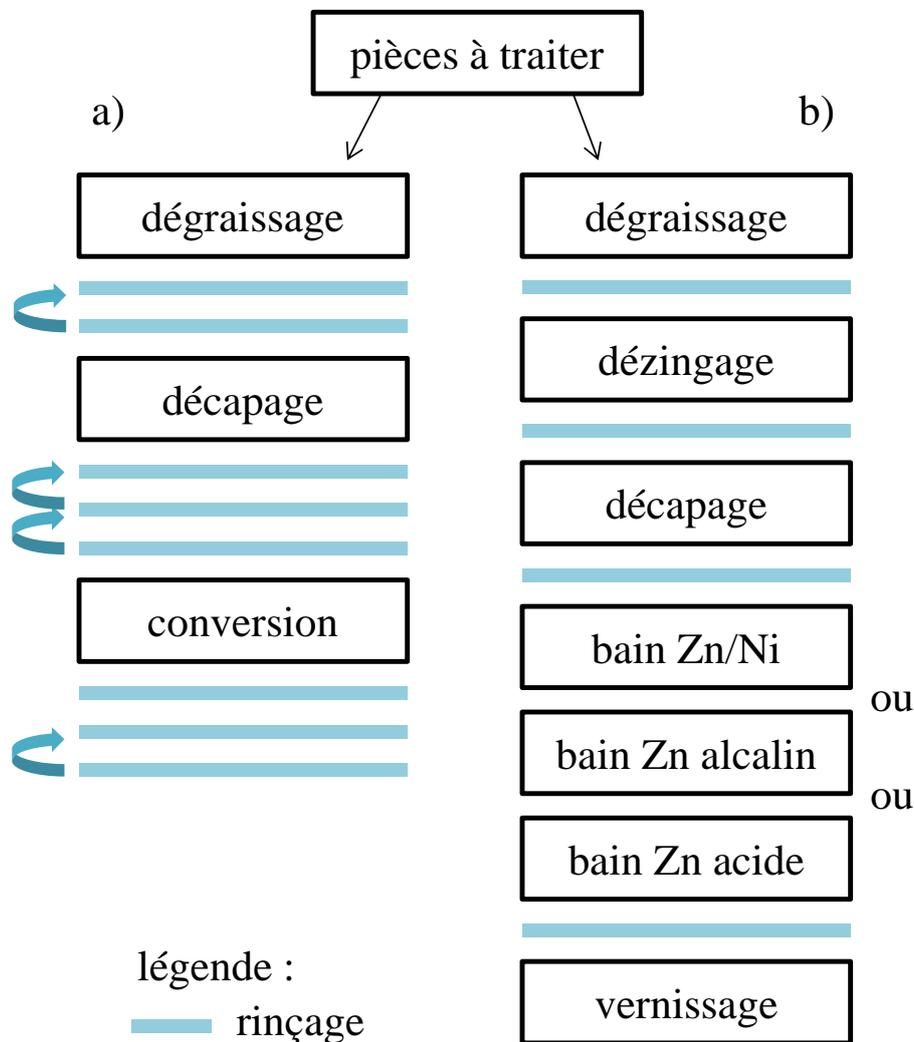


Figure 9. Exemples de chaînes de traitement de traitement de surface présentes chez a) Silac et b) Zindel.

1.3. Principales problématiques environnementales de la filière traitement de surface

Les établissements de TS sont de grands consommateurs d'eau et de produits chimiques, générant une contamination sous forme d'effluents polycontaminés qui sont acheminés aux stations de traitement des eaux usées. Les espèces chimiques retrouvées dans les effluents proviennent principalement des vidanges des baignoires de traitement et de rinçage, mais elles peuvent aussi être véhiculées par des phénomènes secondaires comme l'entraînement (substance qui passe d'un bain à un autre par l'intermédiaire d'une pièce), les surverses (débordement occasionnel des baignoires dans des fosses de rétention), les égouttures des pièces ou les projections (évacuées généralement lors des nettoyages des ateliers) (Laforest 1999).

Tous ces phénomènes de transfert de polluants produisent deux types d'effluents, les effluents concentrés et les effluents dilués. Les effluents concentrés (quelques m³ par jour) sont généralement issus des baignoires de traitement et de leur vidange, mais aussi du nettoyage des fosses de rétention ou des rinçages morts qui, selon leur fréquence de remplacement et la charge d'activité de l'entreprise, peuvent rapidement se charger en éléments chimiques. Les effluents dilués (plusieurs dizaines de m³ par jour) proviennent des rinçages et des eaux de lavage des ateliers.

Ces différentes sources de contamination contribuent à la complexité des effluents industriels. En général, la composition de ces derniers est le reflet des différents baignoires utilisés dans l'entreprise, sachant que chaque bain possède une composition propre. Les principaux éléments amenés par les différentes étapes de traitement des pièces sont présentés dans le Tableau 2. Les effluents seront notamment concentrés en métaux (aluminium, chrome, cuivre, nickel, zinc...), en anions provenant des sels métalliques contenus dans les baignoires de décapage (chlorures, cyanures, nitrates, nitrites, phosphates, sulfates, fluorures) et en substances organiques issues de formulations visant à améliorer la qualité des dépôts (brillanteurs, agents complexants) (Cox et al. 2006).

Tableau 2. Principales substances présentes dans les différents bains de traitement de la filière traitement de surface.

dégraissage	décapage / dérochage	revêtements électrolytiques	conversion chimique
soude potasse solvant halogéné (trichloroéthylène, perchloroéthylène...) solvants non halogénés (toluène, xylène...) cyanures	acide fluorhydrique, nitrique, chlorhydrique, sulfurique, chromique...	acidité/alcalinité phosphore cyanures additifs métaux (Ni, Zn, Cu, Au, Ag, Pt, CrVI...) sels	acide chromique acide sulfurique CrVI cyanures phosphore

Les principales pollutions rencontrées dans les effluents industriels sont présentes sous différentes formes et peuvent être classées en trois catégories :

1. les pollutions particulaires (MES et colloïdes) ;
2. les pollutions dissoutes ;
3. les pollutions non miscibles.

1.3.1. Pollutions particulaires

Dans cette catégorie, on regroupe les particules non dissoutes qui présentent une taille variant de moins de 1 μm à plus de 100 μm , une partie de cette pollution étant visible à l'œil nu. Les matières en suspension (MES), dont les matières colloïdales constituent un ensemble de particules minérales et/ou organiques, représentent la principale cause de turbidité des rejets et peuvent s'avérer néfastes pour les écosystèmes aquatiques si elles ne sont pas traitées. En effet, une pollution aux MES peut entraîner une diminution de la luminosité et donc un ralentissement de la production primaire. De plus, elles peuvent être la cause de colmatage des cours d'eau provoquant la disparition de certains habitats (Ramade 2000). Les matières en suspension et colloïdales retrouvées dans les effluents sont par exemple des hydroxydes ou oxydes métalliques, des carbonates ou encore des poussières métalliques (Rigaud et Girard 1998).

1.3.2. Pollutions dissoutes

Les matières dissoutes représentent l'ensemble des substances organiques et/ou minérales solubles dans les rejets de taille inférieure à 1 nm. Les substances faisant partie de cette catégorie peuvent se trouver sous forme d'ions, de molécules, de polymères ou de gaz. Dans les effluents de TS, on rencontre majoritairement (Rigaud et Girard 1998) :

- **des métaux**, principalement chrome, zinc, cuivre, nickel, étain, utilisés dans les réactions de dépôt de chromage, zingage, cuivrage, nickelage et étamage ; mais aussi le fer, faisant partie de nombreux alliages métalliques, libérés notamment par les actions de décapage ; et l'aluminium pouvant être à la fois apporté par les prétraitements spécifiques au thermolaquage sur aluminium (dégraissage et décapage) et par certains flocculants (polychlorure d'aluminium) utilisés dans les stations de traitement des eaux ;
- **des cyanures** utilisés dans les dégraissants ou pour certains dépôts comme le cuivrage ou le zingage ; leur présence peut engendrer des problèmes lors du traitement des effluents, ces derniers pouvant se complexer avec certains métaux comme le nickel ;
- **des matières phosphorées**, utilisées notamment dans les étapes de dégraissage et de la phosphatation pour traiter l'acier, l'aluminium et le zinc ;
- **des matières azotées** utilisées dans les dégraissants, dans la phosphatation ou comme contre-ions de certains métaux (Fe, Cu...) ; elles peuvent être décomposées en plusieurs paramètres : l'azote total (somme de tous les composés azotés), l'azote Kjeldahl (somme de l'azote organique et ammoniacal), l'azote ammoniacal, les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-) ;
- **d'autres anions** tels que les chlorures, relargués par les bains de décapage ou de dépôt (nickelage à base de chlorure de nickel) et utilisés en station de traitement des eaux usées notamment pour l'oxydation des cyanures ; les sulfates, utilisés dans les bains de sulfate de nickel ou de conversion au chrome ; les fluorures indispensables au décapage des alliages en aluminium ; tous ces anions sont généralement nécessaires dans la composition des bains de traitement et engendrent des salinités importantes dans les effluents ;
- **d'autres cations** tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ... entrant dans la composition de certains dépôts, des dégraissants (NaOH) ou provenant de certaines étapes de traitement des effluents ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ;
- **des substances organiques** telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) et les composés organiques volatils (COVs) qui entrent dans la composition de solvants, lubrifiants, agents mouillants, agents de surface...

La pollution organique dans les eaux peut notamment être caractérisée par les paramètres suivants : le carbone organique total (COT), la demande chimique en oxygène (DCO) et les halogènes organiques adsorbables (AOX).

Le paramètre AOX représente les substances pouvant être produites suite à une réaction entre une substance organique et le chlore. Le COT représente la teneur en carbone liée à la matière organique grâce à une mesure de CO₂ après oxydation complète. La DCO correspond à la quantité d'oxygène que l'effluent consomme au cours d'une réaction d'oxydation et représente tout ce qui est en mesure d'être oxydé, c'est-à-dire les composés organiques mais aussi certains sels tels que les sulfures. En revanche, elle ne fournit aucun renseignement sur la biodégradabilité d'un effluent. Dans ce but, il est possible d'utiliser la demande biologique en oxygène (DBO) qui indique la quantité de matière biodégradable par la biomasse d'un effluent. Les résultats sont obtenus au bout de 5 ou 21 jours. Le rapport DCO/DBO permet de connaître la part biodégradable d'un effluent. La part non biodégradable est qualifiée de DCO dure et peut être due à la présence de complexants, d'agents de surface, de nitrites ou d'ammonium (Degrémont 2005). Les entreprises de TS sont donc potentiellement génératrices de DCO dure et d'une pollution organique non biodégradable. La pollution métallique générée par ces entreprises pose aussi un problème particulier. En effet, les métaux ne sont pas biodégradables, il faudra donc diminuer leur flux avant le rejet des effluents dans les milieux aquatiques.

1.3.3. Pollutions non miscibles

Les matières non miscibles regroupent les huiles (huiles de coupe et d'emboutissage) et les solvants. Ces composés sont constitués de nombreux additifs tels que les phénols, les amines aromatiques, le phtalate de di-2-éthylhexyle (DEHP), le sulfonate de perfluorooctane ou encore la tétraéthylènepentamine (TEPA) (EC 2006). Les matières non miscibles, si elles ne sont pas traitées en amont, peuvent entraîner une diminution de l'efficacité de certains traitements des effluents, notamment par l'action de certains complexants sur les métaux.

Les pollutions particulières, dissoutes et non miscibles sont extrêmement diverses et dépendent en grande partie de l'activité de l'entreprise (type de dépôt), mais aussi des lubrifiants, agents mouillants, agents de surface qui sont ajoutés dans certains bains de production. Ces pollutions, une fois rassemblées, forment un cocktail de substances qu'il faudra traiter avant de rejeter dans les systèmes aquatiques. Afin d'encadrer ces rejets, les entreprises de TS sont soumises à un cadre réglementaire strict qui est présenté dans la partie suivante.

2. Contexte réglementaire

Cette deuxième section a pour objectif de décrire la réglementation encadrant la gestion de la ressource en eau en Europe, en France, et plus particulièrement, au niveau du secteur industriel du traitement de surface.

2.1. Réglementation européenne

2.1.1. Historique des réglementations européennes

Depuis les années 70, les politiques de l'eau des États membres sont encadrées par une politique européenne. Tout comme en France, la politique de l'eau s'est d'abord intéressée aux différents usages de l'eau, puis à la réduction des pollutions. Depuis cette période, une trentaine de directives sur l'eau ont été éditées par l'Union Européenne.

L'intérêt pour la protection de l'eau débute au milieu des années 70, par la mise en place des premières directives concernant l'établissement de plusieurs seuils de qualité visant principalement à protéger les eaux utilisées par l'homme. Ces seuils couvraient les eaux de surface à destination de la consommation d'eau potable, les eaux souterraines, les eaux de baignade, les eaux piscicoles et conchylicoles. Durant la même période, d'autres seuils réglementaires ont permis pendant de nombreuses années de contrôler les émissions de rejets industriels contenant des substances dangereuses.

Cependant, dans les années 80, ces premières directives se sont avérées insuffisantes au vu de l'eutrophisation rapide que subissait une partie de la Méditerranée, la mer Baltique et la mer du Nord. Ces observations ont ainsi permis la mise en place de la directive UWWT (*Urban Waste Water Treatment*). Cette dernière, adoptée en 1991, oblige les États membres à s'équiper de systèmes de collecte et de traitement des eaux urbaines. Dans le même temps, une autre directive, concernant les émissions de nitrates, impose aux structures agricoles de contrôler leurs épandages de produits azotés (EEA 2012).

Finalement, c'est dans les années 2000 que naît une directive permettant un cadre politique communautaire dans le domaine de l'eau, il s'agit de la **Directive Cadre sur l'Eau**. Par la suite d'autres directives européennes, telles que **REACH** ou la **directive IED**, ont été instaurées permettant la réduction des pollutions émises.

2.1.2. Directive Cadre sur l'Eau

La **Directive Cadre sur l'Eau**, plus communément appelée DCE, a été publiée le 23 octobre 2000 (DCE 2000/60/CE), puis transposée en droit français par la loi du 21 avril 2004. Cette directive établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Dès les premières lignes, la directive affiche clairement ses objectifs « *L'eau n'est pas un bien marchand comme les autres mais un patrimoine qu'il faut protéger, défendre et traiter comme tel.* ».

La DCE a fixé comme objectif principal, l'atteinte du bon état écologique et chimique de l'ensemble des masses d'eau (eaux de surface, eaux souterraines, lacs, eaux côtières), en 2015 pour l'ensemble du territoire européen. Afin d'y parvenir, la DCE s'appuie sur plusieurs principes : une gestion par district hydrographique, un calendrier contenant des échéances précises, une analyse économique, la protection des écosystèmes et la participation active du public. Dans le cas des eaux de surface, le bon état écologique est évalué par des paramètres biologiques (études de divers organismes : macrophytes, poissons, diatomées et macro-invertébrés), et par des paramètres physico-chimiques (mesure de l'azote, phosphore, substances spécifiques, pH et température). Cinq seuils de l'état écologique ont été définis afin de pouvoir classer les différentes masses d'eau en fonction de chaque paramètre (Figure 10). Le bon état chimique est caractérisé par la concentration d'un certain nombre de substances (liste de 70 substances classées prioritaires) présentes ou non dans le milieu aquatique. Cet état est atteint lorsque les concentrations de ces 70 substances sont inférieures aux normes de qualité environnementale (NQE) définies dans la circulaire du 7 mai 2007. Dans le cas des masses d'eau souterraine, le bon état se caractérise tout d'abord par le bon état chimique, défini par la concentration de certaines substances (métaux, nitrates, pesticides...). Le bon état est ensuite défini par un bon état quantitatif, les prélèvements moyens à long terme ne devant pas excéder la ressource disponible.

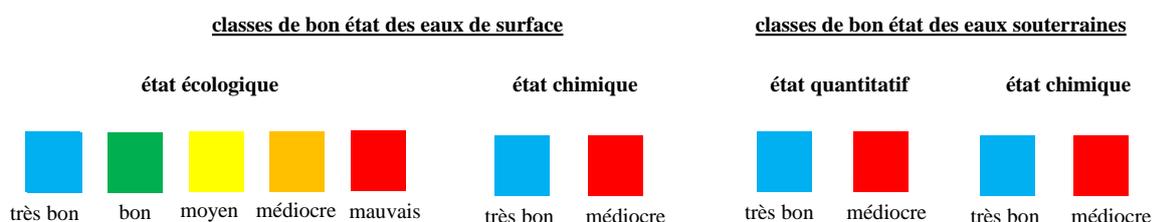


Figure 10. Classes de bon état des masses d'eau selon la DCE (source : eaufrance).

Les autres objectifs de la DCE sont la non-dégradation des ressources et des milieux, la non-augmentation de la concentration en polluants anthropiques dans les eaux souterraines, la réduction progressive de la pollution due aux substances prioritaires et la suppression des émissions, rejets et pertes de substances dangereuses prioritaires.

Dans le cadre du volet chimique, la DCE a mis en place des objectifs de réduction ou de suppression ainsi que des NQE concernant un certain nombre de substances. Elles étaient à l'origine au nombre de 33, classées en deux catégories distinctes :

1. **20 substances prioritaires (SP)** présentant un risque significatif pour l'environnement ;
2. **13 substances dangereuses prioritaires (SDP)** considérées comme persistantes, bioaccumulables et toxiques à long terme.

Cette distinction spécifique provient de la **directive européenne de 1976 (76/464/CE)** qui avait déjà établi une classification des substances chimiques en deux listes, la **Black List ou Liste I** qui comptait alors 18 substances et la **Grey List ou Liste II** qui en comptait 139. Depuis l'apparition de la DCE la liste des SP et SDP a d'ores et déjà évolué, notamment avec la **directive européenne 2013/39/UE** qui a ajouté 12 nouvelles substances à la liste initiale des 33. De plus, un certain nombre de substances annexes font l'objet d'échéances de réduction d'ici 2015 au niveau des états membres suivant la **directive 2006/11/CE** remplaçant l'ancienne directive 76/464/CE. En France, l'**arrêté du 27 juillet 2015** a, en outre, complété la liste des polluants caractéristiques du bon état écologique des eaux.

Le Tableau 3 répertorie les substances qui aujourd'hui font l'objet d'un suivi européen et national avec un objectif de réduction des rejets. On retrouve donc la liste des 53 substances caractéristiques du bon état chimique des eaux :

- l'ensemble des **21 SDP** de l'annexe I de la directive 2013/39/UE ;
- l'ensemble des **24 SP** de l'annexe I de la directive 2013/39/UE ;
- les **8 substances** de la liste I de la directive 2006/11/CE (ex 76/464/CE) non incluses dans l'annexe I de la directive 2013/39/UE.

Il répertorie également une liste des 17 polluants spécifiques, caractéristiques du bon état écologique des eaux, qui ont été retenus dans le cadre de l'action nationale.

Tableau 3. Liste des substances prises en compte dans la caractérisation de l'état des eaux.

	Substances Dangereuses Prioritaires de la DCE (SDP)	Substances Prioritaires de la DCE (SP)	substances Liste I de la directive 2006/11/CE, non incluses dans la DCE	substances retenues au titre du programme d'action national, non incluses dans la DCE
objectifs DCE concernant les rejets	suppression des rejets à l'échéance nov 2021 ou dec 2028 ou août 2033	réduction des rejets (bilan d'avancement pour 2018)	suppression des rejets	pas d'objectif DCE
<p>substances ou familles de substances concernées</p> <p>les substances en bleu avaient été répertoriées dans la liste I (= <i>black list</i>) de la directive 76/464/CE</p> <p>les substances en orange avaient été répertoriées dans la liste II (= <i>grey list</i>) de la directive 76/464/CE</p>	anthracène	1,2-dichloroéthane	aldrine	2,4 MCPA
	acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés	alconifène	DDT	AMPA
		alachlore	dieldrine	aminotriazole
		atrazine	endrine	arsenic
	cadmium et ses composés	benzène	isodrine	chlortoluron
	chloroalcane, C ₁₀₋₁₃	bifénox	perchloréthylène	chrome
	composés du tributylétain	chlorfenvinphos	tétrachlorure de carbone	cuiivre
	DEHP	chlorpyrifos	trichloroéthylène	cyprodinil
	Dicofol	cybutryne		diflufenicanil
	dioxines et composés de type dioxine	cyperméthrine		glyphosate
	diphényléthers bromés	dichlorométhane		linuron
	endosulfan	dichlorvos		métazachlore
	HAPs (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène, indéno(1,2,3-cd)pyrène)	diuron		nicosulfuron
		fluoranthène		oxadiazon
		isoproturon		pendiméthaline
		naphthalène		phosphate de tributyle
		nickel et ses composés		zinc
	heptachlore et époxyde d'heptachlore	octylphénols		
	hexabromocyclododécane	pentachlorophénol		
	hexachlorobenzène	plomb et ses composés		
	hexachlorobutadiène	simazine		
	hexachlorocyclohexane	terbutryne		
	mercure et ses composés	trichlorobenzène		
nonylphénols	trichlorométhane			
pentachlorobenzène				
quinoxifène				
trifluraline				
nombre de substances	21	24	8	17

2.1.3. Répertoire, Évaluer, Autoriser les substances Chimiques (REACH)

Le programme **REACH** (*Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals*) est un règlement européen concernant les substances chimiques qui est entré en vigueur le 1 juin 2007 (n°1907/2006). Ce règlement fusionne notamment plus d'une quarantaine de directives. L'objectif de REACH était de combler un déficit de connaissance sur les risques environnementaux et sanitaires liés aux substances chimiques, en particulier celles antérieures à 1981 pour lesquelles peu de données étaient disponibles. Les connaissances acquises devaient permettre la protection de la santé humaine (on estime à un tiers les maladies professionnelles au sein de l'Europe dû à l'exposition ou la manipulation de substances chimiques) et de l'environnement et favoriser la compétitivité industrielle européenne pour substituer les substances les plus dangereuses.

La réglementation REACH fonctionne selon quatre procédures clé :

1. **l'enregistrement** : il est obligatoire pour les producteurs et importateurs dont la quantité des substances chimiques produites ou importées dépasse une tonne par an ; dans le cas de nouvelles substances cet enregistrement a été rendu obligatoire depuis le 1^{er} juin 2008 pour que la substance soit autorisée à être fabriquée ou mise sur le marché ; dans le cas des substances existantes, l'enregistrement peut-être différé si la substance a été préenregistrée avant le 1^{er} décembre 2008 ; l'enregistrement consiste à fournir divers informations sur les substances (propriétés physico-chimiques, toxicologiques et écotoxicologiques) en fonction de leur utilisation et les mesures de gestion appropriées ;
2. **l'évaluation** : cette étape permet de classer les substances en fonction des risques, elle a aussi pour but de contrôler si les informations fournies par les importateurs ou les fournisseurs sont suffisantes, dans le cas contraire des essais supplémentaires peuvent être imposés ;
3. **l'autorisation** : elle impose l'utilisation encadrée des substances considérées à risques, notamment les substances diagnostiquées comme cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction, persistantes et bioaccumulables ; tout industriel souhaitant utiliser une de ces substances doit obtenir une autorisation ; cette procédure vise à encourager la substitution des substances dangereuses par de nouvelles substances plus sûres ;

4. **la restriction** : elle vise certaines substances ou préparations considérées comme dangereuses ; la restriction peut aller de simples conditions d'utilisation, à l'interdiction totale de production et de mise sur le marché ; ce système est antérieur à REACH et avait été mis en place par la directive 76/769 en juillet 1976 ; aujourd'hui 58 substances ou famille de substances sont soumises à restriction.

2.1.4. Directive relative aux émissions industrielles (IED)

La directive européenne 2010/75/UE relative aux émissions industrielles, nommée directive IED, remplace la directive 2008/1/CE (IPPC). Elle a pour objectif principal de définir une approche intégrée de la prévention et de la réduction de la pollution émise par les entreprises industrielles ou agricoles. Les grands principes de cette directive sont :

- le recours aux Meilleures Techniques Disponibles (MTDs) dans les activités concernées ;
- le réexamen périodique des conditions d'autorisation ;
- la remise en état du site, dans un état équivalent au « rapport de base » qui décrit, avant la mise en service, l'état du sol et des eaux souterraines.

La directive IED prévoit que les conditions d'autorisation doivent être fondées sur les MTDs. Les termes « meilleures techniques disponibles » sont définis comme suit :

- le terme « meilleures » correspond aux techniques les plus efficaces pour la protection de l'environnement dans son ensemble ;
- la notion de « techniques » regroupe les procédés de production, de traitements des effluents, en prenant en compte la manière dont les installations sont conçues, entretenues, exploitées et déclassées ; mais cette notion englobe également la substitution de produit chimique et des dispositions organisationnelles ; ainsi une technique ne se limite pas à un dispositif de réduction de la pollution, mais englobe également des systèmes de gestion environnementale ;

- le terme « disponibles » se réfère à des techniques développées à une échelle permettant une mise en place industrielle, dans des conditions techniquement et économiquement viables.

De plus, les MTDs sont caractérisées par 12 critères donnés dans l'annexe III de la directive et présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4. Critères pour la détermination des meilleures techniques disponibles.

1	utilisation de techniques produisant peu de déchets
2	utilisation de substances moins dangereuses
3	développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant
4	procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle
5	progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques
6	nature, effets et volume des émissions concernées
7	dates de mise en service des installations nouvelles ou existantes
8	délai nécessaire à la mise en place de la meilleure technique disponible
9	consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et efficacité énergétique
10	nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions sur l'environnement et des risques qui en résultent pour ce dernier
11	nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement
12	informations publiées par des organisations internationales publiques

Cependant, l'utilisation de ces différents critères pour sélectionner une MTD n'est pas aisée. Afin de faciliter cette sélection, les entreprises peuvent utiliser des documents de références appelés BREF (Best available techniques REFerence document) afin d'identifier les MTDs spécifiques à leur activité et leur niveau d'émissions associés (Evrard et al. 2016).

2.2. Règlements français

2.2.1. Bref historique

La réglementation française, telle que nous la connaissons aujourd'hui concernant la ressource en eau, découle de lois récentes, datant d'une soixantaine d'années, même si certains fondements avaient déjà été établis à l'époque romaine. C'est au XIX^e siècle, avec le développement croissant de l'urbanisation et de l'industrialisation, que la qualité de l'eau devient une source de préoccupation. Il apparaît alors les premières règles de police administrative dans le domaine de l'eau avec la **loi du 8 avril 1898**. Elle intervient pour organiser les différents usages de l'eau grâce à un système d'autorisation. Il s'agit ici de préserver les ressources en eau potable face au développement industriel croissant et d'assurer un accès à l'eau aux exploitations agricoles. Les préoccupations d'ordre écologique apparaîtront bien plus tard.

C'est seulement en 1964 que la première loi sur l'eau voit le jour, avec la **loi du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution** (loi n°64-1245). Cette loi introduit plusieurs innovations encore présentes aujourd'hui. La principale étant le découpage de la France en bassins hydrographiques ou bassins versants (Figure 11). On en dénombre 12 dont 6 en métropole. C'est la première fois en France, qu'une entité naturelle correspond à une circonscription administrative.



Figure 11. Limites des bassins versants français des 6 agences de l'eau (CNRS 2013).

Chaque bassin comporte une structure consultative (les comités de bassin), chargée d'y élaborer la politique de gestion de l'eau en prenant en compte les décisions nationales et européennes, et un organisme exécutif (les Agences de l'Eau) qui a en charge de mettre en œuvre la politique des comités de bassin (Figure 12). Un autre grand principe est introduit durant cette année, celui du « pollueur-payeur ». Des redevances sont créées et doivent être payées par les différents usagers de l'eau (Laronde et Petit 2010).

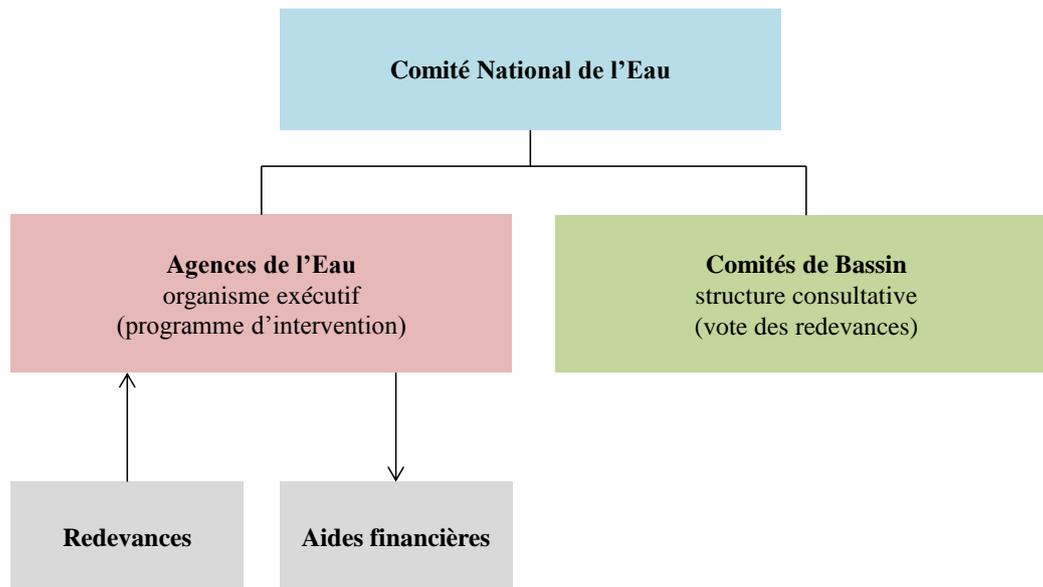


Figure 12. Principe de fonctionnement des bassins hydrographiques (Laronde et Petit 2010).

Une seconde loi importante est éditée le **29 juin 1984**, il s'agit de la « loi Pêche ». Elle organise la gestion des ressources piscicoles et introduit l'obligation d'un débit réservé, c'est-à-dire un débit minimal d'eau que tous les gestionnaires d'ouvrages hydrauliques doivent réserver au cours d'eau afin de garantir la préservation des écosystèmes aquatiques qui sont en aval des ouvrages. Ce débit réservé doit être égal à $1/10^e$ du débit moyen annuel, appelé module, pour tout nouvel ouvrage, $1/20^e$ du module pour les ouvrages situés sur des cours d'eau dont le débit moyen est supérieur à $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et $1/40^e$ du module pour les ouvrages déjà existants.

La **loi sur l'eau du 3 janvier 1992** (loi n°92-3) marque un nouveau tournant dans la considération des ressources en eau. L'eau est dorénavant considérée comme une ressource patrimoniale comme le stipule le premier article : « *L'eau fait partie du patrimoine commun de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de la ressource utilisable, dans le respect des équilibres naturels, sont d'intérêt général* ».

Les objectifs principaux de cette loi sont la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides, le développement des ressources en eau, la protection de la qualité de l'eau et la valorisation de l'eau comme ressource économique. Cette loi introduit également dans chaque bassin versant un schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE). Ces derniers sont chargés de fixer les orientations de la gestion de la ressource en eau et sont complétés par la présence de schémas d'aménagement et de gestion des eaux (SAGE) dans chaque sous-bassin versant.

La **loi du 21 avril 2004** transpose en droit français la Directive Cadre sur l'Eau initiée par la commission européenne le 23 octobre 2000 (DCE, 2000/60/CE) (cf. section 2.1.2.).

Enfin, la **loi du 30 décembre 2006** sur les milieux aquatiques dite loi « LEMA » (loi n° 2006-1772) a créé l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) qui a pour objectif de favoriser une gestion durable de la ressource en eau, des écosystèmes aquatiques, de la pêche et du patrimoine piscicole. Cet acteur de la politique de l'eau vient s'ajouter aux agences de l'eau et aux comités de bassins. Son financement est assuré à partir des ressources financières des Agences de l'Eau (principalement les redevances), dont 85 % sont financés par les usagers (Laronde et Petit 2010).

2.2.2. Recherche et Réduction des Substances Dangereuses dans l'Eau

L'action **RSDE (Recherche et Réduction des Substances Dangereuses dans l'Eau)** est une action nationale, visant à renforcer celle de la DCE lancée par la circulaire du 4 février 2002. L'objectif de cette action, divisée en deux campagnes, est dans un premier temps de caractériser les rejets d'un certain nombre de secteurs industriels, permettant ainsi d'identifier les secteurs rejetant certaines substances dangereuses, puis dans un second temps, de définir des actions prioritaires. Ainsi, pendant la première campagne de l'action RSDE, qui s'est déroulée entre 2002 et 2007, **106 substances** ont été recherchées dans les rejets (Tableau 5) de 2876 sites industriels, 167 stations d'épuration urbaines et 22 centres de production d'électricité.

Tableau 5. Liste des 106 substances recherchées dans les rejets (Barré et al. 2008).

1 acide organique : • acide chloroacétique	8 chlorophénols : • 2 chlorophénol • 2,4 dichlorophénol • 2,4,5 trichlorophénol • 2,4,6 trichlorophénol • 3 chlorophénol • 4 chlorophénol • 4-chloro-3-méthylphénol • pentachlorophénol	3 BDE : • décabromodiphényléther • octabromodiphényléther • pentobromodiphényléther	12 pesticides : • alachlore • alpha endosulfan • alpha hexachlorocyclohexane • atrazine • béta endosulfan • chlorfenvinphos • chlorpyrifos • diuron • gamma isomère - lindane • isoproturon • simazine • trifluraline
3 alkylphénols : • 4-(para)-nonylphénol • 4-tert-butylphénol • para-tert-octylphénol	3 chlorotoluènes : • 2-chlorotoluène • 3-chlorotoluène • 4-chlorotoluène	9 HAP : • acénaphène • anthracène • benzo(a)pyrène • benzo(b)fluoranthène • benzo(g,h,i)pérylène • benzo(k)fluoranthène • fluoranthène • indéno(1,2,3-cd)pyrène • naphthalène	1 phosphate : • tributylphosphate
5 anilines : • 2 chloroaniline • 3 chloroaniline • 3,4 dichloroaniline • 4 chloroaniline • 4-chloro-2 nitraniline	18 COHV : • 1,1 dichloroéthane • 1,1 dichloroéthylène • 1,1,1 trichloroéthane • 1,1,2 trichloroéthane • 1,1,2,2 tétrachloroéthane • 1,2 dichloroéthane • 1,2 dichloroéthylène • 3-chloroprène • chloroforme • chloroprène • chlorure de méthylène • chlorure de vinyle • Hexachlorobutadiène • hexachloroéthane • hexachloropentadiène • tétrachloroéthylène • tétrachlorure de carbone • trichloroéthylène	8 métaux : • arsenic et ses composés • cadmium et ses composés • chrome et ses composés • cuivre et ses composés • mercure et ses composés • nickel et ses composés • plomb et ses composés • zinc et ses composés	1 phthalate : • di(2-éthylexyl)phthalate
5 BTEX : • benzène • éthylbenzène • isopropylbenzène • toluène • xylène (somme o, m, p)	13 chlorobenzènes : • 1,2 dichlorobenzène • 1,2,3 trichlorobenzène • 1,2,4 trichlorobenzène • 1,2,4,5 tétrachlorobenzène • 1,3 dichlorobenzène • 1,3,5 trichlorobenzène • 1,4 dichlorobenzène • 1-chloro-2-nitrobenzène • 1-chloro-3-nitrobenzène • 1-chloro-4-nitrobenzène • chlorobenzène • hexachlorobenzène • pentachlorobenzène	2 nitro aromatiques : • 2-nitrotoluène • nitrobenzène	7 PCB : • PCB 101 • PCB 118 • PCB 138 • PCB 153 • PCB 180 • PCB 28 • PCB 52
		4 organoétains : • dibutylétain cation • monobutylétain cation • tributylétain cation • triphénylétain cation	3 autres : • chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃ • biphényle • epichlorhydrine

Les substances choisies pour cet état des lieux font partie des substances faisant l'objet d'un objectif de suppression ou de réduction dans les rejets. De plus, des mesures de pH, conductivité, teneur en MES, DCO ont été réalisées. En parallèle, dans 10 % des cas, des tests écotoxicologiques ont été effectués afin de mettre en exergue un éventuel lien entre composition physico-chimique et toxicité des rejets.

Les tests écotoxicologiques utilisés sont les suivants :

- **test algue 72h** (NF T 90-375) : détermination de la toxicité chronique des eaux par inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce *Pseudokirchneriella subcapitata* (*Selenastrum Capricornutum*) ;
- **test daphnies 24h** (NF EN ISO 6341) : détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia magna* strauss (Cladocera, Crustacea) – essai de toxicité aiguë ;
- **test cériodaphnie 7j** (NT T 90-376) : détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de *Ceriodaphnia dubia* en 7 jours.

Consécutivement à cette première campagne, le secteur du TS, s'est classé en deuxième position quant au nombre de substances retrouvées dans les rejets, avec un total de 102 substances quantifiées au moins une fois dans un rejet, dont 18 SDP et 27 SP. Parmi les substances les plus quantifiées on trouve les métaux, dont le chrome et le nickel qui sont présents dans plus de 50 % des sites. Le secteur du TS est aussi le secteur le plus représenté lors de cette première campagne avec la participation de 657 sites de prélèvements.

Suite à ces résultats, une deuxième campagne d'action a été mise en place au travers de la circulaire du 5 janvier 2009. Trois phases distinctes y sont décrites :

1. **une surveillance initiale** qui se traduit par une campagne de six mesures mensuelles qui doit être réalisée à partir d'une liste de substances déterminée en fonction de l'activité de l'industriel ;
2. le maintien d'**une surveillance pérenne** pour certaines substances détectées ou qui, aux concentrations détectées, peuvent être impactantes pour le milieu ;
3. **une étude technico-économique** présentant les possibilités de réduction ou de suppression de certaines substances dangereuses devant être mise en place dans un délai de 18 mois à compter du démarrage de la surveillance pérenne.

Le Tableau 6 présente la liste de 24 substances qui ont été classées dans la circulaire ministérielle du 27 avril 2011 pour la filière du traitement de surface. Parmi ces 24 substances, 13 sont systématiquement retrouvées (en gras dans le Tableau 6). Cette circulaire a également défini deux flux journaliers moyens d'émission : un seuil nommé **flux A** au-delà duquel la surveillance est requise et un seuil nommé **flux B** au-delà duquel la surveillance et la réduction sont requises. Par exemple, pour les 3 HAPs, anthracène, fluoranthène et naphthalène, les flux A et B sont respectivement de 2 et 10 g j⁻¹, 4 et 30 g j⁻¹ et 20 et 100 g j⁻¹. Si le flux journalier est inférieur à la valeur de la colonne A, alors il est nécessaire de prendre en compte l'état du milieu récepteur pour évaluer si la substance doit être maintenue en surveillance pérenne ou non. Cette liste de substances peut être adaptée en fonction des caractéristiques des entreprises et en fonction des résultats de la première campagne RSDE si l'entreprise y a participé.

Tableau 6. Liste des 24 substances de la circulaire ministérielle du 27 avril 2011 et flux d'émission associés (en g j⁻¹) (en gras les substances les plus communément rencontrées, en italique les substances dont la présence a été constatée).

	flux A	flux B
nonyphénols	2	10
cadmium et ses composés	2	10
chloroforme	20	100
chrome et ses composés	200	500
cuivre et ses composés	200	500
fluoranthène	4	30
mercure et ses composés	2	5
naphtalène	20	100
nickel et ses composés	20	100
plomb et ses composés	20	100
zinc et ses composés	200	500
trichloroéthylène	2	5
tétrachloroéthylène	2	5
<i>anthracène</i>	2	10
<i>arsenic et ses composés</i>	10	100
<i>dichlorométhane</i>	20	100
<i>hexachlorobenzène</i>	2	5
<i>octylphénols</i>	10	30
<i>diphényléther polybromés</i>	2	5
<i>(somme de BDE 47, 99, 100, 154, 153, 183, 209)</i>	2	5
<i>toluène</i>	300	1000
<i>monobutylétain cation</i>	300	500
<i>dibutylétain cation</i>	300	500
<i>tributylétain cation</i>	2	5
<i>tétrachlorure de carbone</i>	2	5
<i>chloroalcanes* C₁₀-C₁₃</i>	2	10

* à évaluer dans le cas d'utilisation d'huiles de coupe

Avec 657 sites retenus pour cette action, le secteur du TS était le plus représenté. Parmi les substances les plus retrouvées, on peut noter les métaux, mais aussi une forte proportion de molécules organiques qui n'étaient pas suivies jusqu'à présent, telles que certains HAPs comme le naphthalène, le fluoranthène, l'acénaphène et l'anthracène ou certains APs tels que le 4-(para)-nonylphénol et le para-tert-octylphénol (Figure 13).

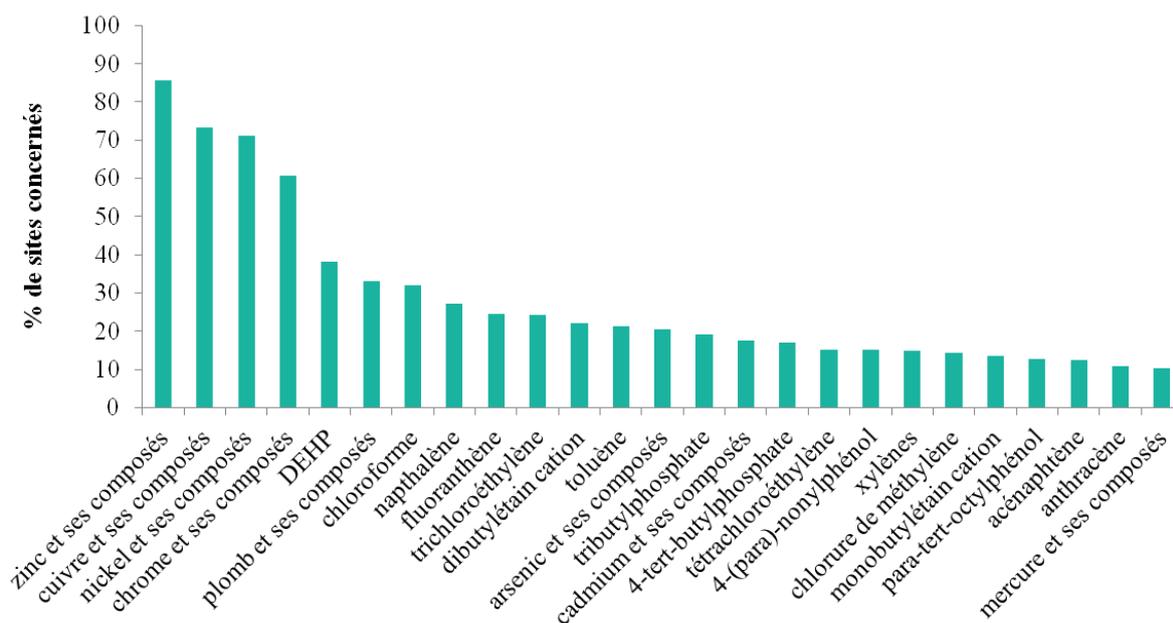


Figure 13. Substances quantifiées dans au moins 10 % des sites du secteur du traitement de surface (Barré et al. 2008).

En dehors du secteur du TS, il s'avère que les métaux et les HAPs sont les deux familles chimiques les plus retrouvées dans tous les types de rejets (installations classées, stations d'épuration urbaines et centres de production électrique) avec respectivement 94,3 % et 45,9 % d'occurrence. Les APs arrivent en cinquième position avec 31,6 % (Barré et al. 2008). Cette campagne a notamment permis, outre une meilleure connaissance de la composition des rejets, de cibler des substances d'intérêt qui devront être éliminées des rejets. À titre d'exemple, le Tableau 7 répertorie les six mesures effectuées dans la cadre de la surveillance initiale des rejets de l'entreprise Zindel.

Tableau 7. Exemple de surveillance initiale de la campagne RSDE pour Zindel réalisée en 2011 (concentrations exprimées en $\mu\text{g L}^{-1}$; en gras les substances identifiées au moins une fois).

	1	2	3	4	5	6
nonyphénols	2,8	2,1	11,2	< 0,1	3,2	5,5
cadmium et ses composés	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
chloroforme	96,7	58,5	38	65,8	111	48,1
chrome et ses composés	769	637	810	491	394	284
cuivre et ses composés	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
fluoranthène	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
mercure et ses composés	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
naphthalène	< 0,05	0,058	0,063	< 0,05	< 0,05	0,075
nickel et ses composés	423	323	178	205	158	312
plomb et ses composés	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
zinc et ses composés	1440	705	696	903	641	827
trichloroéthylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
tétrachloroéthylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
anthracène	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
arsenic et ses composés	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
dichlorométhane	3,4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
hexachlorobenzène	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
octylphénols	1,1	1,2	4,7	1,3	2,4	0,2
toluène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
monobutylétain cation	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
dibutylétain cation	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
tributylétain cation	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
tétrachlorure de carbone	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
4-n-nonylphénol	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 0,1
4-tert octylphénol	1,07	1,24	4,66	1,32	2,4	0,15
nonylphénol monoéthoxylate	0,14	< 0,1	0,28	0,32	< 0,5	< 0,1
nonylphénol diéthoxylate	0,47	< 0,1	0,58	0,8	< 0,5	< 0,1
octylphénol monoéthoxylate	1,9	0,71	1,64	2,96	2,92	< 0,1
octylphénol diéthoxylate	3,64	< 0,1	5,08	12,6	5,01	< 0,1
4-n-octylphénol	< 1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 1	< 0,1
4-nonylphénol	2,84	2,09	11,2	< 0,1	3,16	5,5

Cette analyse met en évidence la présence de 14 substances identifiées au moins une fois sur un total de 31 substances recherchées dans les rejets, dont 6 identifiées systématiquement (chloroforme, chrome, nickel, zinc, 4-tert-octylphénol et octylphénol). Présentés en flux (Tableau 8), les résultats mettent en évidence deux composés qui présentent des concentrations supérieures au flux A (Tableau 6). Ces deux composés (Ni et Zn) devront donc faire l'objet d'une surveillance pérenne. Pour les autres, il sera nécessaire de prendre en compte l'état du milieu récepteur pour évaluer si elles doivent être maintenues en surveillance pérenne ou non.

Tableau 8. Exemple de surveillance initiale de la campagne RSDE pour Zindel en flux ($g\ j^{-1}$) pour un débit moyen de $165\ m^3$.

	1	2	3	4	5	6
nonyphénols	0,46	0,35	1,85	/	0,53	0,91
chloroforme	15,96	9,65	6,27	10,86	18,32	7,94
chrome et ses composés	126,86	105,11	133,65	81,02	65,01	46,86
naphtalène	/	0,01	0,01	/	/	0,01
nickel et ses composés	69,80	53,30	29,37	33,83	26,07	51,48
zinc et ses composés	237,60	116,33	114,84	149	105,77	136,46
dichlorométhane	0,56	/	/	/	/	/
octylphénols	0,18	0,20	0,78	0,21	0,40	0,03
4-tert octylphénol	0,18	0,20	0,77	0,21	0,40	0,02
nonylphénol monoéthoxylate	0,02	/	0,05	0,05	/	/
nonylphénol diéthoxylate	0,08	/	0,1	0,13	/	/
octylphénol monoéthoxylate	0,31	0,12	0,27	0,49	0,48	/
octylphénol diéthoxylate	0,60	/	0,84	2,08	0,83	/
4-nonylphénol	0,47	0,34	1,85	/	0,52	0,91

2.2.3. Règlements spécifiques au traitement de surface

Depuis la mise en place de certaines directives européennes, les organismes d'état sont de plus en plus stricts en ce qui concerne le respect de l'environnement. En France, le secteur du TS est depuis longtemps soumis à des lois, arrêtés ou circulaires visant à réduire le risque de pollution.

La loi du 19 juillet 1976 (n°76-663), relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (**ICPE**), met en place un cadre réglementaire pour les activités présentant des dangers, inconvénients pour la santé, le voisinage, la sécurité, la salubrité publique ou encore l'environnement. À ce titre, les entreprises de TS font partie de la nomenclature des installations classées (rubrique 2565). Selon leur activité, elles peuvent être soumises à déclaration (**DC**) ou à autorisation (**A**).

Le régime de soumission à déclaration concerne les installations ne présentant pas de dangers ou d'inconvénients majeurs tandis que le régime de soumission à autorisation concerne les installations présentant de graves dangers ou inconvénients. Dans le cas du TS, les critères de classement sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Critères de classification des installations classées pour le secteur du traitement de surface.

critère de classification	régime
mise en œuvre de cadmium	A
mise en œuvre de cyanure, si le volume des cuves est supérieur à 200 L	A
procédés utilisant des liquides (sans cyanures et cadmium et sans vibroabrasion), ayant un volume total des cuves supérieur à 1500 L	A
procédés utilisant des liquides (sans cyanures et cadmium et sans vibroabrasion), ayant un volume total des cuves supérieur à 200 L, mais inférieur ou égal à 1500 L	DC
traitement en phase gazeuse ou autres traitements sans mise en œuvre de cadmium ou de cyanures	DC
vibroabrasion, le volume total des cuves étant supérieur à 200 L	DC

Dans le cas d'un régime de déclaration, un simple signalement en préfecture est nécessaire alors que dans le cas d'un régime d'autorisation, l'exploitant doit formuler une demande d'autorisation avant la mise en fonctionnement de l'installation. Le Préfet est alors en droit de refuser ou d'accepter l'autorisation de fonctionnement.

Aujourd'hui, la loi du 19 juillet 1976 a été abrogée, mais ses principes ont été intégrés au **code de l'environnement** et font partie du livre 5 « *prévention des pollutions, risques et nuisances* ». Cette loi a pour autres effets, outre la simple classification de certaines activités industrielles, d'imposer un cadre réglementaire environnemental aux industriels dont les installations ont été soumises à autorisation par le biais de plusieurs textes de loi.

Dans le cas du TS, plusieurs textes réglementaires importants font suite à celui de 1976 comme l'**arrêté du 26 septembre 1985**. Ce dernier met en lumière les caractéristiques que les entreprises de TS doivent respecter ainsi que les seuils réglementaires de rejet dans le cas de la prévention de la pollution de l'eau. Les seuils de rejet ont depuis évolué, notamment par la mise en place de l'**arrêté du 30 juin 2006** concernant les ICPE du TS soumises à autorisation (Tableau 10).

Tableau 10. Valeurs limites d'émission des principaux polluants (mg L^{-1}) dans l'eau pour la filière traitement de surface suivant l'arrêté du 30 juin 2006 et selon le type de rejet direct ou raccordé.

paramètre / substance	rejet direct	rejet raccordé	condition sur le flux
pH (20 °C)	6,5-9	6,5-9	
température (°C)	30	30	
Ag	0,5	0,5	si flux supérieur à 1 g j^{-1}
Al	5	5	si flux supérieur à 10 g j^{-1}
As	0,1	0,1	si flux supérieur à $0,2 \text{ g j}^{-1}$
Cd	0,2	0,2	
Cr VI	0,1	0,1	
Cr III	2	2	si flux supérieur à 4 g j^{-1}
Cu	2	2	si flux supérieur à 4 g j^{-1}
Fe	5	5	si flux supérieur à 10 g j^{-1}
Hg	0,05	0,05	
Ni	2	2	si flux supérieur à 4 g j^{-1}
Pb	0,5	0,5	
Sn	2	2	si flux supérieur à 4 g j^{-1}
Zn	3	3	si flux supérieur à 6 g j^{-1}
MES	30	30	si flux supérieur à 60 g j^{-1}
CN (aisément libérables)	0,1	0,1	
F	15	15	si flux supérieur à 30 g j^{-1}
NO_2^-	20		si flux supérieur à 40 g j^{-1}
azote global	50	150	si flux supérieur à 50 g j^{-1}
P	10	50	direct : si flux supérieur à 20 g j^{-1}
P	10	50	raccordé : si flux supérieur à 100 g j^{-1}
DCO	300	600	
indice hydrocarbures	5	5	si flux supérieur à 10 g j^{-1}
AOX	5	5	si flux supérieur à 10 g j^{-1}
tributylphosphate	4	4	si flux supérieur à 8 g j^{-1}

Ces seuils de rejet peuvent être par la suite modifiés en fonction de plusieurs paramètres spécifiques à l'entreprise comme l'activité de celle-ci, le milieu récepteur dans lequel les eaux épurées sont rejetées ou le système de raccordement. Chaque entreprise possède ainsi un arrêté propre. À titre d'exemple, le Tableau 11 présente les arrêtés préfectoraux des trois entreprises Silac, Zindel et Galvanoplast.

Tableau 11. Valeurs limites d'émission (mg L^{-1}) et flux maximal journalier (g j^{-1}) autorisés dans les rejets de Silac (arrêté de 2010), Zindel (arrêté de 2009) et Galvanoplast (arrêté de 2007).

paramètre / substance	valeur limite d'émission			flux maximal journalier		
	Silac	Zindel	Galvanoplast	Silac	Zindel	Galvanoplast
aluminium	5	-	-	500	-	-
AOX	5	-	5	500	-	-
azote total	-	150	50	-	60000	-
Cr III	0,9	2	2	90	330	-
Cr VI	0,1	0,1	0,1	10	-	-
Cu	2	2	2	200	105	860
CN aisément libérables	-	0,1	0,1	-	-	-
DCO	150	500	300	150000	200000	-
Fe	5	5	5	500	170	2160
fluorures	30	15	15	2500	300	-
hydrocarbures totaux	0,5	-	-	50	-	-
indice hydrocarbures	-	5	5	-	1600	-
MES	25	30	30	2500	2500	-
métaux totaux (Ni, Cu, Zn, Fe, Cr)	-	15	-	-	170	-
Ni	2	3,5	2	200	70	860
nitrites	20	-	20	2000	-	-
phosphore	3	10	10	300	210	-
Ti	2	-	-	200	-	-
tributylphosphate	4	-	-	400	-	-
Zn	3	3,5	3	300	840	1300

2.2.4. Redevances

Les entreprises sont également soumises à diverses redevances, perçues par les Agences de l'Eau. Dans le cadre d'une activité industrielle, trois types de redevances peuvent être perçues :

1. **la redevance pour rejet d'effluents polluants d'origine non domestique** : elle concerne toute activité entraînant un rejet de pollution ; cette dernière est proportionnelle aux quantités annuelles de pollution rejetée après traitement éventuel (station d'épuration présente dans les entreprises) et tient compte de la production de boues ; elle est estimée soit à partir d'un suivi régulier des rejets, qui est obligatoire au-delà d'une certaine quantité de pollution rejetée, soit à partir de l'activité de l'établissement et de campagnes de mesures ponctuelles ;
2. **la redevance pour modernisation des réseaux de collecte** : elle est due par les particuliers non équipés de fosses septiques mais aussi par toute activité économique ou industrielle qui génère des rejets dans les réseaux d'assainissement public ; la redevance est calculée en fonction du volume d'eau rejetée et facturée au titre de l'assainissement ;
3. **la redevance pour le prélèvement d'eau** : elle s'applique pour des prélèvements d'eau annuels supérieurs à 10000 m³ ou 7000 m³ s'il s'agit de zone de répartition des eaux (insuffisance des ressources en eau par rapport aux besoins) ; elle est proportionnelle au volume d'eau prélevé et le taux appliqué dépend de son usage et du lieu de prélèvement afin de prendre en compte le niveau de pression exercée sur le milieu aquatique.

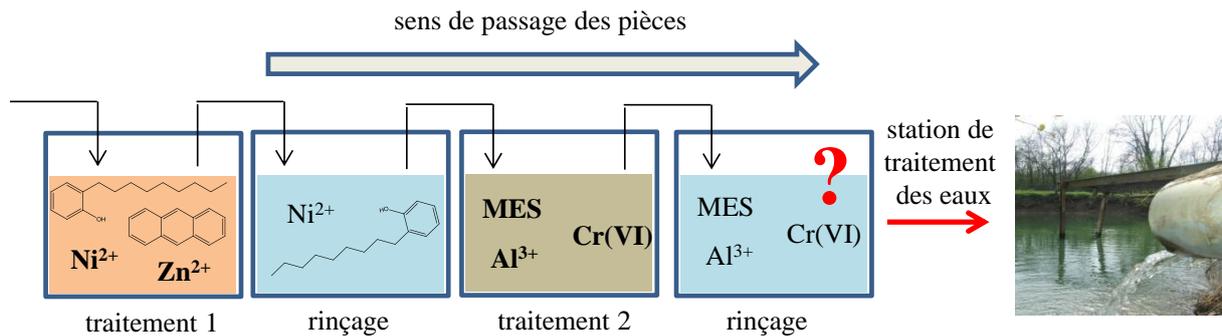
Ces diverses redevances étant fonction de la pollution générée et des volumes d'eau prélevés ou rejetés, elles incitent les industriels, notamment ceux de la filière du traitement de surface qui utilisent de grandes quantités d'eau et de produits chimiques, à diminuer leurs prélèvements d'eau, recycler leurs eaux usées et faire évoluer leur système de traitement afin de tendre vers une gestion plus responsable de la ressource en eau. Les redevances perçues permettent aussi de financer en partie des projets permettant la préservation du milieu aquatique, englobant notamment la modification de stations de traitement chez les industriels.

3. Bilan du chapitre 1



Traitement de surface

16,4 % des emplois salariés en France
56 % de traitements par voie aqueuse



- bains de traitements et de rinçages contenant un cocktail de substances inorganiques et organiques
- composition des bains dépendante des traitements appliqués

➔ **chaque rejet de TS est constitué d'un cocktail de substances différentes**



Règlementation

- réglementation de plus en plus stricte
 - évolution des valeurs d'émission des polluants depuis 1976
 - nouvelles substances recherchées dans les rejets (HAPs, APs ...) : RSDE
 - redevances incitatives

➔ **l'évolution du cadre réglementaire pousse les industriels à faire évoluer leur système de traitement des eaux afin de traiter de nouvelles substances et/ou de réduire les flux rejetés**

Chapitre 2. Méthodes conventionnelles de traitement des eaux industrielles

Comme nous avons pu le détailler dans les sections précédentes, les entreprises de TS sont génératrices de rejets complexes constitués de matières en suspension, dissoutes et/ou non miscibles. Avant d'être déversés dans les écosystèmes aquatiques, ces rejets devront être traités pour respecter les seuils réglementaires en vigueur (cf. chapitre 1 section 2). De nos jours, les industriels de ce secteur ont à leur disposition une gamme diversifiée de procédés de traitement conventionnel permettant l'épuration des rejets. Dans cette partie, nous détaillerons les procédés de traitement des eaux les plus utilisés dans le domaine du TS.

1. Fonctionnement d'une station de traitement des eaux de traitement de surface

De manière générale, les stations de traitement des eaux utilisées dans les entreprises de TS présentent toutes plus ou moins la même configuration. On peut distinguer une étape de stockage, des prétraitements, un traitement épuratoire principal couplé ou non à un traitement de finition des effluents (Figure 14).

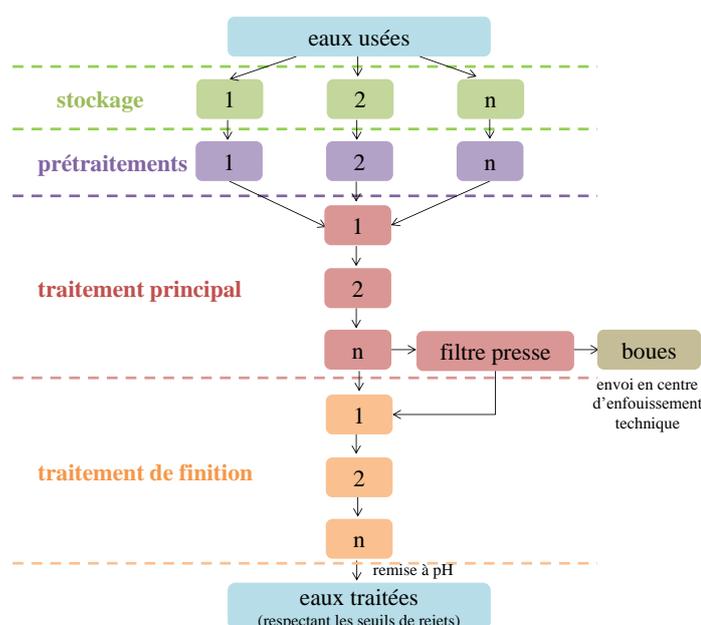


Figure 14. Schéma classique d'une station de traitement des eaux de traitement de surface.

2. Stockage

La première étape que constitue le stockage permet de séparer les effluents provenant des bains de production selon leurs caractéristiques. Trois catégories d'effluents sont distinguées :

1. **les effluents acido-basiques** ; parmi cette catégorie, une séparation peut être réalisée entre les effluents concentrés provenant des bains de traitement et les effluents provenant des rinçages ;
2. **les effluents chromiques** ;
3. **les effluents cyanurés**.

Cette étape, qui ne constitue pas un traitement à proprement parler, est néanmoins essentielle. Mélanger les effluents pourraient s'avérer problématique voire dangereux, notamment dans les entreprises utilisant des cyanures. En effet, la mise en contact de ces derniers avec des effluents acides entraîne la formation de cyanure d'hydrogène, gaz mortel pour l'homme. De plus, mélanger les effluents peut rendre difficile leur traitement notamment à cause de la formation de complexes stables (Vidonne 2009).

3. Prétraitements

Les prétraitements représentent les premières étapes de la décontamination que subissent les effluents. Ils sont réservés généralement à des effluents de nature particulière, qui requièrent des traitements spécifiques. On peut distinguer, par exemple, le déshuilage, la décyanuration ou encore la déchromatation.

3.1. Déshuilage

Le déshuilage est un prétraitement indispensable, car les résidus huileux éliminés lors des étapes de dégraissage peuvent fortement diminuer l'efficacité de traitement des effluents. En effet, les huiles non miscibles s'adsorbent sur des particules en suspension ou colloïdales et ainsi ralentissent leur sédimentation. En plus de l'élimination des huiles, cette opération s'avère bénéfique pour la diminution de certaines matières organiques (les huiles constituant une importante charge organique), et permet notamment une importante diminution de la DCO et du COT.



Figure 15. Déshuilage dans un bain de traitement.

Les huiles dans les effluents peuvent être présentes sous plusieurs formes :

- suspension : les huiles et l'effluent étant bien séparés ;
- émulsion : mélange hétérogène de deux substances non miscibles, les huiles sont généralement dispersées sous forme de petites gouttelettes dans les effluents ;
- présence simultanée d'une suspension et d'une émulsion.

Selon la dispersion des huiles dans les effluents, différentes techniques de séparation peuvent être envisagées. Dans la configuration la plus simple, c'est-à-dire la présence d'une suspension, la mise en place d'un déshuileur sera suffisante pour soutirer la plus grande partie du mélange huileux. Les déshuileurs sont le plus souvent placés directement sur les baignoires de dégraissage. Dans le cas de dispersions plus complexes telles que les émulsions, les techniques de séparation seront plus délicates à mettre en place. On peut alors envisager la séparation par centrifugation ou la séparation par ultrafiltration (filtration tangentielle entre l'huile et l'eau). Cette technique requiert des conditions de travail particulières, comme la porosité, qui doit être adaptée afin d'éliminer la totalité des huiles, une grande résistance chimique, une surface suffisante pour traiter des volumes importants d'effluents et une vitesse de circulation adaptée afin d'éviter les problèmes de colmatage (Rigaud et Girard 1998, Vidonne 2009).

3.2. Décyanuration

La décyanuration permet la transformation des ions cyanures (CN^-) en ions cyanates (CNO^-) moins toxiques, grâce à l'ajout d'hypochlorite de sodium (NaClO). La réaction a lieu en deux étapes (1 et 2). La première étape conduit à la formation de chlorure de cyanogène (CNCl), composé volatil très toxique. La seconde étape permet l'hydrolyse du chlorure de cyanogène. Pour cette réaction, le pH de la solution a un impact important sur la cinétique. Pour un pH de 10,5, la réaction prendra 35 min alors qu'à un pH de 12,5, elle ne durera pas plus de 15 min. Pour des pH inférieurs à 9,5, la réaction devient incomplète (Szafnicki et al. 1998, Cox et al. 2006, Vidonne 2009).



L'oxydation peut être poussée jusqu'au stade de la formation d'azote et de CO_2 par l'ajout d'un excès de réactif ; selon la réaction (3).



Mais, cette réaction est rarement mise en œuvre, l'oxydation en cyanate étant suffisante pour le rejet des effluents dans la plupart des cas (Boeglin 2002).

Cette méthode d'oxydation des cyanures présente plusieurs avantages : sa mise en place et son contrôle (pH, potentiel d'oxydoréduction) sont simples et son coût de traitement est faible. En revanche, elle engendre une augmentation de la salinité de l'effluent et produit des chlorures qu'il faudra éliminer par la suite ; de plus, le risque d'émission de gaz toxiques rend indispensable la mise en place d'un système de ventilation très efficace (Rigaud et Girard 1998).

Pour pallier ces désavantages, une autre technique peut être utilisée : il s'agit de l'oxydation des cyanures par l'acide monopersulfurique (H_2SO_5). Cette réaction (4) permet d'éviter la formation de chlorures de cyanogène.



La réaction doit être réalisée à un pH supérieur à 9,5, et comme pour la réaction précédente, cette dernière peut aboutir à la formation d'azote et de CO_2 (Rigaud et Girard 1998, Boeglin 2002).

3.3. Déchromatation

La déchromatation permet la réduction du chrome VI très toxique en chrome III beaucoup moins toxique et surtout plus facilement insolubilisable (*Canadian Council of Ministers of the Environment* 1999, Pichard et al. 2005). La technique la plus utilisée dans le milieu industriel est la réduction par le bisulfite de sodium (NaHSO_3). Dans les effluents, le chrome hexavalent peut être retrouvé sous la forme d'anions bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou chromate CrO_4^{2-} , qui seront réduits selon les réactions suivantes (5) et (6) (Cox et al. 2006) :



Les réactions requièrent des pH inférieurs à 2,5 pour que la cinétique soit rapide ; pour des pH supérieurs à 3,5, cette dernière devient nulle. Cette technique est simple à mettre en place, économique et très efficace mais nécessite une surveillance constante du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Boeglin 2002).

De plus, la présence dans les effluents de composés organiques peut entraîner une surconsommation de réactifs, et l'ajout en excès de bisulfite de sodium peut conduire à la formation de sulfates qui interagissent par la suite avec le calcium (formation de CaSO_4) lors des réactions de précipitation formant ainsi des volumes plus importants de boues à traiter (Trunfio et Crini 2010).

Bien que très peu utilisée, une autre méthode existe avec l'emploi de sulfate de fer (FeSO_4). Cette dernière permet une flexibilité plus importante puisqu'un pH inférieur à 6 est suffisant pour que la réduction du chrome VI ait lieu (réaction 7). Cependant, elle entraîne une production de boue importante ainsi qu'une possible augmentation de la DCO (Rigaud et Girard 1998, Boeglin 2002).



4. Traitement épuratoire

Une fois les effluents particuliers traités, ceux-ci rejoignent généralement les effluents acido-basiques afin de subir différents traitements qui sont présentés ci-dessous.

4.1. Voie physico-chimique

Parmi la gamme de traitements disponibles, la voie physico-chimique, constituée d'une succession d'étapes (Figure 16), est la filière de traitement la plus utilisée dans le monde industriel du TS. Ce traitement permet dans un premier temps, l'agrégation des colloïdes entre eux, via la coagulation, suivie dans un second temps par l'insolubilisation des polluants, principalement les métaux, via la méthode de précipitation, la floculation et enfin une séparation solide-liquide grâce à la sédimentation. Deux configurations sont rencontrées dans les stations de traitement des eaux (Figure 16). La coagulation peut être placée avant la précipitation ou avoir lieu dans le même réacteur que la précipitation.

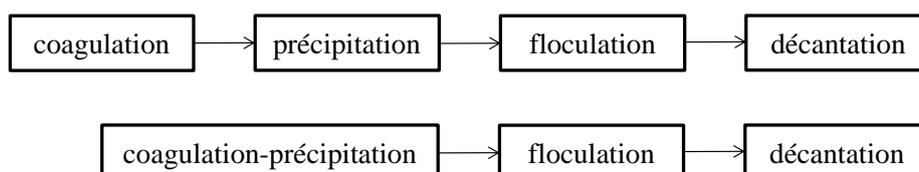


Figure 16. Configurations rencontrées pour le traitement par voie physico-chimique.

4.1.1. Coagulation

Les effluents industriels contiennent une quantité importante de colloïdes électriquement chargés (dans la plupart des cas négativement). Attirés par cette charge négative, des ions positifs se rassemblent autour des colloïdes, formant une couche. Cette dernière est décrite par plusieurs théories, notamment les théories de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La théorie de Stern, combinaison des deux théories précédemment citées, considère la formation d'une double couche autour des colloïdes : la première est adhérente au colloïde, la seconde est plus diffuse. Le potentiel à la surface de la couche adhérente peut être mesuré, il est appelé potentiel Zêta. Ce potentiel est négatif, les charges positives de la couche adhérente ne compensant pas les charges négatives de la surface du colloïde. De plus, ces fines particules sont soumises à deux forces de direction opposée, la force d'attraction gravitationnelle de van der Waals, qui dépend de la masse et de la surface spécifique des colloïdes, et la force de répulsion électrostatique, qui est liée aux charges superficielles des colloïdes. Dans la majorité des cas, c'est la force de répulsion qui est prédominante. Les particules se repoussent, empêchant ainsi une agglomération suffisante pour permettre une sédimentation. Les particules forment alors une suspension stable (Rigaud et Girard 1998, Mouchet 2000, Degrémont 2005, Sigg et al. 2006). La coagulation permet, grâce à l'ajout d'un électrolyte cationique, la déstabilisation de la suspension par neutralisation des charges négatives de la couche adhérente des colloïdes. Dans la théorie de la double couche, la coagulation permet l'annulation du potentiel Zêta (Figure 17) (Degrémont 2005).

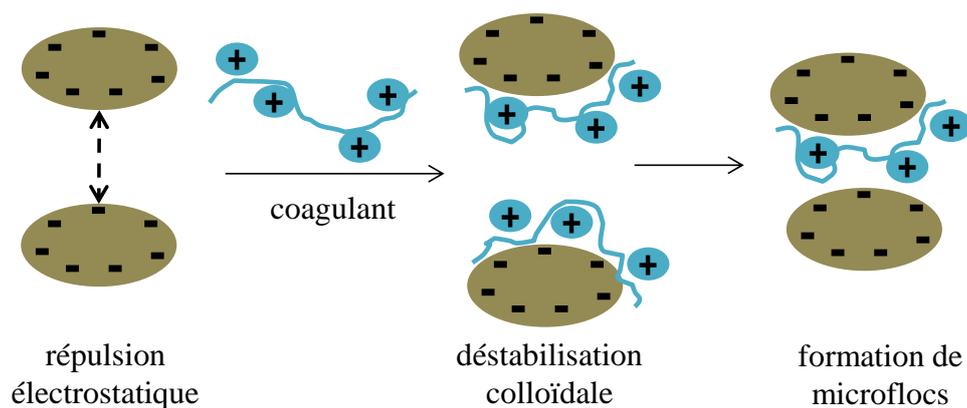
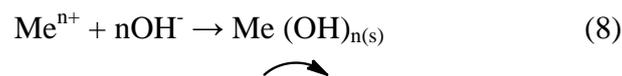


Figure 17. Principe de la coagulation.

Les coagulants utilisés sont en grande majorité minéraux. On privilégie les sels trivalents d'aluminium (sulfate ou chlorure d'aluminium, aluminate de sodium ou polymère d'aluminium) et de fer (chlorure ou chlorosulfate ferrique, sulfate ferreux) pour des raisons de coût et d'efficacité. En effet, la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée. Néanmoins, ces coagulants entraînent la formation d'un volume de boues important dû à la formation des hydroxydes métalliques. En substitution aux coagulants minéraux, il est possible d'utiliser des coagulants organiques (polymères cationiques). Ces derniers neutralisent directement les charges négatives des colloïdes sans modification du pH et peuvent être utilisés dans des conditions alcalines. De plus, le volume de boues produit est beaucoup moins important. En revanche, leur texture s'avère collante, ce qui peut être un obstacle lors de leur traitement (Rigaud et Girard 1998, Degrémont 2005, Crini et Badot 2007).

4.1.2. Précipitation

La précipitation est le traitement physico-chimique le plus utilisé dans les entreprises de TS dans le cadre de l'élimination des métaux et de certains anions. Parmi les différentes techniques de précipitation, celle permettant l'insolubilisation des contaminants comme les métaux sous forme d'hydroxydes métalliques par l'ajout d'une solution alcaline (soude ou chaux) est à l'heure actuelle la plus employée, notamment en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son faible coût et de son efficacité. Les métaux précipitent suivant la réaction (8) :



Lors de cette étape, le pH de la réaction joue un rôle primordial. En effet, c'est ce dernier qui détermine la précipitation des espèces métalliques. Le but est de déterminer le pH pour lequel les cations métalliques ont la plus faible solubilité (Szafnicki et al. 1998). Dans le cas d'entreprises très spécialisées, où seul un métal est utilisé dans le processus industriel, la recherche du pH idéal de précipitation sera aisée. En revanche, dans la majorité des cas, les effluents sont constitués d'un mélange complexe de substances, dont plusieurs métaux, qui peuvent précipiter à des pH très différents (Figure 18). Dans ce cas, les entreprises sont contraintes de rechercher la zone de pH optimale qui permettra l'insolubilisation de la plus grande quantité de cations métalliques ou de privilégier les substances les plus nocives.

Outre la précipitation par l'ajout d'une solution alcaline, d'autres techniques existent. On peut citer la précipitation par les sulfures ou par les carbonates. Ces techniques ont l'avantage de produire des composés possédant une solubilité plus faible et à des pH moins basiques. De plus, dans le cas de la précipitation par les sulfures, ces derniers ne présentent pas de caractère amphotère (Patterson 1955, Blais et al. 1999, Fu et Wang 2011).

Certaines substances permettent d'améliorer les phénomènes de précipitation ; on peut par exemple citer la coprécipitation qui utilise le fer (sous forme FeCl_3 , FeSO_4 ou $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ou les sels d'aluminium. La formation des hydroxydes de ces deux composés entraîne la précipitation, en fonction du pH, d'autres métaux. Il est aussi possible d'utiliser des insolubilisants de type organique comme agents coprécipitants. Les plus utilisés dans le monde industriel sont le trimercaptotriazine (TMT), le thiocarbonate de potassium ou sodium (STC) et le diméthylthiocarbamate de sodium (SDTC) (Figure 19). Ces trois substances entraînent, dans les effluents, des phénomènes de chélation, conduisant à la formation d'un complexe entre le chélateur et le cation complexé (Matlock et al. 2002).

Ces différentes techniques peuvent faciliter l'étape de précipitation en évitant, par exemple, la mise en place de précipitations successives (Blais et al. 1999, Matlock et al. 2002, Fu et Wang 2011).

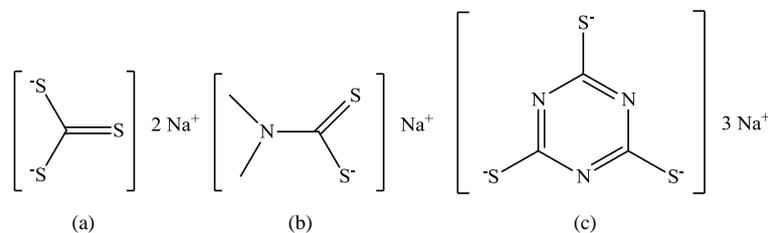


Figure 19. Formules chimiques du (a) thiocarbonate de sodium, (b) diméthylthiocarbamate de sodium et (c) trimercaptotriazine.

4.1.3. Flocculation

La flocculation permet l'agrégation des particules, préalablement neutralisées par l'étape de coagulation, sous forme de flocs plus volumineux et plus facilement décantables grâce à l'ajout d'un flocculant (Fu et Wang 2011). Ces agrégations successives sont le résultat de deux mécanismes distincts, la flocculation péricinétique (mouvement brownien) qui intervient au niveau des petites particules et la flocculation orthocinétique (brassage mécanique) génératrice de flocs plus volumineux et décantables (Degrémont 2005, Crini et Badot 2007).

Dans le secteur industriel, les polymères minéraux (silice activée) sont très peu utilisés, contrairement aux polymères de synthèse qui sont des polyélectrolytes anioniques, cationiques ou non ioniques de forte masse molaire (10^6 à 10^7 g mol⁻¹). Il s'agit principalement de polyacrylamides, polyéthylèneimines, polyvinylsulfonates ou de polyacides (Rigaud et Girard 1998, Crini et Badot 2007). Selon leur nature, les flocculants présentent différents modes d'action. Les flocculants anioniques agissent par pontage avec les cations divalents présents en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} ...). Les flocculants cationiques permettent la neutralisation des charges colloïdales restantes suite à l'étape de coagulation.

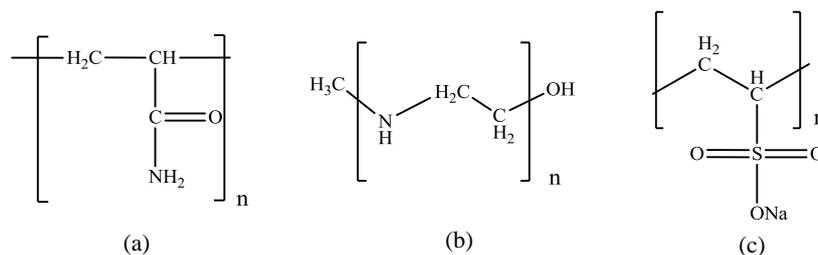


Figure 20. Formules chimiques des (a) polyacrylamides, (b) polyéthylèneimines et (c) polyvinylsulfonates.

4.1.4. Sédimentation

Afin de séparer la boue formée de l'eau clarifiée, une opération physique est nécessaire. Cette opération peut être une sédimentation, une centrifugation ou une filtration. Dans le TS, c'est la décantation qui est utilisée ou plus précisément la sédimentation. Les particules en suspension sont soumises à plusieurs forces, la force de pesanteur exercée par l'attraction terrestre, la poussée d'Archimède exercée par le liquide et la force de frottement due au déplacement d'eau entraînée par les particules. Dans la majorité des cas, c'est l'action de la pesanteur qui permet la séparation solide-liquide. L'eau clarifiée est ainsi récupérée en surface, tandis que les particules décantées sont soutirées dans le fond du décanteur. Dans le cas où les floes s'avèrent être légers, la procédure de séparation est alors inversée, on réalise une flottation. Les boues sont récupérées en surface et l'eau clarifiée est évacuée par des ramifications perforées ou des cloisons siphonides (Rigaud et Girard 1998, Degremont 2005).

Il existe plusieurs configurations de décanteurs possibles : cylindroconique, lamellaire, à flux horizontal, raclé... Le choix d'un décanteur sera orienté par les caractéristiques des particules qui doivent être séparées. Néanmoins, dans chaque cas, l'écoulement doit être homogène, avec un flux uniformément réparti, une parfaite horizontalité, un débit d'effluent régulier et une température constante (Rigaud et Girard 1998, Mouchet 2000).

4.2. Autres traitements épuratoires

Même si les traitements physico-chimiques sont les plus utilisés dans les stations de traitement des eaux des entreprises de TS, d'autres systèmes de traitement peuvent être rencontrés (Tableau 12) (Rigaud et Girard 1998, Degrémont 2005, Crini et Badot 2007).

Tableau 12. Autres systèmes de traitement utilisés dans les entreprises de traitement de surface.

procédé	principe	avantages	inconvénients
électrocoagulation/ électrofloculation	<ul style="list-style-type: none"> • création d'un champ électrique entre deux électrodes favorisant les rencontres entre les ions • libération d'ions métalliques par dissolution d'anode soluble (Al, Fe) qui permet la mise en place de phénomène de coagulation-floculation 	<ul style="list-style-type: none"> • amélioration de la co-précipitation • élimination de colloïdes et de métaux sous forme complexée • oxydation induite • boues facilement déshydratables 	<ul style="list-style-type: none"> • l'effluent doit être conducteur • ajout d'Al et Fe • production de mousse • coût élevé
extraction liquide-liquide	<ul style="list-style-type: none"> • mélange de deux phases (aqueuse et organique) provoquant un transfert de soluté • décantation et séparation des deux phases 	<ul style="list-style-type: none"> • procédé simple de transfert d'un ou plusieurs contaminants • efficace quelque soit la viscosité 	<ul style="list-style-type: none"> • coût élevé • utilisation de solvant
électrolyse simple	<ul style="list-style-type: none"> • extraction de métaux électrolysables (réduction à la cathode) • oxydation de substances polluantes et d'anions (anode) 	<ul style="list-style-type: none"> • réduction de la production de boues • utilisation possible sur les bains de rinçages (Au, Ag) 	<ul style="list-style-type: none"> • ne permet pas d'atteindre les normes de rejet imposées
électrolyse avec séparation	<ul style="list-style-type: none"> • réaction de réduction et d'oxydation au niveau des électrodes • séparation par membrane non échangeuse d'ions : migration des ions non sélectives • séparation par membrane échangeuse d'ions : migration sélective des anions ou cations selon la membrane 	<ul style="list-style-type: none"> • régénération des bains de traitements ou de rinçage • récupération sélective • réduction de la quantité de boues 	<ul style="list-style-type: none"> • coût élevé • matériel sensible (tenue chimique, mécanique, colmatage, fuite des membranes)
évaporation	<ul style="list-style-type: none"> • procédé thermique • obtention de deux phases : distillat et concentrat 	<ul style="list-style-type: none"> • recyclage de certains bains • permet la mise en place d'un système de rejet zéro liquide sur site 	<ul style="list-style-type: none"> • ne peut être utilisé pour des débits importants ($> 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) • coût élevé

L'ensemble des techniques de traitement des eaux utilisées dans le TS permet, pour la plupart, uniquement l'élimination des métaux, et ne permet pas d'obtenir des concentrations inférieures à 1 mg L^{-1} dans les rejets. Les ions tels que les nitrates, les phosphates, le calcium ou les chlorures sont peu ou pas ciblés par ces techniques et peuvent donc se retrouver en forte concentration dans les rejets. De même, les niveaux élevés de DCO dure sont souvent une problématique, lors de l'utilisation de ces traitements, car il est difficile d'éliminer celle-ci dans des conditions technico-économiques satisfaisantes. En effet, la voie physico-chimique telle qu'elle est conçue ne permet pas son élimination.

De plus, les stations physico-chimiques des entreprises de TS sont souvent anciennes, et donc, dans la majorité des cas, ne sont plus adaptées aux flux de l'entreprise et à sa pollution. L'optimisation de ces stations peut donc constituer une première étape afin d'améliorer la qualité des rejets. En outre, il est aussi possible d'obtenir de meilleures performances épuratoires en utilisant des techniques dites de finition. Là encore, un panel important de techniques peut être utilisé, dont certaines d'entre elles sont présentées dans la partie suivante.

5. Traitements de finition

Au vu des réglementations de plus en plus strictes, les traitements dits de finition se sont développés. Ces derniers sont appliqués en complément des traitements décrits précédemment. Les principaux traitements de finition rencontrés dans les entreprises de TS sont :

- la filtration
- l'adsorption
- l'échange d'ions

5.1. Filtration

La filtration physique fait partie des procédés conventionnels de traitement de finition des effluents. Elle permet, selon le procédé de séparation, de retenir des substances de tailles diverses qui n'ont pas été éliminées lors des traitements physico-chimiques classiques (Figure 21).

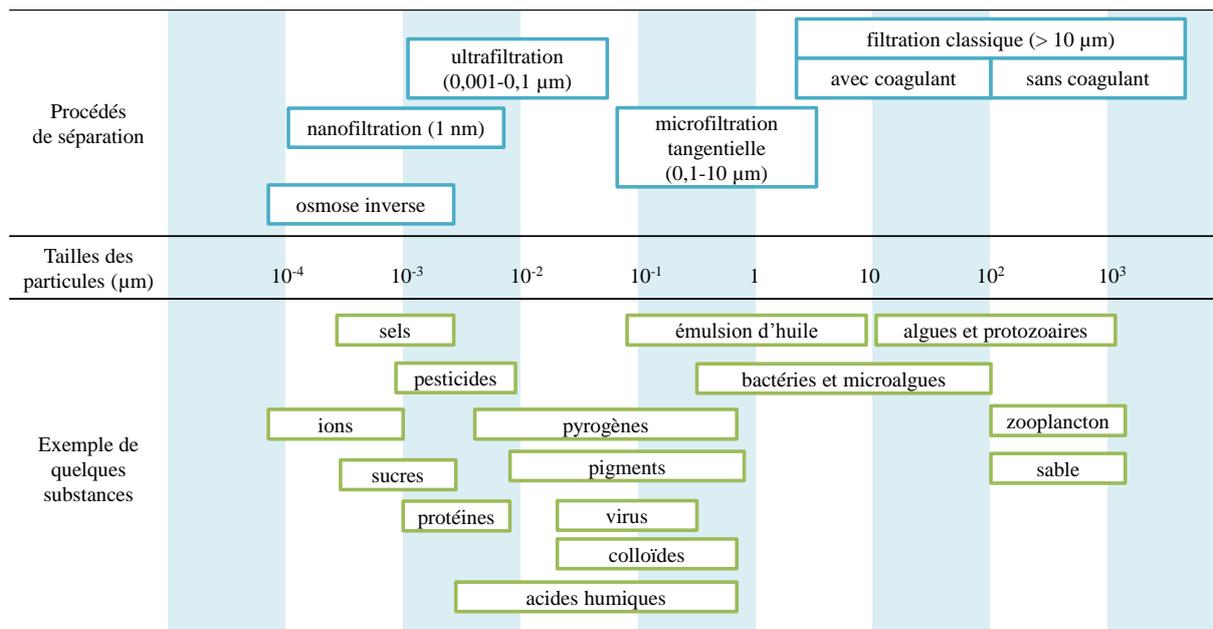


Figure 21. Techniques de filtration pouvant être employées en fonction de la taille des particules (Rigaud et Girard 1998).

5.1.1. Filtration classique

La technique de filtration la plus répandue dans les entreprises de TS est la filtration sur sable ou sur filtre bicouche (généralement sable/anthracite). Les filtres à sable sont constitués de couches de sable de qualité, granulométrie et hauteur variables dans lesquelles l'effluent circule. Dans le cas des filtres bicouches, une partie du sable est remplacée par un matériau plus léger mais dont la taille est supérieure à celle du sable. Cette couche sert de finition et de sécurité et permet d'obtenir une meilleure répartition des MES (les plus grossières étant retenues par la couche possédant la plus grosse granulométrie (Degrémont 2005).

L'efficacité de la filtration dépendra des caractéristiques des effluents, de la hauteur du lit filtrant et de la vitesse de circulation de l'effluent à travers ce lit. Un des inconvénients de cette technique est le colmatage rapide. Les filtres à sable ou bicouche nécessitent donc un entretien qui comprend des nettoyages et des détassements réguliers grâce à un flux d'eau de sens contraire au passage de l'effluent (Rigaud et Girard 1998, Degrémont 2005).

5.1.2. Filtration membranaire

Outre les filtres à sable, les procédés membranaires se sont fortement développés. Ces techniques de séparation, exclusivement physiques, se basent sur la taille, la charge électrique et l'affinité des substances vis-à-vis de la membrane, pour séparer les polluants de l'effluent (Crini et Badot 2007, Crini et al. 2009).

Parmi les procédés membranaires, on distingue la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) ; ces techniques diffèrent notamment en fonction de leur seuil de coupure qui représente la capacité de la membrane à pouvoir retenir des substances de tailles différentes (Figure 21). Initialement dédiées à la production d'eau potable, les techniques membranaires commencent à s'implanter dans les entreprises de TS, notamment au niveau du recyclage de certains bains à haute valeur ajoutée (récupération de métaux précieux), mais aussi au niveau du traitement des effluents. Ces techniques ont l'avantage d'utiliser peu ou pas de produits chimiques et de produire un effluent possédant une très grande qualité chimique et microbiologique. En revanche, leur coût très important (installation et entretien) freine les industriels, en particulier les PME, dans l'installation de ces systèmes.

5.2. Adsorption

5.2.1. Principe

Contrairement à la filtration membranaire, la technique d'adsorption liquide-solide est aujourd'hui largement utilisée pour la récupération spécifique de certaines substances ou pour le traitement des effluents industriels en complément des traitements physico-chimiques (Sun et Meunier 2003, Crini et al. 2009). Elle met en jeu certaines molécules (les adsorbats) présentes dans les rejets (le solvant) qui viennent se fixer sur la surface externe et interne d'un solide (l'adsorbant). Ces trois composantes possèdent chacune des caractéristiques qui jouent un rôle dans le processus d'adsorption. Même si l'adsorbant est au centre des performances d'adsorption, les interactions entre l'adsorbant, le solvant et l'adsorbat ne doivent pas être négligées (Figure 22).

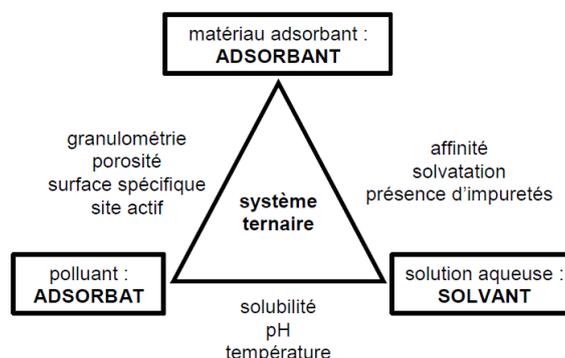


Figure 22. Interactions entre les trois composantes d'un système d'adsorption (Crini et Badot 2007).

Deux types d'interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant peuvent être distinguées, l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption (Ruthven 1984, Degrémont 2005, Crini et al. 2009, Crini et Badot 2010).

1. **les phénomènes d'adsorption** physiques dépendent de forces d'attraction physiques (forces de van der Waals et interactions électrostatiques) et aboutissent à une adsorption de surface ; dans ce cas, aucune énergie d'activation n'est nécessaire, les liaisons mises en jeu sont faibles et réversibles ;
2. **les phénomènes de chimisorption** mettent en jeu des liaisons chimiques (liaisons ioniques ou covalentes) qui, contrairement aux phénomènes de physisorption, nécessitent une énergie d'activation ; dans ce cas les liaisons sont plus faiblement réversibles voire irréversibles.

En outre, il existe d'autres phénomènes comme la diffusion qui est due à la structure et à la forme de l'adsorbant (Figure 23). On distingue trois étapes : 1) la diffusion de l'adsorbat au cœur de la solution, 2) la diffusion externe qui aboutit à la formation d'un film autour de l'adsorbant et 3) la diffusion interparticulaire qui correspond à la diffusion de l'adsorbat au sein des pores de l'adsorbant. L'étape finale du processus de diffusion est la réaction d'adsorption physique et/ou chimique.

Ces trois types d'interactions dépendent des caractéristiques structurales chimiques et physiques des matériaux, notamment de sa texture et de ses propriétés physico-chimiques. La texture est caractérisée par le type de particule (forme, nature), la granulométrie (distribution), la porosité et la surface spécifique. Les propriétés physico-chimiques sont caractérisées par les fonctions de surface du matériau (sites actifs, nature et nombre de ligands), le caractère chimique (ionique, amphotère et/ou amphiphile) et le potentiel zêta (Crini 2005, Crini et Badot 2007).

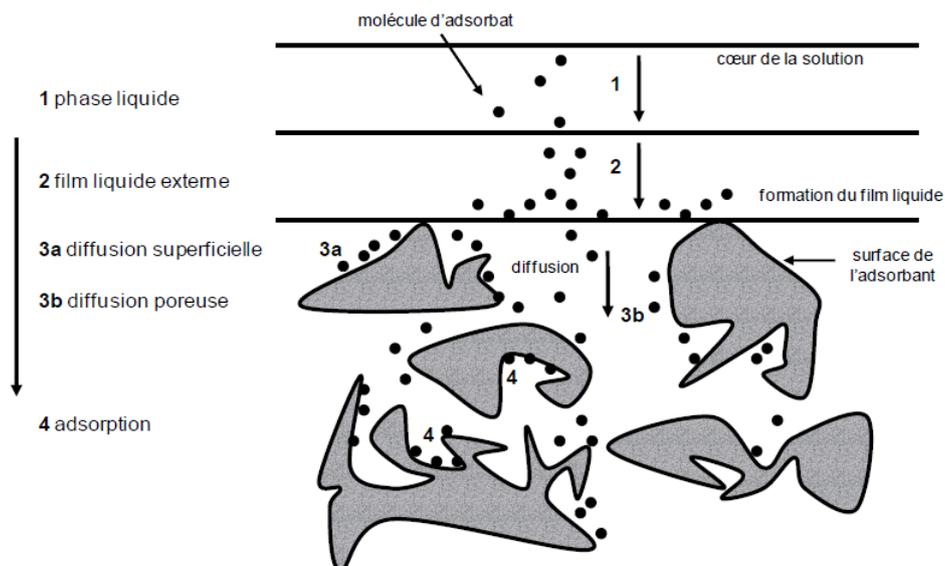


Figure 23. Étapes de diffusion de molécules d'adsorbant lors de leur adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et al. 2009).

Dans ce système de traitement, le choix de l'adsorbant est donc primordial et dépend notamment des polluants à éliminer. Or, il existe sur le marché, un nombre important d'adsorbants conventionnels et non conventionnels, possédant chacun des avantages et des inconvénients. Pour un industriel, le choix de l'adsorbant se fera selon un compromis entre efficacité et viabilité économique, et l'adsorbant devra posséder le maximum des caractéristiques suivantes (Volesky 2001, Crini 2005, Crini 2006b) :

- être bon marché et facilement disponible ;
- posséder des caractéristiques texturales particulières en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique ;
- être modulable, tout en étant stable d'un point de vue chimique, thermique et mécanique ;
- posséder de fortes capacités d'adsorption envers des substances variées ;
- posséder des cinétiques d'adsorption rapides ;
- posséder des sélectivités importantes ;
- être efficace quelles que soient les conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température...) ;
- être facilement régénérable.

Il n'existe pas de matériau unique capable de réunir parfaitement l'ensemble de ces critères (Crini 2005). De plus, les performances épuratoires varient fortement d'un adsorbant à l'autre.

Les phénomènes d'adsorption étudiés sur des solutions contenant un ou deux polluants peuvent être décrits par des isothermes. Ces courbes permettent de décrire la relation, à l'équilibre d'adsorption, entre la quantité de polluants retenue par gramme d'adsorbant (q_e) et la concentration du polluant en solution (C_e) à température constante. Les isothermes d'adsorption sont caractérisées par leur allure générale et leur pente à l'origine (Crini et Badot 2007). Les données expérimentales peuvent donc être modélisées en utilisant des modèles empiriques à deux inconnues dont les plus connus sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir. Dans ce dernier cas, il est possible d'obtenir la capacité d'adsorption maximale (q_{max}) d'un adsorbant. Cette valeur correspond à un jeu de données pour des conditions spécifiques (pH, température, force ionique, agitation...) et peut permettre la comparaison entre plusieurs adsorbants si les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées. En revanche, ces modèles théoriques, initialement développés à partir de polluants en phase gazeuse, sont basés sur plusieurs hypothèses concernant les polluants et leur interaction avec l'adsorbant et ne permettent pas de comprendre les phénomènes d'adsorption. De plus, ces modèles ne tiennent pas compte des compétitions éventuelles entre les polluants pour un même site actif. Certaines équations multiples permettent de tenir compte de ces phénomènes, mais elles restent difficiles à interpréter.

5.2.2. Charbons actifs

À l'heure actuelle, ce sont les charbons actifs (CA) qui sont les plus employés. Les CA sont fabriqués à partir de précurseurs hydrogénocarbonés contenant un fort pourcentage de carbone (la quasi-totalité des matières végétales naturelles peuvent être utilisées). Les précurseurs les plus souvent rencontrés sont le bois, la tourbe, le charbon de bois et la lignite (Worch 2012). De plus en plus de précurseurs non conventionnels (sous-produits agricoles) sont utilisés en raison de leur faible coût : on trouve notamment la paille de riz ou de blé, les noyaux de fruits (noix, abricot...), les épis de maïs, la noix de coco ou les résidus de pneus (Dias et al. 2007, Ioannidou et Zabaniotou 2007, Worch 2012). Ces précurseurs constituent la matière première et les CA sont ensuite produits par deux méthodes : l'activation physique ou l'activation chimique.

1. **l'activation physique** débute par une étape de carbonisation (sous atmosphère inerte et température comprise entre 600 et 900°C) qui permet la conversion de la matière organique en carbone et engendre une première structure poreuse ; cette étape est suivie d'un second traitement thermique (activation) réalisé entre 700 et 1000°C par un gaz oxydant ;
2. **l'activation chimique** débute par la mise en contact du précurseur avec un agent activant (potasse, acide phosphorique, chlorure de zinc) ; les matériaux subissent ensuite un unique traitement thermique (500 - 900°C) ; dans le cas d'une activation chimique, carbonisation et activation ont lieu simultanément durant le traitement thermique ; de nombreux rinçages sont ensuite réalisés afin d'éliminer les résidus de l'agent activant (Crini et Badot 2010, Ali et al. 2012).

L'activation des divers précurseurs confère au matériau leur chimie de surface, leurs propriétés d'adsorption et leur surface poreuse très importante (400 - 2000 m² g⁻¹ selon les précurseurs utilisés). Trois types de pores peuvent être distingués selon leurs dimensions : les macropores (> 50 nm), les mésopores (2 < x < 50 nm) et les micropores (< 2 nm) (Sun et Meunier 2003). Les micropores composent la plus grande partie de la surface poreuse (> 90 %) des CA et sont responsables en majorité des phénomènes d'adsorption. Les macropores et mésopores permettent l'accès à ces micropores.

Les CA peuvent être considérés comme des adsorbants à très large spectre et peuvent être utilisés pour éliminer des micropolluants organiques (pesticides, dérivés aromatiques et phénoliques...) et inorganiques (Co, Hg, Cr...) (Tableau 13).

Les formes les plus utilisées des CA sont la poudre (charbon actif en poudre CAP) et les granulés (charbon actif en grain CAG). Les CAP sont le plus souvent utilisés en continu, combinés aux réactifs de floculation, ou de manière ponctuelle, lorsqu'un pic de pollution est détecté. Dans les deux cas de figure, les CAP se retrouveront à terme dans les boues. Les CAP ont l'avantage d'être moins coûteux que les CAG et plus simples d'utilisation, mais leur régénération est impossible et ils ne permettent pas d'éliminer les substances à l'état de traces sans addition d'un excès de CAP. Les CAG sont utilisés sous forme de lit filtrant, permettant en plus de l'adsorption une étape de filtration supplémentaire. De plus, ce système permet la régénération des CA et ainsi leur réutilisation (Degrémont 2005).

5.2.3. Autres adsorbants conventionnels

Outre les CA, il existe d'autres matériaux commerciaux considérés comme adsorbants conventionnels comme les zéolites, les alumines et les silices (Tableau 13). Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins tétraédriques reliés entre eux par un atome d'oxygène. La structure poreuse des zéolites est formée par leur réseau cristallin : elle est donc uniforme, contrairement à celle des CA. Ces adsorbants peuvent être hydrophiles ou hydrophobes et leur coût est moindre comparé à un CA. En revanche, leur surface spécifique est plus faible (500 - 800 m² g⁻¹) (Babel et Kurniawan 2003, Sun et Meunier 2003, Kurniawan et al. 2006, Ali et al. 2012). Les alumines activées (surface spécifique 200 - 400 m² g⁻¹) sont obtenues grâce à une déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Ces adsorbants sont très hydrophiles et couramment utilisés pour le séchage. Les silices (surface spécifique 600 - 800 m² g⁻¹) sont des adsorbants synthétiques, utilisés principalement pour retenir des molécules polaires. Ces adsorbants sont généralement utilisés pour le séchage, la séparation de composés aromatiques et le traitement de gaz (Sun et Meunier 2003). Contrairement aux CA, ces adsorbants sont peu utilisés en TS, notamment à cause de leur coût, bien qu'il existe de nombreuses études attestant de leur capacité à complexer les métaux.

Tableau 13. Exemples d'adsorbants conventionnels utilisés pour éliminer des substances organiques et minérales présentes en solution, q_{max} représentant la capacité d'adsorption maximale.

adsorbant	polluant	q_{max} (mg g ⁻¹)	référence
alumine	Cd ²⁺	35,06	(Naiya et al. 2009)
alumine	Pb ²⁺	83,33	(Naiya et al. 2009)
bentonite	Cd ²⁺	9,27	(Ulmanu et al. 2003)
CAG ¹	p-crésol	174	(Nouri et al. 2002)
CAG ¹	p-nitrophénol	224	(Nouri et al. 2002)
CAG ²	Cu ²⁺	6,1	(Bansode et al. 2003)
CAG ²	Zn ²⁺	0,29	(Bansode et al. 2003)
CAG ³	Basic Red 21	720	(Allen et al. 2003)
CAG ³	Basic Yellow 21	860	(Allen et al. 2003)
CAG ³	Cr(VI)	145	(Sharma et Forster 1996)
perlite	Cr(III)	1,4	(Chakir et al. 2002)
zéolite	Cu ²⁺	21,1	(Perić et al. 2004)
zéolite	Zn ²⁺	13,07	(Perić et al. 2004)
zéolite	Everzol Black B	60,6	(Ozdemir et al. 2004)
zéolite	Everzol Red 3BS	111,1	(Ozdemir et al. 2004)

1 Calgon filtrasorb 100, charbon commercial

2 Calgon filtrasorb 200, charbon commercial

3 Calgon filtrasorb 400, charbon commercial

5.3. Échange d'ions

L'échange d'ions est une technique de transfert liquide-solide qui utilise des résines organiques obtenues par synthèse. Cette technique permet d'échanger certaines substances ioniques dissoutes grâce à l'utilisation d'échangeurs d'ions. Elles peuvent être utilisées afin de recycler certains bains (bains de rinçage ou contenant des métaux précieux) ou comme traitement de finition. Ces échangeurs sont constitués d'une matrice organique réticulée sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité vis-à-vis de tel ou tel ion. Deux types de matériaux conventionnels sont couramment utilisés dans le traitement des eaux : les résines échangeuses d'ions et les résines complexantes (Crini et Badot 2007). Il existe en outre les résines dites adsorbantes qui correspondent à une gamme relativement importante et récente de polymères ne possédant pas de site actif, mais présentant des degrés de porosité et de polarité importants.

5.3.1. Résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un squelette organique (polystyrénique, acrylique ou formophénolique) sur lequel sont greffés des groupements cationiques ou anioniques. On distingue quatre types d'échangeurs (Degrémont 2005) :

1. les cations forts : on parle ainsi de résines cationiques fortes (CF) ; ces échangeurs fortement acides sont caractérisés, par exemple, par la présence de groupes sulfoniques HSO_3^- ;
2. les anions forts : ces échangeurs d'anions fortement basiques (AF) sont caractérisés par des amines quaternaires ;
3. les cations faibles : ces échangeurs cationiques faiblement acides (Cf) sont caractérisés par la présence de groupes carboxyliques COOH ;
4. les anions faibles : ce sont des résines anioniques faibles (Af), caractérisées par des amines tertiaires.

Ces groupements fonctionnels sont capables de permuter leurs ions mobiles avec des ions de même charge présents en solution sans modification apparente de la résine et sans modification du nombre total de charges présentes en solution (Degrémont 2005, Dardel 2015). Ces résines peuvent donc être utilisées sous de nombreuses formes ioniques. Mais dans la majorité des cas, en TS, c'est la forme sodium qui sera utilisée, notamment à cause de la faible affinité de la résine pour ce cation.

Les principales réactions d'échange pouvant avoir lieu sont présentées par les réactions 12, 13, 14, 15 et 16 où R représente la résine et M⁻ ou M⁺ représente les anions ou cations présents en solution (Dardel 2015).



Chaque type de résines possède un ordre d'affinité vis-à-vis des ions à la condition que les ions présents en solution ne soient pas complexés (Tableau 14). Néanmoins, des tests laboratoire sont indispensables pour bien choisir son échangeur d'ions.

Tableau 14. Affinité des différents échangeurs d'ions en fonction des ions présents en solution (Russel, 2006).

	échange de cations			échange d'anions	
	cationique forte	cationique faible	chélatante	anionique forte	anionique faible
↑ affinité +	Ba ²⁺	H ⁺	Cu ²⁺	I ⁻	OH ⁻
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	NO ³⁻	SO ₄ ²⁻
	Hg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	SO ₃ ³⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻
	Cu ⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻
	Ca ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	CN ⁻	Cl ⁻
	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	
	Cd ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	OH ⁻	
	Cu ²⁺		Na ⁺	F ⁻	
	Co ²⁺			SO ₄ ²⁻	
	Zn ²⁺				
	Cs ⁺				
	Fe ²⁺				
	Mg ²⁺				
	K ⁺				
	Mn ²⁺				
	NH ₃ ³⁺				
	Na ⁺				
	H ⁺				
	Li ⁺				

5.3.2. Résines chélatantes

Les résines chélatantes possèdent des groupements fonctionnels particuliers de type aminophosphonique, aminodiacétique, aminodioxine et thiol, qui permettent une fixation sélective de certains métaux essentiellement sous forme de cations divalents (Degrémont 2005, Dardel 2015). Ces résines sont certes plus efficaces que les résines échangeuses d'ions, mais elles ont en revanche un coût beaucoup plus élevé.

5.3.3. Résines adsorbantes

Les résines adsorbantes ont la particularité de présenter un mécanisme d'action différent des résines échangeuses d'ions ou chélatantes. En effet, ces dernières ne possèdent pas de sites actifs, mais présentent une porosité et une polarité importante. Les phénomènes mis en jeu dans la rétention de polluants sont essentiellement stériques. Ces résines sont généralement utilisées pour fixer des composés non ioniques de manière réversible. Les capacités de rétention de ces matériaux dépendent de nombreux paramètres, notamment la composition du squelette, le degré de polarité, la porosité ou encore la forme des grains (Degrémont 2005).

Quel que soit le type de résines utilisées par un industriel, ces dernières possèdent plusieurs avantages. Elles présentent notamment un coût modéré, des cinétiques rapides, une résistance importante au niveau chimique et thermique, et une régénération aisée. En revanche, les résines ont tendance à se saturer rapidement, notamment en présence de concentrations importantes de sels (souvent rencontrées dans les entreprises de TS).

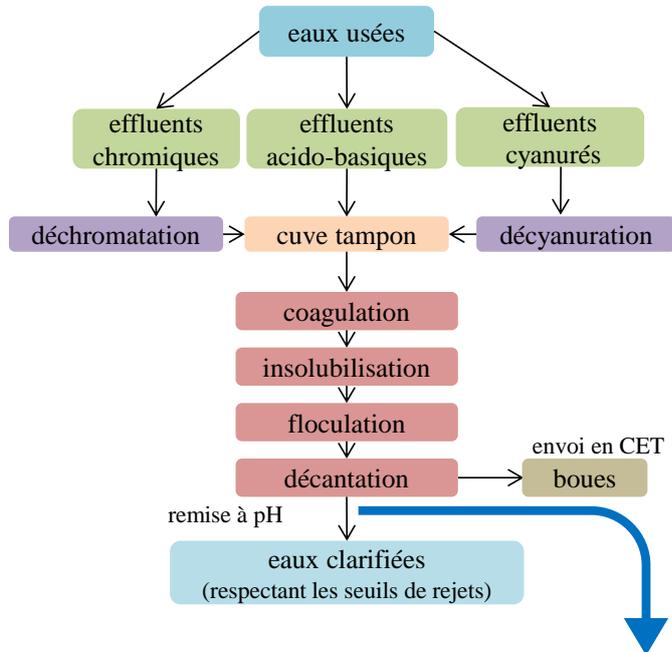
5.4. Constats

Bien que la filtration, l'adsorption sur charbon actif et l'échange d'ions soient trois techniques de finition efficaces pour le traitement des effluents, elles sont rarement mises en place dans les entreprises de TS. En effet, depuis la fin des années 70, la filière TS (notamment les PME/PMI) a privilégiée la physico-chimie pour traiter ces eaux qui ont évolué avec la réglementation. Généralement ces stations se trouvent dans des espaces confinés où il est actuellement difficile d'ajouter plusieurs traitements de finition. Néanmoins, la combinaison de ces traitements (filtration, adsorption et échange d'ions) s'avère nécessaire si l'on souhaite éliminer la pollution organique et inorganique résiduelle et tendre vers du rejet zéro (Ahmaruzzaman 2008, Lim et Aris 2014). Une des combinaisons possibles est le couplage : filtration-CA-résine. Cependant, l'ajout de plusieurs traitements de finition représente à la fois un défi technologique (manque d'espace dans les stations physico-chimiques) et un coût d'investissement et d'entretien important pour les PME/PMI largement représentées dans le secteur du TS.

6. Bilan du chapitre 2

Traitement des eaux usées de TS

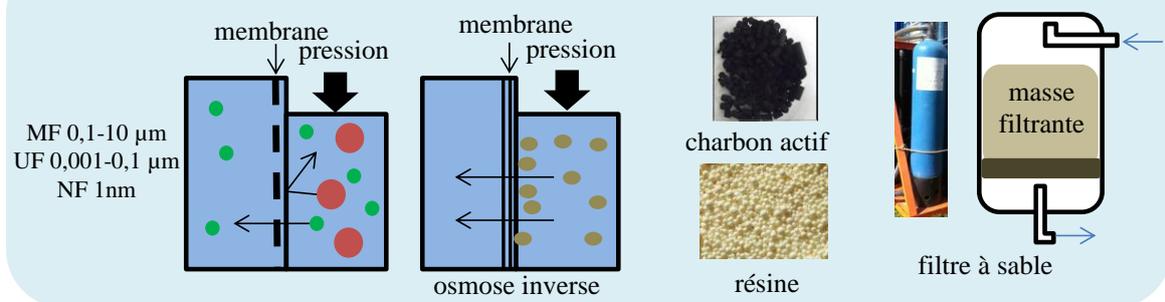
configuration classique d'une station de traitement des eaux



station physico-chimique

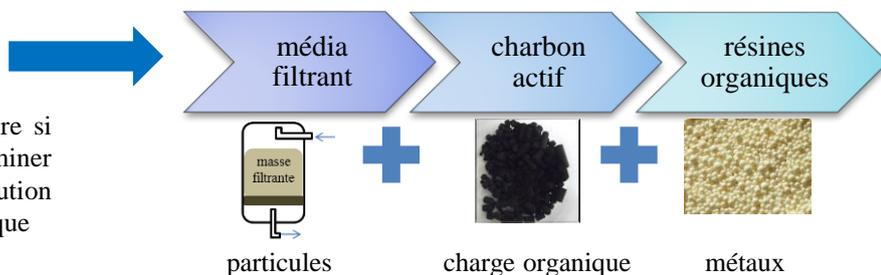
- la plus utilisée pour le traitement des eaux en TS
- traite principalement les métaux
- ne permet pas des concentrations résiduelles inférieures à 1 mg L^{-1}
- stations parfois anciennes, pas toujours adaptées à l'évolution des flux

traitements de finition



traitement de finition

- efficace
- coût important
- combinaison nécessaire si on souhaite éliminer simultanément la pollution organique et inorganique



Chapitre 3. Méthodes non conventionnelles de traitement des eaux industrielles

Outre les traitements de finition classiques, il existe aujourd'hui d'autres méthodes de traitement des effluents qualifiées de non conventionnelles. Si, pour le moment, ces dernières sont encore uniquement développées à l'échelle du laboratoire, elles pourraient, dans un avenir proche, se faire une place dans les stations industrielles. Dans ce travail de thèse, trois méthodes non conventionnelles ont été étudiées dans le but de trouver une alternative au chaînage classique filtration-CA-résine et de traiter des pollutions peu prises en compte par les méthodes classiques. Une attention particulière a été portée aux nouvelles substances organiques recherchées dans les rejets et à la problématique de la pollution azotée. En effet, dans les entreprises de TS, seuls les nitrites sont généralement éliminés. Or, dans beaucoup d'entreprises, les rejets contiennent uniquement des nitrates. Ces différentes problématiques ont été traitées par les techniques suivantes :

1. **la catalyse** pour l'élimination des nitrates ;
2. **les procédés d'oxydation avancée** pour l'élimination de substances organiques ;
3. **la bioadsorption** pour le traitement des substances organiques et minérales.

1. Catalyse

1.1. Principe

La catalyse est utilisée dans de nombreux domaines de la chimie. Elle permet d'accélérer les vitesses de réaction, en abaissant les barrières d'énergie mises en jeu. Dans certains cas, on cherchera par exemple à orienter la réaction dans un sens dans le but de produire une substance plutôt qu'une autre.

Les catalyseurs agissent généralement sur une étape de la réaction et sont régénérés par la suite. Trois types de catalyse peuvent être distingués : 1) la catalyse homogène (le catalyseur est soluble dans le milieu), 2) la catalyse enzymatique (la catalyse a lieu dans les systèmes vivants, elle est réalisée par des protéines ou des ARN), 3) la catalyse hétérogène (le catalyseur est généralement un solide et le milieu réactionnel est liquide ou gazeux).

Dans la suite de notre propos, nous nous intéresserons uniquement aux systèmes catalytiques hétérogènes qui permettent une récupération aisée des catalyseurs en solution contrairement aux systèmes homogènes.

Le choix d'un catalyseur dépend de plusieurs paramètres, comme la sélectivité. Un catalyseur sélectif permet de favoriser la formation d'un produit par rapport à un autre. La durée de vie est aussi une caractéristique à prendre en compte. En effet, l'usage d'un catalyseur, malgré sa régénération, n'est pas infini car il peut subir des dégradations chimiques ou physiques affectant son efficacité. Enfin, la surface spécifique et la porosité des catalyseurs sont des éléments essentiels de leur efficacité (Figure 24). Le transport des produits et des réactifs au niveau de la surface du catalyseur peut fortement dépendre de certains paramètres, comme la température, qui peut provoquer un ralentissement de certaines réactions constituant une limite pour le système.

Dans le cas d'un système catalytique hétérogène, les différentes réactions ont lieu à la surface du catalyseur. Ces dernières se déroulent en sept étapes (Figure 24) :

1. la diffusion des réactifs A à travers le film ;
2. la diffusion des réactifs A dans les pores du catalyseur ;
3. l'adsorption chimique : les réactifs s'adsorbent sur les sites actifs à la surface du catalyseur ; plus ces sites sont nombreux, plus les réactions seront rapides ;
4. la réaction superficielle : les espèces adsorbées se transforment ;
5. la désorption : les espèces transformées (B) se détachent du catalyseur et ce dernier se régénère ;
6. les produits B diffusent à travers les pores du catalyseur ;
7. les produits B diffusent à travers le film.

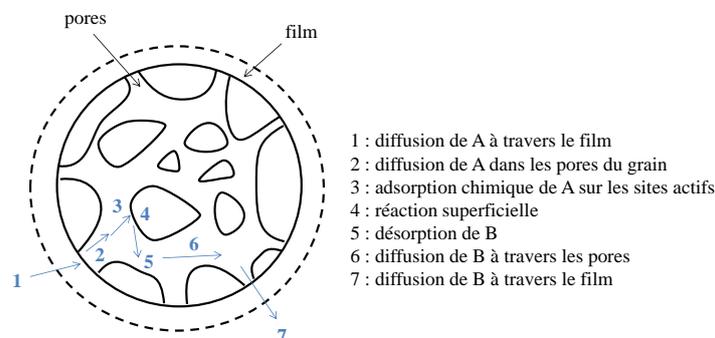


Figure 24. Étapes de transport des produits et des réactifs sur un grain de catalyseur poreux (Guisnet et Naccache 2004).

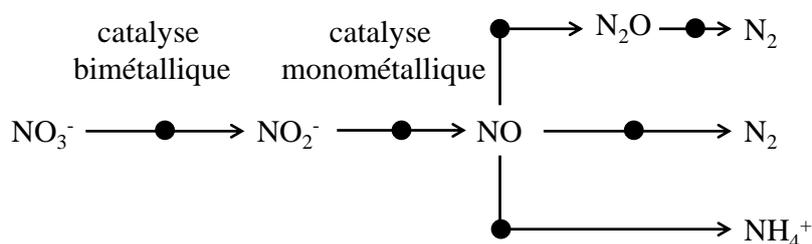
Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux catalyseurs permettant la réduction sélective des nitrates en azote. Le reste de notre propos sera donc centré sur ce type de procédé.

1.2. Catalyseurs métalliques pour la réduction des nitrates

Certaines techniques conventionnelles permettent de réduire la concentration en nitrates des rejets industriels comme par exemple l'échange d'ions, la filtration membranaire ou l'électrodialyse. Cependant, les nitrates sont toujours présents dans des résidus, tels que les concentrats, qu'il faut ensuite traiter. De plus, ces techniques ne traitent pas spécifiquement les nitrates. Les traitements biologiques permettent l'élimination des nitrates, mais ils demeurent coûteux et ne permettent pas leur élimination lorsqu'ils sont présents à de faibles concentrations.

La réduction catalytique des nitrates en azote par un agent réducteur peut être une solution aux techniques de traitement conventionnelles (Janssen et van Santen 1999). Cette réduction nécessite l'utilisation d'un agent réducteur (hydrogène ou acide formique) et d'un métal capable de faire une adsorption dissociative de l'hydrogène. Les métaux les plus étudiés sont le palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium et l'iridium (Horold et al. 1993a, Horold et al. 1993b, Epron et al. 2001, Epron et al. 2002a, Barbosa et al. 2013).

La réduction catalytique des nitrates a été présentée pour la première fois par Vorlop et al. (1989). Elle possède plusieurs intermédiaires (NO_2^- , NO et N_2O) avant d'atteindre la production d'azote moléculaire. L'ammonium, sous-produit indésirable, est formé par des réactions secondaires (Figure 25).



● agent réducteur : H_2 ou HCOOH

Figure 25. Réduction des nitrates (Janssen et van Santen 1999).

1.2.1. Catalyseurs monométalliques

Certains métaux, lorsqu'ils sont déposés sur des supports, tels que la silice ou l'alumine, peuvent entraîner la réduction catalytique des nitrites. En revanche, les catalyseurs monométalliques ne permettent pas la réduction des nitrates et produisent une quantité importante d'ammonium (Pintar et al. 1996, Batista et al. 1997, Janssen et van Santen 1999, Ilinitch et al. 2000). Horold et al. (1993a) ont comparé l'activité et la sélectivité de plusieurs catalyseurs à travers la réduction de 100 mg L^{-1} de NO_2^- à pH 6 (Figure 26). Les catalyseurs Pt, Ru, Ir, Rh, Cu et Ni montrent une importante sélectivité pour l'ammonium, contrairement aux catalyseurs Pd.

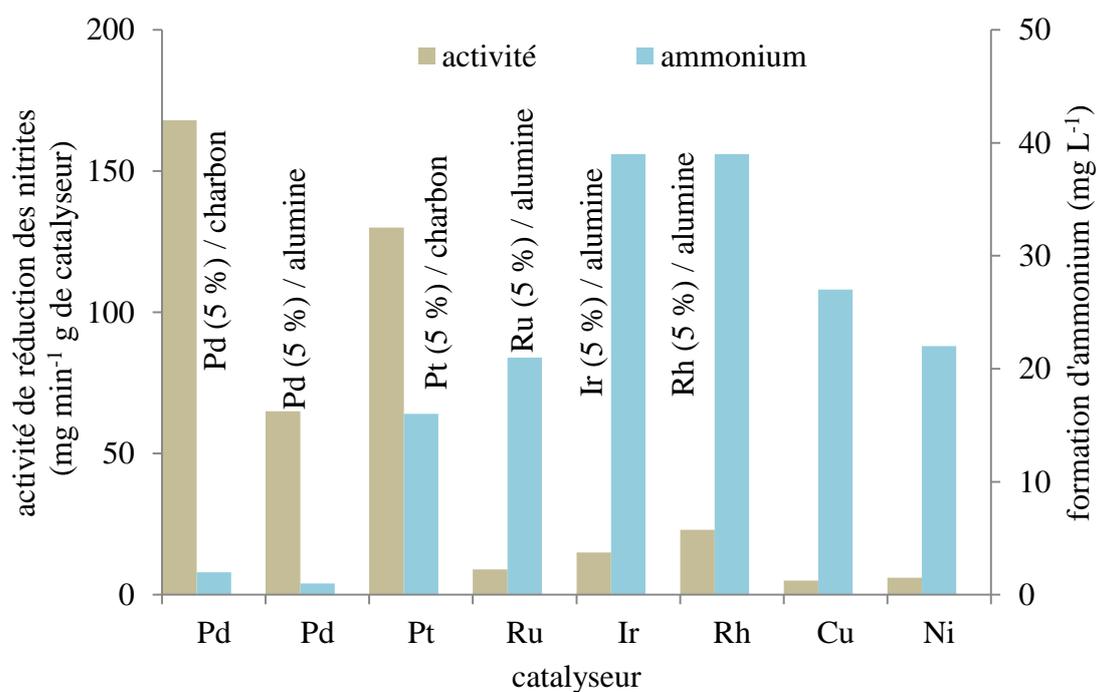


Figure 26. Activité et sélectivité de plusieurs catalyseurs lors de la réduction des nitrites sous hydrogène (Horold et al. 1993a).

1.2.2. Catalyseurs bimétalliques

Pour obtenir une réduction catalytique des nitrates en azote, les catalyseurs monométalliques ne sont pas suffisants. Il est alors nécessaire d'utiliser un second métal pour promouvoir la réduction des nitrates en azote. D'après une étude d'Horold et al. (1993a), le cuivre est le meilleur métal promoteur. Il présente, en effet, la plus forte activité et la plus faible sélectivité envers l'ammonium comparé au fer, cobalt, platine, nickel et argent (Figure 27). Au vu de cette étude, les catalyseurs Pd-Cu semblent être la meilleure association afin d'obtenir la réduction des nitrates en azote, tout en réduisant la sélectivité envers l'ammonium.

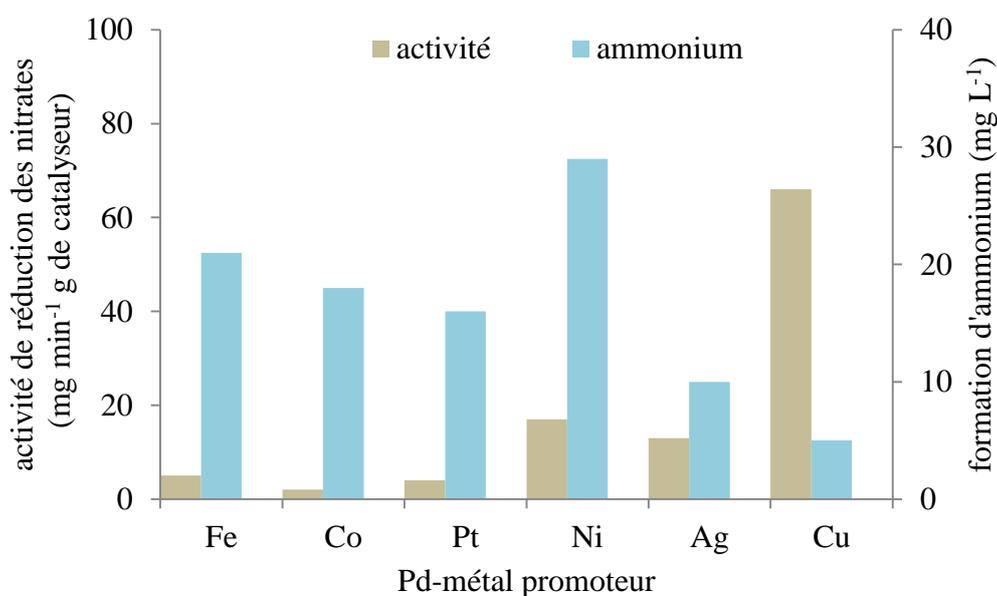
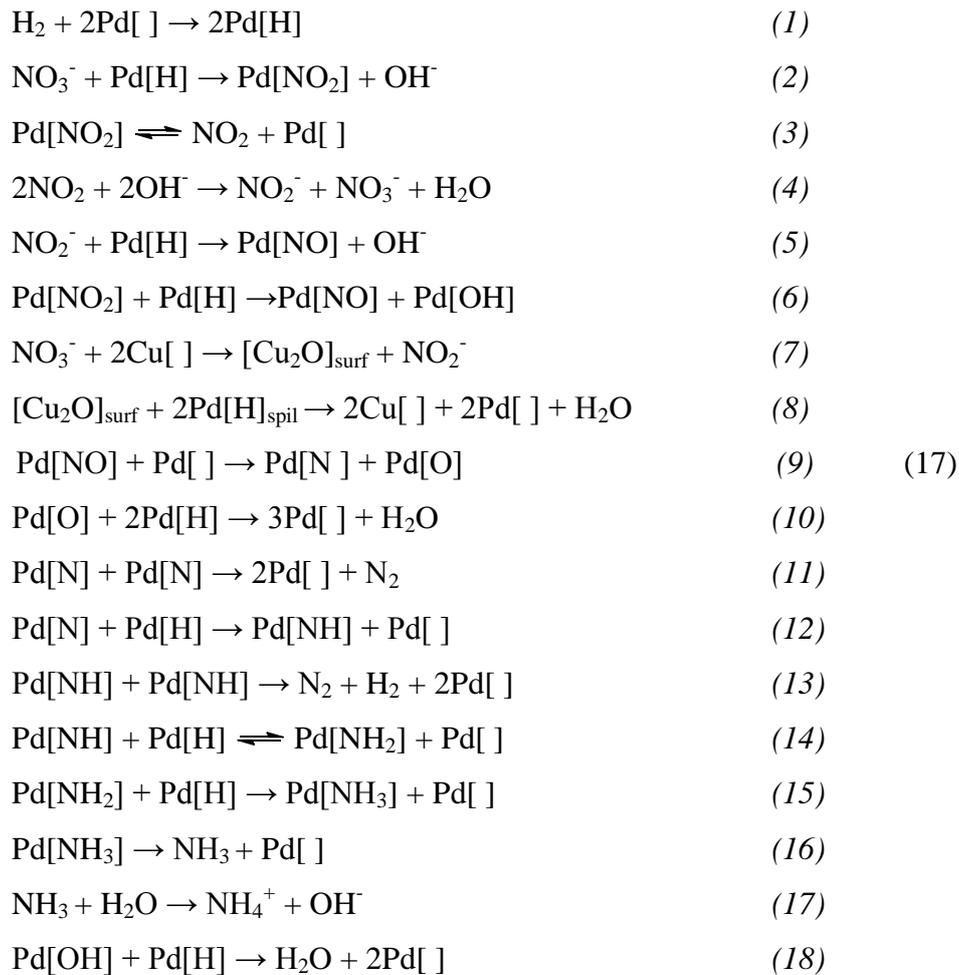


Figure 27. Activité et sélectivité de plusieurs métaux ajoutés au Pd (Horold et al. 1993a).

Un mécanisme détaillé de réduction catalytique des nitrates sur un catalyseur Pd-Cu supporté sur de l'alumine et avec l'hydrogène comme agent réducteur a été proposé par Ilinitch et al. (2000). La réaction 17 est décrite en 18 étapes. Dans les réactions décrites ci-dessous, les crochets symbolisent les centres actifs de surface du Pd (ex. réaction 1) et du cuivre (ex. réaction 7).



Dans ces réactions, le cuivre permet une accélération de la réduction des nitrates en nitrites (étape 7), selon une réaction d'oxydoréduction. Le cuivre se trouve alors oxydé sous forme Cu_2O et sera ensuite réduit par un hydrogène provenant d'un centre actif adjacent de palladium (étape 8).

Outre l'association métal noble-métal promoteur, d'autres paramètres sont à prendre en compte lors des réactions de réduction catalytique des nitrates comme :

- **la nature du support** : Horold et al. (1993a) ont montré que le palladium supporté sur du charbon possédait une activité plus importante que le palladium supporté sur de l'alumine (Al_2O_3) ; en revanche le catalyseur Pd-charbon se désactive très vite, rendant ce support finalement moins intéressant (Figure 26) ; d'autres supports ont aussi été testés comme la silice (SiO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2) et comparés à l'alumine (Janssen et van Santen 1999) ; dans ce cas, c'est la silice qui a obtenu la plus forte activité pour une sélectivité très faible envers l'ammonium ; pour des catalyseurs

bimétalliques Pd-Cu, Yoshinaga et al. (2002) ont eux aussi prouvé l'importance du support ; dans cette étude le meilleur support s'avère être le charbon comparé à Al_2O_3 , SiO_2 et ZrO_2 ;

- **le rapport massique entre les deux métaux** : Horold et al. (1993b) ont montré, sur un support alumine, que le rapport massique Pd:Cu de 4:1 présentait la meilleure activité avec une sélectivité de 82 % vers l'azote comparé aux ratios 8:1, 6:1, 2:1 et 1:1 ; dans l'étude de Ilinitch et al. (2000), c'est le rapport 1:0,8 qui présente la meilleure activité et la meilleure sélectivité envers l'azote ;
- **l'agent réducteur** : dans la réduction catalytique des nitrates, il est possible d'utiliser comme agent réducteur l'hydrogène ou l'acide formique ; Garron et al. (2005) ont montré que l'acide formique associé à l'hydrogène permettait une meilleure activité et une sélectivité plus faible envers l'ammonium par rapport à l'hydrogène seul ; de plus, l'ajout d'un gaz, tel que CO_2 , peut permettre une diminution de la sélectivité envers NH_4^+ ; cette étude a aussi prouvé que l'utilisation simultanée de H_2 et HCOOH augmentait fortement l'activité, supposant un effet synergique entre les deux agents réducteurs ; Horold et al. (1993b) ont étudié l'importance du débit d'hydrogène ; ils ont ainsi observé une augmentation simultanée de l'activité et de la formation d'ammonium avec l'augmentation du flux de H_2 ;
- **le pH** : ce paramètre peut avoir un impact important sur le déroulement de la réaction ; en effet, pendant la réduction des nitrates, la production d' OH^- fait augmenter le pH au cours de la réaction ; certains auteurs ont montré que cette variation de pH engendre une diminution de l'activité et de la sélectivité envers l'azote (Vorlop et Tacke 1989, Prusse et al. 2000b, Prusse et Vorlop 2001) ; afin d'éviter ce phénomène, le pH doit être maintenu par un ajout d'acide, ou de CO_2 , permettant la neutralisation des OH^- par la formation de HCO_3^- (Lecloux 1999, Centi et Perathoner 2003) ; le remplacement d'hydrogène par de l'acide formique peut aussi résoudre les problèmes de variation de pH ; le dioxyde de carbone issu de la décomposition de ce dernier pourra neutraliser les ions OH^- formés durant la réaction (Prusse et al. 2000b, Garron et Epron 2005) ; le pH de départ est aussi un paramètre important ; pour les catalyseurs bimétalliques Pd-Sn, l'activité diminue avec l'augmentation du pH ; les catalyseurs Pd-In présentent les mêmes caractéristiques excepté pour des pH acides (possible dissolution de In) ; en revanche, pour les catalyseurs Pd-Cu, l'activité est plus importante pour des pH compris entre 7 et 9 ; la faible activité dans les pH acides est attribuée par certains auteurs à une dissolution du Cu (Janssen et van Santen 1999).

2. Procédés d'oxydation avancée

Les techniques d'oxydation tendent à être de plus en plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux. Ces procédés interviennent dans le traitement de solutions contenant des polluants peu ou non biodégradables et réfractaires aux traitements classiques. Les techniques d'oxydation classiques font intervenir un oxydant (Cl_2 , ClO_2 ou O_3) qui détruit partiellement les composés organiques. Dans de nombreux cas, ces procédés classiques ne sont pas satisfaisants. En effet, les cinétiques de dégradation sont lentes et le pouvoir oxydant est insuffisant face à certains polluants réfractaires (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, polychlorobiphényles...). De plus, l'oxydation partielle entraîne la formation de métabolites potentiellement plus toxiques que le composé initial. Pour pallier ces inconvénients, il est possible d'utiliser d'autres techniques d'oxydation dites émergentes possédant un pouvoir oxydatif plus important : les procédés d'oxydation avancée (POA). Contrairement aux procédés de traitement de finition classiques (adsorption, filtration,...), les POA permettent de dégrader les polluants organiques réfractaires et rendent possible une minéralisation totale.

2.1. Principe

Les POA sont des techniques basées sur la production de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ dont le pouvoir oxydant est supérieur aux oxydants traditionnels (Cl_2 , ClO_2 ou O_3) (Zaviska et al. 2009). Les radicaux hydroxyles sont susceptibles de réagir avec de nombreuses molécules organiques, notamment avec les doubles liaisons et les noyaux aromatiques qui les composent (Gogate et Pandit 2004). Ces radicaux peuvent être obtenus par quatre voies : la photolyse de l'eau, l'irradiation en présence d'un oxydant, la réaction de Fenton ou la photocatalyse.

Les radicaux hydroxyles sont des espèces extrêmement réactives, qui réagissent avec les composés organiques quasiment sur leur lieu de production. Trois types de réactions peuvent alors avoir lieu (Buxton et al. 1988, Haag et Yao 1992, Bossmann et al. 1998) :

1. arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)



2. addition sur une liaison non saturée (hydroxylation)



3. transfert d'électrons (oxydoréduction)



La formation des radicaux hydroxyles est le précurseur d'un processus complexe faisant intervenir différentes réactions (Crini et Badot 2007) :

- **des réactions d'initiation** au cours desquelles se forment des espèces organiques radicalaires R^{\bullet} (réactions 18, 19 et 20) ;
- **des réactions de propagation** faisant réagir les espèces organiques radicalaires avec d'autres substances organiques ou avec l'oxygène dissous (réactions 21 et 22) ;
- **des réactions de terminaison** dans lesquelles les radicaux se recombinent entre eux (réactions 23, 24 et 25) ;



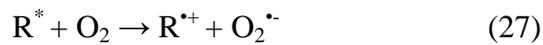
En plus de ces réactions, des réactions parasites peuvent avoir lieu. En effet, les radicaux hydroxyles réagissent aussi avec des espèces inorganiques (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Fe^{2+}) et les réactifs (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}). Ces réactions réduisent l'efficacité du traitement.

2.2. Exemples de procédés

Les différents POA peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction des méthodes utilisées : i) réaction de Fenton, ii) électrochimie, iii) photocatalyse, iv) irradiation sous vide et sonochimie, v) photolyse de H_2O_2 et vi) ozonation (Andreozzi et al. 1999, Chiron et al. 2000, Zaviska et al. 2009). Dans ce travail de thèse, nous nous intéresserons au couplage O_3/UV qui possède plusieurs avantages qui seront évoqués dans la partie 2.2.3.

2.2.1. Photolyse directe

La photolyse simple (UV) consiste à irradier une solution par un rayonnement UV ou visible dont la longueur d'onde a été judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons soit absorbée par les contaminants à dégrader. Les réactions photochimiques débutent par l'absorption de la lumière par les molécules organiques. Ainsi les molécules qui absorbent cette énergie sont soit activées par les photons (R^*), soit détruites par photolyse (Crini et Badot 2007).



Le composé oxydé par photo-excitation (réaction 26) réagit ensuite avec l'oxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 27 et 28). Mais, dans la majorité des cas, la minéralisation est partielle. De plus, les composés intermédiaires formés sont parfois plus toxiques que les composés de départ (Mallakin et al. 2000). La faible fiabilité du traitement, ainsi que son coût de fonctionnement, ont rapidement orienté les recherches vers d'autres procédés de dégradation plus efficaces.

2.2.2. Ozonation simple

L'ozone, découvert en 1839 par Christian Friedrich Schombein, est un gaz relativement instable, qui se dégrade rapidement dans l'eau et doit être produit juste avant son utilisation (Peleg 1976). L'ozone est capable d'oxyder de nombreux composés organiques et de dégrader de manière sélective les doubles liaisons et certains groupements fonctionnels. L'ozone peut être produit à partir d'oxygène pur ou d'air enrichi en oxygène. La réaction 29 montre le processus de formation de l'ozone et la réaction 30 présente sa décomposition dans l'eau.



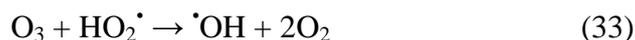
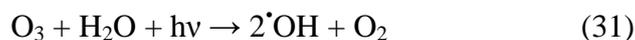
La dégradation des molécules organiques par l'ozone peut être réalisée par deux processus :

1. l'oxydation directe par l'ozone dissous en solution ;
2. l'oxydation indirecte via les radicaux hydroxyles générés lors de la décomposition de l'ozone.

Malgré le pouvoir oxydant important de l'ozone, la minéralisation complète des composés est rarement atteinte (Szyrkowicz et al. 2001). De plus, comme pour la photolyse, l'ozonation simple génère des sous-produits parfois plus toxiques que le composé initial (Alvares et al. 2001).

2.2.3. Photolyse de l'ozone

L'ozonation combinée aux UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. L'ozone, dans l'eau, absorbe les radiations UV, conduisant à la production de radicaux hydroxyles (réactions 31 à 35).



Cette technique possède plusieurs avantages comparés aux autres POA. Tout d'abord, elle ne génère pas de boue comme les procédés de réaction Fenton, et ne nécessite pas l'ajout de réactifs ou la manipulation de H_2O_2 au contraire des procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, électro-Fenton et photo-Fenton (Zaviska et al. 2009). De plus, le coefficient d'absorption molaire de l'ozone est largement supérieur à celui du peroxyde d'hydrogène, ce qui permet un meilleur rendement de réaction par rapport au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Zaviska et al. 2009).

Ce procédé a prouvé son efficacité pour le traitement de nombreuses molécules organiques telles que les pesticides (Ikehata et al. 2006, Lafi et Al-Qodah 2006), les colorants (Shu et Chang 2005, Yonar et al. 2005, Hsing et al. 2007), les composés pharmaceutiques (Akmehmet-Balcioglu et Ötker 2004, Gebhardt et Schroeder 2007), les surfactants (Amat et al. 2007), les perturbateurs endocriniens (Irmak et al. 2005), les chlorobenzènes (Sancey et al. 2014), les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les phénols chlorés (Vollmuth et Niessner 1995).

Les POA tels que le couplage O_3/UV sont une alternative prometteuse aux techniques classiques de traitement des substances organiques. En effet, contrairement à la filtration (osmose inverse, ultrafiltration) ou à l'adsorption, les POA détruisent les polluants. De plus, cette technique est efficace vis-à-vis de toutes les familles de polluants organiques du fait de la non-sélectivité des radicaux hydroxyles.

3. Bioadsorption

La bioadsorption est un procédé d'adsorption caractérisé par l'utilisation de substances naturelles provenant du monde vivant. Ce procédé est loin d'être nouveau puisqu'il est utilisé notamment en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (Crini et Badot 2007). Les phénomènes mis en jeu lors des réactions d'adsorption sont identiques à ceux décrits pour des adsorbants conventionnels (cf. Chapitre 2, § 6.2.1.). Tout comme les autres adsorbants, le choix d'un bioadsorbant sera orienté par son coût et les caractéristiques liées à sa texture et à ses propriétés physico-chimiques, notamment leur caractère ionique. En effet, la présence de groupes fonctionnels joue un rôle primordial dans les mécanismes d'adsorption. Ces derniers sont susceptibles de se protoner et se déprotoner en fonction du pH de la solution, faisant apparaître des charges qui peuvent modifier les phénomènes d'adsorption (Crini et Badot 2007). De plus, pour être éligibles, les substances utilisées doivent posséder d'autres caractéristiques. Tout d'abord, les ressources doivent être bon marché, ce qui sous-entend qu'elles doivent être abondantes, nécessiter peu de traitement avant utilisation, ou, si un traitement est nécessaire, l'augmentation de la capacité d'adsorption doit compenser son coût. Les ressources utilisées proviennent généralement des déchets agricoles, industriels ou agroalimentaires et sont extrêmement variées (Bailey et al. 1999, Lim et Aris 2014). Leur capacité à interagir avec certaines substances, par des mécanismes classiques (échange d'ions ou complexation), provient notamment des nombreux groupes fonctionnels (fonctions aldéhyde, carboxylique, phénol, éther, amine, hydroxyle...) associés aux polysaccharides qui les composent. De plus, tout comme les charbons actifs, l'affinité des bioadsorbants vis-à-vis de certaines substances peut être augmentée grâce à un traitement chimique (Crini et Badot 2010). De nombreux bioadsorbants ont d'ores et déjà été étudiés dans la littérature comme en témoignent les nombreuses revues disponibles sur le sujet (Volesky et Holan 1995, Bailey et al. 1999, Babel et Kurniawan 2003, Ahmaruzzaman 2008, Crini et Badot 2008, Crini et al. 2008, Lim et Aris 2014). Cependant, une grande majorité n'est pas utilisable à l'échelle industrielle pour des raisons économiques, techniques, de reproductibilité, mais surtout pour leur efficacité moindre comparée aux CA. En conséquence, la mise au point de nouveaux bioadsorbants à la fois efficaces et bon marché fait encore l'objet de nombreuses investigations comme en témoigne le Tableau 15.

Tableau 15. Exemples de bioadsorbants utilisés pour éliminer des substances organiques et minérales présentes en solution.

bioadsorbant	modification	polluant	q_{\max} (mg g ⁻¹)	référence
sous-produits agricoles et agroalimentaires				
alginate	non modifié	Ni ²⁺	58	(Ozdemir et al. 2005)
alginate	CaCl ₂	Cd ²⁺	235	(Papageorgiou et al. 2008)
amidon	réticulation	pentachlorophénol	62	(Delval et al. 2006)
cellulose	fonctionnalisation	Cu ²⁺	69	(O'Connell et al. 2008)
cellulose	greffage	Pb ²⁺	76	(O'Connell et al. 2008)
charbon d'os	activation	Cu ²⁺	27	(Wilson et al. 2003)
charbon d'os	activation	Zn ²⁺	24	(Wilson et al. 2003)
chitosane	non modifié	acid orange 12	973	(Wong et al. 2004)
coque de noix	activation	Cr(VI)	177	(Cimino et al. 2000)
coquille d'œuf de canard	non modifié	Pb ²⁺	1,64	(Arunlertaree et al. 2007)
cyclodextrine	réticulation	bisphénol A	84	(Kitaoka et Hayashi 2002)
écorce de riz	pyrolyse	p-nitrophénol	15,3	(Ahmaruzzaman et Sharma 2005)
noix de coco	activation	Cr(VI)	6,00	(Selomulya et al. 1999)
noyau d'abricot	activation	Co ²⁺	30	(Kobyas et al. 2005)
noyau d'olive	pyrolyse	composés sulfoniques	560	(Tsytsarski et al. 2014)
peau d'orange	non modifié	Ni ²⁺	80	(Ajmal et al. 2000)
résidu de café	activation	Pb ²⁺	63	(Boudrahem et al. 2009)
résidu de maïs	non modifié	telon blue	41	(Elgeundi 1991)
sous-produits forestiers				
bois de pin	pyrolyse	basic blue 69	1119	(Tseng et al. 2003)
lignine	réticulation	Pb ²⁺	163	(Petronele et al. 1999)
sciure de chêne	HCl	Cu ²⁺	3,60	(Argun et al. 2007)
sciure sesham	NaOH	Ni ²⁺	10,5	(Rehman et al. 2006)
sous-produits de la biomasse				
algue brune (<i>S. muticum</i>)	CaCl ₂	para-chlorophénol	251	(Rubin et al. 2006)
algue verte (<i>C. lentillifera</i>)	non modifié	Zn ²⁺	2,66	(Pavasant et al. 2006)
algue verte (<i>C. vulgaris</i>)	non modifié	remazol black B	556	(Aksu et Tezer 2005)
champignons (<i>P. chrysosporium</i>)	non modifié	Cd ²⁺	28	(Say et al. 2001)
champignon (<i>R. nigricans</i>)	non modifié	Ni ²⁺	5,00	(Holan et Volesky 1995)
champignons (<i>T. versicolor</i>)	non modifié	Zn ²⁺	109	(Bayramoglu et al. 2003)
levures	non modifié	Nd	12	(Vlachou et al. 2009)
sous-produits industriels				
boues d'épuration	non modifié	Cd ²⁺	36	(Naiya et al. 2008)
boue d'hydroxyde métallique	non modifié	reactive red 2	63	(Netpradit et al. 2003)
boues papetières	non modifié	Ag ⁺	8,42	(Calace et al. 2003)
boues rouge	non modifié	Ni ²⁺	11	(Lopez et al. 1998)
cendres	non modifié	orthochlorophénol	99	(Aksu et Yener 2001)
scories d'acier	non modifié	Pb ²⁺	32	(Feng et al. 2004)
scories de fer	non modifié	Cu ²⁺	89	(Feng et al. 2004)

Parmi les bioadsorbants les plus étudiés, on retrouve les polysaccharides. Ces biopolymères peuvent être d'origine végétale (cellulose, amidon, alginate...), animale (chitine) ou bactérienne (xanthane, gellane, hyaluronane...). Ces biopolymères sont caractérisés par un enchaînement de motifs similaires appartenant aux hydrates de carbone, qui sont stables et hydrophiles (Crini et al. 2009). Ils sont produits de manière naturelle à quelques milliards de tonnes chaque année : ces ressources sont donc abondantes, renouvelables, biodégradables, non toxiques et présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques, comme la complexation, ce qui en fait de parfaits candidats pour la bioadsorption. Dans les parties suivantes, nous allons décrire trois dérivés amylicés.

3.1. Amidon

L'amidon est une substance naturelle retrouvée dans les amyloplastides de nombreux végétaux (pomme de terre, maïs, blé, riz...). C'est un polymère présent dans les graines, les racines, les tubercules ou encore les fruits. Chacune des sources conduit à une substance possédant des caractéristiques macromoléculaires particulières. L'amidon se présente sous forme de granules semi-cristallines insolubles dans l'eau, d'une taille variant de 1 à 100 μm . Il est constitué de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine présents dans des proportions variables selon leur origine. La structure de l'amylose est une chaîne linéaire de (1 \rightarrow 4)- α -D-glucose possédant une masse molaire de l'ordre de $2 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué d'une chaîne principale de (1 \rightarrow 4)- α -D-glucose ramifiée par des liaisons $\alpha(1\rightarrow6)$ et sa masse molaire est 100 fois plus grande que celle de l'amylose (Figure 28).

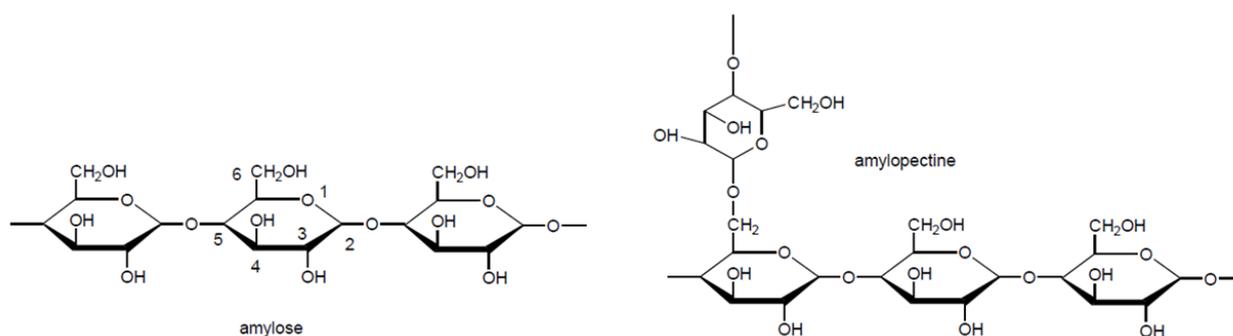


Figure 28. Structures de l'amylose et de l'amylopectine.

Actuellement, l'amidon peut être utilisé sous différentes formes : natif, modifié ou dégradé. Ces utilisations sont rendues possibles grâce, notamment, à sa réactivité chimique, due à la présence de nombreux groupes fonctionnels (une fonction alcool primaire en C-6, deux fonctions alcool secondaires en C-3 et C-4 et une fonction pseudo-aldéhyde en position 1 sur le cycle (Figure 28). L'amidon est donc facilement modifiable. Les modifications les plus souvent rencontrées sont l'oxydation, l'hydrolyse, l'estérification, l'éthérisation et la réticulation (Crini 2005, BeMiller et Whistler 2009). Ces transformations aboutissent à la création de nouveaux composés possédant des propriétés intéressantes de complexation et de chélation et pouvant être classés en trois familles :

1. les polymères modifiés : amidons cationiques, dérivés hydroxyalkyléthers, esters organiques, amidons réticulés... ;
2. les produits dérivés : cyclodextrines et dérivés amylicés (maltodextrines) ;
3. les matériaux composites : mélange amidon-polymères de synthèse, amidon thermoplastiques, amidon-fibres...

Ces modifications apportent notamment aux nouveaux matériaux une réduction de la rétrogradation et de la gélification, une augmentation du caractère hydrophile, l'introduction de substituants ioniques ou l'apparition d'un caractère hydrophobe (Crini et Badot 2007). Grâce à ces modifications, les amidons peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme l'industrie du papier, du carton, du textile, de la pharmacie, de la chimie... (BeMiller et Whistler 2009, Kaplan 2013). De plus, ils sont aussi largement utilisés, depuis une trentaine d'années, dans le domaine du traitement des eaux comme agents flocculants. En 2006, Crini a breveté un matériau à base d'amidon réticulé qui s'est montré capable de complexer divers polluants tels que les dérivés benzéniques, phénoliques et les colorants (Crini 2006a, Delval et al. 2006). De plus, il s'est avéré efficace pour traiter les métaux dans les effluents du secteur du traitement de surface (Sancey et al. 2011a, Sancey et al. 2011c).

Cependant, contrairement à leur utilisation en tant que coagulant ou flocculant, l'utilisation de dérivés à base d'amidon, en tant qu'adsorbant, peine à trouver un marché, bien que les recherches menées ces dernières années prouvent l'intérêt de ces matériaux dans le domaine de la dépollution des eaux (Tableau 16).

Tableau 16. Exemples de polluants organiques et inorganiques pouvant être éliminés par de l'amidon modifié.

modification de l'amidon	polluant	q _{max} (mg g ⁻¹)	référence
cationique	2,4,6-trichlorophénol	15,06	(Chan et Fu 1997)
fonctionnalisation	Cu ²⁺	128,26	(Chauhan et al. 2010)
fonctionnalisation	Zn ²⁺	116	(Singh et Maurya 2010)
hydrogel/nanocomposite	bleu de méthylène	2043	(Gomes et al. 2015)
nanocristaux	xylène	94,48	(Alila et al. 2011)
nanocristaux	2-naphtol	99	(Alila et al. 2011)
nanocristaux	chlorobenzène	17,33	(Alila et al. 2011)
nanocristaux	nitrobenzène	56,61	(Alila et al. 2011)
non modifié	Ni ²⁺	96	(Choksi et Joshi 2007)
non modifié	Al ³⁺	99	(Choksi et Joshi 2007)
réticulation	para-chlorophénol	68,5	(Delval et al. 2006)
réticulation	pentachlorophénol	62,1	(Delval et al. 2006)
réticulation	p-nitrophénol	131,5	(Delval et al. 2006)
réticulation	β-naphtol	176,2	(Delval et al. 2006)
réticulation	Cu ²⁺	29,4	(Dong et al. 2010)
réticulation	Cr(VI)	12,5	(Dong et al. 2010)
réticulation amphotérique	Pb ²⁺	156,25	(Xu et al. 2005)
réticulation amphotérique	Zn ²⁺	42,7	(Cao et al. 2004)
réticulation cationique	Cr(VI)	97,08	(Xu et al. 2004)
réticulation et fonctionnalisation	Cu ²⁺	135	(Zhang et Chen 2002)
réticulation et fonctionnalisation	Pb ²⁺	433	(Zhang et Chen 2002)

3.2. Dextrines

Parmi les produits dérivés de l'amidon, on distingue les dextrines essentiellement sous forme d'oligomères linéaires. Ce sont des glucides solubles et amorphes de formule générale (C₆H₁₀O₅)_n. Elles sont composées de mélanges d'oligosides de glucose dont les unités sont reliées entre elles par des liaisons osidiques α-(1,4). L'hydrolyse chimique (dextrine) ou enzymatique (maltodextrine) de l'amidon produit un mélange dont la dextrine la plus courte est l'isomaltose, uniquement composée de deux unités glucose. Les substances comportant entre deux et vingt unités de glucose sont appelées maltodextrines. Ces dernières sont utilisées dans l'industrie pour aromatiser les aliments ou comme excipient dans les médicaments. Tout comme l'amidon, après modification, les maltodextrines peuvent être utilisées pour la rétention de certaines substances. L'équipe de Martel a notamment démontré l'intérêt de la réticulation des maltodextrines avec de l'acide citrique ou de l'acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane pour la rétention des métaux tels que Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ et Zn²⁺ (Degoutin et al. 2015), mais aussi pour la rétention et le relargage progressif de certains médicaments tels que le ciprofloxacine et la chlorhexidine (Laurent et al. 2011, Tabary et al. 2014).

Cependant, ces dérivés de l'amidon sont peu utilisés dans le domaine du traitement des eaux. En revanche, un intérêt croissant est porté depuis plusieurs années sur un autre dérivé de l'amidon, il s'agit des cyclodextrines.

3.3. Cyclodextrines

Les cyclodextrines (CDs) ont été découvertes en France en 1891 par le chimiste et pharmacien Antoine Villiers. Depuis la découverte de leur mode de production (1905), de leur structure particulière (1938) et de leur capacité à former des complexes d'inclusion, les cyclodextrines n'ont pas cessé d'être étudiées (Crini 2014).

3.3.1. Structure et propriétés

Les CDs, aussi appelées cycloamyloses, sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon) par l'enzyme CGTase produite par différents bacilles, notamment *Bacillus macerans*. Lors de ce processus, la structure hélicoïdale de l'amylose est détruite. Il s'ensuit alors une cyclisation intramoléculaire conduisant à la forme cyclique caractéristique des CDs (Saenger 1980). Un transfert de liaison permet de relier entre elles les spires formées naturellement par l'amidon en solution aqueuse pour donner des oligoglucoses couronnes. Les trois cyclodextrines les plus fréquemment utilisées sont l' α -, la β - et la γ -CD possédant respectivement 6, 7 et 8 unités glucopyranosidiques (Figure 29).

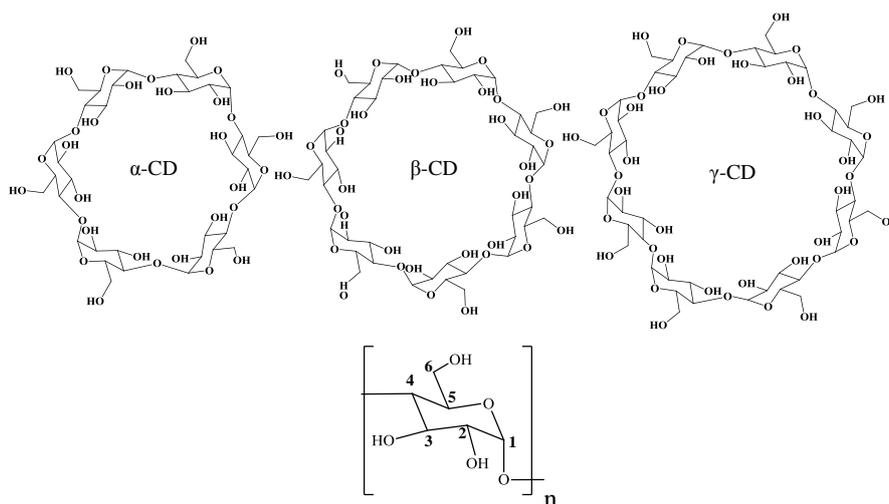


Figure 29. Structure chimique de l' α -, β - et γ -cyclodextrines et de l'unité D-glucose constituant les cyclodextrines.

La structure des CDs peut être assimilée à un cylindre conique, lui conférant la forme d'un abat-jour ou d'un godet. Les groupes hydroxyles primaires, portés par les carbones C-6, sont situés au niveau du petit diamètre, appelé face primaire, alors que les groupes hydroxyles secondaires, portés par les carbones C-2 et C-3, se situent au niveau du grand diamètre opposé, appelé face secondaire. La cavité des CDs est tapissée par des atomes de carbone, d'hydrogène et des liaisons étheroxyde (Figure 30). De plus, les paires d'électrons non liantes des ponts glucosidiques de l'oxygène sont dirigées vers l'intérieur de la cavité, produisant une densité électronique importante lui conférant les caractéristiques d'une base de Lewis. Les différentes positions spatiales des groupements des CDs leur confèrent des propriétés originales, notamment son caractère amphiphile. En effet, la structure des CDs possède deux zones de polarité distinctes. La partie externe possède un caractère hydrophile, dû aux hydroxyles primaires et secondaires, alors que la cavité possède un caractère hydrophobe dû à la forte densité électronique apportée par les oxygènes glucosidiques. C'est cette cavité hydrophobe qui confère aux CDs leur capacité d'inclusion (Bender et Komiyama 1978, Szejtli 1988, Szejtli 1998).

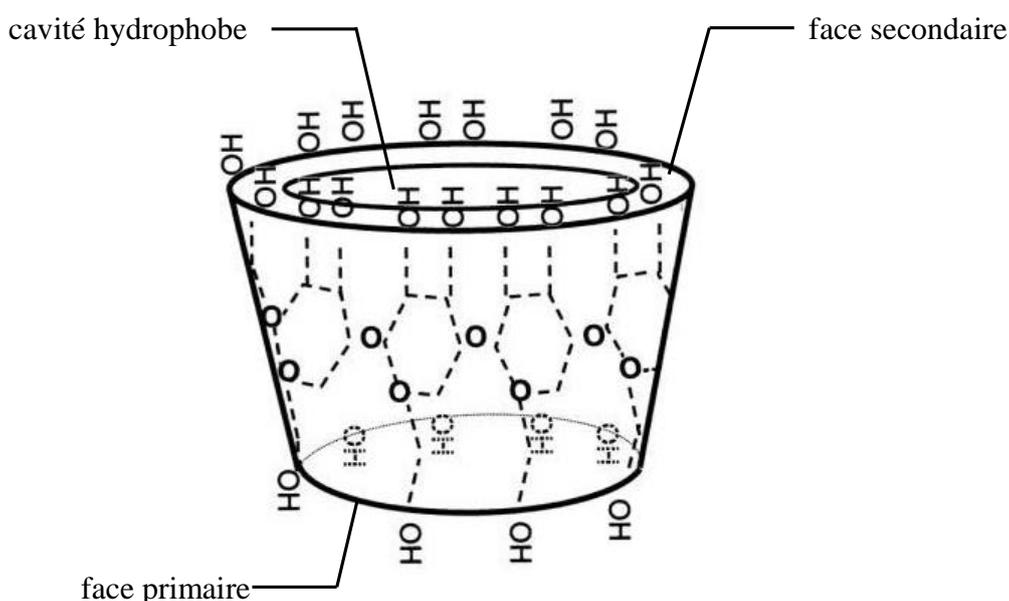


Figure 30. Représentation schématique de la structure des cyclodextrines et positionnement des différentes fonctions chimiques.

Les principales caractéristiques des CDs α , β et γ sont présentées dans le Tableau 17. On peut ainsi observer une augmentation de taille des cavités en fonction du nombre d'unités D-glucose. En revanche la hauteur des molécules reste la même.

De par la taille de sa cavité, la β -CD est la molécule la plus intéressante pour complexer un nombre important de composés, d'où son importante utilisation (Del Valle 2004). En revanche, la β -CD possède la plus faible solubilité dans l'eau comparée à l' α - et la γ -CD. Cette différence peut s'expliquer par les liaisons hydrogène établies entre les fonctions hydroxyles secondaires qui rendent rigide la structure de la CD, formant, dans le cas de la β -CD, une ceinture complète qui empêche son hydratation. À l'inverse, cette ceinture n'est pas formée pour l' α -CD et la γ -CD car la taille des cycles est soit trop petite, soit trop grande. Il est cependant possible d'augmenter la solubilité de la β -CD en la modifiant chimiquement.

Tableau 17. Principales caractéristiques physico-chimiques des CDs (Bender et Komiyama 1978, Szejtli 1988, Szejtli 1998).

caractéristique	α -CD	β -CD	γ -CD
nombre d'unités D-glucose	6	7	8
formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
masse molaire (g mol ⁻¹)	972	1135	1297
solubilité dans l'eau à 25°C (g L ⁻¹)	145	18,5	232
pKa à 25°C	12,3	12,2	12,1
volume de la cavité (Å)	174	262	427
diamètre de la cavité (Å)	4,7-5,3	6,0-6,5	7
diamètre de la périphérie (Å)	14,6	15,4	17,5
hauteur du cône (Å)	7,9	7,9	7,9
nombre de molécules d'eau dans la cavité	6-8	11-12	13-17
pouvoir rotatoire [α] _d à 25°C	150,5	162,5	177,4

3.3.2. Modification des cyclodextrines

Les cyclodextrines natives (α -CD, β -CD et γ -CD) peuvent être modifiées chimiquement, notamment grâce à la présence des nombreuses fonctions hydroxyle présentes en C-2, C-3 et C-6. Cependant, la différence de réactivité entre ces fonctions étant faible, les substitutions sélectives sont difficiles à obtenir. Les CDs modifiées commerciales sont donc généralement un mélange de CDs qui diffèrent les unes des autres par le nombre de substituants et/ou leur position. Dans la littérature, plus de 1500 dérivés de CDs ont été décrits, mais la plupart ne pourront pas être utilisés à grande échelle pour des raisons de coûts de production (synthèse longue et difficile, étapes de fabrication compliquées) (Szente et Szejtli 1999, Szejtli 2004). Les CDs modifiées les plus utilisées sont celles possédant une solubilité importante dans l'eau (caractéristiques décrites dans le Tableau 18).

Une autre caractéristique importante des CDs modifiées est le degré moyen de substitution molaire qui indique le nombre moyen d'hydroxyles substitués par unité de D-glucose, ce paramètre pouvant varier fortement entre les lots commerciaux. Parmi les CDs modifiées, la plus utilisée est la 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD) (Figure 31) (Szente et Szejtli 1999). Outre sa plus grande solubilité par rapport à la β -CD, cette dernière est intéressante car la modification entraîne une meilleure stabilité du complexe d'inclusion. De plus, s'il est vrai que les CDs natives sont utilisées notamment pour leur innocuité, ceci est encore plus vrai pour l'HP- β -CD qui présente une plus faible toxicité que la β -CD.

Tableau 18. Principales caractéristiques de CDs modifiées (Szejtli 1988, Szente et Szejtli 1999, Morin-Crini et al. 2015b).

cyclodextrines	sigle	substitution molaire	masse molaire (g mol ⁻¹)	solubilité (g L ⁻¹)
diméthylée	DIMEB	2	1331	570
hydroxypropylée	HP- β -CD	0,65	1400	> 600
méthylée	RAMEB	1,8	1312	> 500
sulfobutyléthérée	SBE- β -CD	0,9	2163	> 500
triméthylée	TRIMEB	3	1429	310
2-O-méthylée	CRYSMEB	0,57	1191	220

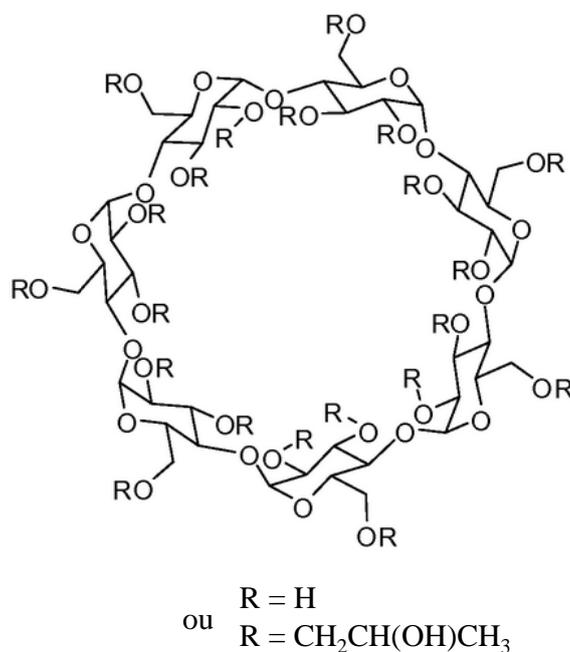


Figure 31. Représentation schématique de la structure de l'HP- β -CD.

3.3.3. Complexe d'inclusion

Grâce à leur structure particulière, les CDs peuvent former des complexes d'inclusion avec de nombreuses substances. C'est cette propriété qui fait la particularité des CDs et qui est à l'origine de leurs nombreuses applications.

Un complexe d'inclusion est l'association d'au moins deux molécules, le substrat (molécule invitée) qui est encapsulé partiellement ou totalement par le récepteur (molécule hôte). Lors de cette interaction, aucune liaison covalente ne se crée. Seules des interactions faibles entrent en jeu (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes ou forces de van Der Waals) (Bender et Komiyama 1978, Szejtli 1988, Szejtli 1998, Morin-Crini et al. 2015b). Ce sont ces interactions qui permettent la réversibilité du système. Avant la formation d'un complexe d'inclusion, la cavité de la molécule hôte est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorables. Ces molécules sont donc aisément remplaçables par une autre molécule moins polaire (Figure 32).

Selon la taille de cette molécule invitée par rapport à la cavité des CDs, elle peut être complexée totalement ou partiellement. En effet, outre les interactions faibles qui participent au phénomène de complexation, l'encombrement stérique est un facteur déterminant lors de la formation des complexes. Si la molécule invitée possède une taille trop importante, elle ne pourra pas entrer au sein de la cavité. Au contraire, si la molécule invitée est trop petite, elle aura tendance à traverser la cavité des CDs sans pouvoir y établir les interactions nécessaires à son maintien dans la cavité. L' α -CD aura donc tendance à complexer des molécules de petite taille comme des chaînes aliphatiques tandis que le β -CD pourra complexer des composés aromatiques ou des hétérocycles, alors que le γ -CD sera en mesure de complexer des macromolécules de type stéroïde. À titre d'exemple, on peut citer le cas du naphthalène, trop volumineux pour entrer dans la cavité des α -CDs, mais qui forme un complexe stable avec les β -CDs (Szejtli 1988).

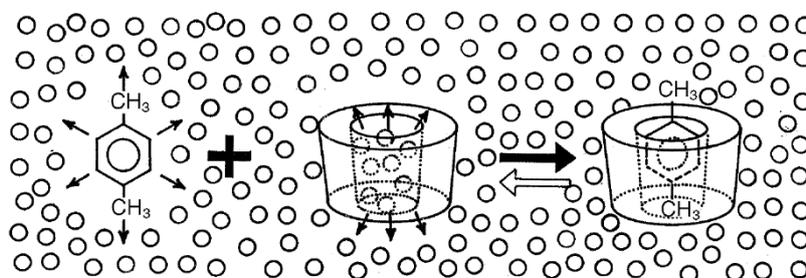


Figure 32. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion (Szejtli 1988).

Les complexes d'inclusion les plus fréquemment rencontrés sont de type 1:1. Dans ce cas, une seule molécule de CD forme un complexe avec une seule molécule invitée. Cependant d'autres formes de complexes peuvent exister. Dans le cas des molécules volumineuses ne pouvant être totalement incluses, leur extrémité laissée libre peut elle aussi être encapsulée par une autre CD. On peut alors obtenir des complexes de type 2:1, 2:2, 3:1, 3:2 ou encore 4:5 (Figure 33). À l'inverse, une seule molécule de CD peut aussi interagir avec plusieurs molécules invitées, les complexes formés sont alors de type 1:2 ou 1:3 (Chow et Karara 1986, Nakai et al. 1987, Connors 1997). Les complexes d'inclusion peuvent aussi coexister avec un autre type d'interactions. En effet, des molécules non incluses peuvent se retrouver dans l'espace interstitiel grâce à la formation de liaisons hydrogène entre deux CDs. Ces molécules non incluses peuvent aussi se retrouver à proximité des CDs. Dans ces deux cas, on parle de complexe d'association (Figure 33) (Song et al. 2009).

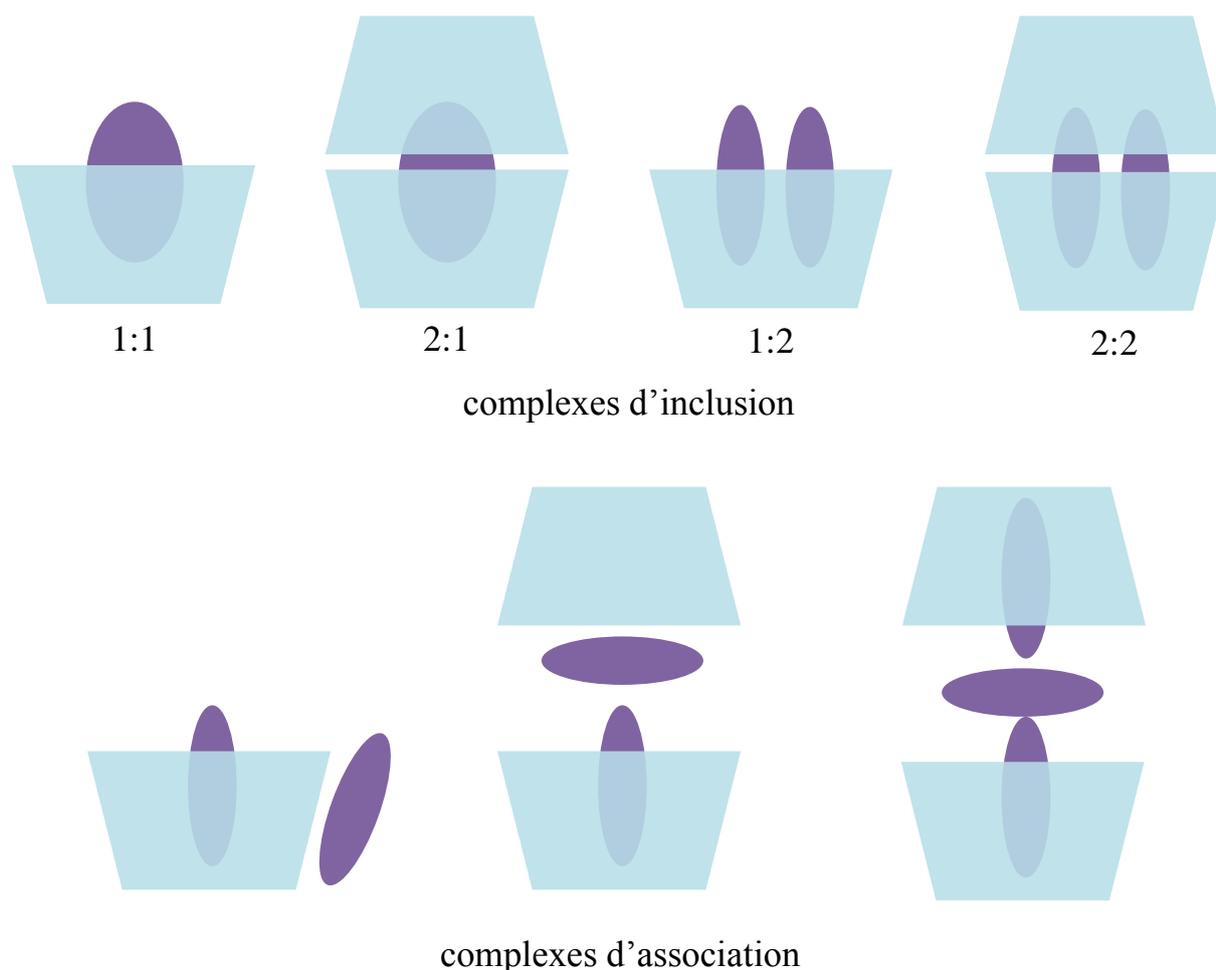


Figure 33. Exemples de complexes d'inclusion et de complexes d'association entre CDs et molécules invitées pouvant être rencontrés (Morin-Crini et al. 2015b).

3.3.4. Utilisation des cyclodextrines

La capacité particulière des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion a permis leur application dans des domaines variés tels :

- dans le **domaine pharmaceutique**, les CDs sont principalement utilisées pour la solubilisation et le transport de principes actifs hydrophobes (Szejtli 1988, Szejtli 2004, Bilensoy 2011) ; il a ainsi été démontré que les CDs favorisaient la biodisponibilité de principes actifs ce qui permettait de réduire les doses administrées ; auparavant, afin de solubiliser les substances hydrophobes, les formulations médicamenteuses utilisaient des solvants, des tensioactifs ou des pH extrêmes, ce qui pouvait provoquer des irritations locales ou des effets nocifs non désirables ; de plus, les CDs permettent de masquer une odeur ou un goût désagréable (Hedges 1998, Del Valle 2004) ;
- dans le **domaine agroalimentaire**, les CDs sont utilisées pour former des complexes avec de nombreuses molécules telles que les arômes, les graisses et les colorants ; l'encapsulation des arômes volatils permet leur protection lors des étapes de fabrication, de manipulation ou de stockage ; en outre, les CDs permettent d'éliminer ou de réduire certains goûts et odeurs indésirables ainsi que certaines substances comme le cholestérol dans le lait ou le beurre (Crini et al. 2001, Del Valle 2004) ;
- dans le **domaine des cosmétiques**, les CDs sont principalement utilisées pour la stabilisation, le contrôle des odeurs et la solubilisation de certaines molécules afin de faciliter leur émulsion ; à titre d'exemple, dans le domaine de la parfumerie, les CDs permettent, grâce à l'inclusion des fragrances volatiles, un relargage prolongé des odeurs parfumantes (Crini et al. 2001, Qu et al. 2003, Bilensoy 2011) ;
- dans le **domaine de l'industrie chimique**, les CDs peuvent être utilisées notamment dans les formulations de produits phytosanitaires, facilitant la manipulation et la stabilisation de molécules volatiles ; elles sont aussi utilisées en chimie afin de séparer des isomères et des énantiomères ainsi que pour catalyser certaines réactions (Del Valle 2004, Morin-Crini et al. 2015b) ;
- les CDs peuvent aussi être utilisées dans le **domaine de la protection environnementale**, notamment dans la dépollution des sols, de l'air ou de l'eau (Crini et Morcellet 2002, Morin-Crini et al. 2015b) ; dans le cas du traitement des sols, les cyclodextrines remplacent les surfactants et les solvants (plus toxiques) pour permettre l'extraction de molécules organiques (Brusseau et al. 1997, Viglianti et al. 2006,

Landy et al. 2012) ; pour le traitement des eaux, là encore c'est leur capacité d'encapsulation qui est utilisée (Yamasaki et al. 2006, Pan et al. 2011, Landy et al. 2012) ; elles peuvent être utilisées sous forme soluble pour l'extraction sélective de certaines substances, pour améliorer la dégradation microbologique ou pour accélérer une réaction ; mais elles peuvent aussi être utilisées sous forme insoluble afin de permettre la filtration ou l'adsorption des polluants organiques notamment ; ce sont ces polymères insolubles à base de cyclodextrine qui seront étudiés dans le paragraphe suivant.

3.3.5. Matériaux à base de cyclodextrines

Les CDs étant solubles dans l'eau, il est nécessaire de les modifier pour les rendre insolubles afin qu'elles puissent être utilisées comme adsorbants. Trois principales méthodes sont utilisées pour préparer des polymères de CDs : i) la réticulation des CDs par un agent réticulant, ii) la polymérisation des CDs entre-elles et iii) le greffage d'une matrice insoluble (billes organiques synthétiques, silice, fibre polymère) (Figure 34) (Crini et Morcellet 2002, Crini et Badot 2007).

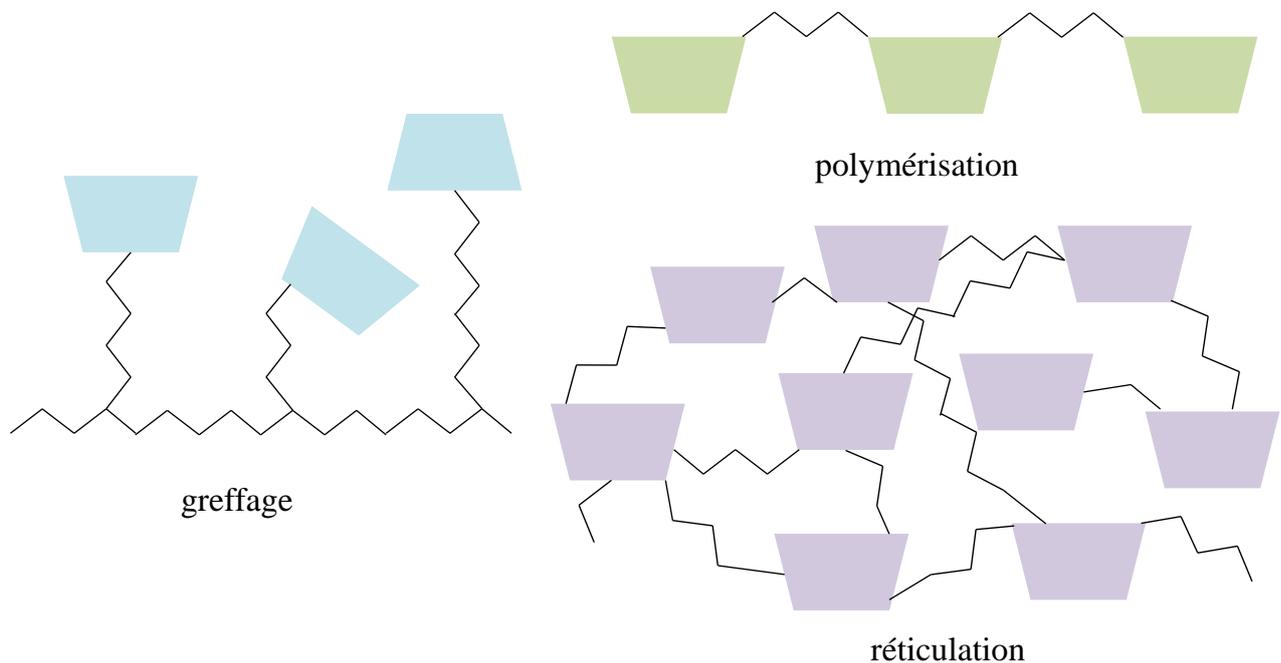


Figure 34. Trois types de polymère de CDs obtenus par greffage, polymérisation ou réticulation (Crini et Morcellet 2002).

Les agents réticulants utilisés sont variés : on peut reporter notamment l'utilisation de l'épichlorhydrine (Crini 2003, Velaz et al. 2007, Pratt et al. 2010, Morin-Crini et Crini 2013), l'acide citrique (Ducoroy et al. 2007a, Ducoroy et al. 2007b, Ducoroy et al. 2008, Zhao et al. 2009a, Zhao et al. 2009b), ou encore les diisocyanates (Ozmen et al. 2008, Mohamed et al. 2010, Mohamed et al. 2011). L'étape de réticulation peut être réalisée selon des protocoles simples en une seule étape, dans l'eau, sans ajout d'additifs ou de solvants toxiques, en utilisant des acides polycarboxyliques et à des températures n'excédant pas 200°C (Martel et al. 2005, Zhao et al. 2009a, Zhao et al. 2009c). Une fois réticulés, les matériaux acquièrent une structure tridimensionnelle insoluble dans l'eau et dans les solvants mais possédant des propriétés de gonflement, si le degré de réticulation est suffisant. De plus, les réactions de réticulation ne réduisent pas les capacités d'encapsulation des CDs (Crini 2005). Cependant, la structure devient plus rigide (diminution de la mobilité des molécules). Le matériau possède également des surfaces spécifiques faibles, de l'ordre de 0,1-10 m² g⁻¹.

La structure tridimensionnelle particulière des nouveaux matériaux formés permet plusieurs formes d'interactions avec les polluants à éliminer (Figure 35). En effet, le caractère hydrophile du matériau lui permet d'interagir avec l'eau, alors que son cœur plus rigide et hydrophobe attire les substances apolaires. De plus, les cavités hydrophobes des CDs pourront complexer certaines substances, et les sites actifs de l'agent réticulant n'ayant pas réagi peuvent interagir avec certains ions.

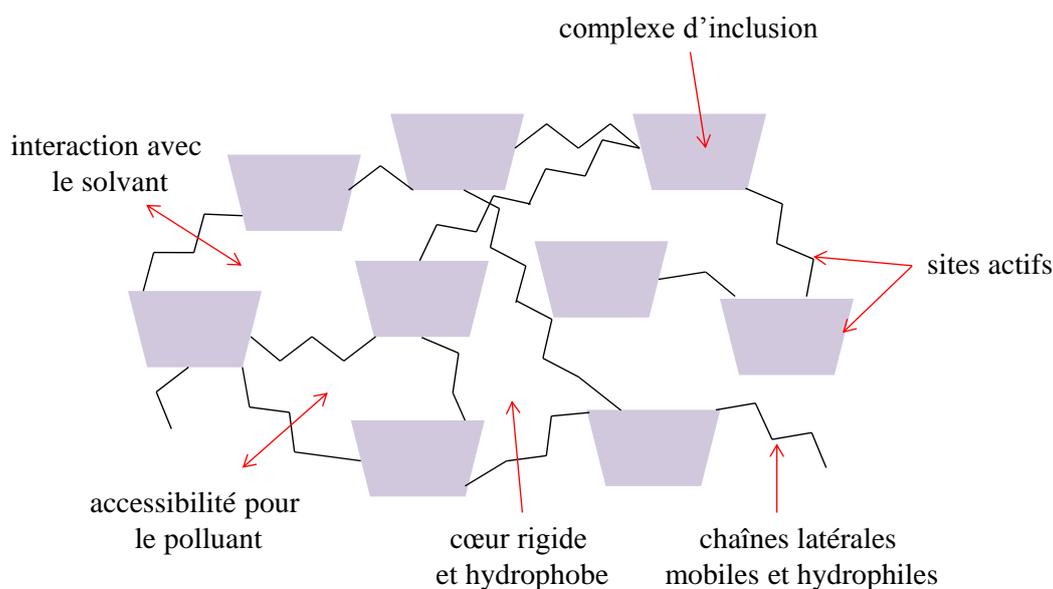


Figure 35. Structure tridimensionnelle d'un matériau à base de CDs (Morin-Crini et al. 2015b).

3.3.5.1. Poudres à base de cyclodextrines

La réticulation des cyclodextrines peut aboutir à la production de matériaux pulvérulents insolubles, qui, de par leur structure tridimensionnelle, peuvent interagir avec une importante variété de substances. Appliqués au domaine du traitement de l'eau, ces matériaux possèdent l'avantage d'être aisément dissociables de l'eau clarifiée par un simple processus de filtration. Les cyclodextrines réticulées ont donc été très utilisées dans ce domaine comme en témoigne le Tableau 19 qui présente quelques exemples de capacité maximale d'adsorption rapportés de la littérature.

Tableau 19. Exemples de polluants organiques et inorganiques pouvant être éliminés par des CDs réticulées sous la forme de poudre.

agent réticulant	polluant	q _{max} (mg g ⁻¹)	référence
acide citrique	1-naphthylamine	26,35	(Zhao et al. 2009b)
acide citrique	aniline	9,7	(Zhao et al. 2009b)
acide citrique	bleu de méthylène	63,97	(Zhao et al. 2009b)
acide citrique	bleu de méthylène	105	(Zhao et al. 2009a)
acide citrique	phénol	13,8	(Zhao et al. 2009a)
acide citrique	Cd ²⁺	107,5	(Ducoroy et al. 2008)
acide citrique	Pb ²⁺	263,2	(Ducoroy et al. 2008)
acide citrique	Zn ²⁺	82,6	(Ducoroy et al. 2008)
diisocyanate-4,4' de dicyclohexylméthane	2,4-dichlorophénol	185,8	(Wilson et al. 2011)
diisocyanate-4,4' de dicyclohexylméthane	p-nitrophénol	272,65	(Mohamed et al. 2011)
diisocyanate de diphenylméthylène	pentachlorophénol	22,9	(Wilson et al. 2011)
diisocyanate-1,5 de naphthalène	phénolphtaléine	83,4	(Mohamed et al. 2011)
épichlorhydrine	atrazine	9,56	(Liu et al. 2011)
épichlorhydrine	basic blue 3	42,4	(Crini 2008)
épichlorhydrine	basic violet 10	53,2	(Crini 2008)
épichlorhydrine	butachlore	114,943	(Liu et al. 2011)
épichlorhydrine	p-nitrophénol	112,7	(Pratt et al. 2010)
épichlorhydrine	simazine	1,289	(Liu et al. 2011)
tétrafluoro-téréphtalonitrile	bisphénol A	88	(Alsaiee et al. 2016)

3.3.5.2. Textiles contenant des cyclodextrines

Une importante variété de techniques physiques ou chimiques existe, permettant l'incorporation de CDs à la surface de fibres comme la pulvérisation, l'impression, l'enrobage, le greffage ou l'imprégnation. La fixation permanente des CDs sur des fibres textiles peut être obtenue soit par réaction avec les groupements fonctionnels de la fibre via la création de liaisons covalentes, soit par la formation d'un polymère réticulé enrobé sur les fibres (Szejtli 2003).

De plus, de nombreux supports sont utilisés comme le coton, la laine, les fibres de polyester, polyamide ou polyacrylonitrile... Les différentes possibilités pour lier les cyclodextrines sur différentes fibres sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20. Interactions réalisables entre la β -cyclodextrine et certaines fibres textiles (+ : réalisable, - : non réalisable, PES : polyester, PA : polyamide, PAN : polyacrylamide, PP : polypropylène) (Denter et al. 1997b, Ruppert et al. 1997, Buschmann et al. 1998, Le Thuaut et al. 2000, Martel et al. 2002a, Martel et al. 2002d).

paramètre	coton/laine	cellulose	PES	PA	PAN	PP
interaction ionique	+	-	-	+	+	-
liaison covalente	+	+	-	+	-	-
force de van der Waals	-	-	+	+	+	-
agent réticulant	+	+	+	-	-	-
polymérisation par greffage	+	+	+	+	+	+

Parmi les techniques de fixation des β -CDs sur des fibres par des liaisons covalentes, on peut citer l'utilisation de trichlorotriazine afin d'obtenir des monochlorotriazinyl-cyclodextrines (MTC-CD) via la méthode classique de teintures réactives (Buschmann et al. 1998). L'atome de chlore du groupement triazinyl peut réagir avec des fonctions -NHR, -OH, -SH... afin de former des liaisons covalentes (Figure 36).

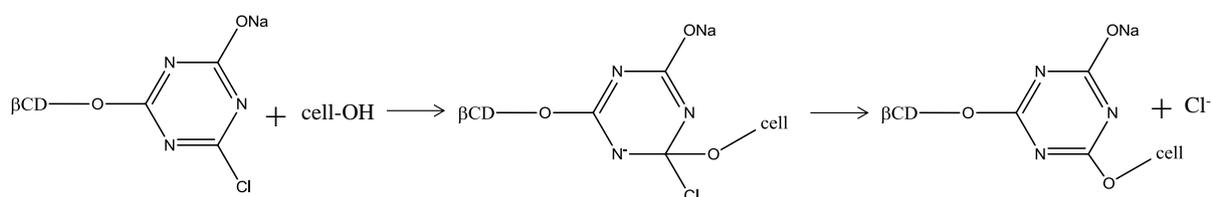


Figure 36. Réaction de fixation du MTC- β CD sur du coton (Denter et al. 1997a).

De même, les β -CDs peuvent être fixées, de manière covalente, à la surface de fibres telles que le coton ou la laine en utilisant des agents réticulants comme les acides polycarboxyliques. On peut notamment citer l'utilisation de l'acide citrique et de l'acide 1,2,3,4-butanetétracarboxylique (BTCA) (Figure 37) (Martel et al. 2002b, Martel et al. 2002d, Voncina et Le Marechal 2005).

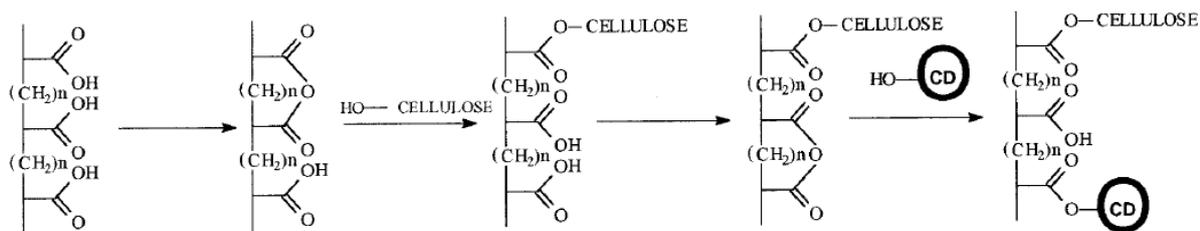


Figure 37. Réaction de réticulation des CDs sur la cellulose par l'intermédiaire d'un agent réticulant portant plus de trois fonctions carboxylique (Martel et al. 2002d).

Les acides polycarboxyliques sont aussi utilisés dans le traitement de fibres synthétiques comme le polyester. Mais dans ce cas, aucune liaison covalente n'est créée. Les molécules de BTCA réagissent avec les groupes hydroxyles des CDs pour former des nanoassemblages qui seront par la suite fixés physiquement sur les fibres synthétiques. Cette réaction aboutit à la formation d'un polymère réticulé enchevêtré sur les fibres (Martel et al. 2002a, Morin-Crini et al. 2015b).

Les matériaux fibreux contenant des CDs trouvent de nombreuses applications notamment dans le traitement des textiles afin d'améliorer la tenue des couleurs, la rétention des mauvaises odeurs, ou permettre un relargage prolongé de certains composés comme l'huile de cèdre connue pour sa capacité à éloigner les insectes (Bhaskara-Amrit et al. 2011, Morin-Crini et al. 2015b). Une part importante des recherches portent également sur des applications médicales. Les textiles, implantés sur des prothèses ou après une opération, permettent le relargage contrôlé de substances actives (antibiotique, antibactérien) grâce à leur encapsulation dans les CDs (Laurent et al. 2011, Tabary et al. 2014). Les fibres contenant des CDs trouvent aussi des applications environnementales notamment dans le traitement de l'eau. Ducoroy et al. (2008) ont montré la capacité de fibres de polyéthylène téréphtalate enrobées d'un polymère de BTCA-CD à retenir des métaux tels que Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} .

Néanmoins, dans la plupart des études concernant les adsorbants à base de CDs, qu'ils soient sous forme de poudre ou de fibre, les capacités d'adsorption sont étudiées en solutions synthétiques monocontaminées. Très peu d'études sont disponibles sur l'adsorption des mélanges de polluants organiques/inorganiques. Or, ce sont ces mélanges qui seront rencontrés dans les effluents industriels. Nous pouvons toutefois citer les travaux de Wang et Brusseau (1995) qui ont étudié la rétention simultanée de l'anthracène et du cadmium.

Plus récemment, Zhang et al. (2014) et Zhao et al. (2015) ont étudié respectivement la rétention de Co^{2+} /napht-1-ol et de Cu^{2+} /colorants (bleu de méthylène ou Safranine O ou Crystal Violet).

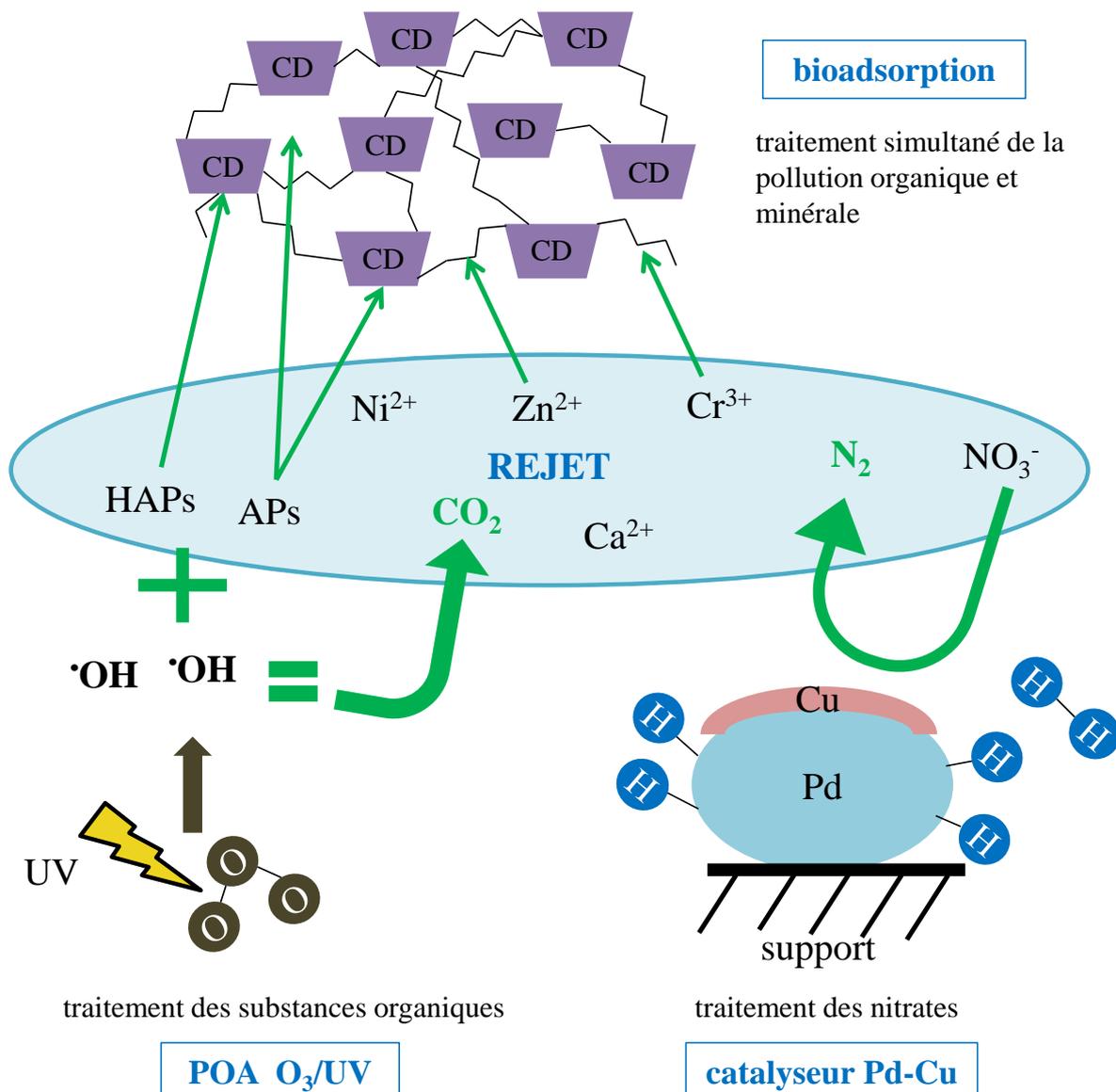
Notre groupe de chimie environnementale s'intéresse depuis de nombreuses années aux problématiques environnementales liées au traitement de l'eau. Leurs recherches se sont notamment portées sur les applications environnementales de systèmes de bioadsorbants à base de substances amyliques pour traiter divers effluents industriels (Sancey et al. 2011a, Sancey et al. 2011b, Sancey et al. 2011c, Charles et al. 2014a, Charles et al. 2016). Dans ces études, l'attention était portée sur la rétention des métaux, de substances organiques et de colorants. Dans ce travail de thèse, deux bioadsorbants à base de HP- β -CD (sous forme de poudre et de fibre) seront testés sur des substances organiques et inorganiques dans le but de traiter des effluents de l'industrie du traitement de surface.

4. Bilan du chapitre 3

Traitements de finition non conventionnels

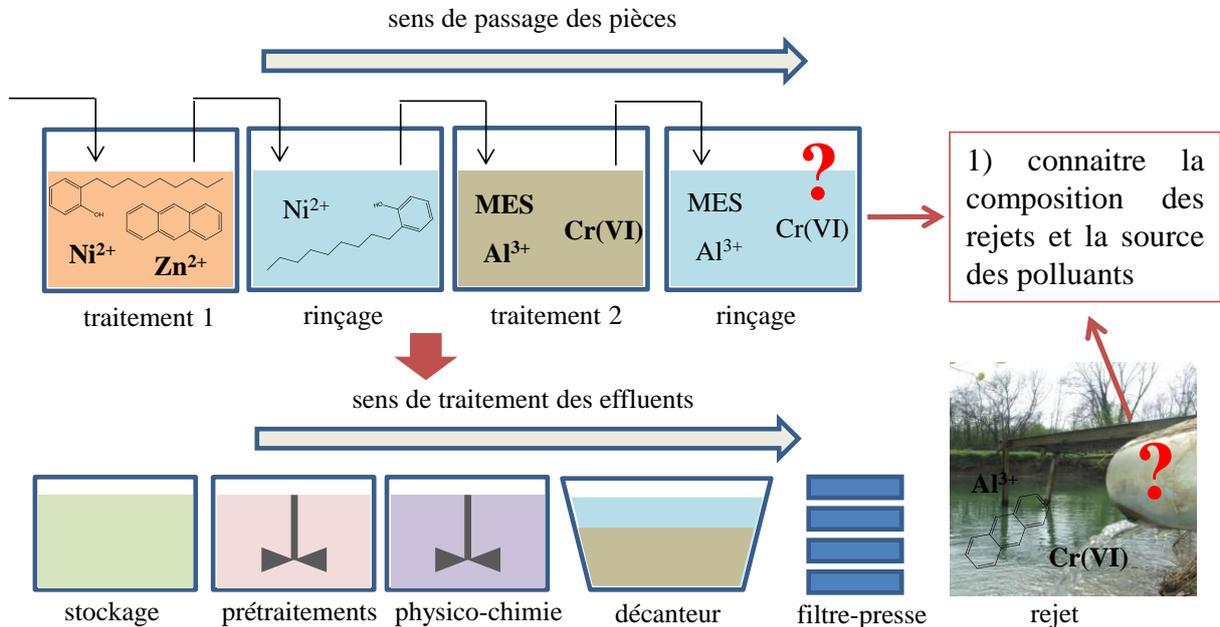
pollution résiduelle des rejets :

- métaux $\approx 1 \text{ mg L}^{-1}$
- substances organiques (de quelques ng L^{-1} à quelques centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$)
- matières azotée et phosphatée
- autres ions Ca^{2+} , K^+ , Cl^- ...



Bilan de la synthèse bibliographique

Comment et où agir pour traiter la pollution industrielle ?



- stations parfois anciennes, pas toujours adaptées aux flux, ne permettant pas l'élimination totale des métaux et s'avérant inefficaces sur certaines substances (organiques, sels, nitrates...)

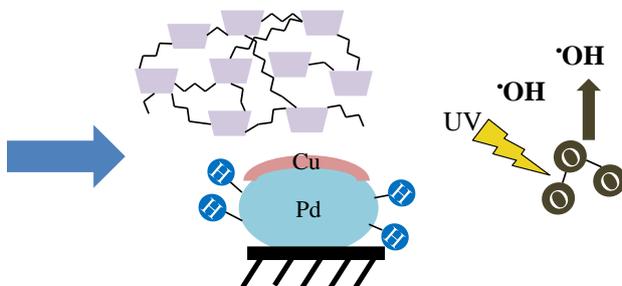


- réglementation de plus en plus stricte : DCE, RSDE
- nouvelles substances recherchées : APs, HAPs...

2) optimiser des stations



nécessité de coupler plusieurs systèmes pour éliminer la pollution organique et inorganique résiduelle



3) trouver des techniques alternatives de finition

Rappel des objectifs

L'objectif général de ces travaux est de déterminer comment réduire la pollution industrielle spécifique au secteur du traitement de surface en proposant des solutions innovantes. Afin de répondre à cette problématique, nous nous sommes fixés trois objectifs principaux :

1. **déterminer la composition qualitative et quantitative des rejets et définir la source des principaux polluants** ; ce travail fait l'objet du chapitre 1 de la partie III ; en plus de déterminer la composition des rejets, cette étude a permis de sélectionner plusieurs substances cibles qui seront étudiées dans les chapitres suivants ;
2. **proposer et valider** des modifications afin d'optimiser le fonctionnement des stations de traitement des eaux par des études en laboratoire, puis par une transposition sur sites industriels ; cette étude fait l'objet du chapitre 2 de la partie III ;
3. **développer des systèmes de traitement de finition alternatifs aux systèmes classiques** ; l'intérêt de ces nouveaux traitements a fait l'objet d'études en laboratoire et dans certains cas, des essais à l'échelle industrielle ont également été réalisés ; ces travaux sont divisés en deux chapitres : le chapitre 3 de la partie III dédié aux matériaux à base de cyclodextrines et le chapitre 4 de la partie III dédié aux autres techniques (les procédés d'oxydation avancée et les catalyseurs Pd-Cu).

Partie II. Matériel et Méthodes

1. Sites industriels

1.1. Présentation des entreprises

Ce travail de thèse a été effectué en collaboration avec trois industriels francs-comtois du secteur du traitement de surface : Galvanoplast (Les Aynans, Haute-Saône), Silac (Champlitte, Haute-Saône) et Zindel (Seloncourt, Doubs).

1.1.1. Galvanoplast

La société Galvanoplast, située aux Aynans près de Lure en Haute-Saône, a été créée en 1959. Cette société appartient aujourd'hui à un groupe du même nom qui rassemble également les sociétés Jean & Chaumont (Tiqueux, Reims) et Zindel (Seloncourt, Doubs). Galvanoplast, spécialisé dans les domaines du zingage électrolytique, de la phosphatation, de la peinture cataphorèse et des revêtements lamellaires, est le leader européen en traitement anticorrosif.

Actuellement, l'entreprise compte 6 chaînes principales de production en fonctionnement, cinq étant dédiées aux revêtements en zinc (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-alcalin et Zn-acide) et une chaîne utilisée pour la cataphorèse. À ces 6 chaînes principales, s'ajoutent deux chaînes annexes dont une est dédiée au vernissage et l'autre à l'application d'une coloration jaune. Les chaînes de production génèrent trois grands types d'effluents : les effluents acido-basiques (rinçages acides et basiques et effluents zinc-nickel), les concentrés acides (bains de décapage) et les effluents chromiques. Les effluents sont traités par une station de traitement fonctionnant par voie physico-chimique (Figure 38).

Dans cette station, la décontamination des effluents débute par le prétraitement des concentrés alcalins (bains de dégraissage) et du « miel filtré » (résidus carbonatés issus de la filtration des bains de zinc-nickel) qui subissent une décomplexation à la javel avant de rejoindre les effluents acido-basiques, puis les concentrés acides en cuve de neutralisation. Les effluents chromiques subissent également un prétraitement par déchromatation et rejoignent ensuite les autres effluents en cuve de précipitation, permettant principalement le traitement majoritaire du chrome, du nickel et du zinc grâce à l'utilisation d'aide précipitant de type diméthylthiocarbamate de sodium. Par la suite, les effluents subissent une étape de floculation puis de décantation.

Les effluents sont ensuite remis à pH avant de subir un dernier traitement de finition par filtre à sable et d'être rejetés dans le milieu récepteur. L'entreprise génère en moyenne 192 m³ de rejet par jour. Les boues sont pressées avant d'être traitées par une entreprise externe.

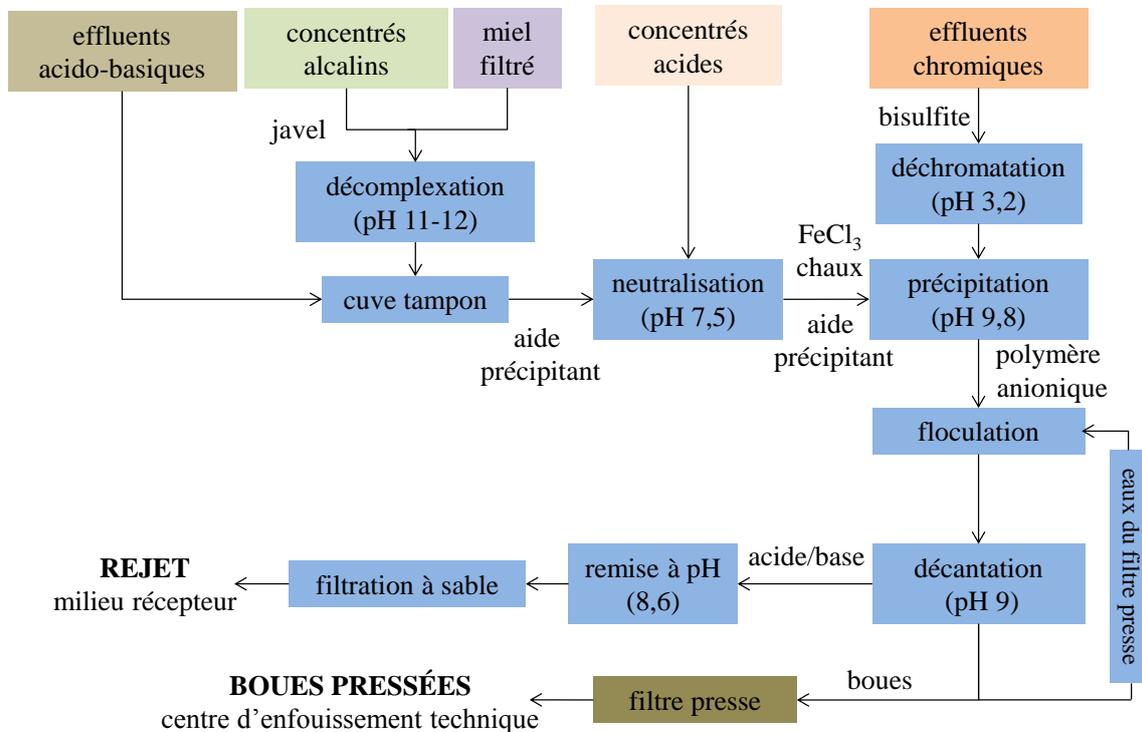


Figure 38. Schéma de la station de traitement des eaux de Galvanoplast (2012).

1.1.2. Silac

Silac Industrie, située à Champlitte en Haute-Saône, est une PME créée en 1981. Cette entreprise est spécialisée dans le thermolaquage sur des pièces en aluminium. Les pièces traitées sont de longueurs et de géométries extrêmement variables, allant des accessoires comme des poignées de porte à des profilés mesurant plusieurs mètres. Dans cette entreprise, les pièces subissent plusieurs traitements, afin de modifier leurs propriétés d'anticorrosion et de permettre l'adhérence électrostatique d'une fine couche de laque pulvérulente. Une étape de cuisson permet la fixation définitive de la laque. Une des spécialités de l'entreprise est de proposer une large gamme de coloris et de finitions : aspects métallisés, mouchetés, grainés ou givrés, teintes brillantes, satinées ou mates. L'entreprise compte deux lignes de sertissage et trois lignes de thermolaquage composées d'une chaîne verticale avec un traitement des pièces par aspersion et deux chaînes horizontales avec un traitement des pièces par immersion, dont une pouvant à la fois traiter l'aluminium et l'acier galvanisé.

Les effluents générés par les chaînes de thermolaquage sont traités par une station physico-chimique (Figure 39).

La station de traitement des eaux, très simple dans sa configuration, est conçue pour traiter deux types d'effluents, les effluents acides et les effluents alcalins. Les effluents acides subissent d'abord un prétraitement, la déchromatation avant de rejoindre les effluents alcalins dans la cuve de précipitation. L'objectif de cette étape est la précipitation de l'aluminium, du chrome et des fluorures. Puis, les effluents subissent une étape de floculation et de décantation avant d'être rejetés dans le milieu récepteur. L'entreprise génère en moyenne 68 m³ de rejet par jour. Les boues sont pressées avant d'être traitées par une entreprise externe.

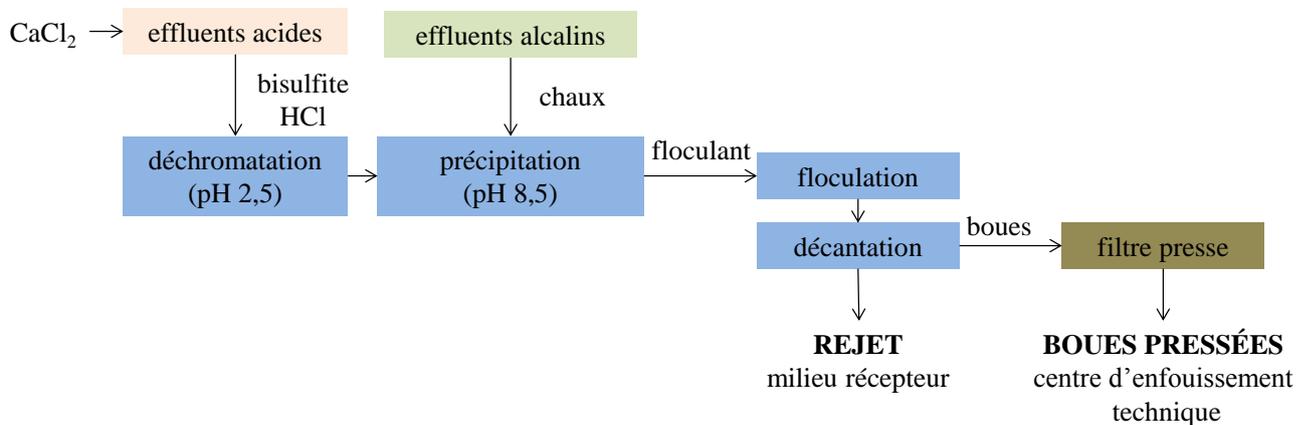


Figure 39. Schéma de la station de traitement des eaux de Silac (2012).

1.1.3. Zindel

L'entreprise Zindel, située à Seloncourt dans le Doubs, a été créée en 1959 et intègre le groupe Galvanoplast en 2011. L'entreprise est spécialisée dans le traitement de surface de pièces dédiées principalement au secteur automobile. La plus grande part de l'activité est concentrée sur le traitement anticorrosif zinc-nickel. Zindel possède cinq chaînes de traitement : une chaîne est dédiée au traitement Zn/Ni membranaire, deux chaînes sont multitraitements (Zn acide, Zn alcalin et Zn/Ni), une chaîne est dédiée à la phosphatation et la dernière permet le traitement Zn/Fe et Zn alcalin. Les effluents générés par ces cinq lignes de production sont envoyés en station de traitement des eaux (Figure 40).

La station de l'entreprise Zindel possède la particularité de posséder deux traitements physico-chimiques successifs, le premier est dédié exclusivement au traitement du nickel, le second est dédié au traitement du zinc. Le premier traitement regroupe à la fois les effluents chargés en nickel et les bains usés acides de décapage et de dézingage, permettant un maintien du pH à 5 malgré l'ajout de chaux. Ce traitement débute par une étape de décomplexation qui permet de traiter le nickel complexé. La décomplexation est suivie par les étapes de précipitation et de floculation. À la fin de ces traitements, un décanteur sépare les boues des eaux épurées. À ce stade, les effluents sont encore chargés en nickel. Une seconde précipitation a été mise en place avant que les effluents ne rejoignent les effluents acido-basiques et que le second traitement physico-chimique n'ait lieu (précipitation (pH 9,5)-floculation-décantation). Cette autre précipitation traite principalement le zinc et le chrome. Après une remise à pH, le rejet est stocké pendant 24 h dans une bache avant de rejoindre le réseau d'épuration de la ville. L'entreprise génère en moyenne 171 m³ de rejet par jour et environ 367 kg de boues provenant du filtre-pressé.

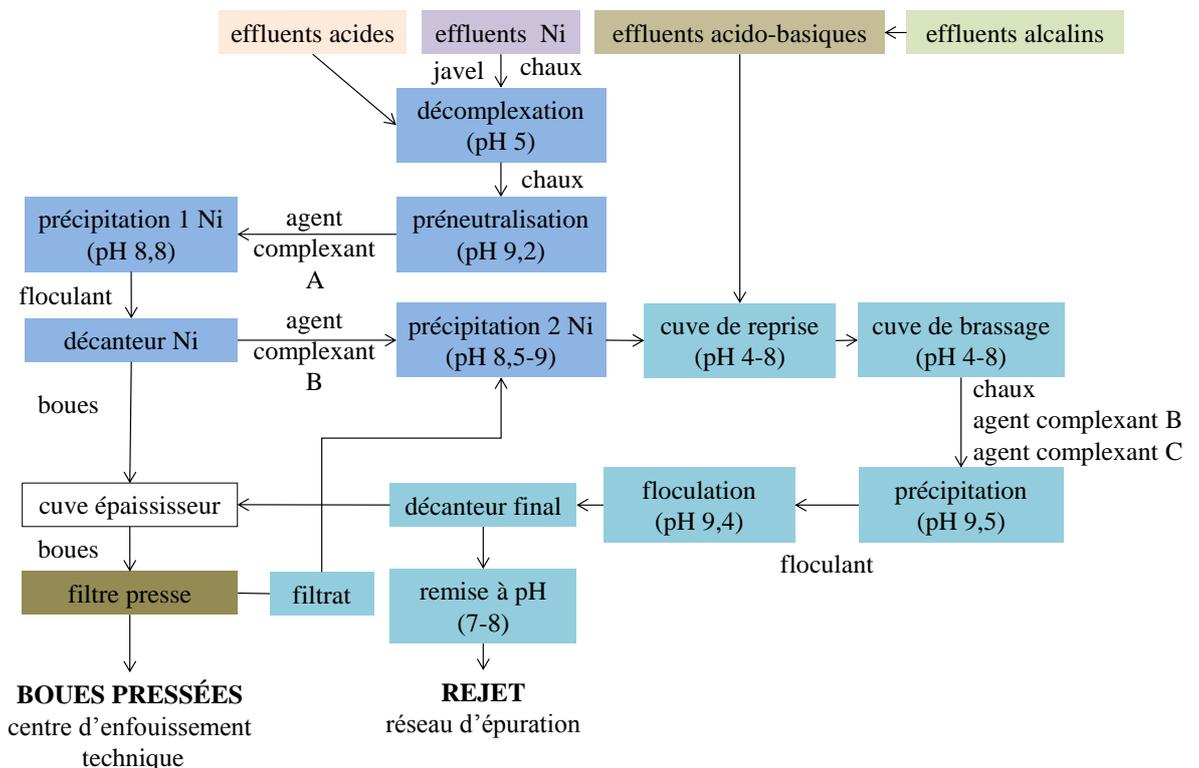


Figure 40. Schéma de la station de traitement des eaux de Zindel (2012).

1.2. Méthodes de prélèvement

Tout au long de cette étude, des prélèvements de rejet ont été réalisés dans chaque entreprise. Ces derniers sont effectués via un préleveur automatique qui assure le prélèvement de faibles quantités de rejet à intervalle de temps régulier et pendant une période de 24 h. Ce mode de prélèvement permet d'obtenir un rejet représentatif d'une journée complète d'activité. Selon des intervalles de temps réguliers, chaque industriel est tenu d'envoyer un de ces rejets jugés représentatifs à un laboratoire d'analyse externe accrédité Cofrac pour l'analyse des substances et paramètres constituant son arrêté. Dans le cas du suivi des rejets des industriels, ce sont ces analyses qui ont été utilisées. Ainsi, Galvanoplast, Silac et Zindel, les analyses ont été respectivement effectuées par les laboratoires accrédités CAR (Illkirch-Graffenstaden), LCDI (Marange-Silvange) et LETMI (Vesoul).

En revanche, les études concernant les stations de traitement des eaux ou les lignes de production sont réalisées en prélevant les quantités d'effluents nécessaires directement dans les cuves. Dans ce cas, l'effluent est uniquement représentatif d'une pollution à un instant donné.

2. Substances cibles de l'étude

Suite à l'étude de la composition des rejets industriels présentés dans la partie III, Chapitre 1, plusieurs substances ont été sélectionnées afin de tester les capacités de traitement des différentes méthodes utilisées en laboratoire :

- cinq métaux sous forme de sel métallique possédant le même contre-ion (sulfate) afin de limiter au maximum les interactions des contre-ions lors de la préparation des mélanges : sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), sulfate de cobalt ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), alun de chrome ($\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfate de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ; les sels métalliques de pureté supérieure à 99,5 % proviennent de Sigma-Aldrich ;
- des nitrates sous forme de nitrate de sodium (NaNO_3) ou d'acide nitrique (HNO_3) ;
- seize hydrocarbures aromatiques polycycliques : naphthalène (NAP), acénaphène (ACE), acénaphylène (ACY), fluorène (FLU), phénanthrène (PHE), anthracène (ANT), fluoranthène (FLT), pyrène (PYR), benzo(a)anthracène (BaANT), chrysène (CHY), benzo(b)fluoranthène (BbFLT), benzo(k)fluoranthène (BkFLT), benzo(a)pyrène (BaPYR), dibenzo(a,h)anthracène (dBahANT), indéno(1,2,3-

cd)pyrène (IcdPYR) et benzo(g,h,i)perylene (BghiPL) ; ces substances (en poudre, pureté supérieure à 99,9 %) proviennent également de Supelco Sigma Aldrich (Saint-Quentin, Fallavier, France) et ont été dissoutes dans du méthanol ;

- trois alkylphénols : 4-nonylphénol (4NP), 4-n-nonylphénol (4nNP) et 4-tert-octylphénol (4tOP) ; ces composés de pureté supérieure à 99,9 % proviennent de Supelco Sigma Aldrich et ont été dissous dans du méthanol.

Les principales caractéristiques des substances utilisées (n° CAS, formule chimique, masse molaire, solubilité...) sont présentées dans l'Annexe 1.

3. Techniques analytiques

3.1. Métaux

Les concentrations en métaux ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES ; ThermoFisher, iCAP 6500 modèle radial, Courtaboeuf, France ; Figure 41), après une étape de digestion acide dans un bloc chauffant multi-puits, par paliers de température successifs, dans le cas des rejets industriels. Cette technique utilise la propriété des électrons des atomes ionisés, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, à émettre un photon dont la longueur d'onde est caractéristique d'un élément. La lumière émise est alors détectée, identifiée et son intensité, proportionnelle à la concentration de l'élément, est comparée à un étalon de concentration connue. L'ICP-AES permet la détection de 25 éléments avec des limites de quantification de l'ordre de 1 à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tableau 21).



Figure 41. ICP-AES de la plateforme analytique du laboratoire Chrono-environnement.

Tableau 21. Liste des 25 éléments analysés par ICP-AES et leur limite de quantification (LQ).

élément	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	élément	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	élément	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	23,65	Hg	3,53	Sb	18,45
As	11,13	K	98,37	Se	20,58
B	4,88	Mg	41,28	Si	14,84
Ca	21,27	Mn	0,71	Sn	7,91
Cd	2,69	Na	23,75	Sr	0,20
Co	3,08	Ni	4,17	Ti	3,40
Cr	4,94	P	10,16	Zn	0,65
Cu	4,56	Pb	13,46		
Fe	4,55	S	14,48		

Dans quelques cas, notamment lors de la réalisation de tests chez les industriels, certains éléments ont été dosés par photométrie. En photométrie, les concentrations en métaux sont mesurées par dosage colorimétrique par l'intermédiaire de méthodes préprogrammées. Pour ces tests, il suffit d'introduire la solution à doser dans des tubes d'analyse (la majeure partie des réactifs étant déjà présente dans ces tubes), les valeurs des concentrations sont ensuite lues après passage des tubes dans un spectrophotomètre. Selon les méthodes décrites dans les protocoles, la mesure des métaux peut nécessiter un ajustement préliminaire du pH de l'échantillon. La méthode photométrique a été utilisée pour le dosage de l'aluminium et du chrome total (Tableau 22).

Tableau 22. Méthodes et gammes de mesure utilisées pour le dosage d'Al et Cr par spectrophotométrie.

élément	gamme de mesure (mg L^{-1})	méthode
Al	0,02-0,5	H-Lange LCK 301
Cr total	0,03-1	H-Lange LCK 313

3.2. Fluorures

Les fluorures ont été dosés par photométrie, par l'intermédiaire de méthodes préprogrammées avec une gamme de mesure de 0,1-2 mg L^{-1} (Nanocolor[®]Fluorid2, Macherey-Nagel, Hoerd, France). Les valeurs des concentrations sont ensuite lues après passage des tubes dans un spectrophotomètre (Nanocolor[®]Vis Macherey-Nagel, Hoerd, France).

3.3. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'analyse des HAPs dans l'eau est réalisée après extraction liquide-liquide à l'hexane suivie d'une séparation et d'une détection par chromatographie gazeuse associée à un spectromètre triple quadripôle (GC-MS/MS, Agilent, Massy, France ; Figure 42) selon la méthode décrite en détail par Crini et al. (2015). L'échantillon aqueux, contenant les HAPs, est agité en présence d'hexane pendant 30 min. Puis, les deux phases sont séparées et la phase organique (hexane) est réduite par évaporation. L'extrait concentré est récupéré et ajusté à 1 mL après ajout d'un étalon interne, nécessaire à l'analyse. L'échantillon est ensuite analysé par GC-MS/MS.

Dans le cas d'échantillons solides, comme les gâteaux de filtration provenant des filtres-presses, un procédé d'extraction précédemment développé pour les sédiments a été utilisé (Morin-Crini et al. 2014). Les échantillons sont d'abord séchés par lyophilisation, puis broyés avant d'en extraire les composés d'intérêt par extraction liquide pressurisée PLE avec de l'hexane (Pressurized Liquid Extraction ; Büchi SpeedExtractor E-914 ; Figure 42). Les extraits obtenus sont ensuite réduits par évaporation et subiront les mêmes étapes que dans le cas d'une extraction liquide.



Figure 42. GC-MS/MS (à gauche) et SpeedEx pour PLE (à droite) de la plateforme analytique du laboratoire Chrono-environnement.

Les limites de quantification des deux méthodes sont présentées dans le Tableau 23. Les huit premiers HAPs ont été classifiés comme des HAPs légers, tandis que les huit autres ont été définis comme HAPs lourds, en fonction de leur masse moléculaire.

Tableau 23. Limite de quantification pour les deux méthodes d'extraction (eau et sédiment) et abréviations utilisées.

HAP	abréviation	LQ eau (ng L ⁻¹)	LQ sédiment (ng g ⁻¹)
naphtalène	NAP	34,4	31,3
acénaphthylène	ACE	2,5	1,8
acénaphthène	ACY	6,6	3,3
fluorène	FLU	11,4	2,7
phénanthrène	PHE	21,5	14,9
anthracène	ANT	3,9	2,8
fluoranthène	FLT	4,6	7,6
pyrène	PYR	4,9	5,2
benzo(a)anthracène	BaANT	0,7	0,7
chrysène	CHY	2,6	2,6
benzo(b)fluoranthène	BbFLT	2,3	2,0
benzo(k)fluoranthène	BkFLT	22,0	2,6
benzo(a)pyrène	BaPYR	2,6	0,8
indéno(c,d)pyrène	IcdPYR	2,1	1,1
dibenzo(a,h)anthracène	dBahANT	3,9	0,2
benzo(g,h,i) pérylène	BghiPL	0,9	1,1

3.4. Alkylphénols

Dans le cadre du travail sur les procédés d'oxydation avancée les alkylphénols ont été dosés par HPLC (Varian ProStar) équipée d'un détecteur UV-VIS ($\lambda = 280$ nm) et d'une colonne Zorbax SB C18 (4,6 x 250 mm) utilisée à 40 °C. La phase mobile est constituée d'acétonitrile (CH₃CN) et d'acide phosphorique (H₃PO₄) 0,01 M dans les proportions 60 : 40, suivant un débit de 1,8 mL min⁻¹.

3.5. Analyse étendue des rejets

L'analyse de certains éléments ne pouvant être réalisée au sein du laboratoire, celle-ci a été confiée à un laboratoire accrédité (CARSO LSEHL, Lyon, France). Ces analyses concernent, sauf mention contraire, les analyses étendues des rejets (189 substances recherchées), l'ensemble des molécules organiques à l'exception des HAPs, et les substances azotées (azote total, azote Kjeldahl, azote ammoniacal, NO₃⁻, NO₂⁻). La totalité des substances analysées par le laboratoire ainsi que les méthodes de détection et les limites de quantification sont présentées dans l'Annexe 2.

3.6. Potentiel hydrogène

Les mesures de potentiel hydrogène (pH) ont été réalisées en utilisant un pH-mètre modèle WTW 3110 (Alès, France) avec compensation automatique de la température. Avant chaque utilisation, l'appareil est étalonné à l'aide de trois solutions étalons (pH 4,0, 7,0 et 10,1, Fisherbrand). La précision des mesures est de $\pm 0,02$.

3.7. Demande chimique en oxygène

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation chimique des matières organiques et minérales oxydables présentes dans un échantillon. Elle est exprimée en $\text{mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$. La DCO a été mesurée par photométrie (COD Vario Aqualytic, Dortmund, Allemagne) par microméthode en tube, suivant le protocole normé ISO 15705 (ISO 2002). L'oxydation est réalisée par un oxydant fort, le bichromate de potassium (KCr_2O_7) en milieu acide à chaud (148°C) (CR3200 WTW, Alès, France) pendant deux heures. La DCO est alors définie comme la concentration d' O_2 équivalente à la quantité de bichromate de potassium consommée pour oxyder les éléments présents dans l'échantillon. Les gammes de mesure ainsi que les protocoles utilisés sont présentés dans le Tableau 24.

Tableau 24. Gammes de mesure et protocoles utilisés pour la mesure de la DCO.

gamme de mesure ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	volume d'échantillon (mL)	incubation	détection
0 - 150	2,0	2 h à 148°C	photométrie
0 - 1500	2,0	2 h à 148°C	photométrie
0 - 15000	0,2	2 h à 148°C	photométrie

3.8. Carbone organique total

Le carbone organique total (COT) permet la mesure du carbone constituant les composés organiques présents dans un échantillon. Il est exprimé en mg de C L^{-1} . La mesure repose sur l'oxydation des composés organiques présents dans l'échantillon. Le dioxyde de carbone produit est ensuite détecté et fait l'objet d'une mesure quantitative. Le COT a été mesuré par oxydation à haute température (Thermo Electron HiPerTOC analyzer, Thermo Scientific).

4. Matériaux

4.1. Synthèse

4.1.1. Cyclodextrine réticulée

La synthèse des polymères de cyclodextrine a été réalisée au sein du laboratoire universitaire UMET (Unité Matériaux Et Transformation) de Lille lors d'un stage d'une semaine effectué en 2014, suivant le protocole breveté par l'équipe de Martel (Martel et al. 2002c, Martel et al. 2005).

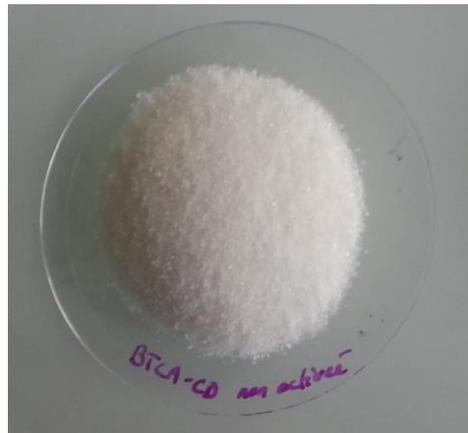
Les polymères de cyclodextrine réticulée sont réalisés en une seule étape par réticulation de l'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP β CD ; degré de substitution de 0,62 ; Kleptose®, Roquette, Lesterm, France) avec l'acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane (BTCA ; Aldrich, Milwaukee, WI) en présence d'un catalyseur, l'hypophosphite de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Aldrich, Milwaukee, WI).

La réaction de réticulation a été réalisée comme suit : dans un réacteur ont été dissous 60 g L^{-1} de $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 200 g L^{-1} de BTCA et 200 g L^{-1} de HP β CD ; la solution obtenue est ensuite concentrée par évaporation et le mélange est chauffé à $140 \text{ }^\circ\text{C}$; ces deux étapes sont réalisées sous vide au sein d'un évaporateur rotatif ; le polymère formé est ensuite remis en suspension grâce à l'addition d'eau dans le réacteur puis filtré et purifié par plusieurs lavages à l'eau osmosée afin d'éliminer tous les produits n'ayant pas réagi. Le polymère est ensuite séché à 50°C dans une étuve jusqu'à atteindre un poids constant. Le matériau final se présente sous forme d'une poudre blanche dont la structure est schématisée par la Figure 43.

Suivant le même protocole, que celui utilisé pour la synthèse des cyclodextrines réticulées, la synthèse de polymère de maltodextrine a été réalisée (M ; Glucidex® DE 19, Roquette, Lesterm, France).

Les polymères, avant d'être utilisés pour le traitement des eaux, peuvent être activés (forme basique) dans le but de convertir les fonctions carboxylique en carboxylate. Les polymères (acides) sont alors agités pendant quatre heures dans une solution aqueuse contenant 4 g L^{-1} de NaHCO_3 (solution saturée), puis lavés abondamment à l'eau osmosée et enfin séchés à 50°C à l'étuve. Dans cette étude, les matériaux seront nommés polyBTCA-CD pour ceux contenant la cyclodextrine et polyBTCA-M pour ceux contenant la maltodextrine (polymère acide ou basique).

(a)



(b)

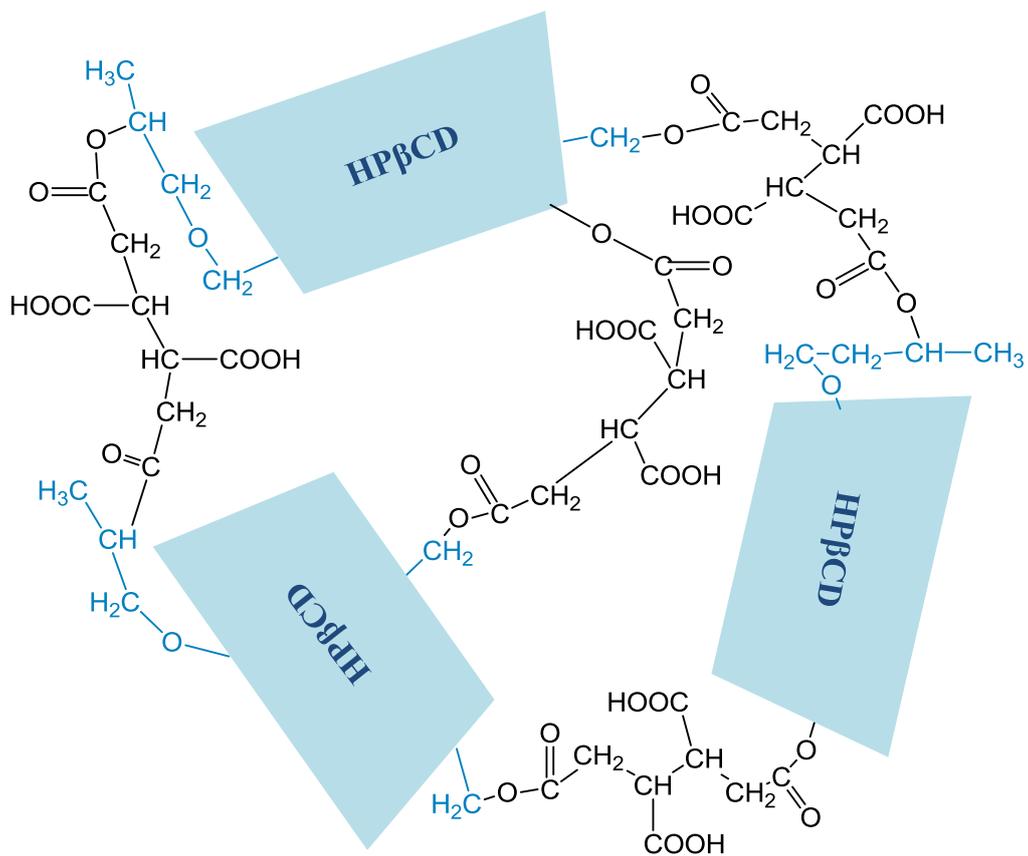


Figure 43. (a) photographie et (b) représentation schématique du matériau acide polyBTCA-CD

4.1.2. Textiles de polyéthylène téréphtalate fonctionnalisés par des molécules de cyclodextrine

La synthèse des textiles de polyéthylène téréphtalate (PET) fonctionnalisés par des molécules de cyclodextrine a été réalisée au sein du laboratoire universitaire UMET (Unité Matériaux Et Transformation) de Lille, lors du même stage d'une semaine en 2014, suivant un protocole mis en place par l'équipe de Martel (Martel et al. 2002a).

Le processus de synthèse nécessite un foulard et une étuve possédant une circulation d'air mécanique (Roaches, Staffoshire, UK) (Ducoroy et al. 2007b). Les textiles de PET non tissés (densité 150 g m^{-2} ; fournis par le groupe Nordlys PGI, Bailleul, France) ont été imprégnés avec 500 mL de solution aqueuse contenant 50 g d'hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP β CD ; degré de substitution de 0,62 ; Kleptose®, Roquette, Lesterm, France), 50 g d'acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane (BTCA ; Aldrich, Milwaukee, WI) et 3 g d'hypophosphite de sodium ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Aldrich, Milwaukee, WI). Les échantillons obtenus ont ensuite été séchés dans une étuve à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 min et traités à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min. Les textiles ont été lavés à l'eau osmosée afin d'éliminer tous les produits n'ayant pas réagi et séchés à l'étuve à $104 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min. La Figure 44 présente la structure finale du matériau obtenu.

Avant d'être utilisés les textiles peuvent être post-traités par une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium. Pour ce faire, les matériaux ont été agités pendant 4 h dans une solution de NaHCO_3 concentrée à 4 g L^{-1} , puis lavés à l'eau osmosée et séchés à l'étuve à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans cette étude, les matériaux seront nommés PET BTCA-CD.

(a)



(b)

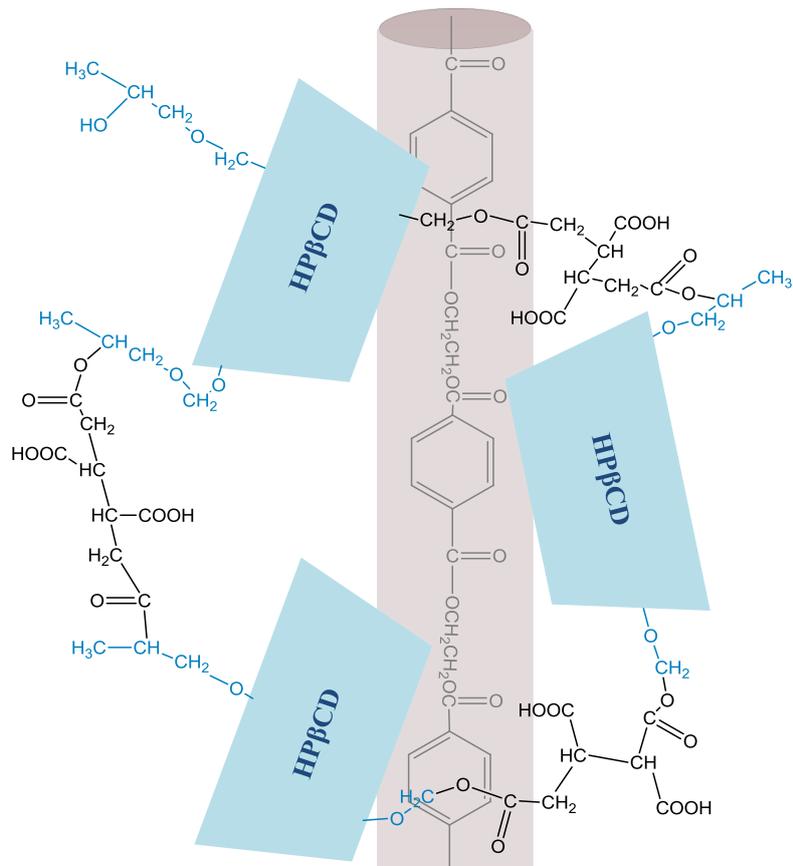


Figure 44. (a) photographie et (b) représentation schématique du matériau acide PET BTCA-CD.

4.1.3. Catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines commerciales

L'étude des catalyseurs Pd-Cu a été menée à Bucarest (institut universitaire PROTMED) lors d'un stage de 4 mois en 2014. Les catalyseurs Pd-Cu réalisés sont supportés sur une résine échangeuse d'anions A-520E commercialisée par Purolite. C'est une résine macroporeuse spécialement conçue pour l'élimination des nitrates présents dans l'eau. Elle est constituée d'un squelette poly-(styrène divinylbenzène) sur lequel sont greffés des groupements fonctionnels de type amine quaternaire. Les principales caractéristiques de ces résines sont présentées dans le Tableau 25.

Tableau 25. Principales caractéristiques des résines commerciales Purolite A-520E.

structure du polymère	polystyrène réticulé avec du divinylbenzène (S-DVB)
groupe fonctionnel	amine quaternaire (-N(CH ₃) ₃ ⁺)
forme ionique	Cl ⁻
capacité d'échange ionique	2,8 meq g ⁻¹
porosité	macroporeuse (500 Å)
intervalle granulométrique	300 – 1200 nm

Avant la synthèse des catalyseurs bimétalliques, l'équipe du laboratoire de Bucarest a recherché les paramètres optimaux pour leur préparation. Plusieurs facteurs ont ainsi été investigués :

- la concentration en Pd : 1, 2, 4 et 5 % ;
- la nature du métal secondaire : Cu, Sn et Ag ;
- la nature de l'agent réducteur des métaux qui composent la phase active : HCOONa_(aq) (à 80°C), H₂ (à 70°C), SnCl_{2(aq)} (pH = 3), NaHBH₄ (0,066 M) ;
- le mode d'introduction du second métal : échange ionique simultané ou successif au dépôt de Pd, réaction contrôlée de surface (réduction du cuivre sur la surface du palladium métallique).

Les paramètres optimaux retenus sont les suivants : ratio massique entre les deux métaux de 4:1 (Pd:Me), métal secondaire : cuivre et agent réducteur : HCOONa. Les différents modes d'introduction du Cu seront présentés dans ces travaux de thèse.

Le palladium est déposé via le complexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ sur les résines par échange ionique avec les groupes fonctionnels (Figure 45). Le complexe de Pd est obtenu par dissolution de PdCl_2 dans une solution acide de HCl . Pour le catalyseur monométallique obtenu, le Pd est déposé en couche sur les résines échangeuses d'anions (Figure 46). Une fois fixé sur la résine, le complexe du Pd est ensuite réduit via une solution de HCOONa à $80\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le cas de catalyseurs bimétalliques, selon les techniques de dépôt du cuivre utilisées, une réduction préalable du palladium pourrait être nécessaire.

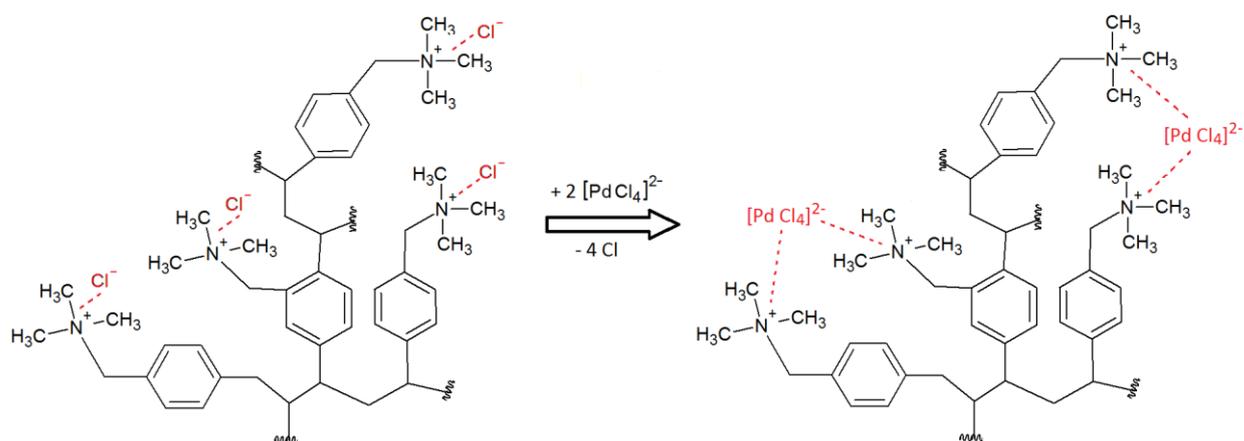


Figure 45. Déposition du palladium sur les résines commerciales A-520E.

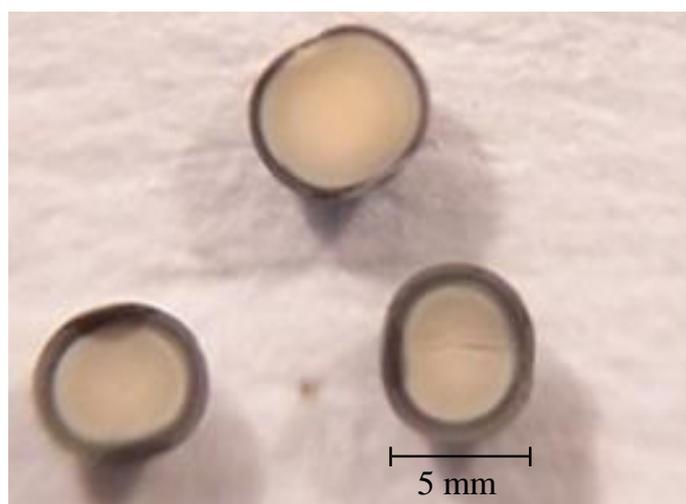


Figure 46. Microphotographie du catalyseur monométallique de Pd (précurseur du catalyseur bimétallique).

Le cuivre a été déposé selon deux méthodes :

1. l'échange ionique, en utilisant le complexe $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Le cuivre est déposé simultanément ou successivement au dépôt de palladium. Dans le cas des dépôts successifs, une étape de réduction intermédiaire est réalisée. Les catalyseurs ainsi obtenus sont dénommés PdCu-1 et PdCu-2 (Figure 47).
2. la réaction contrôlée de surface, dans laquelle les ions cuivre sont déposés sur le catalyseur monométallique grâce à une réaction d'oxydoréduction entre l'hydrogène adsorbé sur le Pd pré-réduit et le Cu^{2+} (Epron et al. 2002b). Le précurseur utilisé se présente sous forme $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Le catalyseur obtenu est dénommé PdCu-3 (Figure 47).

Pour chaque catalyseur, l'étape de dépôt du second métal est suivie d'une étape de réduction via une solution de HCOONa à 80°C .

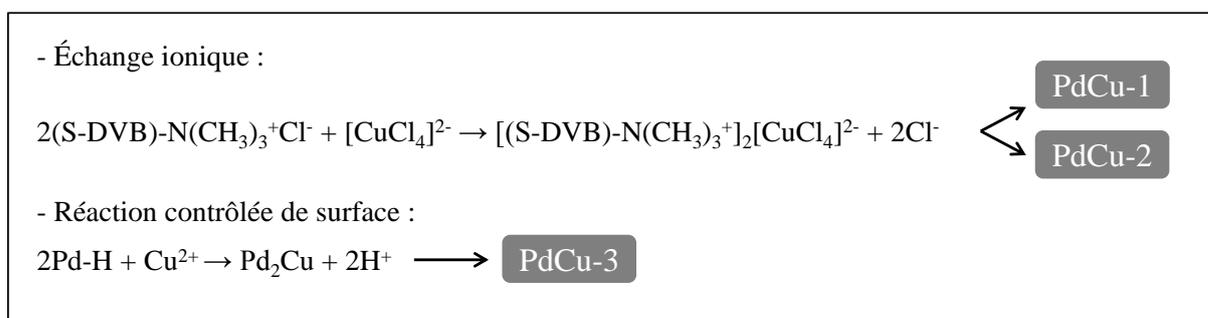


Figure 47. Méthodes de dépôt du cuivre sur les résines A-520E chargées en Pd.

4.2 Caractérisation

Les différentes méthodes de caractérisation décrites ci-dessous ont été utilisées sur les matériaux polyBTCA-CD et PET BTCA-CD.

4.2.1. Cristallographie aux rayons X

La cristallographie aux rayons X a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde λ de 0,15406 nm produite à 40 kV et 40 mA. Les données DRX ont été collectées sur la plage 2θ de 10° à 60° pour une vitesse de balayage de 0,5 s par pas. Pour les polymères, le profil de diffraction est divisé en deux parties : les pics liés à la diffraction de cristallites et un pic plus large lié à la dispersion de la phase amorphe (Alexander 1971).

4.2.2. Résonance magnétique nucléaire

Les polymères ont également été caractérisés par ^{13}C -RMN à l'état solide par polymérisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MASS), lors d'un stage de 5 semaines réalisé en 2014 à Milan. Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker fonctionnant à 75,45 MHz et à 303 K. Les matériaux ont été placés dans un rotor en zirconium de 4 mm de diamètre et 21 mm de hauteur. Les déplacements chimiques ont été enregistrés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) via le benzène comme référence secondaire. La condition Hartmann-Hahn a été satisfaite pendant la polarisation croisée à l'angle magique avec 1,5 ms de temps de contact dans les conditions suivantes : temps de répétition 8 s, $1\text{H}90^\circ$ longueur d'impulsion 4 μs et vitesse de rotation à 10 kHz.

4.2.3. Capacité d'échange ionique

La capacité d'échange ionique (CEI) des textiles a été déterminée par titration pH-métrique selon la méthode utilisant l'acétate de calcium (Ducoroy et al. 2007a). Une quantité connue de textile est agitée pendant 2 h dans une solution d'acétate de calcium préparée dans l'eau osmosée (2 % m/m), après calibrage à l'acide oxalique. La solution est ensuite filtrée et la quantité d'acide acétique formée est mesurée par titrage via une solution d'hydroxyde de sodium (0,05 M), elle-même préalablement titrée. La quantité de fonctions échangeuses d'ions est égale à la quantité d'acide acétique présente en solution. Les résultats sont exprimés en millimoles de fonctions COOH par gramme de polymère.

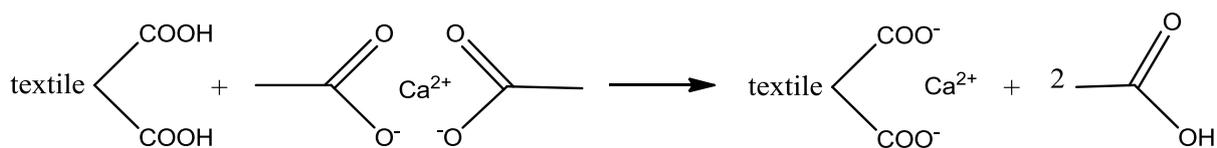


Figure 48. Détermination de la CEI par la réaction d'échange du calcium avec les fonctions carboxyliques du textile (Ducoroy et al. 2007b).

La CEI des polymères est déterminée de la manière suivante. 50 mg de polymère sont dispersés dans 50 mL d'eau osmosée contenant du chlorure de calcium (0,1 M) afin d'atténuer l'effet polyélectrolyte. Le dosage est réalisé avec de la soude (0,1 M), préalablement titrée par l'acide oxalique, en présence de phénolphthaléine. La CEI est ensuite calculée en divisant le nombre de mol du titrant ajouté, divisé par la masse de l'échantillon (exprimée en mmol g^{-1}).

4.2.4. Point de charge nulle

Le pH de point de charge nulle (pH_{pcn}) représente le pH pour lequel la charge globale d'un matériau est neutre. Il est déterminé par une méthode de titration. 50 mL d'une solution de NaCl 0,1 M sont placés dans 9 béchers. Le pH de chaque solution est ajusté entre 3 et 11, avec une augmentation d'une unité de pH, via des solutions de NaOH et HCl 0,1 M et un pH-mètre (modèle 3110, WTW, Alès France). Puis 0,15 g de matériau sont ajoutés dans chaque bécher. Les solutions sont agitées pendant 48 h afin d'atteindre l'équilibre. Puis le pH final (pH_f) est mesuré. La différence entre les valeurs initiales et finales des pH (ΔpH) est tracée en fonction du pH initial. Le pH_{pcn} est représenté par le point $\Delta\text{pH} = 0$ (Tan et al. 2008).

4.2.5. pH libre

Le pH libre permet de rendre compte du changement de pH provoqué par les matériaux lorsqu'ils sont introduits dans de l'eau osmosée. Pour cela, 10 mg de matériau sont placés dans 100 mL d'eau osmosée dans des flacons hermétiquement fermés et agités pendant un temps donné. Le pH initial et final est mesuré (Zidi Dhouieb 2006).

5. Méthodes expérimentales

5.1. Méthodes statiques

5.1.1. Batch

La méthode du batch, aussi appelée méthode en mode cuvée, consiste à agiter, pendant un temps défini, une masse fixée d'adsorbant au sein d'un volume déterminé de solution contenant des contaminants en concentration connue. Cette technique est utilisée durant les tests d'adsorption. Le protocole utilisé est le suivant : dans un erlenmeyer, X mg de bioadsorbant sont mis en contact avec V mL de solution à traiter dont la concentration en contaminant a été préalablement dosée. La solution est ensuite agitée pendant un temps t à température ambiante (22 ± 2 °C). Puis, la solution est filtrée ou décantée, et le surnageant est analysé. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, reproductible et couramment utilisée en milieu industriel (méthode « vrac »). De plus, ce système permet l'ajustement et/ou le contrôle de certains paramètres comme le temps de contact ou la masse d'adsorbant.

5.1.2. Jar-test

Le Jar-test est une technique de laboratoire qui permet d'agiter simultanément plusieurs solutions tout en modifiant les conditions expérimentales (vitesse d'agitation, temps d'agitation, dose de réactifs, pH...) (Figure 49). De plus, elle permet la reproduction en laboratoire des étapes de traitement telles que la coagulation, la précipitation et la floculation grâce à une agitation modulable. Le matériel utilisé est un jar-test FC4S de Velp Scientifica (Milan, Italie). Cette technique a été utilisée lors de l'optimisation d'une station industrielle (cf. partie III chapitre 2). Les essais se sont déroulés sur des volumes de 800 mL de solution à température ambiante. L'agitation, exprimée en rotation par minute (rpm), est réglée en fonction du traitement. Les analyses sont réalisées sur le surnageant.



Figure 49. Jar-test à quatre pales.

5.1.3. Oxydation avancée

Les expériences d'oxydation avancée des APs, par voie chimique et photochimique, ont été réalisées au sein d'un même réacteur en verre d'une contenance de 1 L (75mm ID x 230 mm H) (Figure 50). Les tests ont été menés à Bucarest, lors d'un stage de 4 mois. La solution à traiter est placée dans le réacteur et agitée grâce à un barreau aimanté afin de permettre une bonne homogénéisation des réactants dans la solution. Le maintien de la température de la solution à 20 °C est réalisé par le biais d'un thermostat (Polyscience digital temperature controller). L'ozone est généré par un générateur d'ozone (ANSEROS, COM AD-01), produit à partir de l'air. L'air ozoné, à un flux de 10 L h⁻¹, est diffusé en continu dans la solution par l'intermédiaire d'un diffuseur poreux, permettant l'apport d'un flux d'ozone constant de 1 mg min⁻¹. Dans le cas de l'utilisation de la lampe UV, pour les réactions de photolyse et UV/O₃, le réacteur a été équipé d'une lampe au mercure basse pression, qui émettait des rayons UV à 254 nm, avec une intensité de 4.5x10⁻⁶ Einstein L⁻¹ s⁻¹. La lampe est placée dans le puits central du réacteur.

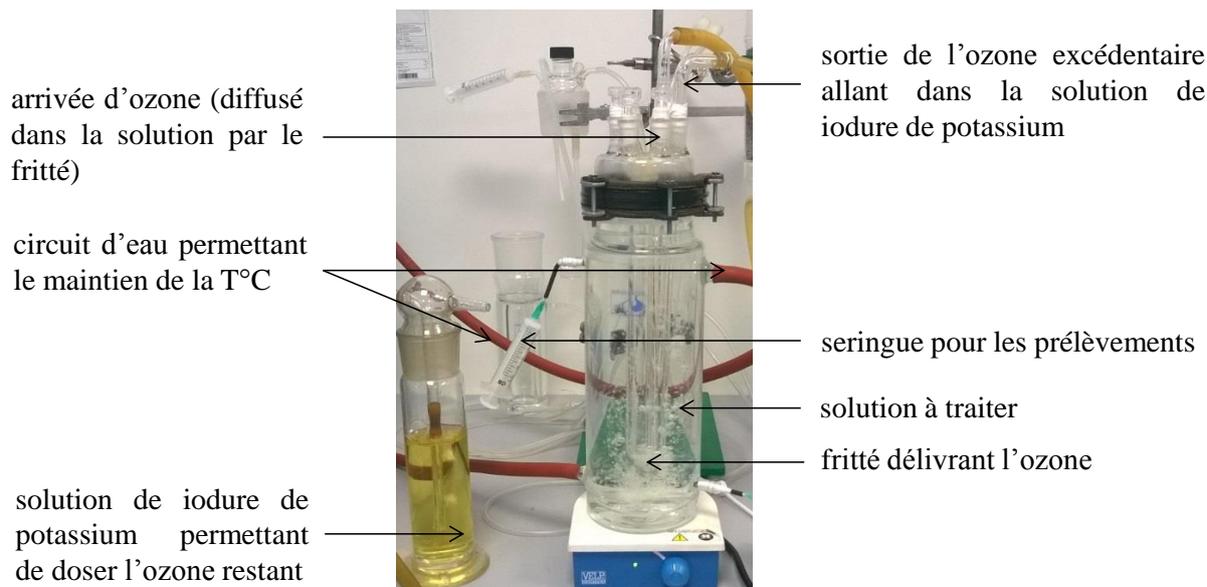
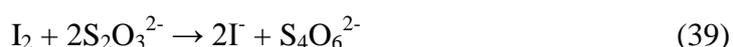


Figure 50. Réacteur utilisé pour les expériences d'oxydation avancée.

Afin de déterminer la quantité d'ozone consommée dans la réaction d'oxydation des APs, l'ion thiosulfate a été utilisé comme réducteur pour doser l'oxydant par une méthode de dosage indirect impliquant l'iode comme intermédiaire. L'ozone oxyde I⁻ en I₂ (réaction 37) et la concentration d'iode formé est déterminée par titrage avec le thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃). En présence d'iode, l'ion thiosulfate est oxydé en ion tétrathionate selon la demi-réaction (38). Ainsi pour doser l'oxydant on ajoute d'abord un excès indéterminé d'iodure de potassium à la solution acidifiée à pH inférieur à 3. La réduction de l'analyte produit alors une quantité d'iode qui lui est stœchiométriquement équivalente. L'iode libéré est ensuite dosé par la solution de thiosulfate. La réaction est effectuée en présence d'amidon : l'iode se combine à ce dernier et forme un complexe bleu. Lorsque l'iode est réduit par le thiosulfate de sodium, la couleur bleue disparaît (réaction 39).



5.2. Méthodes dynamiques

5.2.1. À l'échelle du laboratoire

Des tests en système dynamique ont été réalisés en laboratoire avec les fibres de polyéthylène téréphtalate fonctionnalisées avec des molécules de cyclodextrine. Le matériau est utilisé comme un filtre et la solution à traiter passe plusieurs fois au travers du système (Figure 51). Pour ces expériences, quatre couches de matériau (2 g) sont placées dans un Büchner (\varnothing 70 mm). Une solution contaminée de 1 L passe à travers le matériau à un débit de 250 mL min^{-1} pendant 1h (15 cycles) grâce à une pompe péristaltique (Masterflex L/S).

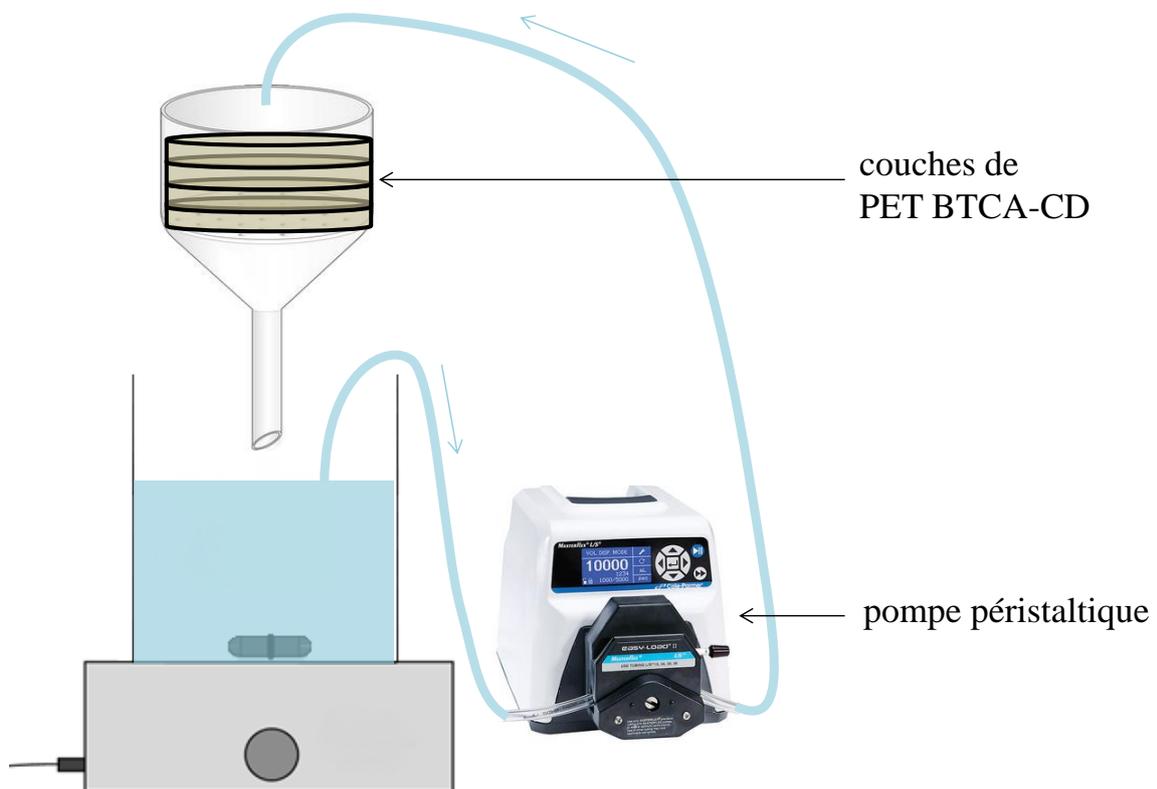


Figure 51. Schéma du montage expérimental d'un système dynamique pour les tests d'adsorption utilisant le PET BTCA-CD.

5.2.2. À l'échelle industrielle

Des essais en système dynamique ont aussi été réalisés sur site industriel. Les tests ont été réalisés sur des volumes de 300 L avec un débit de 75 L min^{-1} grâce à une pompe industrielle. Les tests ont été réalisés sur des filtres poche industriels en PET fonctionnalisés par des CDs produits de façon identique à ceux ayant permis l'obtention des matériaux PET BTCA-CD (Figure 52).

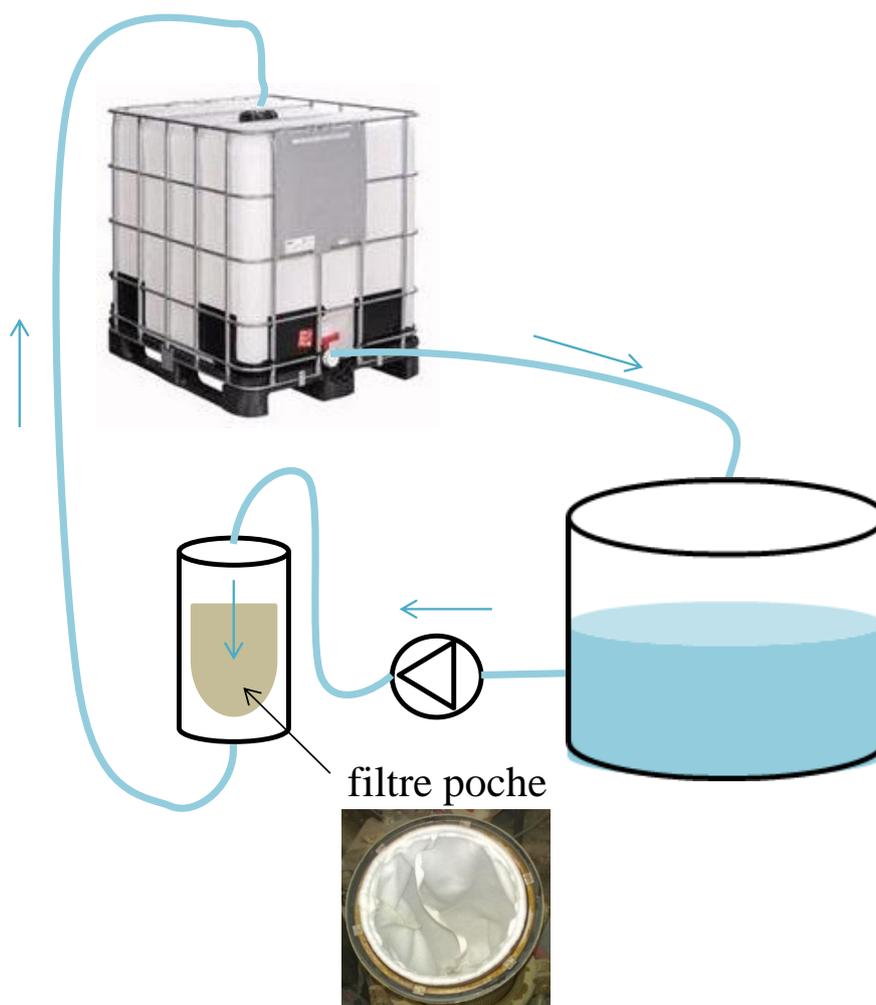


Figure 52. Schéma du montage industriel d'un système dynamique pour les tests d'adsorption utilisant un filtre poche fonctionnalisé.

5.2.3. Catalyseurs Pd-Cu

Dans le cas des expériences sur les catalyseurs Pd-Cu dédiés au traitement des nitrates, les tests sont réalisés en flux continu dans un réacteur à lit fixe, contenant 0,4 g de catalyseur, dans lequel la solution à traiter circule à un débit compris entre 0,25 et 1,0 mL min⁻¹, de même qu'un flux d'hydrogène (25 mL min⁻¹) (Figure 53). La concentration initiale en nitrate de la solution aqueuse est de 100 mg L⁻¹, excepté pour les tests préliminaires pour lesquels la concentration a été de 300 mg L⁻¹. Les solutions ont été purgées avec de l'argon avant utilisation pour éliminer l'oxygène dissous. Le pH initial est réglé en faisant varier les différentes sources de nitrates, à savoir les solutions contenant NaNO₃ et HNO₃ afin d'éviter l'introduction d'autres ions en solution qui pourraient modifier l'équilibre d'échange ionique sur le support du catalyseur.

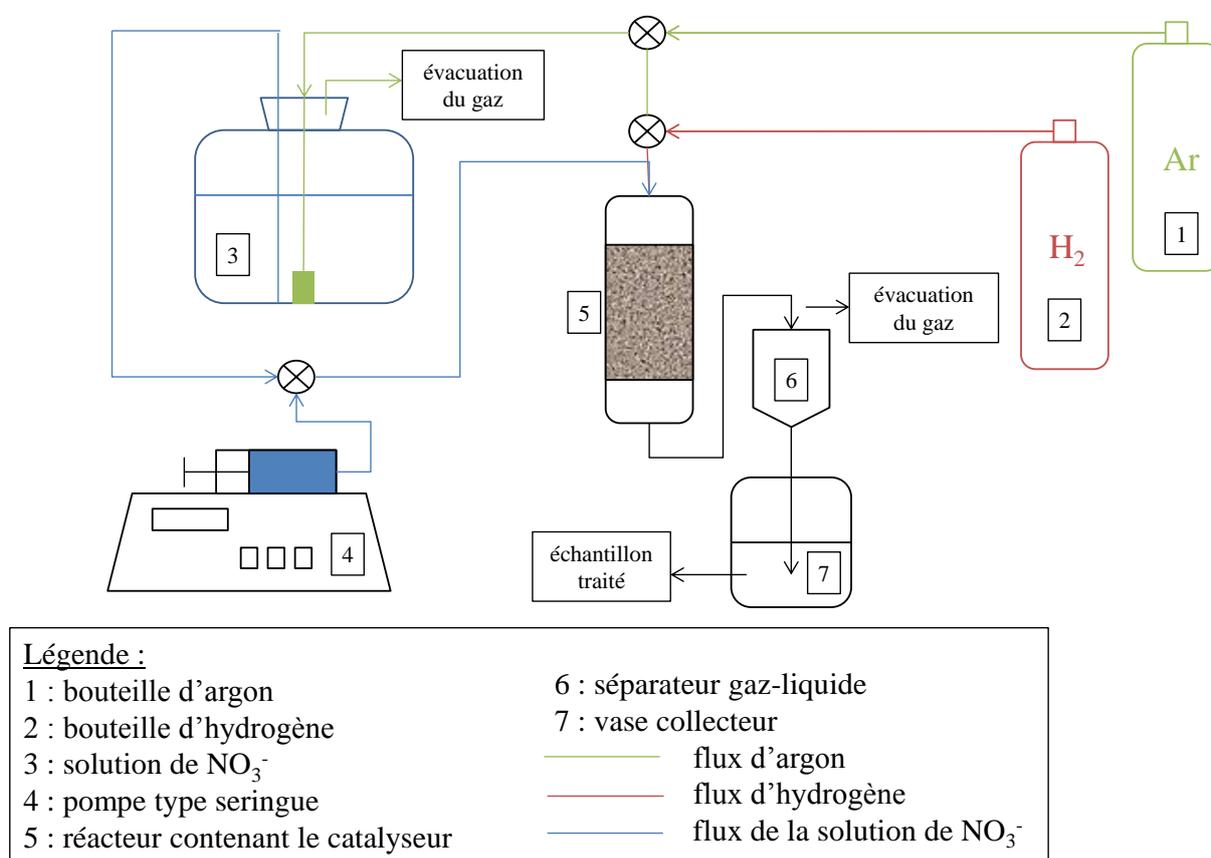


Figure 53. Montage expérimental pour les tests utilisant les catalyseurs Pd-Cu.

Partie III. Résultats

Chapitre 1. Suivi et origine de la pollution industrielle du secteur traitement de surface

Ce premier chapitre a pour objectif de caractériser qualitativement et quantitativement la composition des rejets des entreprises de TS. En effet, peu de données existent dans la littérature sur les caractéristiques de tels rejets. De plus, afin de mieux traiter les pollutions industrielles, il est nécessaire de mieux les caractériser, et donc mieux les connaître.

Un des premiers objectifs a donc été de caractériser chimiquement les rejets des trois industriels : Galvanoplast, Silac et Zindel. Des analyses complètes des rejets ont d'abord été réalisées avec la recherche de 189 substances et 16 paramètres de l'eau. Puis, dans un second temps, un suivi physico-chimique a été réalisé afin de connaître l'évolution de la composition des rejets dans le temps et de mieux appréhender le fonctionnement des stations de traitement. Ce suivi analytique a été réalisé sur un nombre donné de paramètres de l'eau et de substances. Le choix s'est porté sur des substances jugées problématiques par les industriels ou par les agences gouvernementales, et dont la présence et les concentrations dans les rejets étaient élevées (en relation avec celles décrites dans chacun des arrêtés).

1. Paramètres de l'eau

Le résultat des différentes campagnes de prélèvements menées chez Galvanoplast, Silac et Zindel, concernant les paramètres de l'eau, sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26. Gamme des valeurs (mg L^{-1}), des moyennes (mg L^{-1}) et des coefficients de variation (CV en %) des paramètres de l'eau retrouvés dans les rejets de 3 industriels.

	Galvanoplast (n = 7)			Silac (n = 3)			Zindel (n = 8)		
	valeur	moyenne	CV	valeur	moyenne	CV	valeur	moyenne	CV
pH	7,9 – 8,2	8,0 ± 0,1	1	7,6 – 7,7	7,7 ± 0,07	1	8,0-8,5	8,3 ± 0,2	2
conductivité*	5,2 – 6,3	5,9 ± 0,4	6	3,7 – 4,6	4,2 ± 0,6	14	6,0– 11,4	9,1 ± 2,8	31
MES	15 – 24	20 ± 3	16	4 – 39	16 ± 20	122	30 – 66	48 ± 13	26
COT	35 – 78	49 ± 14	29	4 – 10	7 ± 3	41	120 – 269	169 ± 51	31
DCO	163 – 259	206 ± 33	16	< 30	-	-	385 – 656	429 ± 105	25
DBO ₅	37 – 58	46 ± 7	16	5 – 10	8 ± 3	33	43 – 110	72 ± 25	34
AOX	0,73 – 1,35	1,02 ± 0,20	20	0,11 – 0,19	0,16 ± 0,05	28	1,4 – 2,3	1,7 ± 0,5	31
N total	17 – 73	31 ± 19	62	24 – 30	28 ± 4	13	166 – 218	188 ± 19	10
nitrates	13 – 210	167 ± 70	42	68 – 90	78 ± 11	14	412 – 680	561 ± 92	16
nitrites	5,2 – 24,5	14,8 ± 7,2	49	0,7 – 1,8	1,4 ± 0,6	43	30 – 156	68 ± 46	68
N Kjeldahl	17 – 29	23 ± 5	20	7 – 15	10,3 ± 3,9	38	33 – 56	40 ± 7,8	20
ammonium	0,18 – 0,31	0,22 ± 0,05	22	8,3 – 16,4	12,2 ± 4,1	33	0,2 – 15,5	11,1 ± 6,3	57
CN totaux	0,182	-	-	-	-	-	0,16 – 0,38	0,32 ± 0,09	27
CN aisément libérables	0,047	-	-	-	-	-	0,09 – 0,31	0,17 ± 0,09	51
indice hydrocarbures	0,41	-	-	-	-	-	0,05 – 0,80	0,34 ± 0,32	93
titre alcalimétrique	-	-	-	7,8 – 42,3	24,0 ± 17,3	72	7,5 – 14,0	11,2 ± 3,3	30

*exprimée en mS cm^{-1}

Parmi ces paramètres figure notamment le pH qui est un paramètre important car il joue un rôle prépondérant dans les procédés de traitement des eaux. Le pH est le paramètre le plus suivi en routine par les industriels. Dans le cadre des rejets, ce dernier doit être compris entre 6,5 et 9.

Les rejets possèdent une salinité importante, traduite par des valeurs de conductivité élevées. De plus, certains rejets présentent des turbidités importantes, à mettre en relation avec la présence de MES. C'est le cas de certains rejets de Silac dont le seuil réglementaire est fixée à 25 mg L^{-1} pour les MES, mais aussi de la majorité des rejets de Zindel (seuil = 30 mg L^{-1}). La quantité de MES dans les rejets est une information précieuse, pouvant traduire un dysfonctionnement au niveau des décanteurs industriels.

Les paramètres de l'eau tels que la DCO et la DBO₅ apportent également de précieux renseignements sur la biodégradabilité d'un rejet. Le rapport DCO/DBO₅ permet ainsi de quantifier la biodégradabilité d'un rejet (Degrémont 2005). En général, on considère que pour un rapport DCO/DBO₅ < 2 les rejets sont facilement biodégradables, que si le rapport est compris entre 2 < DCO/DBO₅ < 4, les rejets sont moyennement biodégradables, et enfin que pour un rapport DCO/DBO₅ > 4 le rejet est difficilement biodégradable.

Dans le cas des rejets étudiés, à l'exception de Silac qui présente des rejets moyennement biodégradables (DCO/DBO₅ = 3,8), les rejets de Zindel (DCO/DBO₅ = 6) et Galvanoplast (DCO/DBO₅ = 4,5) sont peu ou pas biodégradables. La majorité de la DCO présente dans les entreprises de TS est donc de la DCO non biodégradable aussi appelée DCO dure (réfractaire).

Enfin, les paramètres de l'eau tels que l'azote total, l'azote Kjeldahl, la concentration en nitrates, en nitrites et en ammonium permettent de caractériser la pollution azotée des rejets. Les trois rejets présentent des concentrations en nitrates plus importantes que les concentrations en nitrites et en ammonium. Ces dernières, lorsqu'elles sont exprimées en azote nitrique (mg_N L⁻¹), montrent que ce sont effectivement les nitrates qui représentent la plus grande part de l'azote total.

En observant les coefficients de variation (CV) des différents paramètres, on remarque que ces derniers sont importants, dépassant pour la majorité 20 %. Ces coefficients traduisent l'importante variabilité des rejets. Afin de mieux visualiser ces variations, deux paramètres de l'eau (DCO et azote total) ont fait l'objet d'un suivi sur plusieurs mois (Figure 54). Ces paramètres ont été choisis au vu des concentrations importantes pouvant être retrouvées, dépassant ponctuellement les seuils de rejet.

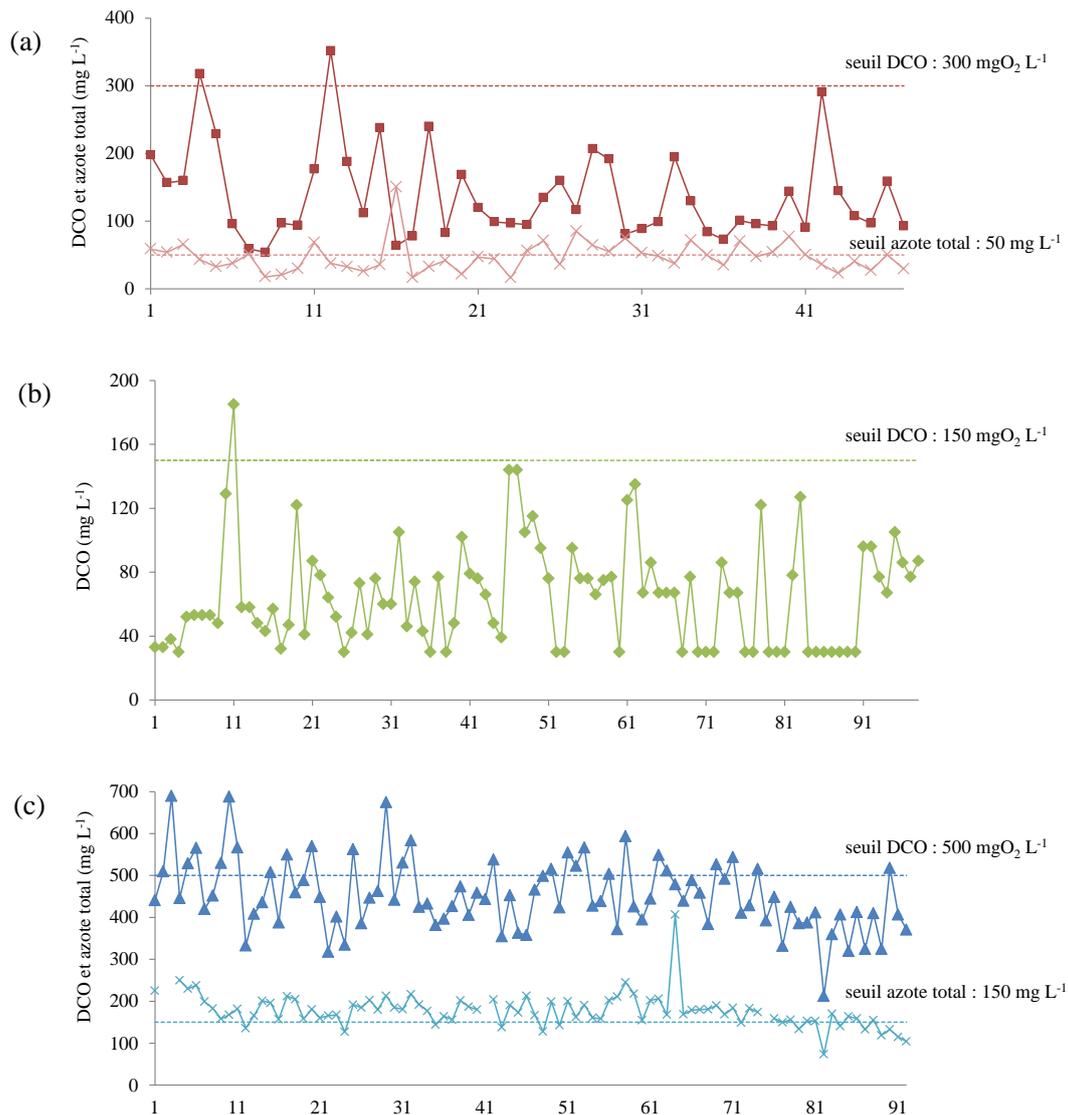


Figure 54. Variations, en fonction du temps, des concentrations en DCO (-●-) et en azote total (-X-) présentes dans les rejets de (a) Galvanoplast, (b) Silac et (c) Zindel.

Le suivi de la DCO et de l'azote total dans les trois rejets industriels montre la présence d'une importante pollution organique, variable dans le temps et dépendante de la pollution entrant en station. Le rejet de Zindel est le plus chargé en pollution organique avec des pics en DCO supérieurs à 600 mgO₂ L⁻¹ pour une moyenne de 454 ± 84 mgO₂ L⁻¹ comparé aux rejets de Galvanoplast et Silac qui présentent respectivement des moyennes de 139 ± 68 mgO₂ L⁻¹ et 71 ± 66 mgO₂ L⁻¹. De plus, les rejets de Zindel présentent également un nombre important de dépassements du seuil règlementaire en DCO (500 mgO₂ L⁻¹) : en effet, sur 92 échantillons, 27 ne sont pas conformes au seuil de rejet.

Dans le cas de la pollution azotée, c'est aussi l'entreprise Zindel qui présente les plus fortes concentrations avec une moyenne de $177 \pm 40 \text{ mg L}^{-1}$ en comparaison à Galvanoplast dont la moyenne est de $47 \pm 23 \text{ mg L}^{-1}$. Pour ces deux entreprises de nombreux dépassements sont visibles par rapport à leur seuil règlementaire de rejet. Pour Galvanoplast sur 47 échantillons, 19 se sont avérés non conformes et pour Zindel 82 % des prélèvements sont apparus non conformes soit 72 échantillons sur 88. Dans le cas de l'entreprise Silac, la pollution azotée n'est pas suivie par l'industriel car elle ne fait pas partie de ses problématiques.

En exprimant ces deux paramètres non plus en concentration mais en flux journalier (Tableau 27), nous constatons que la quantité de pollution organique rejetée dans le milieu aquatique est importante. Néanmoins, elle ne dépasse pas les flux journaliers autorisés.

Tableau 27. Valeurs moyennes de la DCO et de l'azote total exprimés en flux (g j^{-1}) en fonction du débit moyen annuel ($\text{m}^3 \text{j}^{-1}$).

entreprise	débit moyen annuel	DCO	flux maximal autorisé	azote total	flux maximal autorisé
Galvanoplast	199	27661	-	9353	-
Silac	66	4686	150000	-	-
Zindel	172	78088	200000	30444	60000

Dans la suite de notre étude, nous nous intéresserons particulièrement à l'élimination de la DCO prise en compte pour « caractériser » la pollution organique des rejets et à l'élimination des nitrates, principaux constituants de la pollution azotée. Les nitrates proviennent principalement des dégraissants, des bains de phosphatation et/ou sont utilisés comme contre-ions de certains métaux comme le nitrate de nickel qui est très utilisé dans les formulations de TS.

2. Substances inorganiques

Certains résultats de cette partie ont fait l'objet d'une publication parue dans le journal *Comptes Rendus Chimie* (Euvrard et al. 2014).

C. R. Chimie 17 (2014) 1197–1202



Contents lists available at ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Full paper/Mémoire

Monitoring metal ions present in the effluent discharged from a surface treatment plant: Analytical results



Élise Euvrard, Nadia Morin-Crini*, Coline Druart, Amandine Poupenev, Grégorio Crini

UMR 6249 USC INRA, Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, 16, route de Gray, 25000 Besançon, France

De par son activité, la filière TS génère une quantité non négligeable de métaux dans ses rejets. En effet, ces derniers sont utilisés en production et ne sont pas totalement éliminés par les stations de traitement des eaux. Afin de caractériser la pollution inorganique présente dans les rejets industriels de TS, 42 substances ont été analysées dans les rejets de Galvanoplast, Zindel et Silac. Les résultats des différentes campagnes de prélèvements sont présentés dans le Tableau 28.

Sur 42 substances recherchées dans les rejets, 6 n'ont jamais été détectées (Ag, Be, Cd, Sb, Te et CO_3^{2-}). En revanche 32, 21 et 33 ont été détectées respectivement au moins une fois dans les rejets de Galvanoplast, Silac et Zindel dont respectivement 17, 14 et 18 de manière systématique. Parmi ces substances, certaines sont présentes en très fortes concentrations telles que les chlorures, les sulfates, le calcium et le sodium, dépassant dans certains rejets le gramme par litre. De plus, tout comme les paramètres de l'eau, les coefficients de variation sont importants, traduisant la variabilité de la pollution inorganique rencontrée dans les rejets. Afin de mettre en évidence cette variabilité, plusieurs métaux caractéristiques de l'activité de chaque entreprise ont été suivis pendant plusieurs mois dans les rejets. Chez Galvanoplast, nous avons suivi l'évolution du Ni, du Zn, du Co et du Cr ; chez Silac nous nous sommes intéressés aux paramètres Al, F et Cr et chez Zindel nous avons suivi les paramètres Ni, Zn et Cr (Figure 55).

Tableau 28. Gamme des valeurs (mg L^{-1}), des moyennes (mg L^{-1}) et des coefficients de variation (CV en %) des composés retrouvés dans les rejets de 3 industriels (les substances systématiquement détectées sont indiquées en bleu).

	Galvanoplast (n = 7)			Silac (n = 3)			Zindel (n = 8)		
	valeur	moyenne	CV	valeur	moyenne	CV	valeur	moyenne	CV
Al	0,35	-	-	0,4 – 8,4	3,8 ± 4,2	110	0,11 – 6,86	4,48 ± 1,99	44
As	0,006	-	-	-	-	-	0,004 – 0,009	0,006 ± 0,002	31
Co	0,78 – 0,41	0,61 ± 0,12	20	-	-	-	1,71 – 4,12	2,87 ± 0,86	30
Cr total	0,35 – 1,09	0,87 ± 0,24	28	0,04 – 0,14	0,10 ± 0,05	54	0,14 – 0,46	0,26 ± 0,13	51
Cu	0,03 – 0,07	0,04 ± 0,02	41	-	-	-	-	-	-
Fe	0,79 – 5,06	1,53 ± 1,56	102	0,02 – 0,97	0,35 ± 0,54	152	0,71 – 1,83	1,26 ± 0,36	29
Hg	0,004	-	-	-	-	-	0,004	-	-
Li	0,02 – 0,03	0,02 ± 0,01	26	-	-	-	0,02 – 0,04	0,03 ± 0,08	22
Mg	2,9 – 8,9	6,8 ± 1,9	28	3,0 – 3,7	3,3 ± 0,4	11	1,8 – 3,3	2,6 ± 0,5	19
Mn	0,06 – 0,03	0,04 ± 0,01	25	0,07 – 0,19	0,12 ± 0,06	53	0,09 – 0,86	0,49 ± 0,32	65
Mo	0,01 – 0,03	0,02 ± 0,01	30	0,01 – 0,02	0,020 ± 0,003	19	0,06 – 0,16	0,11 ± 0,03	28
Ni	0,27 – 1,85	0,61 ± 0,56	90	0,016 – 0,019	0,018 ± 0,002	12	0,24 – 0,65	0,41 ± 0,15	37
Pb	0,02 – 0,03	0,03 ± 0,01	18	0,003	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	0,003 – 0,009	0,056 ± 0,003	50
Se	0,02	-	-	-	-	-	0,006 – 0,095	0,036 ± 0,05	142
Sn	0,08 – 0,10	0,09 ± 0,01	11	-	-	-	0,012	-	-
Sr	0,45	-	-	0,13 – 0,23	0,18 ± 0,05	27	0,18 – 0,36	0,27 ± 0,05	21
Ti	0,004	-	-	0,019 – 0,035	0,027 ± 0,011	42	0,004	-	-
Tl	-	-	-	-	-	-	0,005 – 0,011	0,009 ± 0,003	27
V	0,007	-	-	-	-	-	0,004 – 0,006	0,005 ± 0,001	22
Zn	0,8 – 3,8	1,3 ± 1,1	86	0,02 – 0,04	0,03 ± 0,02	54	1,3 – 2,8	2,0 ± 0,5	26
Zr	-	-	-	0,26 – 0,54	0,40 ± 0,20	50	0,537	-	-
B	0,539	-	-	19,8 – 61,5	36 ± 22	62	1,92 – 2,91	2,29 ± 0,39	17
Ba	-	-	-	0,031	-	-	-	-	-
Ca	108 – 193	165 ± 28	17	366 – 476	409 ± 59	14	499 – 1160	861 ± 199	23
K	13 – 77	58 ± 21	36	7,1 – 9,0	8,1 ± 0,9	10	59 – 98	73 ± 13	17
Na	907 – 1229	1060 ± 106	10	278 – 629	435 ± 178	41	1540 – 2090	1767 ± 206	12
P	0,06 – 0,45	0,27 ± 0,14	52	-	-	-	0,16 – 0,31	0,19 ± 0,07	35
S	109	-	-	30 – 44	35 ± 8	22	63 – 257	154 ± 52	34
Si	1,9 – 3,8	2,6 ± 0,6	24	-	-	-	0,55 – 1,01	0,80 ± 0,20	26
bromures	0,18	-	-	-	-	-	3,4 – 9	6,3 ± 2,1	33
chlorures	1200 – 2081	1614 ± 323	20	890 – 1042	1000 ± 96	10	3120 – 5300	3603 ± 1003	28
F	2,0 – 7,2	4,9 ± 1,7	35	5,7 – 13,0	9,4 ± 3,7	39	0,4 – 1,3	0,8 ± 0,4	50
sulfates	239 – 2700	607 ± 923	152	80 – 140	104 ± 32	31	206 – 750	378 ± 182	48
orthophosphates	0,13 – 0,21	0,17 ± 0,06	33	-	-	-	1,3 – 27	13,2 ± 11,6	88
tributylphosphates	0,07 – 0,31	0,16 ± 0,14	87	-	-	-	0,075 – 0,93	0,37 ± 0,38	104

La Figure 55 met en avant les variations des concentrations des principaux polluants présents dans les rejets de Galvanoplast, Zindel et Silac. Tous les prélèvements effectués sont représentatifs d'une journée d'activité. Les résultats présentent de fortes variabilités, quel que soit le rejet ou le polluant considéré.

De manière générale, les concentrations rencontrées dans les rejets respectent les seuils réglementaires imposés, à l'exception des fluorures chez Silac pour lesquels 69 % des échantillons sont non conformes et du zinc chez Galvanoplast. De même, les concentrations élevées en zinc chez Zindel, même si elles respectent le seuil de rejet, s'en approchent et pourraient devenir un problème pour l'industriel.

Exprimées en flux (g j^{-1}), les données mettent en avant les importantes quantités de substances inorganiques rejetées (Figure 56). À titre d'exemple, les entreprises Galvanoplast, Silac et Zindel rejettent respectivement 32, 27 et 148 kg j^{-1} de Ca, 321, 66 et 620 kg j^{-1} de Cl⁻, 257, 2 et 348 g j^{-1} de Zn, 122, 1 et 71 g j^{-1} de Ni, 13, 249 et 772 g j^{-1} d'Al et 173, 6 et 44 g j^{-1} de Cr. De plus, des dépassements des seuils réglementaires sont observés dans le cas du fer (seuil fixé à 170 g j^{-1}) et du nickel (seuil fixé à 70 g j^{-1}) pour l'entreprise Zindel.

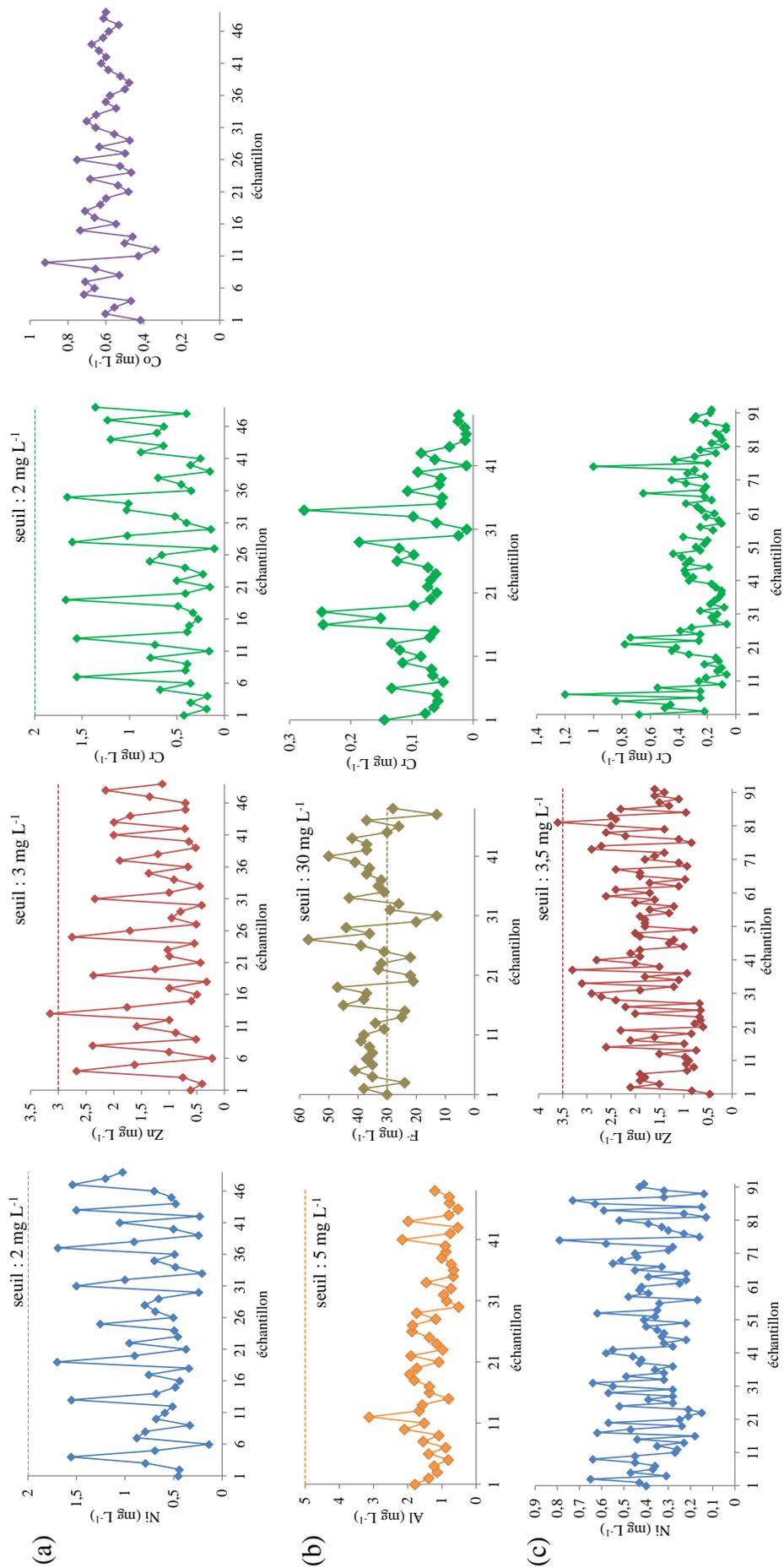


Figure 55. Suivi des concentrations (mg L^{-1}) en Al, Cr, F, Ni et Zn chez les différents industriels sur plusieurs mois : (a) Galvanoplast : Ni, Zn, Cr et Co ; (b) Silac : Al, F et Cr (seuil : 2 mg L^{-1}) ; (c) Zindel : Ni (seuil : 3,5 mg L^{-1}), Zn et Cr (seuil : 2 mg L^{-1}).

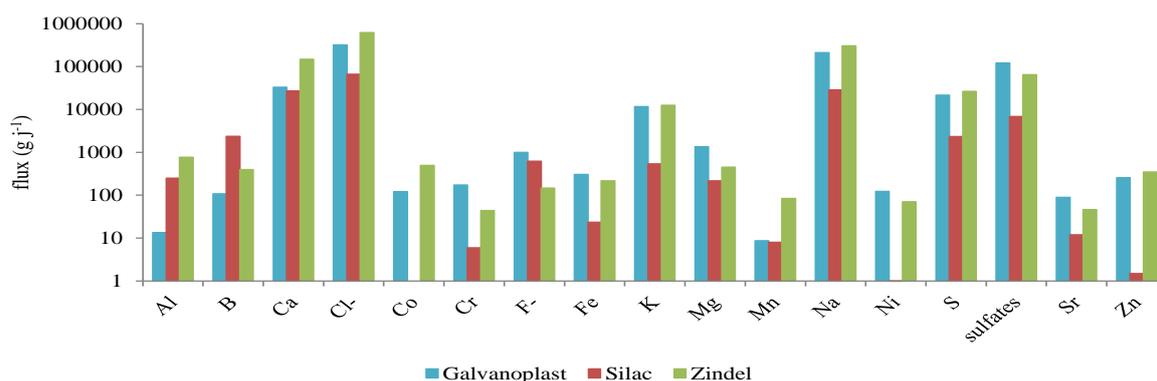


Figure 56. Valeurs moyennes des principales substances inorganiques exprimées en flux (g j^{-1}) en fonction du débit moyen annuel pour Galvanoplast ($199 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$), Silac ($66 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$) et Zindel ($172 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$).

Malgré les traitements physico-chimiques employés, la contamination métallique résiduelle des rejets est donc non-négligeable et surtout fortement variable dans le temps. Cette variation ne peut être maîtrisée. En effet, elle dépend principalement des fluctuations de l'activité industrielle qui entraînent une importante variabilité des polluants présents dans les effluents d'entrée de station de traitements des eaux usées. Or, les stations, fonctionnant en continu, ne prennent pas en compte ces fluctuations, ce qui explique les variations rencontrées au niveau des rejets. Dans la suite de notre propos, nous nous intéresserons particulièrement aux polluants considérés comme caractéristiques des rejets du secteur du TS et retrouvés en concentration non négligeable, à savoir :

- l'Al qui peut être à la fois apporté par les traitements spécifiques au thermolaquage sur aluminium (cas de l'entreprise Silac) mais également par les flocculants utilisés dans les stations de traitement des eaux (cas des sociétés Zindel et Galvanoplast) ;
- les fluorures pouvant être apportés par les décapages ;
- le Cr, le Ni et le Zn qui sont utilisés dans les entreprises de TS afin de conférer aux pièces des propriétés anticorrosives ou décoratives ; les entreprises cherchent en priorité à éliminer ces trois éléments de leur rejet conformément à leur arrêté ;
- le Co, n'étant pas un élément ciblé par les entreprises de TS, il n'est jamais recherché dans les rejets ; cependant, on le trouve dans la composition de nombreuses passivations utilisées sur les chaînes de production car il sert de catalyseur lors des réactions de plaquage ; il est identifié à des concentrations supérieures au mg L^{-1} dans certains rejets ; de plus, c'est un élément peu suivi dans la littérature ; pour ces deux raisons, nous avons fait le choix de l'inclure dans la suite de notre étude.

3. Substances organiques

3.1. Identification et quantification

Les campagnes RSDE réalisées par les entreprises ont permis de mettre en évidence la présence dans les rejets de substances organiques qui n'étaient pas analysées jusqu'à présent (Cf. partie I § 2.2.2.). Cependant une liste restreinte de 86 molécules organiques était recherchée. Nous avons élargi cette liste à 147 substances organiques et réalisé des analyses dans les rejets de Galvanoplast, Silac et Zindel. Les résultats sont présentés dans le Tableau 29.

Sur les 147 substances recherchées, 31 ont été détectées dans les rejets de l'entreprise Galvanoplast, parmi lesquelles seul le chloroforme a été détecté de manière systématique. Concernant les rejets de Silac, 13 substances ont été retrouvées dont 3 substances de manière systématique : le phénol, les nonylphénols et le chloroforme. Les rejets de Zindel présentent le plus grand nombre de substances détectées, avec 44 dont le 4-tert-octylphénol et le chloroforme qui figurent dans les rejets de manière systématique.

La majorité des substances organiques analysées dans les rejets sont présentes de manière ponctuelle et à des concentrations excédant rarement une dizaine de microgrammes par litre (74 % des substances). De plus, les coefficients de variations élevés traduisent une variabilité importante de la concentration des substances organiques. Cependant, dans certains rejets, des catégories de polluants sont fortement représentées, comme les HAPs, les alkylphénols et les COVs dans les rejets de Galvanoplast et Zindel. En outre, exprimées en flux (mg j^{-1}), les concentrations de certaines substances organiques déversées dans le milieu aquatique s'avèrent être non négligeables (Figure 57). À titre d'exemple, les entreprises Galvanoplast et Zindel déversent respectivement 20,9 et 16,3 mg j^{-1} de NAP, 7,3 et 5,6 mg j^{-1} de PHE, 4,7 et 10 mg j^{-1} d'octylphénol diéthoxylate (OPEO2), 35 et 1,3 mg j^{-1} de 1,2-dichlorométhane et 11,3 et 5,4 mg j^{-1} de chloroforme. Ces flux déversés quotidiennement peuvent représenter sur une année plusieurs grammes.

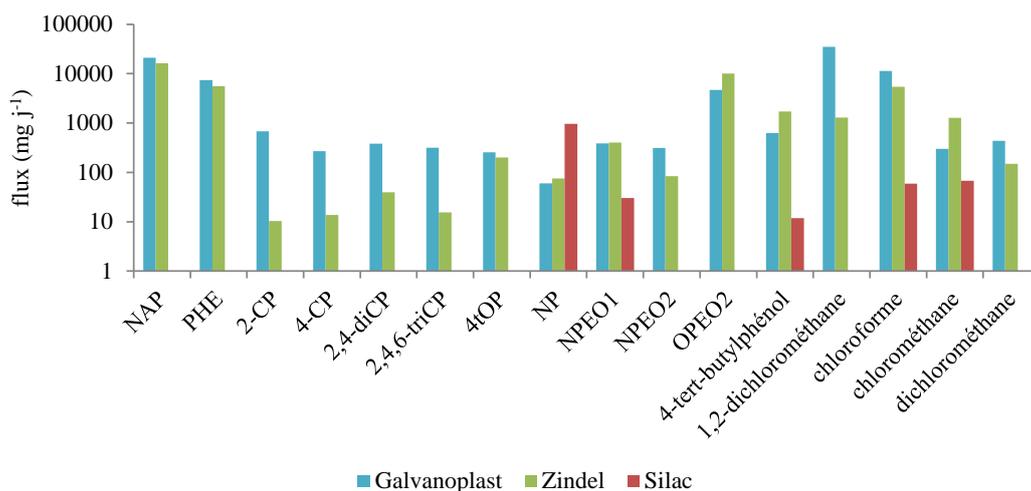


Figure 57. Flux ($g\ j^{-1}$) des principales substances organiques pour Galvanoplast (débit moyen de $199\ m^3\ j^{-1}$), Silac ($66\ m^3\ j^{-1}$) et Zindel ($172\ m^3\ j^{-1}$).

Dans la suite de notre propos, nous nous intéresserons particulièrement à deux catégories de substances organiques représentées de manière importante dans les rejets, les HAPs et les alkylphénols.

Les alkylphénols (APs) regroupent des molécules organiques dérivées du phénol (environ 50) comportant une chaîne alkyle composée de 9 (nonyl) ou 8 (octyl) atomes de carbone (ensemble d'atomes généralement notés R). Cette chaîne peut être linéaire ou ramifiée. De plus, elle peut occuper trois positions différentes sur le cycle, position ortho (ou position 2), méta (position 3) ou para (position 4) par rapport au groupement hydroxyle. Parmi les substances de cette famille, on distingue plusieurs classes comme celles des nonylphénols (NPs), des octylphénols (OPs) et leurs dérivés éthoxylés (notés NPnOE et OPnOE, n étant le nombre d'unités éthoxylées ; formule brute des NPnOE $C_9H_{19}C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$). Parmi les substances existantes nous avons choisi de nous intéresser plus précisément aux substances suivantes, dont les principales caractéristiques sont décrites dans l'Annexe 1 :

- le 4-nonylphénol ou para-nonylphénol ou p-nonylphénol (n° CAS 84852-15-3), noté 4NP ou 4NPs, représente un mélange d'isomères dont le groupe nonyl R en position 4 peut être ramifié de différentes façons ; cette substance est classée SDP par la DCE ;
- le 4-n-nonylphénol ou n-para-nonylphénol (n° CAS 104-40-5) noté 4nNP, qui représente une molécule linéaire unique où le groupe nonyl R est placé en position 4 ;

- le 4-tert-octylphénol (n° CAS 140-36-9) noté 4tOP, qui représente le seul octylphénol à être utilisé pour usage industriel ; cette substance est classée SP par la DCE.

Il n'y a pas d'exemple de synthèse naturelle des APs et de leurs dérivés. Leur présence dans l'environnement est uniquement d'origine anthropogénique. Ces derniers sont communément utilisés dans les formulations de produits chimiques retrouvés dans les entreprises notamment à cause de leur application. En effet, ils peuvent agir comme détergents, émulsifiants, dispersants, solubilisants ou agents mouillants (Priac et al. In press). Ainsi, ils se retrouvent dans les différents compartiments de l'environnement dont les systèmes aquatiques en raison de leur usage divers (Ferguson et al. 2001, Ying et al. 2002, Priac et al. In press). Ces substances sont répertoriées comme perturbateurs endocriniens et connues pour leur capacité à s'accumuler dans les lipides des espèces aquatiques (Tsuda et al. 2000, Aydogan et Barlas 2006). De plus, la DCE a classé les nonylphénols comme substances dangereuses prioritaires, imposant ainsi une réduction des concentrations rejetées pour les structures générant des flux importants de ces substances (supérieur au flux B, cf. Tableau 6).

Les HAPs sont des molécules organiques possédant au moins deux cycles benzéniques. On en dénombre plus de 1000. Les HAPs sont des polluants organiques ubiquistes de l'environnement : ils peuvent être retrouvés au sein de tous les compartiments des écosystèmes comme dans le sol, l'atmosphère et l'eau, y compris dans les cours d'eau, la colonne d'eau et les sédiments (Eom et al. 2007, Qiu et al. 2009, Castro-Jimenez et al. 2012, Manzetti 2013, Nowacka et Włodarczyk-Makuła 2013). L'origine de ces polluants peut être naturelle (activité volcanique, feu de forêt), mais dans la plupart des cas leur présence dans l'environnement est due aux activités anthropiques (processus de combustion thermique, émissions des véhicules, méthodes de cuisson des aliments tels que les grillades...) (NRC 1983, Nikolaou et al. 1984, Baek et al. 1991, Jones et al. 2012). À titre d'exemple, leur libération peut être due à une combustion incomplète de plusieurs matériaux organiques tels que le charbon, le pétrole, le gaz ou le bois (Wild et Jones 1995, Lima et al. 2005). Les HAPs peuvent aussi être libérés via les eaux usées, les eaux de ruissellement provenant des routes et les eaux de rejets industriels. Ces molécules sont aujourd'hui une source d'inquiétude, pas seulement parce qu'il s'agit de molécules persistantes (classées comme POP, polluants organiques persistants), mais aussi parce que certaines d'entre elles sont connues pour être mutagènes et carcinogéniques (Cachot et al. 2006, Umbuzeiro et al. 2008, Sanchez-Guerra et al. 2012).

L'Agence Américaine de l'Environnement (EPA) cible 16 HAPs, qui sont les plus couramment recherchés et analysés dans le monde (Tableau 30), HAPs que nous avons sélectionnés pour notre étude (principales propriétés présentées dans l'Annexe 1). Cette liste est divisée en deux groupes, selon leur poids moléculaire, les HAPs dits légers et lourds.

Tableau 30. Liste des 16 HAPs de l'Agence Américaine de l'Environnement.

HAPs légers		HAPs lourds	
nom	abréviation	nom	abréviation
naphtalène	NAP	benzo(a)anthracène	BaANT
acénaphthylène	ACY	chrysène	CHY
acénaphthène	ACE	benzo(b)fluoranthène	BbFLT
fluorène	FLU	benzo(k)fluoranthène	BkFLT
phénanthrène	PHE	benzo(a)pyrène	BaPYR
anthracène	ANT	indéno(c,d)pyrène	IcdPYR
fluoranthène	FLT	dibenzo(a,h)anthracène	dBahANT
pyrène	PYR	benzo(g,h,i) pérylène	BghiPL

De plus, l'Agence pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies (*Agency for Toxic Substances and Disease registry* ou ATSDR), qui établit une liste prioritaire de 275 SD devant faire l'objet d'un profil toxicologique, a classé en 2013 plusieurs HAPs dans cette liste, incluant le benzo(a)pyrène (8^e), le benzo(b)fluoranthène (10^e), le dibenzo(a,h)anthracène (15^e), le benzo(a)anthracène (38^e) et la benzo(k)fluoranthène (61^{ème}), tandis que la classe globale des HAPs est située à la 9^e place (ATSDR 2013). Certaines de ces substances sont également classées comme SP (NAP et FLT) ou SDP (ANT, et la somme de BaPYR, BbFLT, BghiPL et IcdPYR) par la DCE.

Cependant, à l'inverse des composés tels que les métaux, les nitrates ou les APs, leur origine industrielle est inconnue. Aucune étude n'est en effet disponible dans la littérature à notre connaissance. Dans un premier temps, nous nous sommes donc intéressés de plus près à ces composés afin de connaître leur origine. Ainsi, un suivi des HAPs a été réalisé au sein de l'entreprise Zindel. Cette étude est présentée dans la section suivante.

3.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques

L'objectif de cette étude a été de déterminer l'origine des HAPs dans l'entreprise Zindel via des campagnes d'échantillonnages au sein des lignes de production, de la station de traitement des eaux et des déchets finaux (rejets et boues). Pour chaque prélèvement, les concentrations des 16 HAPs étudiés précédemment, seront déterminées.

Cette partie fait l'objet d'une publication soumise dans le journal *Polycyclic Aromatic Compounds* et d'un article paru dans la revue professionnelle *Galvano-Organo* (Morin-Crini et al. 2015a).



3.2.1. Méthodes

3.2.1.1. Effluents industriels

Cette étude a été réalisée en partenariat avec l'entreprise Zindel, spécialisée dans les revêtements chimiques et les processus de protection anticorrosifs utilisés sur les pièces métalliques destinées aux secteurs de l'automobile ou de la construction.

3.2.1.1.1. Ateliers de production

Le cheminement de traitement emprunté par les pièces métalliques sur les différentes lignes de production peut être décrit comme suit (Figure 58) : le processus débute par une étape de dégraissage permettant d'éliminer les huiles de coupe ou d'emboutissage présentes sur les pièces métalliques (des déshuileurs sont installés sur chaque ligne de production afin de récolter un maximum d'huiles). Ensuite, les pièces sont immergées dans des bains de décapage ou de dézingage permettant l'obtention d'une surface homogène. Puis, les traitements spécifiques tels que les réactions de plaquage ou les vernis sont appliqués. Entre chaque bain, les pièces subissent plusieurs étapes de rinçage. L'ensemble des bains de traitement et des rinçages sont régulièrement renouvelés. Ainsi les bains et rinçages « usés » sont envoyés à la station de traitement des eaux de l'entreprise et séparés en fonction de leur composition ou du pH (Figure 58).

Les dégraissants, les bains de Zn/Ni et les vernis forment les effluents alcalins, tandis que les bains de dézingage et de décapage forment les effluents usés acides. Les différents rinçages sont envoyés vers les effluents acido-basiques ou Ni en fonction de la ligne de production considérée (Figure 58).

3.2.1.1.2. Station de traitement des eaux usées

Afin de traiter les eaux usées, l'entreprise Zindel utilise deux traitements physico-chimiques classiques répétés successivement (précipitation-floculation-décantation) décrits en détail dans la partie II, § 1.1.3 (Figure 58).

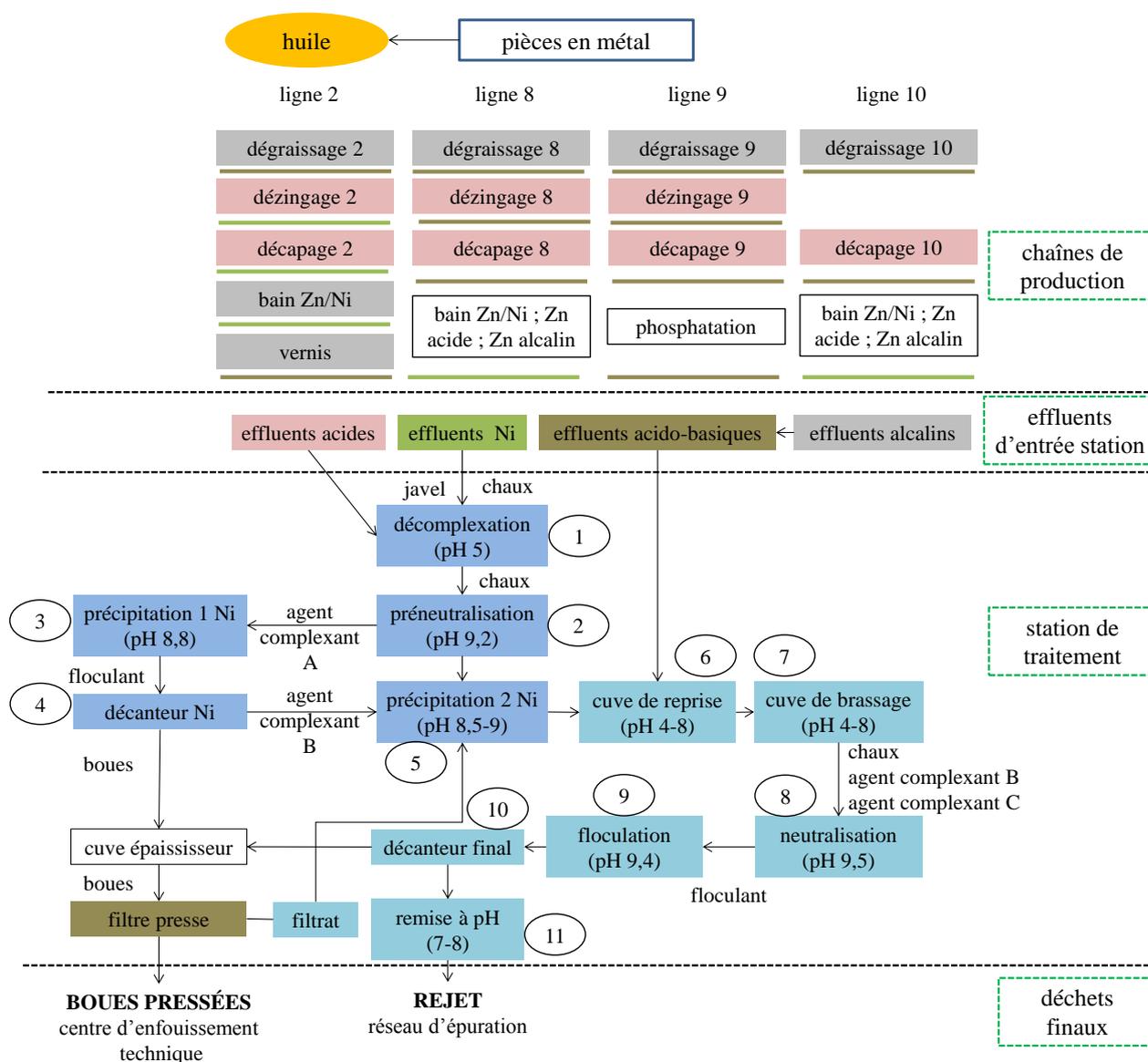


Figure 58. Vue d'ensemble de l'atelier de production et de la station de traitement des eaux usées de l'entreprise Zindel (chaque case colorée représente un point d'échantillonnage).

3.2.1.2. Échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé en trois étapes. Dans un premier temps, tous les déchets finaux ont été analysés (qualitativement et quantitativement) : 20 rejets ont été collectés sur une période de 5 mois (de novembre 2013 à mars 2014), ainsi que trois échantillons de boue provenant du filtre-presse. Dans un second temps, l'échantillonnage s'est poursuivi au niveau de la station de traitement des eaux où trois campagnes de prélèvements ont eu lieu comprenant chacune 12 prélèvements (n° 1 à 11 et les éluats du filtre-presse (filtrat) ; Figure 58). Au même moment, l'échantillonnage a également été réalisé sur les trois effluents d'entrée de la station (les effluents acides, les effluents nickel et les effluents acido-basiques ; Figure 58) et sur les effluents alcalins, qui ont été classés dans cette catégorie car ils sont indirectement envoyés en station via les effluents acido-basiques ; Figure 58). De plus, afin d'étudier la variabilité journalière des deux effluents d'entrée de station arrivant en continu (les effluents nickel et acido-basiques), six échantillons ont été collectés toutes les 90 min durant une même journée et les coefficients de variation ont été calculés pour chaque HAP quantifié. Cet échantillonnage n'a pas été effectué sur les effluents acides car leur composition ne varie pas sur une journée. Dans un troisième temps, des échantillons ont été collectés sur les différents bains des lignes de production : les bains de dégraissage, décapage, dézingage des lignes de production 2, 8, 9 et 10, le bain Zn/Ni et le vernis (Figure 58). Enfin, les huiles ont été collectées.

3.2.1.3. Analyses

L'analyse des 16 HAPs, dans les effluents ainsi que dans les boues, a été réalisée par GC-MS/MS selon les méthodes décrites dans la partie II § 3.3. Lors de cette étude, aucun métabolite n'a été analysé, seules les molécules mères ont été quantifiées. Des difficultés ont parfois été rencontrées, lors des étapes d'extraction et d'analyses de certains échantillons complexes, comme les huiles ou certains bains provenant des lignes de production. En raison de la présence d'impuretés, interférant avec les pics des HAPs, l'intégration correcte des chromatogrammes n'a pas toujours été possible. En conséquence, les concentrations n'ont pas pu être déterminées (ND : non déterminé).

3.2.2. Résultats

3.2.2.1. Suivi des HAPs dans les rejets et les boues du filtre-pressé

Sur les 16 HAPs analysés dans les 20 rejets, 6 d'entre eux ont été systématiquement détectés, et appartiennent au groupe des HAPs légers : NAP, ACE, FLU, PHE, FLT et PYR. Certains HAPs ont été détectés, ponctuellement : ANT (19 fois sur 20), BaANT (16/20), dBahANT (11/20), ACY (9/20), CHY (8/20), BghiPL (4/20), BbFLT (3/20) et BaPYR (2/20). Enfin, deux HAPs n'ont jamais été quantifiés dans les rejets (BkFLT et IcdPYR).

Les HAPs les plus souvent détectés se sont avérés être les plus abondants dans les rejets. La Figure 59 illustre la variabilité des concentrations des 9 HAPs présentant les plus fortes concentrations dans les 20 rejets. Cette figure met en évidence la variabilité quantitative rencontrée dans les rejets de TS sur une période de 5 mois. Parmi les composés les plus légers, le NAP a été détecté aux plus fortes concentrations avec une moyenne de $155,7 \pm 34,9$ ng L⁻¹, suivi du PHE ($146,1 \pm 46,2$ ng L⁻¹). Dans le cas des composés lourds, c'est le dBahANT qui présente les plus fortes concentrations avec une moyenne de $7,5 \pm 13,0$ ng L⁻¹. La variabilité sur les 20 échantillons a également été mise en évidence par la concentration totale en HAP (somme des 16 HAPs), qui se situait entre 263 et 651 ng L⁻¹ avec une moyenne de 493 ± 109 ng L⁻¹ (Figure 60).

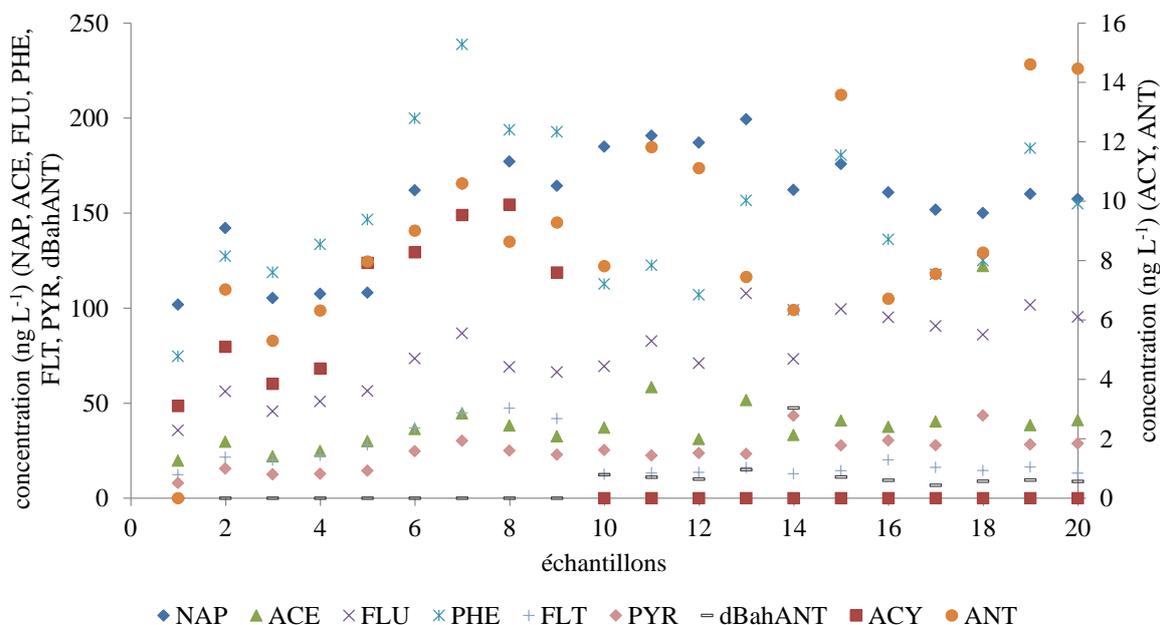


Figure 59. Concentration (ng L⁻¹) de 9 HAPs dans 20 rejets.

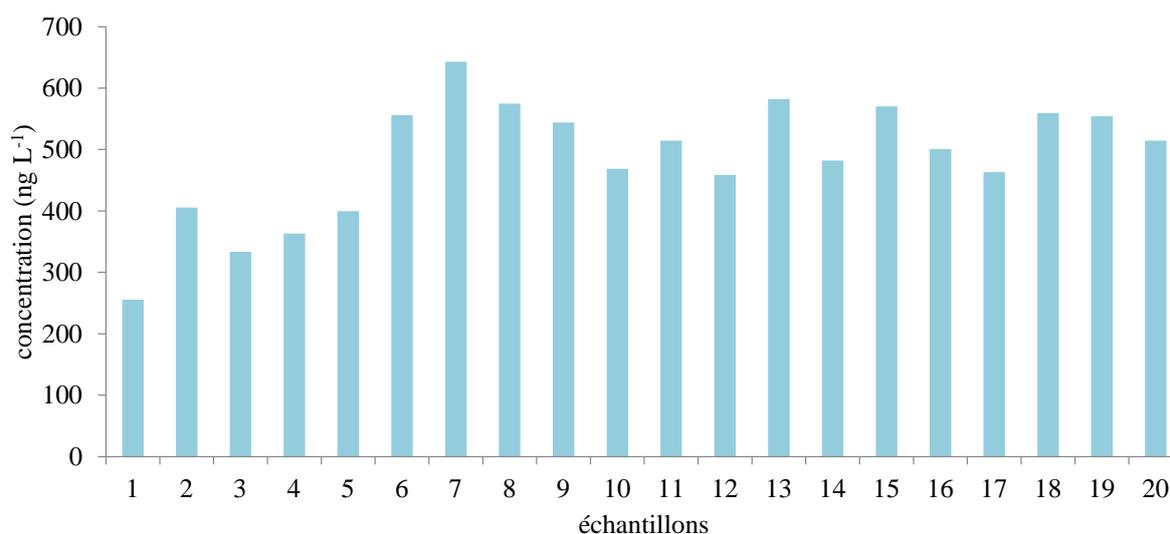


Figure 60. Concentration totale (ng L⁻¹) en HAPs (somme des 16 HAPs) dans 20 rejets.

En ce qui concerne les échantillons de boues, le BghiPL n'a jamais été quantifié et, dans la majeure partie des analyses, la détection des concentrations en CHY a été impossible à cause de la présence d'impuretés sur le chromatogramme. Néanmoins, tous les autres HAPs ont pu être précisément quantifiés, les plus fortes concentrations étant attribuées au NAP ($301,7 \pm 106,9 \text{ ng g}^{-1}$) et au PYR ($140,6 \pm 158,9 \text{ ng g}^{-1}$), tandis que la moyenne des concentrations pour la somme des 16 HAPs a atteint $728,3 \pm 548,3 \text{ ng g}^{-1}$. Les 3 échantillons de boues provenant du filtre-pressé possèdent une importante variabilité quantitative comme le montrent les coefficients de variation : 35 % (NAP), 39 % (BbFLT), 60 % (ACE), 113 % (PYR), 116 % (BaANT), 148 % (FLT) et 173 % (CHY).

3.2.2.2. Suivi des HAPs dans la station de traitement des eaux et dans les effluents d'entrée de la station

Le suivi des concentrations en HAPs aux différentes étapes de la station de traitement des eaux (n°1 à 11 ; Figure 58), ainsi que les éluats du filtre-pressé, pour les trois campagnes de prélèvements, est présenté Figure 61. Comme dans le cas des rejets, les HAPs légers sont les plus représentés : PHE, NAP, FLU, ACE, FLT et PYR sont les HAPs présents aux plus fortes concentrations, à savoir $185,7 \pm 91,3 \text{ ng L}^{-1}$, $157,7 \pm 54,9 \text{ ng L}^{-1}$, $83,7 \pm 35,5 \text{ ng L}^{-1}$, $40,4 \pm 17,3 \text{ ng L}^{-1}$, $22,9 \pm 10,2 \text{ ng L}^{-1}$ et $18,9 \pm 9,0 \text{ ng L}^{-1}$ respectivement basées sur la moyenne des 3 campagnes de prélèvements sur toute la station de traitement des eaux.

Les HAPs lourds sont eux aussi détectés, mais à des concentrations beaucoup moins importantes et uniquement de manière sporadique. De plus, comme dans le cas du suivi des rejets, 2 HAPs lourds (BkFLT et IcdPYR) n'ont jamais été quantifiés. Globalement, les HAPs légers et lourds ont été détectés à des concentrations proches de celles observées dans les rejets. Le pic le plus important (Figure 61) apparaît durant l'étape de floculation lors de la première campagne de prélèvement mais il n'est pas retrouvé pendant les deux autres campagnes. De la même manière, une augmentation de la concentration entre la préneutralisation et la précipitation 1 Ni a été observée durant la première campagne, alors qu'aucune différence n'a été distinguée pour les campagnes 2 et 3. Ces trois campagnes mettent en avant la présence de disparités importantes pour les concentrations en HAPs.

Concernant les 3 effluents d'entrée de station, d'importantes variations des concentrations en HAPs ont été observées (Tableau 31). Les effluents les plus concentrés se sont avérés être les effluents acides, pour lesquels on retrouve de fortes concentrations en NAP (6482,6 ng L⁻¹), PHE (540,1 ng L⁻¹) et BbFLT (392,0 ng L⁻¹). Par ordre de concentrations décroissantes les effluents d'entrée peuvent être classés ainsi : effluents acides > effluents acido-basiques > effluents nickel (Tableau 31).

De manière générale, il est à noter que dans les effluents d'entrée, les concentrations en HAPs lourds sont plus importantes que celles trouvées jusqu'à présent en station et dans le rejet. Il est à noter les valeurs d'écart-type élevées, qui indiquent une importante variabilité temporelle à travers les 3 campagnes. En réalité, cette remarque est à mettre en relation avec la variabilité journalière significative déterminée pour les effluents nickel et les effluents acido-basiques (résultats des 6 échantillons prélevés durant une journée ; cf. § 3.2.1.2.), comme le montrent les coefficients de variation élevés : 74 % pour les effluents nickel et 66 % pour les effluents acido-basiques. En ce qui concerne les effluents alcalins, dont de faibles volumes sont envoyés dans les effluents acido-basiques, on peut noter la présence des 16 HAPs ainsi que de fortes concentrations en PHE.

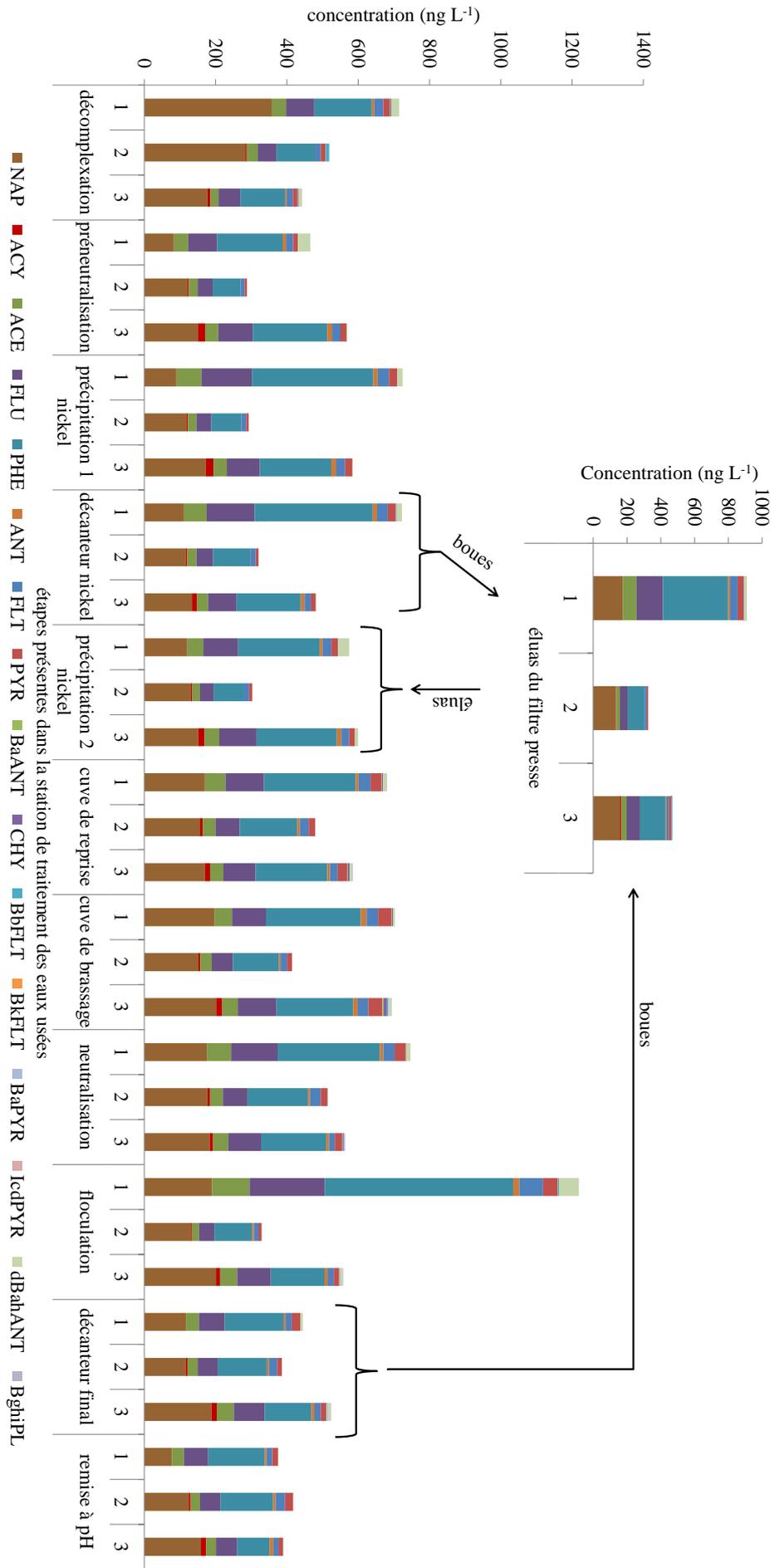


Figure 61. Concentrations en HAPs (ng L⁻¹) dans les différentes étapes de la station de traitement des eaux pour les 3 campagnes de prélèvement (1, 2 et 3).

Tableau 31. Concentrations moyennes en HAPs (ng L⁻¹) pour les trois campagnes de prélèvements dans les effluents d'entrée ainsi que dans les effluents alcalins.

	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT
effluents alcalins	194,2	65,9	95,9	540,8	1415,3	294,9
effluents Ni ¹	304,5 ± 158,8	3,0 ± 2,9	54,3 ± 30,0	101,8 ± 72,6	222,1 ± 208,1	11,1 ± 8,4
effluents acides ¹	6482,6 ± 4502,8	<LQ	40,9 ± 44,5	157,3 ± 30,7	540,1 ± 125,4	61,4 ± 44,7
effluents acido-basiques ¹	267,1 ± 82,5	5,4 ± 5,9	64,1 ± 29,3	134,3 ± 56,7	299,4 ± 131	20,0 ± 6,3
	FLT	PYR	BaANT	CHY	BbFLT	BkFLT
effluents alcalins	415,3	86,9	74,2	112,3	296,5	203,8
effluents Ni ¹	26,2 ± 19,5	30,7 ± 18,6	2,1 ± 1,6	5,0 ± 5,1	<LQ	2,9 ± 5,0
effluents acides ¹	76,8 ± 29,7	126,5 ± 78,9	10,6 ± 6,1	20,2 ± 5,7	392,0 ± 592,0	102,2 ± 115,2
effluents acido-basiques ¹	39,5 ± 17,9	86,0 ± 33,6	7,0 ± 8,0	15,8 ± 21,7	7,1 ± 9,4	<LQ
	BaPYR	IcdPYR	dBahANT	BghiPL	Total	
effluents alcalins	71,6	21,0	43,3	92,0	4023,9	
effluents Ni ¹	<LQ	<LQ	6,5 ± 11,2	1,0 ± 1,0	771,1 ± 486,6	
effluents acides ¹	1,6 ± 2,7	11,4 ± 19,7	32,4 ± 49,8	5,3 ± 5,3	8061,3 ± 5636,2	
effluents acido-basiques ¹	5,0 ± 4,3	1,3 ± 2,2	53,4 ± 60,4	5,3 ± 3,5	1010,5 ± 402,5	

¹n=3

LQ, limite de quantification

3.2.2.3. Suivi des HAPs sur les lignes de production

Les concentrations en HAPs retrouvées sur les lignes de production, des dégraissants aux vernis en passant par les dézingages, les décapages et les bains Zn/Ni, sont présentées dans la Figure 62. Les concentrations les plus importantes ont été détectées dans les dégraissants, en particulier pour PHE, variant de 1661 ng L⁻¹ (ligne 10) à 8926 ng L⁻¹ (ligne 9) et FLU, entre 940 ng L⁻¹ (ligne 10) et 4478 ng L⁻¹ (ligne 9). Parmi les quatre lignes de production, les dégraissants des lignes 2 et 9 présentent les plus fortes concentrations en HAPs. Il a également été noté que les HAPs retrouvés sont différents en fonction des lignes de production. En effet, le PHE est principalement présent en forte concentration sur les lignes 2 et 9 alors que le PYR est présent en grande quantité sur la ligne 2 mais est absent de la ligne 9. De plus, les lignes 2 et 8 présentent de fortes concentrations en CHY tandis que dans les lignes 10 et 9 il est beaucoup moins présent, voire totalement absent. Enfin, le FLT présente d'importantes concentrations sur les lignes 2, 8, 9 et 10 telles que : 2648 ng L⁻¹ (ligne 9) > 1239 (2) > 314 (8) > 190 (10).

Les concentrations en HAPs dans le bain Zn/Ni sont négligeables comparées à celles dans les dégraissants, qui sont eux aussi rejetés dans les effluents alcalins. En revanche, les vernis, qui sont également un composant des effluents alcalins, contiennent des concentrations élevées de PYR (3632 ng L⁻¹). Les bains de décapage et de dézingage contiennent peu de HAPs comparés aux dégraissants. Cependant, ils présentent les concentrations les plus élevées en NAP (2070 ng L⁻¹ pour le bain de décapage de la ligne 9).

Sachant que les HAPs proviennent principalement des dégraissants, une attention particulière a été portée sur les huiles provenant des matières premières, les pièces métalliques, ainsi que sur les huiles provenant des déshuileurs de la ligne de production 10. Des concentrations en HAPs ont été observées dans les deux types d'huiles, dépassant les centaines de microgrammes par litre pour plusieurs HAPs, tels que NAP, FLU, PHE, BbFLT, BkFLT et BaPYR (Tableau 32). Notons que les 3 HAPs légers (NAP, FLU et PHE) étaient effectivement présents à des concentrations élevées dans les premiers bains de traitement des pièces (dégraissant, dézingage ou décapage) alors qu'étonnamment cela n'est pas le cas pour les 3 HAPs lourds (BbFLT, BkFLT et BaPYR).

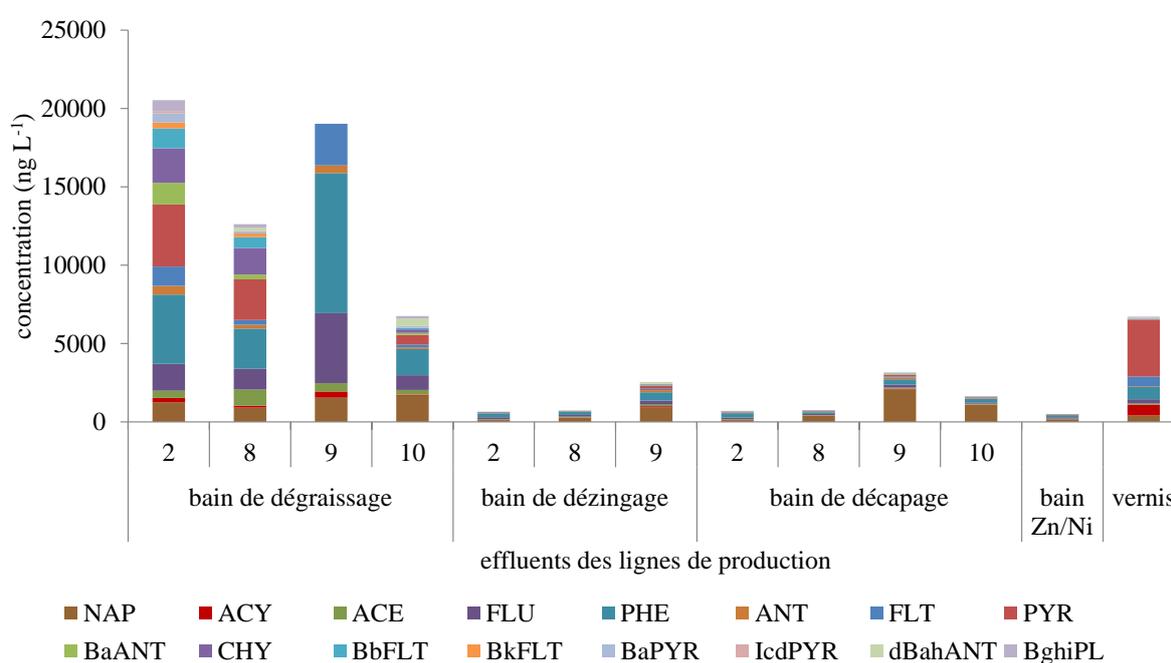


Figure 62. Concentrations en HAPs (ng L^{-1}) présents dans les bains de traitement des lignes de production 2, 8, 9 et 10.

Tableau 32. Concentrations (ng L^{-1}) pour les 16 HAPs analysés sur les huiles provenant des ateliers de production.

	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT
huile du déshuileur chaîne 10	827247	<LQ	<LQ	190471	443218	<LQ
huile des pièces	176197	11909	25391	215261	269590	<LQ
	FLT	PYR	BaANT	CHY	BbFLT	BkFLT
huile du déshuileur chaîne 10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
huile des pièces	ND	ND	14383	85074	110377	746587
	BaPYR	IcdPYR	dBahANT	BghiPL		
huile du déshuileur chaîne 10	ND	ND	ND	ND		
huile des pièces	134171	6045	<LQ	39814		

ND, non déterminé

LQ, limite de quantification

3.2.3. Discussion

Cette étude a montré que l'entreprise Zindel rejetait en moyenne 10 HAPs sur les 16 étudiés dans ses rejets, à de faibles concentrations, de l'ordre de 100 ng L^{-1} , et avec une majorité de HAPs légers. En prenant en compte le débit moyen de l'entreprise ($171 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ en 2013), un flux moyen de $84,3 \text{ mg j}^{-1}$ pour la totalité des HAPs (somme des 16 HAPs analysés) a été déterminé. Cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur réglementaire imposée par la convention de déversement de l'entreprise, qui est de 1000 mg j^{-1} pour trois HAPs (FLT, BbFLT et BaPYR). Toutefois, compte tenu des résultats obtenus lors des campagnes RSDE sur la présence des HAPs dans les eaux de rejets industriels et leur toxicité avérée (récemment classés comme SDP et SP), il est à prévoir que de nouvelles réglementations émergent avec des restrictions plus sévères concernant le rejet des HAPs. De ce fait, les entreprises sont encouragées à réduire ou éliminer ces substances de leurs rejets. Dans ce but, il est donc primordial de déterminer leur(s) origine(s) et de savoir où et comment agir.

Dans cette étude, plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer la présence des HAPs dans les rejets : i) ils pourraient être apportés via les réactifs utilisés dans les ateliers de production ou dans la station de traitement des eaux, ii) ils pourraient être générés par des réactions spécifiques, se produisant dans les bains de traitement, enfin iii) ils pourraient être déjà présents sur les pièces avant leur traitement et donc être amenés par les clients fournissant les pièces. Afin de vérifier ces différentes hypothèses, un échantillonnage a été effectué, incluant toutes les étapes du procédé de traitement, en suivant le cheminement des effluents dans l'entreprise, c'est à dire, des déchets finaux jusqu'aux lignes de production.

Nos observations, réalisées étape par étape, ont conduit aux résultats suivants : au sein de la station de traitement des eaux, les HAPs ont été détectés en faible concentration et les HAPs légers présentaient les plus fortes concentrations. Dans les effluents d'entrée de station, des concentrations plus importantes en HAPs ont été détectées, en particulier dans les effluents acides et dans les effluents alcalins où des HAPs lourds ont eux aussi été analysés en concentrations importantes. De plus, pour la première fois, les 16 HAPs ont été retrouvés au sein d'un même échantillon provenant des effluents alcalins. Il a aussi été noté de fortes variabilités existant au cours d'une journée sur les effluents d'entrée (effluents Ni et acido-basiques).

Ces variabilités intrajournalières permettent d'expliquer les différents pics qui ont été observés dans la station de traitement des eaux. En effet, les prélèvements ont été réalisés simultanément dans les différentes cuves de la station, ne prenant ainsi pas en compte le temps de résidence des effluents dans chaque cuve. De ce fait, un pic observé dans une cuve n'est pas dû à l'ajout d'un réactif (première hypothèse) mais à la variabilité de l'effluent entrant au cours de la journée. En conséquence, ces résultats indiquent que les HAPs proviennent des ateliers de production et non des réactifs ajoutés en station. Sur les lignes de production, les HAPs ont été détectés à des concentrations importantes dans les trois premiers bains de traitement (bain de dégraissage, de dézingage et de décapage) confirmant que la présence des HAPs au sein de l'entreprise est liée aux pièces à traiter. Par la suite, il est apparu que les bains de dégraissage, permettant d'enlever les résidus d'huile de coupe ou d'emboutissage présents sur les pièces apportées par les clients, contenaient des concentrations en HAPs dépassant le microgramme par litre. En conséquence, les huiles des pièces et des déshuileurs mis en place sur les bains de dégraissage ont été analysées. Les résultats révélant des concentrations très élevées en HAPs, cette dernière analyse indique que les HAPs présents dans les dégraissants proviennent en réalité des huiles présentes sur les pièces et nous permet d'identifier l'origine des HAPs au sein de l'entreprise Zindel.

En outre, de grandes différences dans la concentration en HAPs ont été observées dans les dégraissants des quatre lignes de production, variant de 6753 ng L^{-1} pour la ligne 10 à 20526 ng L^{-1} pour la ligne 2. La seule différence entre ces différents dégraissants provient du type de pièces traitées. Sachant que les pièces ne proviennent pas toutes du même client, il est évident que les huiles utilisées pour les coupes ou l'emboutissage ne sont pas les mêmes. Ainsi, il est très probable que certaines huiles contiennent plus de HAPs que d'autres. Il est aussi intéressant de noter que les fortes concentrations en HAPs lourds détectées dans les huiles n'ont pas été retrouvées dans l'analyse des dégraissants. Ceci peut être dû aux propriétés chimiques des HAPs. En effet, les HAPs lourds étant plus hydrophobes que les HAPs légers (Rollin et Quiot 2005), ils restent liés aux huiles et, par conséquent sont éliminés par les déshuileurs présents sur les dégraissants.

De par cette étude, nous avons démontré que, plus on remonte en amont du traitement des pièces, plus les concentrations en HAPs augmentent. Afin d'expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses peuvent être énumérées.

En effet, il n'y a pas uniquement les bains de traitement (dégraissage, décapage, dézingage, etc.) qui sont envoyés dans la station de traitement des eaux, mais également une multitude de rinçages et d'autres bains de traitement beaucoup moins concentrés en HAPs. Ainsi, ces autres effluents et notamment les rinçages, qui, en termes de proportions, constituent la majeure partie des effluents d'entrée de station, contribuent à masquer, par un phénomène de dilution, les importantes concentrations en HAPs présentes dans les huiles. De plus, tout au long des lignes de production, les HAPs pourraient subir des transformations ou des dégradations dues à la présence de conditions chimiques ou physiques spécifiques trouvées dans les entreprises de TS. En effet, certains bains de traitement sont maintenus à des températures supérieures à 50 °C et contiennent des concentrations importantes en sels et en oxydes (de fer ou de manganèse), qui pourraient permettre la production d'oxydants et initier la dégradation des HAPs en sous-produits d'oxydation (Kochany et Maguire 1994). Néanmoins, une autre question demeure : comment expliquer les concentrations élevées en HAPs, notamment légers, dans les effluents d'entrée de station alors que les rejets en contiennent très peu ?

En tenant compte du débit des deux effluents d'entrée, soit $27 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ pour les effluents Ni et $3 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$ pour les effluents acides, le flux moyen d'entrée en station des 16 HAPs était d'environ 45 mg j^{-1} , tandis que dans l'étape de décomplexation, le flux moyen des 16 HAPs était de $16,8 \text{ mg j}^{-1}$. Entre ces deux étapes, les phénomènes de dilution peuvent exclusivement se produire par l'ajout de chaux et d'eau de javel (facteur de dilution d'environ 1,1), ce qui signifie que d'autres événements entrent en jeu dans la diminution des concentrations en HAPs observées. Certaines études ont indiqué que les HAPs pouvaient être adsorbés sur des matériaux tels que le polyéthylène, le polypropylène ou le verre (Qian et al. 2011, Krüger et al. 2014). Ainsi, il est probable que certains tuyaux en plastique ou que certaines cuves de stockage de la station de traitement des eaux adsorbent une partie des HAPs présents dans les effluents. Cela pourrait expliquer en partie les variations de concentrations obtenues entre les différentes étapes de traitement des effluents et les rejets.

De plus, les HAPs pourraient aussi être transformés en HAPs substitués (HAPs oxygénés, méthylés ou nitrés). En effet, Qiao et al. (2014) ont rapporté que les HAPs peuvent être dégradés en HAPs oxygénés par une simple augmentation de la température dans le milieu aquatique. Ainsi, la diminution des concentrations en HAPs pourrait traduire une transformation en HAPs substitués, d'ailleurs souvent plus toxiques que les composés initiaux (Durant et al. 1996, Umbuzeiro et al. 2008).

Enfin, l'hypothèse la plus plausible pour expliquer la diminution des HAPs entre l'entrée et la sortie de la station de traitement des eaux, est leur adsorption sur les boues, du fait de leur caractère hydrophobe (Bedding et al. 1983, Jaffe 1991, Khadhar et al. 2010, Tian et al. 2012). Cette hypothèse a été validée par les résultats d'analyse des boues provenant du filtre-pressé qui possédaient des concentrations moyennes en HAPs de $728,3 \text{ ng g}^{-1}$ de matière sèche. Ces résultats suggèrent que la décantation des HAPs avec les boues est le principal phénomène responsable des faibles concentrations en HAPs retrouvées dans les rejets.

Cette étude met en avant le fait que les HAPs peuvent être retrouvés à différentes étapes des processus industriels, de l'atelier de production jusqu'aux rejets. Afin de diminuer les concentrations dans les rejets, plusieurs modifications peuvent être envisagées. Par exemple, lorsque les pièces arrivent au sein des ateliers de productions, ces dernières pourraient être placées dans des bacs de stockage percés afin de recueillir une partie des huiles de coupe et d'emboutissage. De plus, dans la station de traitement des eaux, des déshuileurs pourraient être installés afin de diminuer les dernières traces d'huiles. Cependant, le meilleur moyen de diminuer la présence des HAPs dans l'entreprise est d'engager une discussion avec les clients afin qu'ils fournissent à l'entreprise de TS des pièces relativement exemptes d'huiles. Cette étude est la première dans la littérature à mettre en évidence l'origine des HAPs au sein d'une entreprise. Sur les 16 HAPs analysés, tous ont été détectés au moins une fois et, bien que les HAPs soient uniquement présents à l'état de traces dans les rejets, les concentrations retrouvées en amont étaient importantes. En conséquence, une élimination à la source est nécessaire afin d'éviter les concentrations résiduelles dans les rejets et les boues, et également les HAPs adsorbés sur divers équipements ou pouvant produire des substances plus toxiques. Nos résultats ont également montré que les HAPs ne provenaient pas d'un processus industriel du TS ou de l'utilisation de réactifs en station de traitement des eaux, mais des huiles présentes sur les pièces appartenant aux clients. En conséquence, les actions pour diminuer les concentrations en HAPs dans les rejets doivent être réalisées en partenariat avec les industriels, les clients et les fournisseurs d'huiles.

4. Bilan du chapitre 1

Dans ce premier chapitre, le suivi des HAPs au sein de l'entreprise Zindel a permis de définir l'origine de ces polluants qui était jusqu'à présent inconnue. Cette étude a également mis en évidence que les pollutions industrielles du secteur du TS pouvaient avoir une origine extérieure à celle de l'entreprise. En outre, nous avons pu mettre en évidence, grâce à des analyses complètes, la composition complexe des rejets industriels du secteur du TS. Ces derniers possèdent certes des éléments minéraux dont de nombreux métaux, mais également de nombreuses substances organiques (Tableau 33).

Tableau 33. Bilan des substances minérales et organiques retrouvées dans les rejets de Galvanoplast, Zindel et Silac (I : identifiée au moins une fois ; S : systématique).

famille de substances	substances analysées	Galvanoplast (n = 7)		Silac (n = 2)		Zindel (n = 8)	
		I	S	I	S	I	S
total	189	63	18	34	17	77	19
inorganiques	42	32	17	21	14	33	18
organiques	147	31	1	13	3	44	1

En outre, il est apparu que chaque rejet industriel possédait une composition différente tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Cette variabilité a également été observée au niveau des rejets d'une même entreprise. Les suivis réalisés sur plusieurs mois ont ainsi mis en évidence la fluctuation des concentrations en polluants rejetés, pouvant être le résultat de la modulation de l'activité industrielle. De plus, exprimés en flux, les suivis ont montré que malgré les stations physico-chimiques présentes dans chaque entreprise, des quantités importantes en polluants étaient toujours rejetées dans le milieu aquatique. Ce premier bilan expose ainsi la nécessité de proposer des solutions afin de diminuer encore d'avantage les concentrations des diverses substances présentes dans les rejets. Cette problématique fait l'objet des chapitres 2, 3 et 4.

Chapitre 2. Optimisation d'une station de traitement des eaux

Ce second chapitre a pour objectif d'optimiser une station de traitement des eaux industrielles. En effet, afin d'éliminer la pollution caractéristique des entreprises de TS, les industriels se tournent essentiellement vers des méthodes physico-chimiques qui permettent la précipitation efficace de certaines substances minérales (Blais et al. 1999, Crini et Badot 2007, Barakat 2011, Fu et Wang 2011). Cependant, à l'heure où les réglementations environnementales sont de plus en plus strictes, beaucoup de stations anciennes s'avèrent ne plus être adaptées à la pollution et aux flux générés par l'entreprise. Bien qu'ils respectent la réglementation en vigueur, les effluents de TS traités par physico-chimie contiennent encore une charge polluante non négligeable et variable comme nous avons pu le constater dans la partie III chapitre 1. De plus, les stations existantes ne sont pas utilisées dans leurs conditions optimales (Charles et al. 2011). Ce constat a été également noté sur d'autres types d'effluents industriels par plusieurs chercheurs (Barakat 2011, Fu et Wang 2011).

Dans ces conditions, comment améliorer le fonctionnement d'une station physico-chimique de décontamination des eaux industrielles ? Plusieurs types d'actions complémentaires au traitement de décontamination classique peuvent être envisagées, selon que celles-ci se placent en amont (action dite préventive) ou en aval de la station (action curative). Le choix dépend alors des objectifs visés tels que, par exemple, la diminution des prélèvements d'eau, le recyclage des eaux épurées, la diminution des flux de pollution ou encore le rejet zéro pollution. Il faut également tenir compte des contraintes techniques et surtout économiques. En général, trois pistes sont possibles : i) la dépollution à la source (recyclage et traitement d'effluents spécifiques par résines échangeuses d'ions, cassage chimique, déshuilage, etc.), ii) l'adjonction de procédés dits de finition aux installations existantes (charbon actif, filtration membranaire, évaporation, etc.) et iii) l'optimisation des stations existantes. Il est connu qu'un traitement de finition ne peut être envisagé que sur des effluents épurés dont la concentration résiduelle en pollution est très faible afin d'éviter, par exemple, des problèmes de saturation rapide des filtres à charbon et/ou des résines ou de colmatage des membranes qui peuvent constituer des coûts financiers non négligeables.

Dans ce contexte, nous avons modifié le schéma de fonctionnement d'une station de traitement d'une industrie de thermolaquage sur aluminium avec pour objectif principal de réduire les flux de polluants rejetés. La démarche expérimentale a été la suivante : des essais en laboratoire ont d'abord été réalisés. Une fois validés par l'industriel, ils ont ensuite été transposés à l'échelle industrielle. Nous avons alors optimisé les différentes étapes du traitement en faisant varier différents paramètres (pH, réactifs, agitation, temps de contact, etc.).

Cette partie a fait l'objet d'une publication parue dans *Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Euvrard et al. 2015).



Modification of a Wastewater Decontamination Station: Chemical, Ecotoxicological, and Technical-Economic Impacts

Elise EUVRARD¹, Nadia MORIN-CRINI^{1*}, Julien CORNU², Xavier HUTINET², Sophie GAVOILLE³, Céline LAGARRIGUE⁴, Peter WINTERTON⁵ and Grégorio CRINI¹

¹Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA, 16, Route de Gray 25030 Besançon cedex, France

²SILAC Industrie, Champlitte, 70000, France

³Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Délégation de Besançon, 34 rue de la Corvée, Besançon, 25000, France

⁴Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Département des Interventions et des Actions de Bassin, 2-4 Allée de Lodz, 69363, Lyon cedex 07, France

⁵Université de Paul Sabatier, UFR Langues, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

1. Méthodes

1.1. Station de décontamination

Cette étude a été réalisée en partenariat avec l'entreprise de traitement de surface Silac localisée à Champlitte (Haute-Saône, France) qui est spécialisée dans le traitement de l'aluminium avec thermolaquage en finition destiné principalement au secteur du bâtiment. Les effluents, générés par l'entreprise, principalement pollués en aluminium, fluorures et chrome hexavalent, qui sont les principales problématiques environnementales de l'industriel, sont envoyés en station de décontamination (Figure 63) pour subir un traitement physico-chimique classique précédemment décrit (Partie II § 1.1.2.). À la suite du traitement, l'effluent épuré est rejeté dans le milieu récepteur, s'il respecte les seuils décrits dans l'arrêté réglementaire (Tableau 35). L'entreprise génère en moyenne 70 m³ de rejet par jour.

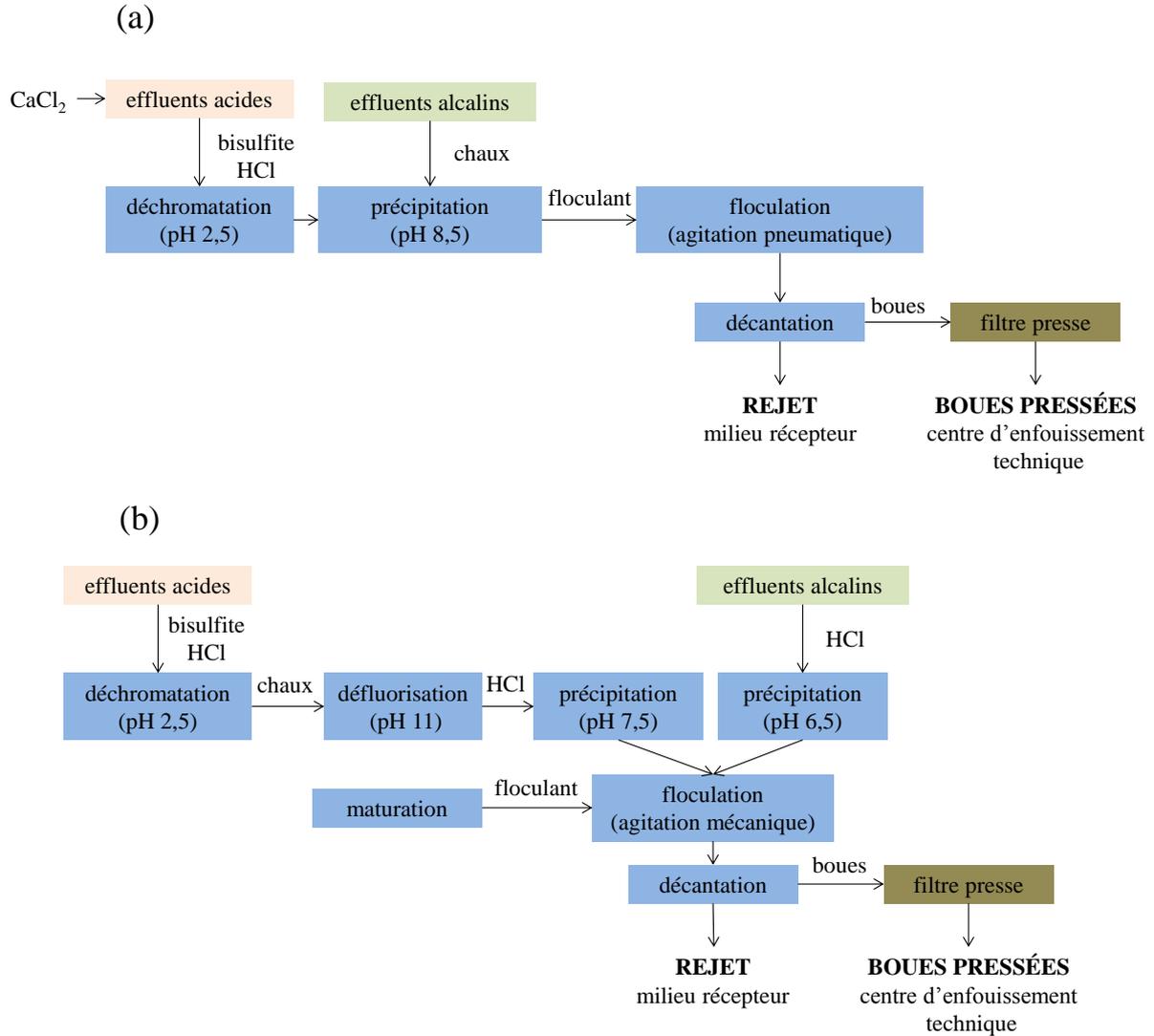


Figure 63. Station de traitement physico-chimique utilisée dans l'entreprise Silac (a) avant et (b) après modification.

1.2. Paramètres de l'eau et substances mesurés

Plusieurs paramètres de l'eau ont été mesurés tels que le pH et la demande chimique en oxygène (DCO). Durant les différentes étapes d'optimisation, les substances chimiques (aluminium, fluorures, etc.) ont été mesurées par photométrie. Dans le cadre des suivis des rejets sur plusieurs années, ce sont les analyses hebdomadaires réalisées par un laboratoire d'analyse externe accrédité Cofrac (laboratoire LETMI, Vesoul) qui ont été utilisées.

1.3. Méthode utilisée

Durant les optimisations en laboratoire, les effluents acides ou alcalins utilisés ont été reconstitués à partir des bains de traitement et des rinçages présents sur les chaînes de production. Les quantités de chaque effluent ont été définies en fonction d'une moyenne des débits, relevés sur plusieurs jours, en période normale de production. Les essais sont réalisés sur un volume de 800 mL.

L'optimisation des paramètres (pH, quantité de réactifs, agitation, temps de réaction) des réactions chimiques (précipitation, floculation...) a été réalisée en utilisant un appareillage classique de jar-test, permettant de simuler le traitement industriel à partir de la reconstitution des effluents en laboratoire. Les effluents reconstitués sont donc soumis au même traitement que celui présent dans la station de traitement des eaux à savoir :

- pour les effluents acides : une vitesse d'agitation de 200 rpm, une étape de déchromatation avec ajout de bisulfite (60 min à pH 2,5), une étape de défluorisation avec ajout de lait de chaux (90 min à pH 10), puis une étape de précipitation avec ajout de HCl (90 min à pH 7) ; enfin une étape de floculation de 35 min à 45 rpm ; l'effluent décante ensuite pendant 7 h avant analyse ;
- pour les effluents alcalins : une étape de précipitation à pH 7 pendant 90 min avec ajout de HCl à 200 rpm, puis une étape de floculation pendant 90 min à 45 rpm ; l'effluent décante ensuite pendant 7 h.

2. Résultats et discussion

2.1. Problématique industrielle

Le premier objectif de cette étude a été de connaître la composition des deux effluents d'entrée, les effluents acides et alcalins (Tableau 34). Il apparaît que les effluents acides sont principalement constitués de fluorures, d'aluminium, de bore et de chrome, tandis que les effluents alcalins sont principalement constitués d'aluminium et de sodium. L'aluminium retrouvé dans les effluents provient exclusivement des pièces en aluminium traitées. En effet, les étapes de dégraissage et de décapage permettent d'éliminer la couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) formée autour des alliages d'aluminium qui se retrouve par la suite dans les bains de traitement et les rinçages. Les fluorures et le bore proviennent des décapages constitués de tétrafluoroborate d'hydrogène (HBF_4) et de la chromatisation qui contient notamment de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'acide hexafluorosilicique (H_2SiF_6).

La chromatation, contenant également du trioxyde de chrome VI (CrO_3), est bien évidemment responsable de la présence de chrome dans les effluents acides. Le sodium retrouvé aussi en grande quantité est issu des dégraissants constitués d'hydroxyde de sodium. Pour la majorité des substances inorganiques retrouvées dans les effluents d'entrée, des CV importants sont observés. Ces derniers peuvent être le résultat de deux phénomènes intervenant sur les lignes de production. En effet, ils peuvent être le reflet de l'intensité de la variation de l'activité industrielle et/ou provenir du vieillissement progressif des baigns de traitement qui, au cours du temps, se chargent en substances polluantes et donc entraînent dans les rinçages des quantités plus importantes de polluants via les phénomènes de surverses ou d'entraînement par les pièces à traiter.

Tableau 34. Caractéristiques physico-chimiques des effluents entrant en station (valeurs, moyennes exprimées en mg L^{-1} ; coefficients de variation (CV) exprimés en % ; $n = 3$).

paramètre/ substance	effluents acides		effluents alcalins	
	moyenne	CV	moyenne	CV
pH	6,0 ± 0,3	4	9,5 ± 0,6	6
DCO	< 30	-	< 30	-
F	832 ± 308	37	< 3,6	-
Al	257 ± 132	51	176 ± 92	52
B	133 ± 31	23	5,81 ± 1,89	32
Ca	7,24 ± 1,98	27	4,13 ± 0,26	6
Cr total	17,95 ± 0,24	1	< 0,02	-
Fe	1,62 ± 0,53	33	< 0,02	-
K	9,48 ± 2,72	29	3,28 ± 0,49	15
Mg	5,68 ± 0,86	15	0,96 ± 0,35	36
Mn	0,30 ± 0,17	59	0,19 ± 0,25	130
Na	342 ± 78	23	422 ± 102	24
Ni	0,12 ± 0,02	20	< 0,01	-
P	0,66 ± 0,47	71	0,09 ± 0,02	16
S	3,32 ± 1,22	37	1,55 ± 0,33	22
Si	10,27 ± 1,79	17	1,00 ± 0,46	47
Sr	0,01 ± 0,01	47	0,02 ± 0,01	83
Ti	1,58 ± 0,80	51	< 0,02	-
Zn	0,53 ± 0,24	45	0,06 ± 0,01	10

Dans un second temps, nous avons réalisé un suivi physico-chimique plus important que celui réalisé dans le chapitre 1 afin de comprendre le fonctionnement de la station de traitement et de suivre la variabilité des concentrations en polluants présents dans les rejets. Ce suivi a donc été réalisé sur l'année 2012 (une analyse par semaine sur un rejet caractéristique d'une journée d'activité industrielle). Le Tableau 35 présente les concentrations moyennes de plusieurs paramètres et substances de 49 rejets.

Ces résultats montrent des concentrations importantes en aluminium et fluorures, alors que pour les autres substances (Cu, Fe, Cr III, etc.) et paramètres (MES, DCO, etc.) les valeurs réglementaires sont largement respectées. Les deux principales préoccupations industrielles concernent les éléments aluminium (flux rejeté en 2012 de 89 mg j⁻¹ pour 500 mg j⁻¹ autorisé) et surtout fluorures (flux rejeté en 2012 de 2375 mg j⁻¹ pour 2500 mg j⁻¹ autorisé). Néanmoins, pour des raisons de toxicité, l'industriel porte également une attention particulière aux concentrations en chrome total (flux rejeté en 2012 de 5,97 mg j⁻¹ pour 90 mg j⁻¹ autorisé) et chrome hexavalent (flux rejeté en 2012 de 0,72 mg j⁻¹ pour 10 mg j⁻¹ autorisé) et au paramètre de l'eau DCO (flux rejeté en 2012 de 4521 mg j⁻¹ pour 150000 mg j⁻¹ autorisé). De même que pour les effluents d'entrée, les CV pour l'aluminium, le chrome et les fluorures sont importants ; là encore, ce phénomène peut s'expliquer par le volume des pièces à traiter qui est variable. Ce premier suivi a permis de montrer que les rejets de l'entreprise sont conformes à la réglementation actuelle, excepté pour les fluorures pour lesquels il est difficile, avec les traitements physico-chimiques, d'atteindre les valeurs réglementaires.

Tableau 35. Caractéristiques physico-chimiques des rejets issus de la station avant modification (valeurs, moyennes et limite d'émission exprimés en mg L⁻¹ ; flux moyen et flux maximal exprimés en g j⁻¹ ; coefficient de variation (CV) exprimé en % ; données de 2012 et flux calculé sur la base de 70,7 m³ j⁻¹).

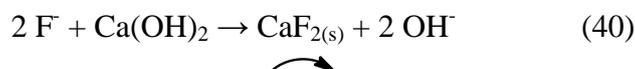
paramètre/substance	valeurs (min-max)	moyennes	limite d'émission	CV	flux moyen	flux maximal autorisé
pH	7,2 – 8,2	7,8 ± 0,2	6,5 – 9	3	-	-
MES	1 – 16	6,1 ± 3,2	25	52	430	2500
DCO	30 – 135	64 ± 31	150	49	4521	150000
nitrites	0,38 – 2,90	1,24 ± 0,54	20	44	88	2000
phosphore	< 0,2	-	3	-	-	300
Zn	< 0,1	-	3	-	-	300
Cu	< 0,2	-	2	-	-	200
Ni	< 0,2	-	2	-	-	200
Ti	0,025 – 0,107	0,027 ± 0,010	2	44	1,89	200
Fe	0,22 – 1,30	0,38 ± 0,26	5	70	27	500
Al	0,50 – 3,12	1,26 ± 0,54	5	42	89	500
Cr total	0,01 – 0,28	0,08 ± 0,06	0,9	70	5,97	90
Cr (VI)	0,01 – 0,02	0,01 ± 0,01	0,1	14	0,72	10
F	13 – 57	34 ± 9	30	26	2375	2500
hydrocarbures totaux	< 0,5	-	0,5	-	-	50

Cependant, malgré le respect des seuils de rejet (excepté pour les fluorures), la station ne présentait pas une configuration optimale pour éliminer l'aluminium, les fluorures et le chrome.

En effet, le schéma de la station de traitement des eaux possédait une seule étape de précipitation qui avait pour objectif de traiter les effluents acides et alcalins et d'éliminer à la fois les fluorures, le chrome et l'aluminium. Or ces trois éléments ne possèdent pas les mêmes zones de précipitation, comme nous avons pu l'évoquer dans la partie I chapitre 2 § 4.1.2.

L'aluminium et le chrome, qui sont deux substances amphotères, précipitent sur une plage de pH réduite. Les pH optimaux pour la précipitation de ces deux éléments sont connus pour être de 5,9 pour l'aluminium et de 6,6 pour le chrome (Vidonne 2009). Dans le cas de l'aluminium, pour des pH inférieurs à 4, c'est l'espèce Al^{3+} qui domine, pour des pH compris entre 5 et 6 ce sont les espèces AlOH^{2+} et Al(OH)_2^+ qui sont les plus représentées. La forme insoluble Al(OH)_3 , qui est donc précipitable, est prédominante pour des pH compris entre 5,2 et 8. Au-delà d'un pH de 9, c'est l'espèce Al(OH)_4^- qui est dominante (ATSDR 2008) (Figure 64a). Pour le chrome trivalent, on note une prédominance des espèces Cr^{3+} et CrOH^{2+} pour les pH acides tandis que pour des pH compris entre 6 et 8, c'est l'espèce Cr(OH)_2^+ qui est la plus présente. Enfin, pour des pH plus alcalins, ce sont les espèces Cr(OH)_3 et Cr(OH)_4^- qui seront dominantes (Figure 64.b).

Contrairement à l'aluminium et au chrome, les fluorures précipitent à des pH plus élevés (supérieurs à 10,5) grâce à la chaux selon la réaction 40.



Initialement, dans le cas de Silac, c'est l'élément aluminium qui était privilégié, en raison notamment de l'activité industrielle, lors de l'étape de précipitation (pH de l'étape de précipitation = 8,5) au détriment des ions fluorures qui précipitent à des pH plus élevés. Afin d'aider la précipitation des fluorures, l'industriel utilisait un aide précipitant (chlorure de calcium, CaCl_2) en complément du lait de chaux, qui était ajouté dans la cuve des effluents acides. Si le CaCl_2 possède en apparence moins de calcium disponible que la chaux (36,36 % contre 54,05 % en référence à la stœchiométrie), ce dernier est en revanche, plus soluble (745 g L^{-1} contre 1,73 g L^{-1} pour la chaux) et permet d'apporter une quantité importante de calcium dans les effluents pour les réactions avec les fluorures. Néanmoins, malgré l'utilisation de CaCl_2 , les concentrations en fluorures restaient importantes dans les rejets (Tableau 35).

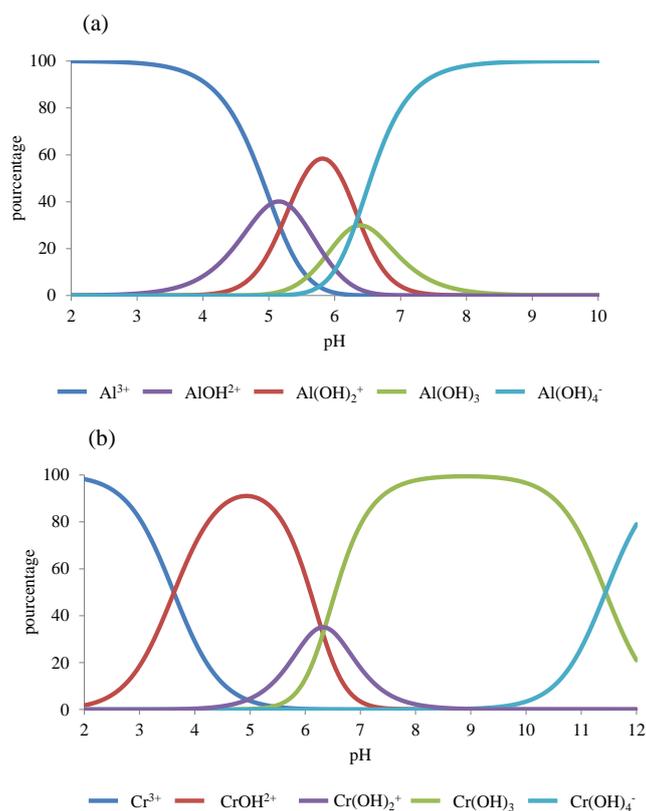


Figure 64. Principales espèces présentes dans l'eau en fonction du pH pour (a) l'aluminium et (b) le chrome III (courbes théoriques réalisées via le logiciel Visual Minteq).

Outre la problématique de la précipitation de substances possédant des plages de pH d'insolubilisation différentes, un suivi analytique des effluents d'entrée en station a permis de montrer que la composition des rejets était variable quantitativement, mais constante qualitativement (Tableau 34). En effet, l'aluminium est présent dans les deux types de rejets alors que les fluorures et le chrome hexavalent ne sont présents que dans les effluents acides.

L'ensemble de ces résultats (caractère amphotère des hydroxydes, pH de précipitation et composition des effluents) a conduit à proposer un nouveau schéma général de traitement des eaux usées afin de diminuer les flux rejetés en polluants, et plus particulièrement les fluorures. Nous avons donc proposé de modifier le fonctionnement de la station décrite dans la Figure 63 en traitant séparément les deux types d'effluents (acides et alcalins). L'idée a consisté à insolubiliser l'aluminium et les fluorures séparément, notamment pour tenir compte de la plage de précipitation du métal. En effet, l'aluminium, comme le chrome, donne des hydroxydes amphotères solubles en milieu fortement alcalin (pH > 8,5) pouvant se dissoudre à nouveau dans des zones de pH choisies pour la précipitation d'autres polluants.

Ainsi, dans le cas des effluents acides en sortie déchromatation, nous avons proposé de mettre en place une double précipitation plus sélective des polluants : une précipitation à la chaux pour les fluorures suivie d'une précipitation à l'acide chlorhydrique pour l'aluminium résiduel. Une fois validés par l'industriel, les essais en laboratoire ont ensuite été transposés à l'échelle industrielle (nouvelle station décrite dans la Figure 63). Suite à la mise en place de la modification sur site, les différentes étapes de traitement ont alors été optimisées.

2.2. Optimisation de la filière des effluents acides

Dans le cas de la filière traitant les effluents acides, les deux étapes de précipitation (défluorisation et précipitation de l'aluminium et du chrome) ont été optimisées (Figure 65).

Durant l'étape de défluorisation (précipitation des fluorures par la chaux), plus le pH augmente plus les fluorures précipitent (Figure 65.a). Le pH optimal de précipitation se situe à 12. Cependant, à ce pH, la quantité de chaux à utiliser est deux fois plus importante que pour le pH de 11,5, ce qui génère non seulement un volume de boue plus important, mais également des coûts supplémentaires (réactifs, traitement des boues) non négligeables pour l'industriel. Il a donc été décidé de précipiter les fluorures à un pH de 11.

Une fois la précipitation sélective des fluorures mise en place et optimisée, nous nous sommes interrogés sur l'intérêt de l'utilisation du chlorure de calcium comme aide précipitant. En effet, la quantité de chaux utilisée en station étant très importante, nous avons déterminé théoriquement quelle quantité de calcium était nécessaire afin que l'ensemble des fluorures soit présent sous forme de CaF_2 . En moyenne, les effluents contiennent 500 mg L^{-1} de fluorures. Cette quantité nécessite l'apport de 600 mg de calcium soit 1110 mg de chaux pure pour précipiter l'ensemble des fluorures. Suite à l'optimisation, 4500 mg L^{-1} de chaux pure sont injectés dans les effluents acides soit une quantité de 2400 mg de calcium. La valeur stœchiométrique nécessaire pour traiter les fluorures est donc largement dépassée. Dans notre cas, nous constatons un excès de 300 % par rapport à la quantité de calcium nécessaire. Des essais en laboratoire ont confirmé l'intérêt modéré de l'utilisation du chlorure de calcium. Ainsi, l'ajout de ce réactif au sein de la station a donc été stoppé.

La deuxième précipitation des effluents acides a pour objectif la précipitation de l'aluminium et du chrome. L'optimisation de cette dernière a mis en évidence un pH optimal de précipitation pour l'aluminium de 7,5 (concentration finale de $0,74 \text{ mg L}^{-1}$) et pour le chrome total de 8,5 (concentration finale de $0,047 \text{ mg L}^{-1}$) (Figure 65.b).

Ces résultats sont en accord avec les courbes de précipitation théoriques (Figure 64). En effet, l'hydroxyde d'aluminium est présent pour des pH compris entre 5,2 et 8 alors que l'hydroxyde de chrome précipite sur une plage de pH légèrement supérieure (6-9). Pour des pH compris entre 7,5 et 8,5, les concentrations en chrome total obtenues sont comprises entre 0,047 et 0,080 mg L⁻¹. Ces valeurs sont très inférieures au seuil de rejet de 0,9 mg L⁻¹. En revanche, selon les pH considérés, les concentrations en aluminium sont très variables et dépassent 2 mg L⁻¹ pour un pH de 8,5. Au vu de ces résultats, la précipitation de l'aluminium a été privilégiée et un pH de 7,5 a été appliqué à cette étape de traitement.

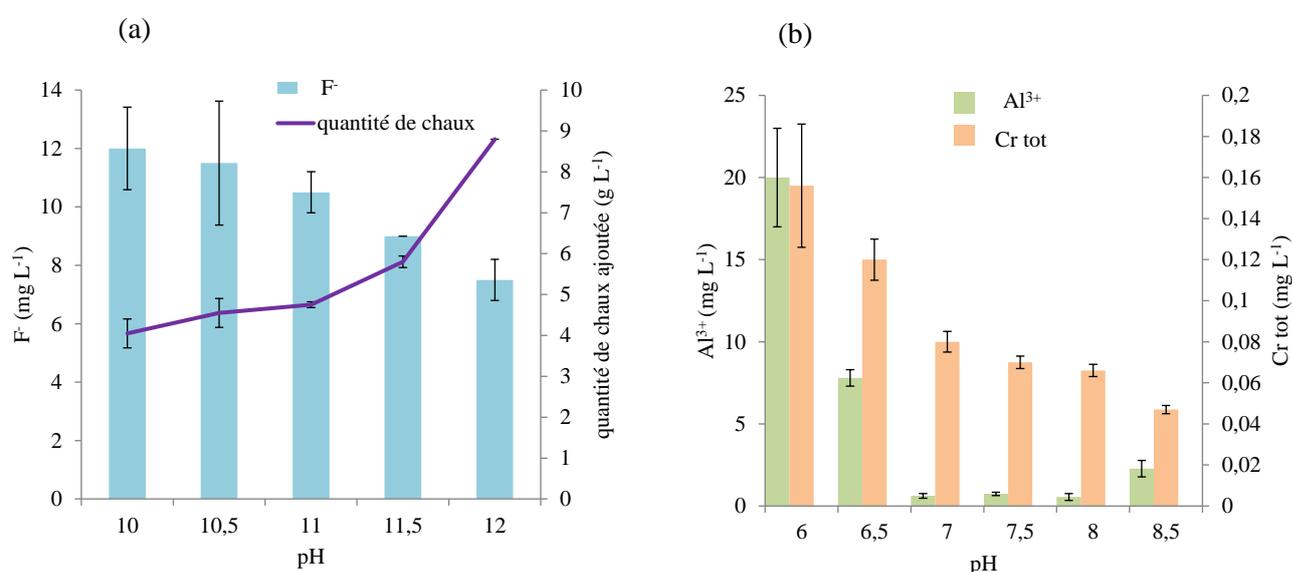


Figure 65. Évolution des concentrations (mg L⁻¹) en fonction du pH pour (a) fluorures (temps de contact : 90 min ; agitation : 200 rpm ; effluents bruts : pH = 3,3 ± 0,1 ; [F] = 500 ± 71 mg L⁻¹) et (b) aluminium et chrome (temps de contact : 90 min ; agitation : 200 rpm ; effluents bruts : pH = 3,3 ± 0,1 ; [Al] = 180 ± 42 mg L⁻¹ ; [Cr tot] = 33 ± 7 mg L⁻¹) (n = 3).

2.3. Optimisation de la filière des effluents alcalins

Les effluents alcalins ne subissent qu'une seule étape de traitement, une précipitation, avant d'être acheminés en floculation (Figure 63.a). Cette étape a pour but de faire précipiter l'aluminium sous forme d'hydroxyde. Dans le cas des effluents alcalins, le pH optimal de précipitation est de 6 (Figure 66). En revanche, ce pH de 6 ne sera pas appliqué au sein de la station. En effet, le seuil de rejet pour le paramètre pH doit être compris entre 6,5 et 9, et l'entreprise ne possède pas d'étape de neutralisation du pH avant le rejet.

De plus, selon l'activité de l'entreprise et de la station, il est possible que seul le traitement des alcalins soit en fonctionnement. Ainsi on ne retrouve que les alcalins pendant l'étape de floculation. Le pH de l'étape de floculation et de décantation ne peut donc pas être corrigé par l'apport des effluents acides. Même si ce mode de fonctionnement est épisodique et n'entraîne généralement pas d'incidence sur le pH de rejet, il ne faut pas exclure un dysfonctionnement qui pourrait intervenir en station.

Afin de rester dans le cadre du seuil de rejet, l'industriel a jugé préférable de mettre en place, en station, un pH de 6,5 pour la précipitation des alcalins. De plus, cette optimisation met en évidence la différence entre le pH optimal de l'étape de précipitation des effluents acides (7,5) et celle des effluents alcalins (6). En effet, pour un même élément, en l'occurrence l'aluminium, les pH de précipitation diffèrent. Cette différence peut s'expliquer par la composition des effluents. En effet, les effluents alcalins sont principalement chargés en aluminium, alors que les effluents acides contiennent notamment de l'aluminium, des fluorures, du chrome et du bore. Si les pH de précipitation sont souvent déterminés sur les métaux isolés en solution, en revanche peu d'études existe sur la précipitation des métaux en mélange. Ainsi, les interactions entre les divers éléments présents en solution peuvent impacter les constantes de solubilité et les pH de précipitation peuvent être modifiés (Tantagelo 2006).

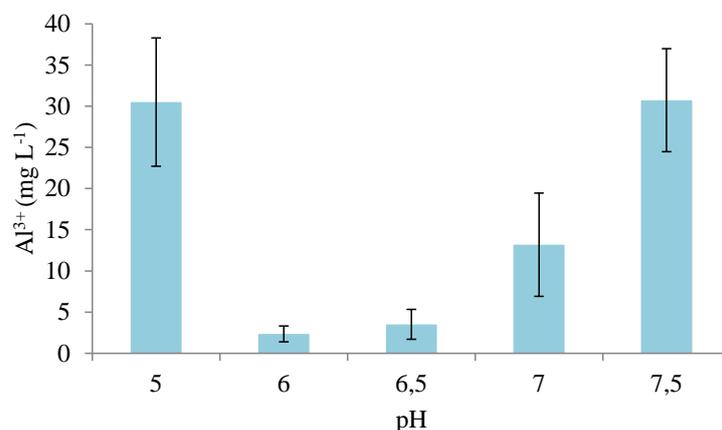


Figure 66. Évolution de la concentration en aluminium (mg L^{-1}) en fonction du pH (temps de contact : 90 min ; agitation : 200rpm ; effluent brut : $\text{pH} = 11,3 \pm 0,3$, $[\text{Al}] = 598 \pm 133 \text{ mg L}^{-1}$; $n = 3$).

2.4. Optimisation de la floculation

Outre, les diverses étapes de précipitation, la floculation a également été optimisée. Tout d'abord, l'agitation ainsi que le mode d'injection du floculant ont été modifiés. Auparavant, la floculation ne possédait pas de réel système d'agitation. Seule une agitation pneumatique (par injection d'air) était réalisée. De plus, le floculant était directement envoyé dans la cuve de floculation. Suite à divers tests en laboratoire, il a été mis en évidence qu'une agitation mécanique (par l'intermédiaire de pales) était plus adaptée. De plus, une étape de maturation du floculant de 30 à 48 h a été ajoutée afin d'augmenter l'efficacité du polymère (Rigaud et Girard 1998).

L'optimisation de la floculation avait pour objectif de définir si la dose de floculant (polymère anionique FA30 fourni par le groupe Beauseigneur) actuellement utilisée en station ($8,3 \text{ mL L}^{-1}$) était adaptée au traitement des effluents. Les tests réalisés sont présentés dans la Figure 67 et ont été conduits avec un mélange représentant les conditions normales de floculation au sein de la station, soit 60 % d'effluents acides et 40 % d'effluents alcalins ayant subi les étapes préalables de traitement. L'analyse des résultats montre que la dose de floculant optimale est d'environ 8 mL L^{-1} ; au-delà de cette valeur, aucune amélioration n'est observée. Pour cette dose, l'abattement supplémentaire obtenu par rapport au témoin est de 30 % pour les fluorures, 83 % pour le chrome total et 86 % pour l'aluminium. Avec une dose de floculant injectée en station de $8,3 \text{ mL L}^{-1}$, l'industriel est déjà dans des conditions optimales en ce qui concerne l'étape de floculation.

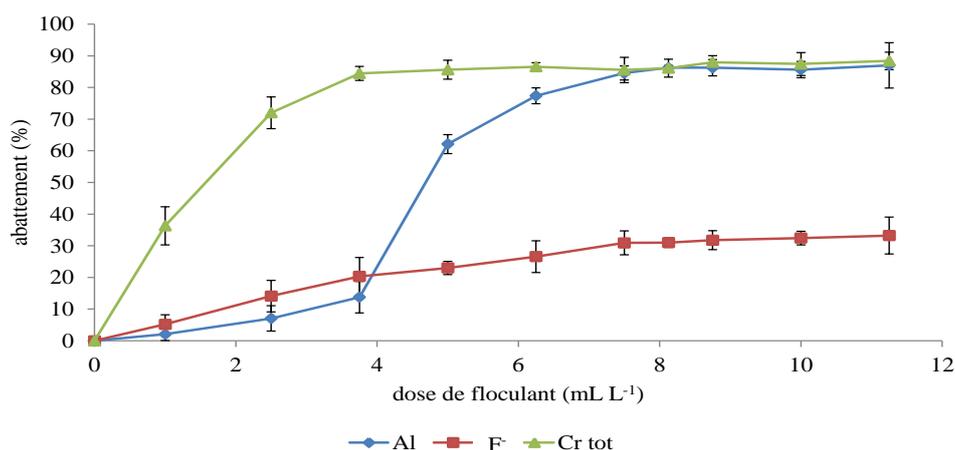


Figure 67. Évolution de l'abattement de l'aluminium, des fluorures et du chrome total en fonction de la dose de floculant (temps de contact : 30 min ; agitation 45 rpm ; temps de décantation : 7 h ; témoin décanté : $\text{pH} = 7,6 \pm 0,2$, $[\text{Al}] = 0,7 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}] = 15 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cr tot}] = 0,3 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$; $n = 3$).

À l'heure actuelle la floculation regroupe les effluents acides et alcalins : les deux filières de traitement ne sont donc pas complètement indépendantes. Afin de vérifier si ce mode de fonctionnement est optimal, nous avons étudié l'efficacité de l'étape de floculation en présence d'effluents acides seuls ou alcalins seuls et en mélange dans les proportions habituellement retrouvées en station (60 % acides – 40 % alcalins). Lors de ces expériences, seul l'élément aluminium, commun aux deux filières, a été suivi (Figure 68).

Les expériences menées montrent que lorsque les effluents alcalins sont traités seuls, la quantité d'aluminium résiduelle reste importante et extrêmement variable. De plus, dans ce cas, une mauvaise floculation a été observée (flocs très volumineux décantant instantanément) ainsi qu'une turbidité excessive (nombreuses particules en suspension). Par la suite, sur les effluents alcalins seuls, des tests ont été effectués en modifiant le pH de la floculation ainsi que la quantité de floculant et en ajoutant un coagulant (FeCl_3) au niveau de l'étape de précipitation, afin d'améliorer l'étape de floculation et l'agglomération des particules entre elles. Ces tests n'ont présenté aucune amélioration significative tant au niveau de la floculation que de l'agglomération des particules. Suite à ces expériences, il a été observé que le fonctionnement actuel de la floculation était optimal lorsque les effluents acides et alcalins sont réunis.

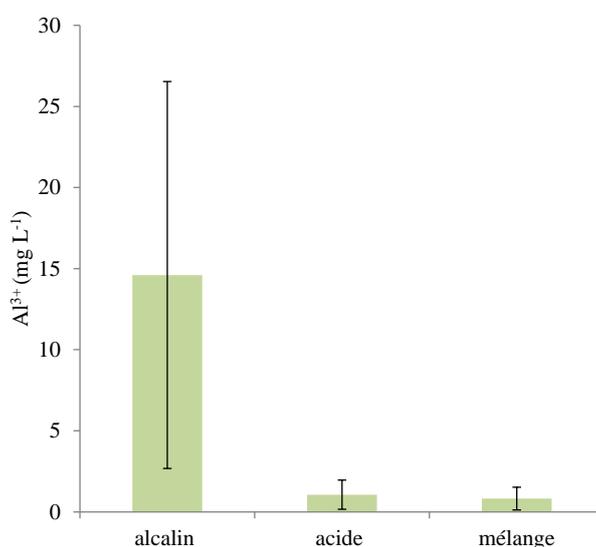


Figure 68. Comparaison de l'efficacité de la floculation en fonction des caractéristiques de l'effluent (floculant anionique FA30 ; temps de contact : 30 min ; agitation 45 rpm ; temps de décantation : 7 h ; $[\text{Al}]_{\text{alcalin}} = 180 \pm 63 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Al}]_{\text{acide}} = 140 \pm 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Al}]_{\text{mélange}} = 165 \pm 45 \text{ mg L}^{-1}$; $n = 5$).

2.5. Conséquences de l'optimisation

La Figure 69 présente les résultats analytiques pour les substances aluminium, chrome total, fluorures et DCO avant et après modification de la station sur les 4 ans de suivi durant lesquels l'activité industrielle était pratiquement similaire.

L'année suivant le changement et l'optimisation de la station de traitement des eaux (2013), les valeurs moyennes des concentrations sont passées de 0,08 mg L⁻¹ à 0,04 mg L⁻¹ pour le chrome total (soit 50 % d'abattement), de 1,26 mg L⁻¹ à 1,03 mg L⁻¹ pour l'aluminium (17 % d'abattement) et de 34 mg L⁻¹ à 15 mg L⁻¹ fluorures (56 % d'abattement) (Tableau 36). La diminution des concentrations et des flux a été maintenue durant les deux années suivantes (2014 et 2015). Ces résultats sont chimiquement intéressants puisque les concentrations ont fortement diminué (surtout celles des fluorures). Ils mettent en évidence l'intérêt de l'optimisation des stations de traitement des eaux. Si on exprime ces concentrations en flux moyen annuel, nous constatons également une forte diminution, non seulement pour ces trois substances, mais également pour les autres polluants présents dans les rejets (Tableau 36), en particulier le fer, les AOX et le tributylphosphate. En moyenne, le changement de station a permis de rejeter 6,4 kg d'aluminium, 341 kg de fluorures et 0,86 kg de chrome total en moins dans le cours d'eau, Le Salon, sur un an.

Le seul aspect négatif constaté l'année consécutive à l'optimisation a été l'augmentation de la concentration moyenne de la DCO (de 64 à 130 mg L⁻¹) et des nitrites (de 1,24 à 4,05 mg L⁻¹). Ces augmentations peuvent être reliées à un changement de bains de traitement sur l'une des lignes de production de l'entreprise (Figure 69). En plus d'une augmentation significative de la DCO, ce changement a également entraîné dans les rejets des pics de concentration en aluminium. Par la suite, l'arrêt de l'utilisation de ces bains a permis un retour à la normale. Outre ce problème, d'autres pics de pollution apparaissent épisodiquement les années suivant l'optimisation. Ces derniers sont la plupart du temps liés à divers dysfonctionnements inhérents à la station tels qu'un défaut d'injection d'un réactif dû à une pompe doseuse défectueuse ou à une sonde pH endommagée. De manière générale, suite à l'optimisation, une stabilité de la concentration des trois principaux polluants (aluminium, fluorures et chrome total) a été observée (Figure 69). En outre, l'industriel n'a pas constaté d'augmentation significative du volume de boues générées.

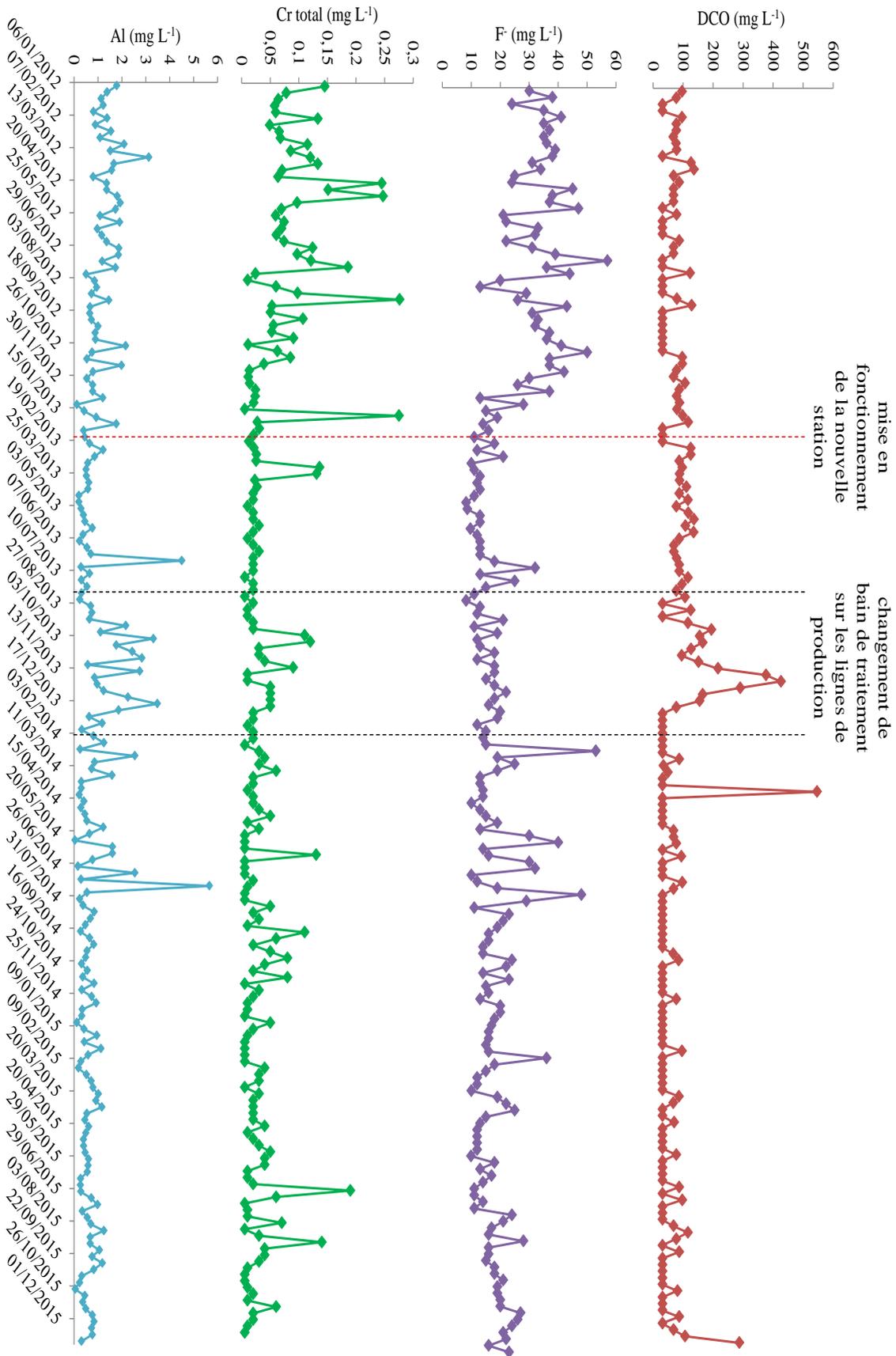


Figure 69. Évolution des concentrations (mg L⁻¹) en fluorures, chrome et aluminium, avant et après modification de la station de traitement des eaux

Tableau 36. Concentrations moyennes (C en mg L⁻¹) et flux (F en g j⁻¹) moyens des différents paramètres et substances du rejet de Silac pour les années 2012, 2013, 2014 et 2015.

paramètre / substance	2012		2013		2014		2015	
	C	F ¹	C	F ²	C	F ³	C	F ⁴
pH (20°C)	7,8 ± 0,2	-	7,6 ± 0,3	-	7,5 ± 0,3	-	7,5 ± 0,3	-
MES	6,1 ± 3,2	430	6,0 ± 6,0	351	4,2 ± 3,2	272	3,6 ± 2,7	235
DCO	64 ± 31	4521	119 ± 77	7179	51 ± 75	3311	52 ± 43	3411
nitrites	1,24 ± 0,54	88	4,05 ± 5,48	244	1,70 ± 1,11	111	2,06 ± 2,15	136
phosphore	< 0,2	< 14,13	0,17 ± 0,02	10,29	0,05 ± 0,11	3,21	0,05 ± 0,07	2,97
Zn	< 0,1	< 7,066	0,026 ± 0,045	1,55	0,027 ± 0,017	1,77	0,022 ± 0,011	1,48
Cu	< 0,2	< 14,13	0,097 ± 0,016	5,82	< 0,02	< 1,30	0,014 ± 0,013	0,90
Ni	< 0,2	< 14,13	0,085 ± 0,032	5,09	0,009 ± 0,008	0,59	< 0,010	0,66
Ti	0,027 ± 0,010	1,89	0,025 ± 0,024	1,48	0,006 ± 0,007	0,41	0,005 ± 0,003	0,36
Fe	0,38 ± 0,026	27	0,13 ± 0,06	7,51	0,05 ± 0,03	3,16	0,06 ± 0,04	3,64
Al	1,26 ± 0,054	89	1,03 ± 0,99	62	0,81 ± 0,90	53	0,61 ± 0,29	40
Cr total	0,08 ± 0,06	5,97	0,04 ± 0,05	2,26	0,03 ± 0,03	1,82	0,03 ± 0,03	1,91
Cr VI	0,01 ± 0,01	0,72	0,01 ± 0,00	0,60	< 0,02	< 1,30	< 0,02	< 1,32
F	34 ± 9	2375	15 ± 5	894	19 ± 9	1262	18 ± 5	1156
AOX	0,089 ± 0,027	6,31	0,058 ± 0,073	3,50	0,083 ± 0,081	5,39	0,175 ± 0,148	11,56
tributylphosphate (µg L ⁻¹)	2 ± 10	149	0,057 ± 0,032	3,42	< 0,10	< 6,50	0,125 ± 0,106	8,25
hydrocarbures totaux	< 0,5	< 35,33	0,43 ± 0,40	25,83	< 0,50	< 32,7	< 0,50	< 33,0

¹ calculé sur un débit moyen annuel de 70,7 m³

² calculé sur un débit moyen annuel de 60,2 m³

³ calculé sur un débit moyen annuel de 65,3 m³

⁴ calculé sur un débit moyen annuel de 66,0 m³

Le changement de fonctionnement d'une station de traitement des eaux engendre des frais pour l'industriel. Le Tableau 37 donne les coûts financiers des travaux d'équipements effectués dans la station de décontamination pour lesquels le montant total s'élève à 50440 euros. À ces coûts d'investissement, il faut également rajouter l'embauche par l'industriel d'un chimiste pendant un an pour réaliser ce projet, de l'étude de faisabilité au transfert sur site (salaire de 39000 euros). Pour un coût total de 89440 euros, ce projet a permis d'une part de diminuer par un facteur deux la charge de pollution présente dans les rejets, et notamment les concentrations en aluminium, en chrome et en fluorures, sans impacter le volume de boue (pas de surcoût). De plus, le changement du fonctionnement de la station et l'optimisation des différentes étapes du traitement a permis un gain au niveau des réactifs utilisés dans la station pour un niveau d'activité équivalent (Tableau 38). Ce résultat inattendu confirme l'intérêt de la démarche d'une optimisation.

Tableau 37. Coûts financiers des travaux effectués dans la station de décontamination.

matériel / travaux sous-traités / salaire	coût en euros
investissement	
agitateur	1500
tuyauterie – pompes	5210
support pour cuve de précipitation	1327
support pour cuve de floculation	3339
raccord passerelle d'accès	5250
appareillage de mesure	4000
travaux sous-traités	29814
coût salarial	39000
total	89440

Tableau 38. Comparaison des quantités de réactifs utilisés et coûts financiers avant et après modification de la station pour les années 2012 et 2013.

réactif	avant optimisation		après optimisation	
	quantité annuelle utilisée en kg	coût en euros	quantité annuelle utilisée en kg	coût en euros
chaux	54000	20007	47250	17010
acide chlorhydrique	60041	8753	54956	7694
bisulfite de sodium	12672	3077	9412	2328
chlorure de calcium	8004	1964	0	0
floculant	100	850	175	1488
total		34651		28520

3. Bilan du chapitre 2

Cette étude a présenté des résultats d'abattement chimique obtenus après modification du fonctionnement d'une station de traitement d'une industrie de thermolaquage sur aluminium. L'objectif a été atteint puisque les flux de polluants rejetés ont fortement diminué, notamment les rejets de fluorures et d'aluminium, les deux principales préoccupations industrielles.

Ce projet a également démontré qu'avant d'envisager de compléter un traitement physico-chimique par un traitement de finition, une action dans la station est parfois suffisante et nécessaire pour diminuer significativement les flux de polluants présents dans des rejets industriels, pour un coût relativement modéré. De plus, nous avons pu observer que si un changement sur les lignes de production était réalisé, comme le remplacement de certains bains, une nouvelle optimisation était nécessaire.

Les stations de décontamination ne doivent donc pas être considérées comme des systèmes de traitement figés. Elles nécessitent une réévaluation des paramètres de traitement (pH, dose de réactif, temps de contact...) à chaque changement important dans le mode de production.

Le prochain objectif de ce projet sera d'une part de trouver des solutions économiquement viables d'abattement de la charge organique (diminution de la DCO) par la mise en place de prétraitements spécifiques (déshuileage, cassage chimique), et d'autre part de continuer à diminuer les flux en fluorures en utilisant par exemple des résines chélatantes. Or, dans ce dernier cas, il est indispensable que les eaux en entrée traitement résines soient les moins chargées possibles afin d'éviter des problèmes de saturation rapide des résines, et donc des problèmes économiques.

Chapitre 3. Matériaux à base de cyclodextrine

Nous avons pu observer, dans les deux chapitres précédents que, malgré les efforts réalisés par les industriels pour mieux traiter leurs eaux usées (station de traitement des eaux, optimisation de celles-ci...), les rejets possédaient toujours une quantité non négligeable de substances inorganiques et organiques, dont des métaux (chrome, aluminium, nickel, zinc...) généralement présents à des concentrations de l'ordre du milligramme par litre, des éléments majeurs tel que le calcium présent à des concentrations de l'ordre du gramme par litre et des molécules organiques telles que les HAPs et les APs, retrouvées à des concentrations variant de quelques centaines de ng L^{-1} à quelques $\mu\text{g L}^{-1}$.

Les systèmes classiques de décontamination (notamment par physico-chimie) ne sont pas adaptés pour éliminer les polluants en faibles concentrations. Cependant, des traitements de finition peuvent être ajoutés pour atteindre cet objectif. Ainsi, afin de mieux éliminer l'ensemble des substances résiduelles présentes dans les rejets, il est possible d'associer, à un charbon actif pour éliminer la charge organique (solvants, huiles, COV...), une résine organique pour chélater les substances inorganiques (métaux, anions tels que les fluorures...). Ce couplage est généralement précédé d'un système de filtration pour éliminer les MES et protéger les deux médias filtrants (cf. Partie I Chapitre 2 § 6).

Notre équipe a récemment démontré que ce type de couplage était très efficace (Charles et al. 2016). Toutefois, cette approche combine deux voire trois méthodes de séparation utilisant trois matériaux commerciaux distincts, ce qui engendre des coûts élevés et nécessite un espace disponible important afin de permettre la mise en place des différents dispositifs.

À notre connaissance, les matériaux combinant plusieurs fonctions, telle que l'élimination simultanée de polluants organiques et inorganiques, sont rares. Dans cette partie du manuscrit, nous proposons l'étude de deux matériaux à base de CD pour l'élimination simultanée de polluants organiques et inorganiques présents dans des effluents polycontaminés : une poudre de CD réticulée et un textile modifié par un polymère de CD.

Les capacités d'adsorption de ces deux matériaux ont été évaluées sur des solutions synthétiques et des rejets réels (RR) provenant de l'entreprise Zindel, notamment parce que c'est celle qui, parmi les trois entreprises étudiées dans le chapitre 1 de la partie III, contenait le plus grand nombre de polluants.

D'un point de vue industriel, ces deux types de matériaux, au vu de leur structure, pourraient être utilisés dans des contextes différents. Les poudres de CDs réticulées (polyBTCA-CD) serviraient de manière ponctuelle lors de pics de pollution : une certaine quantité de polymère serait ainsi envoyée dans une cuve de la station en complément de la physico-chimie ; une fois décanté, le polymère serait alors traité de la même manière que les boues industrielles, et donc éliminé (utilisation « unique » du matériau). Les textiles fonctionnalisés (PET BTCA-CD) pourraient être utilisés comme un réel traitement de finition pour traiter simultanément les MES, les composés inorganiques et les molécules organiques. Ce matériau « 3 en 1 » serait alors placé juste avant le rejet final dans l'environnement.

Comme cela a été présenté en partie II § 4.1., les matériaux peuvent être activés (matériau basique) ou non (matériau acide). Dans cette étude, les résultats sur le matériau acide ne seront présentés que pour le polyBTCA-CD compte tenu du fait que ceux obtenus sur le PET BTCA-CD sont équivalents.

Certains résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication acceptée dans le journal *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (Euvrard et al. 2016).



BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY

Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters

Élise Euvrard¹, Nadia Morin-Crini¹, Coline Druart¹, Justine Bugnet¹, Bernard Martel², Cesare Cosentino³, Virginie Moutarlier⁴ and Grégorio Crini^{*1}

1. Caractérisation

Le comportement des matériaux dans l'eau osmosée a d'abord été étudié (pH libre ; cf. partie II § 4.2.5.). Cette mise en contact a engendré une forte modification du pH de l'eau : en effet, le polyBTCA-CD acide (sous forme COOH) conduit à une diminution de pH de 6 à 4,3 après 20 min d'agitation tandis que le polyBTCA-CD basique (sous forme COO⁻Na⁺) produit une augmentation de pH, de 6 à 7,2 après 5 min d'agitation. En ce qui concerne le PET BTCA-CD basique, on obtient également une augmentation du pH de la solution de 6,3 à 6,7 après 5 min d'agitation. Dans tous les cas, le pH final est resté constant pendant plusieurs heures.

Durant les tests de relargage par lavage à l'eau osmosée, sur les 25 éléments analysés par ICP-AES (cf. partie II § 3.1.), 4 sont relargués par le polyBTCA-CD et 6 par le PET BTCA-CD basique (Tableau 39). Dans le cas du polymère acide (qui n'a pas subi de traitement par NaHCO₃), les éléments relargués en quantité importante (Na et P) peuvent être attribués à des résidus du catalyseur utilisé lors de la synthèse des matériaux, à savoir l'hypophosphite de sodium. Pour les matériaux basiques, on observe une quantité plus importante de sodium relargué. Dans ce cas, c'est le sodium de l'agent d'activation (NaHCO₃) qui est retrouvé. Mais ce sodium provient-il d'une reprotonation des fonctions COO⁻Na⁺ ou est-il dû à des résidus de NaHCO₃ non éliminés durant les différents lavages ? En calculant la consommation en protons à partir de la variation de pH obtenue pour le polyBTCA-CD basique en solution (pH_i = 6 ; pH_f = 7,2) on obtient 9,37 10⁻⁷ moles de protons captés par le matériau basique par litre de solution. Or, il relargue 4,87 10⁻⁴ mol L⁻¹ de sodium. Le sodium relargué par la reprotonation des fonctions carboxylates équivaut donc à 0,2 % du sodium total. La majorité du sodium retrouvé en solution pour les matériaux basiques provient donc des résidus de NaHCO₃ utilisé lors de la transformation des fonctions carboxylique en fonctions carboxylate.

Tableau 39. Éléments inorganiques (μg L⁻¹) relargués par les matériaux (dose : 2 g L⁻¹).

	Mn	Na	Ni	P	Si	Sn	Sr
eau osmosée (témoin)	< 0,28	< 9,37	< 4,38	13,03	< 5,40	< 10,14	< 0,07
polyBTCA-CD acide	1,52	1259	5,90	531	< 5,40	< 10,14	< 0,07
polyBTCA-CD basique	2,35	11197	< 4,38	< 13,03	< 5,40	< 10,14	< 0,07
PET BTCA-CD basique	1,61	18964	< 4,38	81,53	27,98	14,41	6,12

Les matériaux ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation. La CEI des matériaux (cf. partie II § 4.2.3.) a été évaluée à $0,705 \pm 0,001$ et $1,330 \pm 0,001$ mmol de fonctions COOH par gramme de matériau, respectivement pour le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD. Pour le textile, il est important de déterminer un taux de greffage qui correspond au gain de masse (%) de l'échantillon durant la synthèse : il équivaut à $46,75 \pm 1,97$ %. Le pH de point de charge nulle (pH_{pcn} ; cf. partie II § 4.2.4.) a été déterminé graphiquement égal à un pH de 6,4 et 3,7 respectivement pour le polyBTCA-CD basique et acide et à un pH de 7 pour le PET BTCA-CD basique (Figure 70).

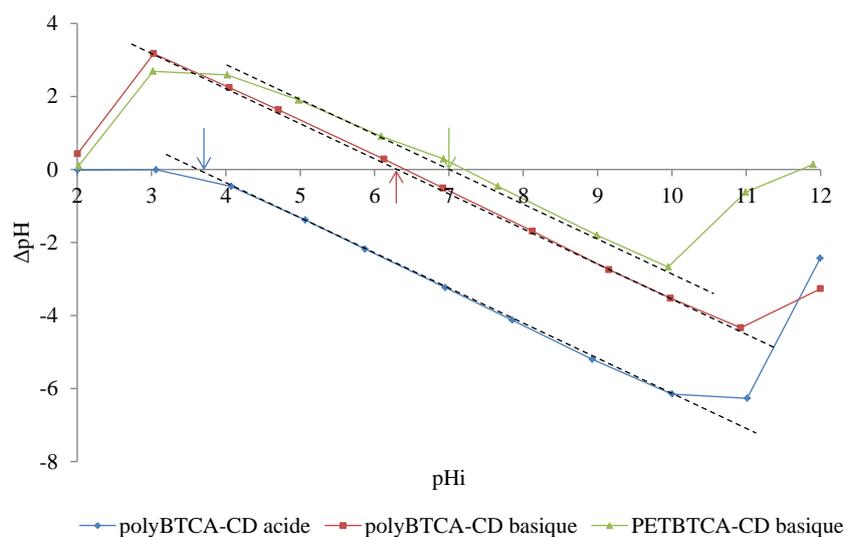


Figure 70. Détermination du pH_{pcn} pour les différents matériaux.

Ces résultats sont en accord avec ceux du pH libre. En effet, la présence du polyBTCA-CD acide ou basique en solution entraîne un changement de pH (pH libre). En effet, le polymère acide entraîne une diminution de pH, conférant un caractère acide aux solutions. À l'inverse, les matériaux basiques entraînent une augmentation de pH, conférant un caractère basique aux solutions initiales. La diminution de pH produite par le matériau acide peut s'expliquer par une ionisation partielle des fonctions carboxylique qui induit une augmentation des ions hydronium en solution (réaction 41). Le matériau acide se comporte en solution comme un polyacide. Cette observation est confirmée par la détermination du pH_{pcn} . En effet, lorsque le matériau est introduit dans une solution au pH inférieur à 3,7, il n'a pas d'influence sur le pH. On peut donc supposer qu'en théorie il est complètement protoné. En revanche pour un pH initial supérieur à 3,7, le matériau agit comme un acide, libérant des protons : une partie des fonctions carboxylique est donc transformée en fonctions carboxylate.



À l'inverse, l'augmentation du pH en présence des matériaux basiques pourrait s'expliquer par le caractère basique du polymère ayant subi une conversion des fonctions carboxylique en fonctions carboxylate. Les matériaux se comportent alors comme des bases. Or, dans le cas de l'étude du pH_{pcn} , les matériaux basiques sont capables d'induire une augmentation du pH pour un pH initial inférieur à 6,4 ou 7 et une diminution de pH dans le cas contraire. La diminution du pH traduisant un relargage d'ions hydronium, le polyBTCA-CD basique et le PET BTCA-CD basique agissent donc comme des acides, ce qui suppose une activation incomplète, sans quoi l'ensemble des fonctions serait sous forme carboxylate, ne permettant pas un relargage d'ions hydroniums.

La Figure 71 montre les diffractogrammes de RX des polyBTCA-CD acides et basiques. Ces derniers montrent deux larges pics entre les valeurs de 2θ de 10° à 30° caractéristiques du caractère amorphe des matériaux. Aucune différence significative n'a été observée entre les deux types de polyBTCA-CD, ce qui signifie que le traitement au NaHCO_3 ne modifie pas la structure des matériaux.

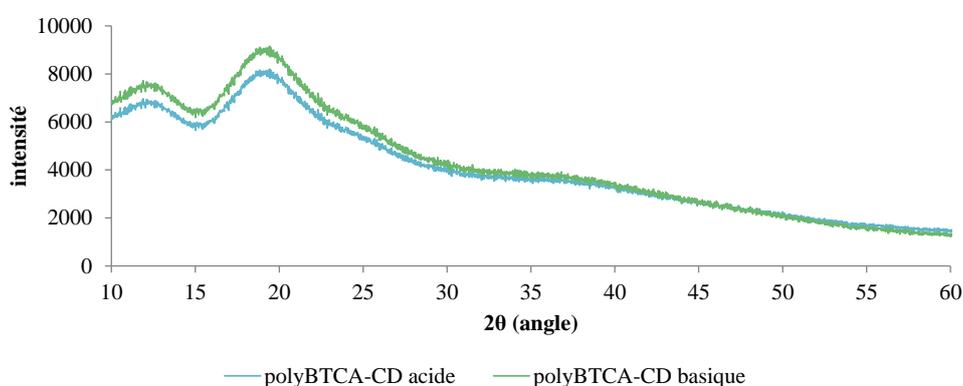


Figure 71. Diffractogramme DRX pour le polyBTCA-CD acide et basique.

La Figure 72 montre le spectre de RMN à l'état solide du ^{13}C (spectre CPMAS) du matériau polyBTCA-CD (Figure 73). Ce spectre montre la présence des molécules de CD : en effet, on retrouve, dans la gamme 50-100 ppm, les bandes caractéristiques de l'unité glucopyranose ; en particulier, le pic à 101 ppm est attribué à l'atome de carbone anomère C-1 ; de plus, la bande à 15,27 ppm est attribuée au groupement méthyle du bras hydroxypropyle. En outre, on retrouve les bandes caractéristiques du BTCA : les fonctions carboxyliques à 172, 2 ppm (pics a et d) et les unités alkyle CH (pic c) et CH_2 (pic b).

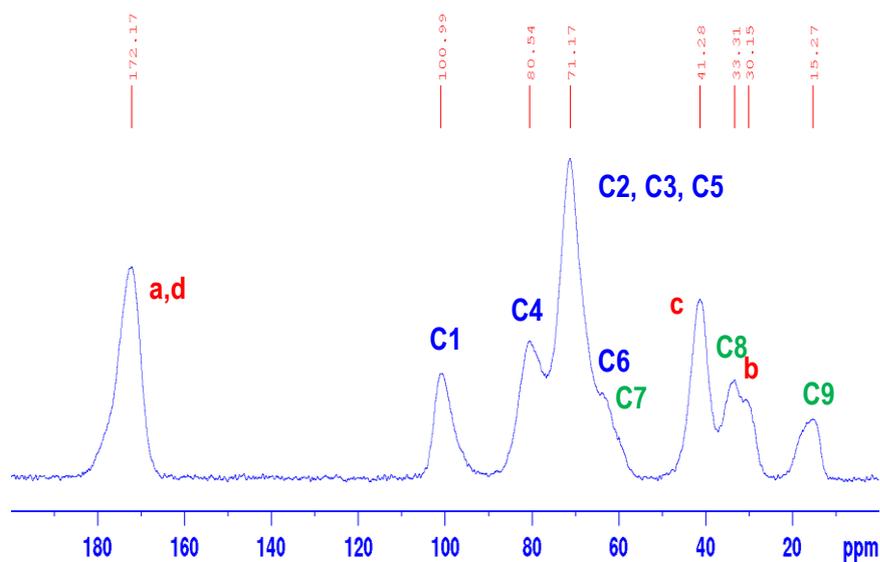


Figure 72. Spectre CPMAS du polyBTCA-CD.

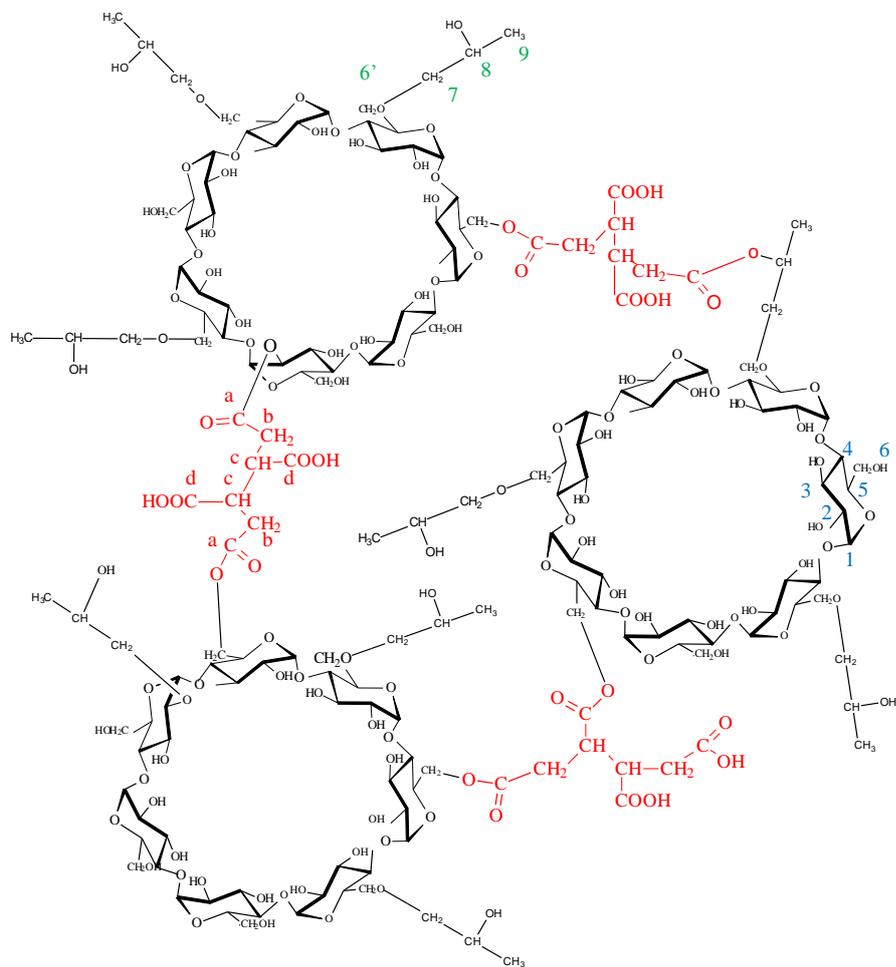


Figure 73. Représentation schématique du matériau polyBTCA-CD.

La Figure 74 compare maintenant les spectres CPMAS et MAS du polyBTCA-CD : l'intensité de la bande due au CH₃ du bras hydroxypropyle augmente sensiblement dans le spectre MAS, ce qui montre que ce bras est mobile à la surface du matériau. Il en est de même pour le groupement CO des fonctions carboxylique (170 – 180 ppm) et des groupements alkyle CH (30 – 50 ppm). Enfin, sur le spectre MAS, on distingue également plusieurs CH₂ plus mobiles (C-6 et C-7).

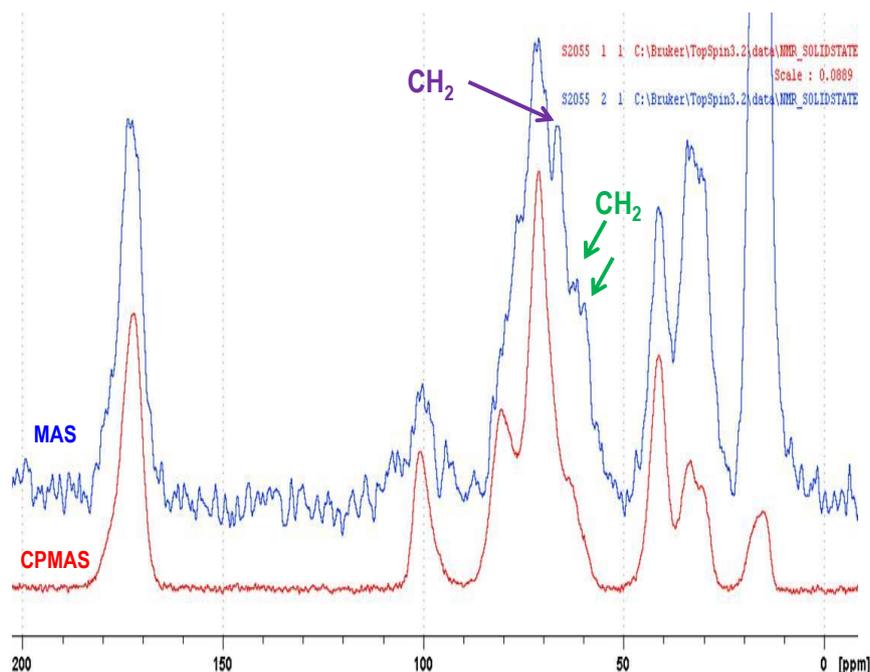


Figure 74. Spectres CPMAS et MAS du polyBTCA-CD.

La Figure 75 montre les spectres CPMAS, MAS et CPPI du polyBTCA-CD et polyBTCA-MD (maltodextrine). La séquence CPPI permet de mettre en évidence les groupements CH₂ (bandes négatives sur le spectre). On remarque en particulier l'intensité de la bande du CH₃ du bras hydroxypropyle sur le spectre MAS du polyBTCA-CD. On remarque également que les CH₂ de l'unité glucose sont plus difficiles à mettre en évidence sur le spectre CPPI du polyBTCA-CD, ce qui suppose une structure réticulée et une mobilité différentes. Des mesures de temps de relaxation (T₁, T₂ et T_{1ρ}) ont été réalisées pour confirmer cette hypothèse de différence de mobilité entre les deux réseaux macromoléculaires et sont en cours d'interprétation.

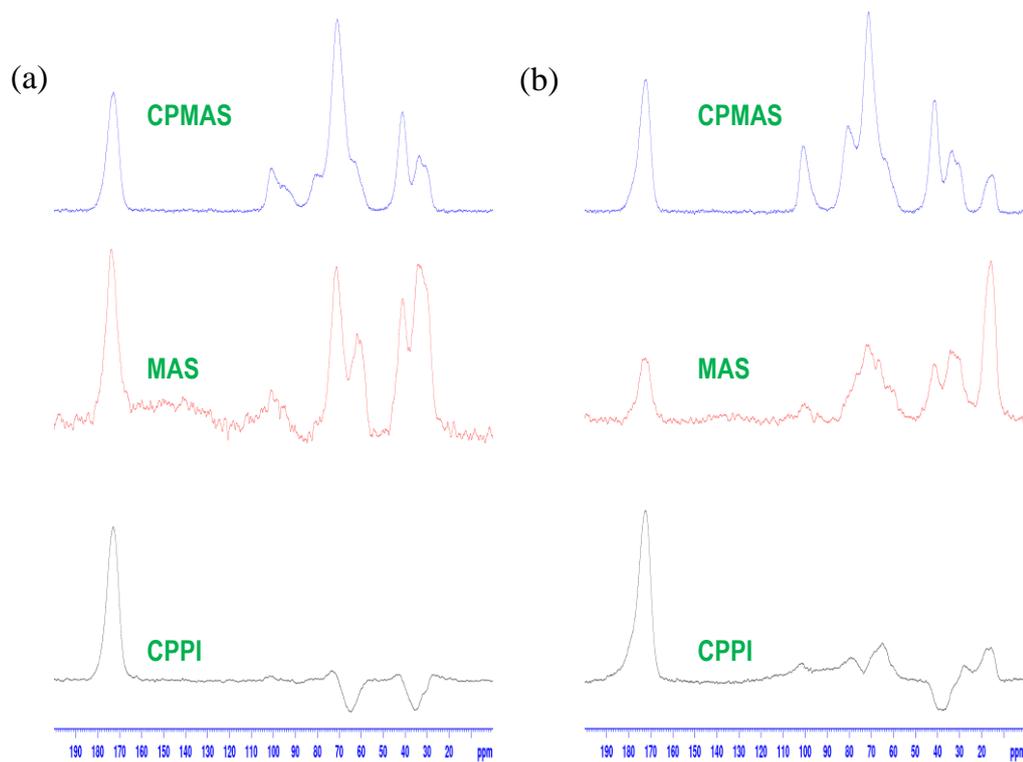


Figure 75. Spectres CPMAS, MAS et CPPI (a) polyBTCA-MD et (b) polyBTCA-CD.

Les spectres MAS des polyBTCA-CD acide et basique (Figure 76) ne montrent pas de différence significative.

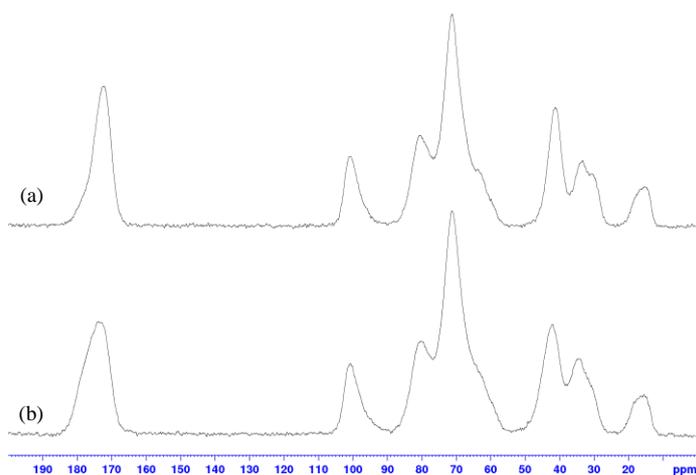


Figure 76. Spectres MAS des polyBTCA-CD acide (a) et basique (b).

La Figure 77 montre la structure chimique ainsi que le spectre CPMAS du textile brut (c'est-à-dire non enrobé par le polymère). On peut noter la présence de 4 bandes attribuées aux carbones alkyle CH_2 à 60,4 ppm, carbonyle de la fonction ester à 162,3 ppm et aromatique du cycle benzénique, quaternaires à 132,4 ppm et tertiaire à 128,8 ppm. Les corrélations des carbones du cycle aromatique et des carbones secondaires sont mises en évidence sur le spectre HETCOR (spectre à deux dimensions proton et carbone) : deux ensembles de corrélation à 128,8 ppm (CH) et 60,4 ppm (CH_2) sont visibles (Figure 78). La comparaison des spectres MAS et CPMAS du PET brut montre que la structure aromatique est relativement peu mobile : disparition de la bande des carbones quaternaire sur le spectre MAS (Figure 79).

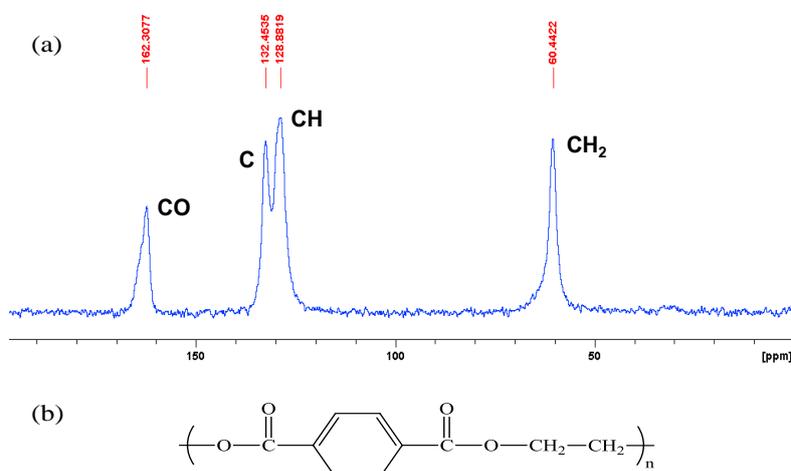


Figure 77. (a) spectre CPMAS et (b) structure chimique du PET brut.

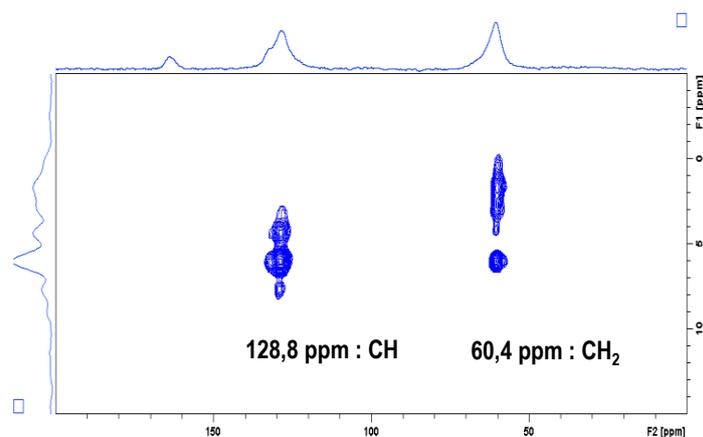


Figure 78. Spectre HETCOR du PET brut.

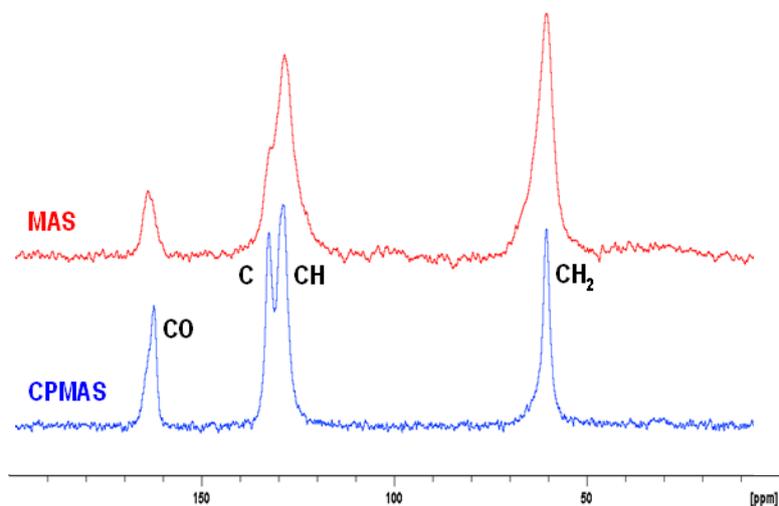


Figure 79. Comparaison des spectres MAS et CPMAS du PET brut.

La Figure 80 compare les spectres CPMAS d'un PET brut et du PET-BTCACD où l'on remarque que l'enrobage du textile a bien eu lieu (apparition de plusieurs bandes). L'interprétation est donnée dans la Figure 81.

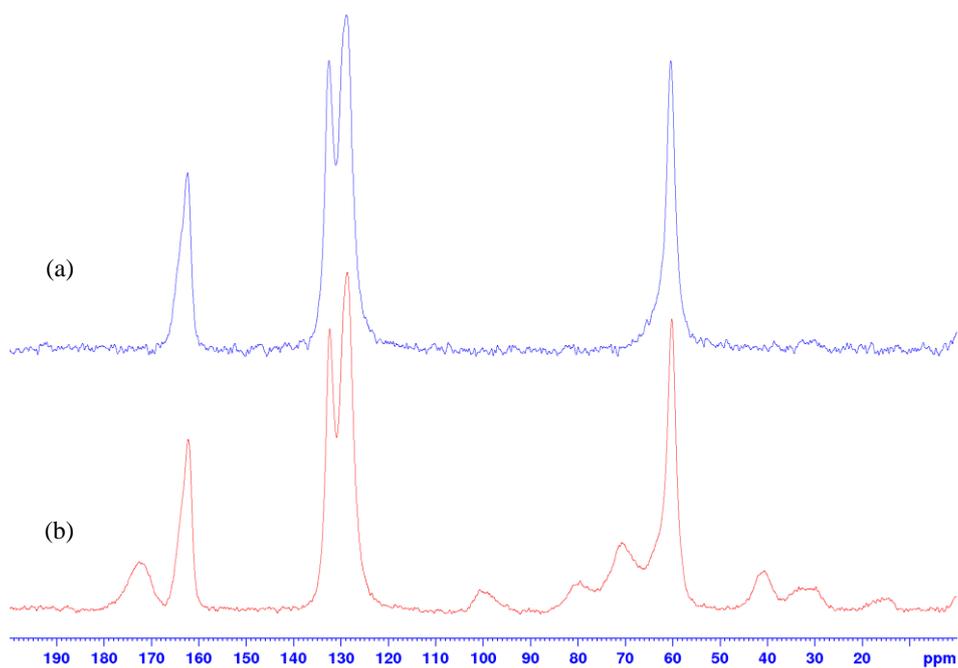


Figure 80. Spectres CPMAS (a) du PET brut et (b) du PET BTCA-CD.

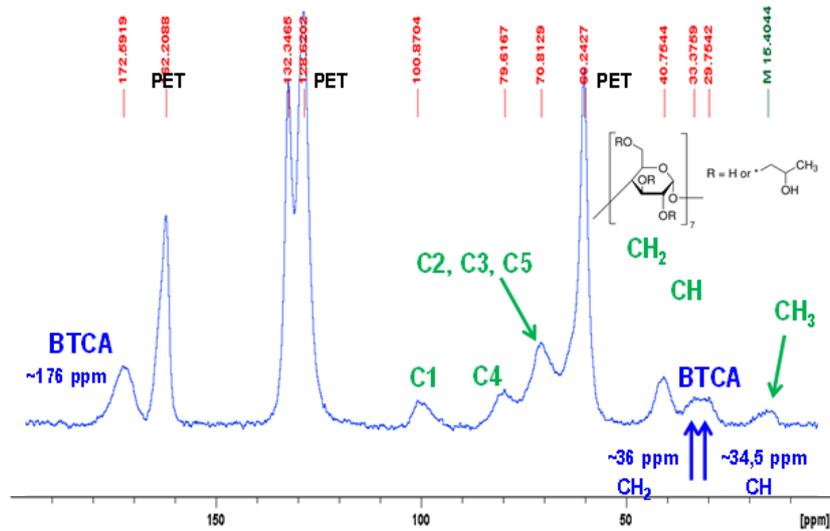


Figure 81. Interprétation des bandes du spectre CPMAS du PET BTCA-CD (en vert les carbones de l'unité glucose de la CD et en bleu les carbones du BTCA).

La Figure 82 compare les spectres CPMAS du PET BTCA-CD acide et basique. Contrairement au polyBTCA-CD, il est possible de constater une différence dans la bande attribuée aux groupements carboxylique et également de la partie alkyle du BTCA entre 50 et 30 ppm. Cette observation pourrait être attribuée à une activation incomplète des fonctions carboxylique.

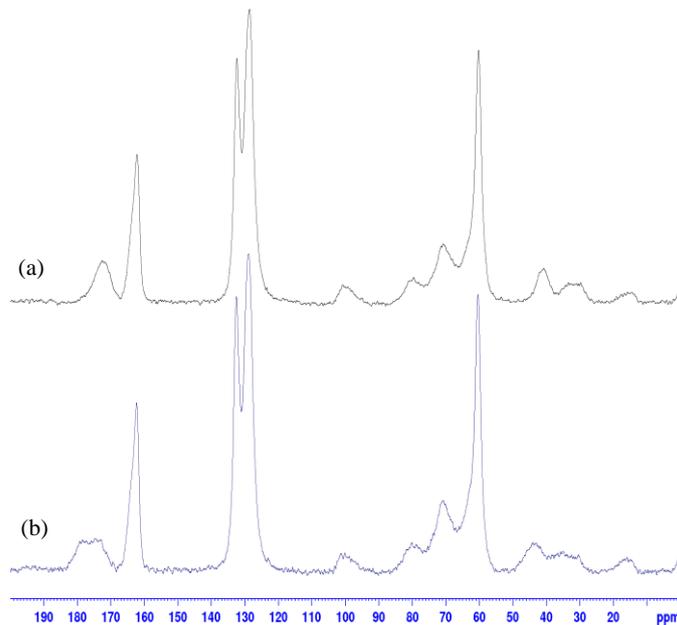


Figure 82. Spectre CPMAS du PET BTCA-CD (a) acide et (b) basique.

2. Adsorption des molécules organiques

Dans ce paragraphe, l'adsorption de molécules organiques a été étudiée à partir de solutions synthétiques contenant 16 HAPs et 3 APs (cf. partie II § 2.) à différentes concentrations, seuls ou en mélange, et sur des rejets réels.

Tout d'abord, nous avons souhaité savoir si le PET brut (non greffé), utilisé pour préparer le matériau PET BTCA-CD, était capable de retenir les substances organiques. La Figure 83 présente les résultats obtenus pour l'adsorption d'un mélange de 16 HAPs (concentration de 1766 ± 135 et 1632 ± 41 ng L⁻¹ pour les HAPs légers et lourds respectivement) et d'un mélange de 3 APs (34 , 16 et 20 µg L⁻¹ de 4NP, 4nNP et 4tOP) par le textile brut (PET) et le textile fonctionnalisé (PET BTCA-CD basique). Dans le cas des HAPs, le textile brut ou le textile fonctionnalisé retiennent de manière similaire les HAPs légers et lourds. (Figure 83.a.). En revanche, des disparités apparaissent pour la rétention des APs. En effet, le textile brut permet la rétention uniquement du 4NP et 4nNP alors que le textile fonctionnalisé retient les 3 APs testés. Cependant, ces résultats doivent être considérés avec prudence car certains écarts-types sont élevés (4NP et 4nNP matériau brut, 4tOP matériau fonctionnalisé).

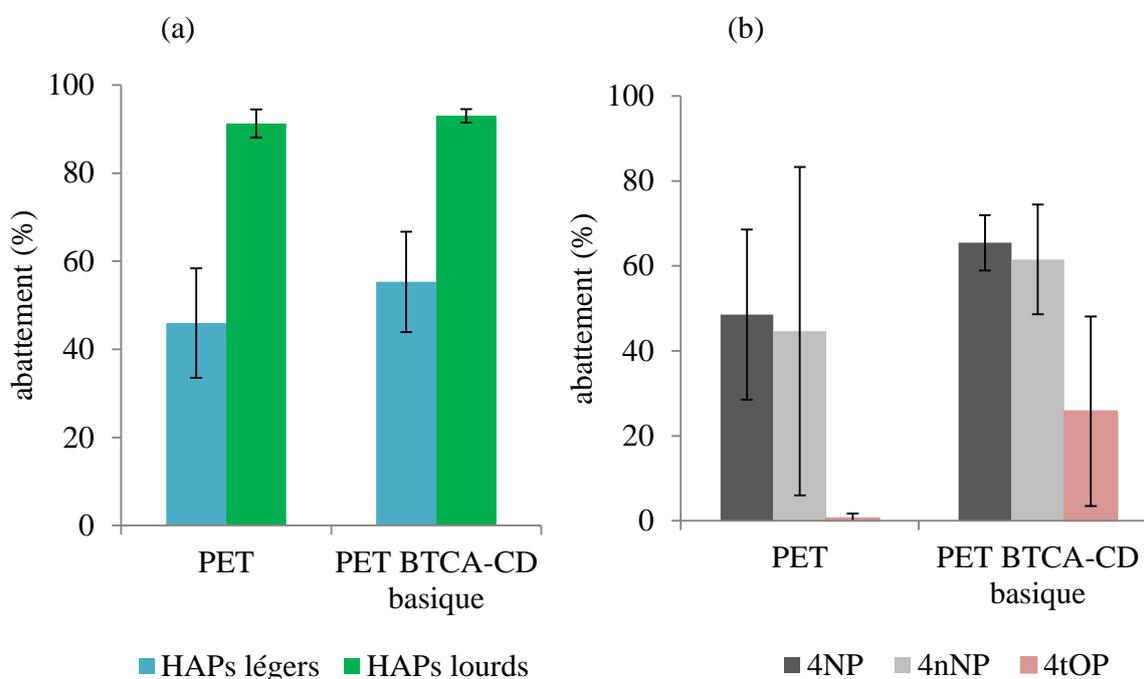


Figure 83. Abattement (%) des (a) HAPs et (b) APs par le PET brut et le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L⁻¹ ; $n = 3$).

Concernant l'adsorption par le polyBTCA-CD, deux concentrations en HAPs ont été testées :

- 3229 ng L⁻¹ pour la somme des 16 HAPs (faible concentration, fc), soit une concentration moyenne de 1543 ± 261 ng L⁻¹ et 1686 ± 410 ng L⁻¹ pour les HAPs légers et lourds respectivement
- 7243 ng L⁻¹ pour la somme des 16 HAPs (forte concentration, FC), soit une concentration moyenne de 3508 ± 454 ng L⁻¹ et 3735 ± 333 ng L⁻¹ pour les 2 groupes de HAP respectivement.

Dans le cas des APs, deux solutions notées également fc et FC, contenant respectivement 44, 53 et 59 µg L⁻¹ et 662, 720 et 889 µg L⁻¹ de 4NP, 4nNP et 4tOP ont été réalisées.

La Figure 84.a montre que le polyBTCA-CD basique est capable de traiter les HAPs puisque ce dernier permet une rétention comprise entre 74 % et 79 % de la charge globale en HAP sans distinction de groupe. La rétention est néanmoins plus efficace pour les HAPs lourds (89 % d'adsorption) que pour les HAPs légers (62 % d'adsorption), ce qui a également été constaté pour le PET BTCA-CD (Figure 4.a). En revanche, il n'y a pas de différence d'adsorption selon le degré de concentration en substances. Le polymère permet également la rétention des APs (Figure 84.b), avec toutefois des abattements globalement moins élevés pour les APs à forte concentration qu'à plus faible concentration.

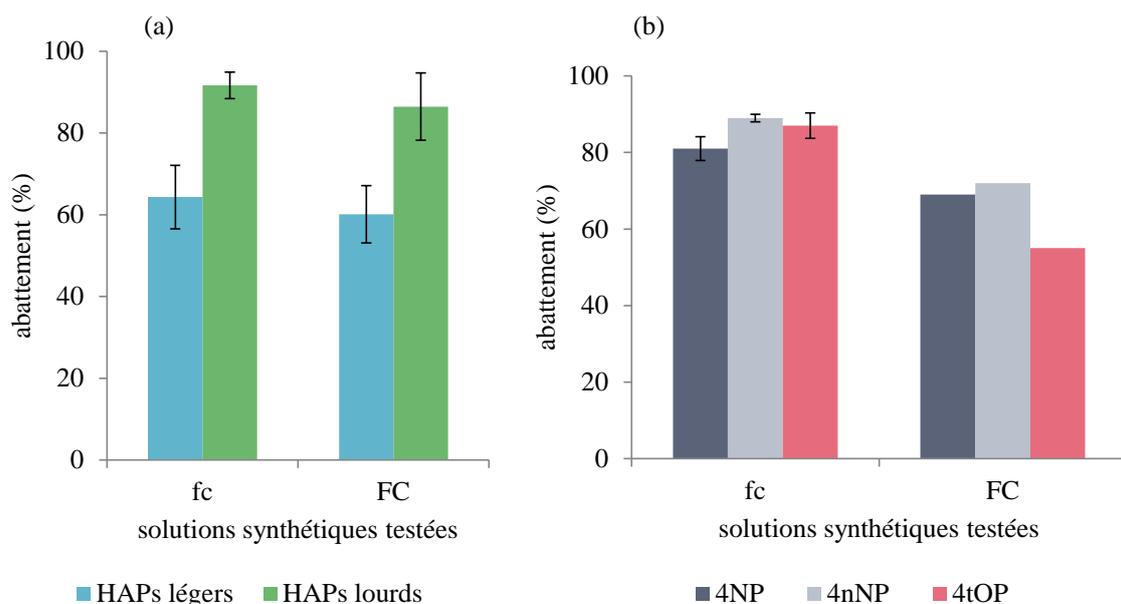


Figure 84. Abatement (%) après traitement par le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) pour (a) deux concentrations en HAPs : faible (fc) et forte (FC) ($n = 3$) et (b) deux concentrations en APs : fc ($n = 3$) et FC ($n = 1$).

Dans le but de déterminer les capacités d'adsorption lorsque les substances sont en mélange avec plusieurs familles de composés (comme dans le cas de rejets réels), 6 solutions synthétiques ont été testées sur le polyBTCA-CD basique (Tableau 40). Aucune différence d'adsorption n'a été observée entre les mélanges contenant une seule famille de substance et ceux en contenant deux ou trois. De plus, dans tous les cas, les HAPs lourds ont été mieux retenus que les HAPs légers.

Tableau 40. Abatement (%) des HAPs et APs en solution contenant soit une seule famille de substances, soit plusieurs familles en mélange, après traitement par le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1} ; $n = 3$).

	[c]	HAPs	APs	métaux* + HAPs	métaux* + APs	HAPs + APs	métaux* + HAPs + APs	
	$\mu\text{g L}^{-1}$							
HAPs	léger	$2,92 \pm 0,68$	60 ± 7	-	63 ± 3	-	62 ± 8	62 ± 4
	lourd	$3,35 \pm 0,64$	87 ± 8	-	81 ± 10	-	87 ± 3	89 ± 5
APs	4NP	$47,3 \pm 16,0$	-	80 ± 3	-	82 ± 7	80 ± 11	81 ± 1
	4nNP	$37,1 \pm 12,8$	-	89 ± 1	-	90 ± 2	85 ± 1	81 ± 2
	4tOP	$53,3 \pm 17,0$	-	83 ± 3	-	86 ± 6	86 ± 6	82 ± 4

* présence de 5 métaux (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) tous à la concentration de 1 mg L^{-1} .

Les performances des matériaux basiques ont également été évaluées dans le cadre de rejets réels. Dans l'ensemble, les substances organiques présentes dans les rejets sont bien retenues par les deux matériaux, à plus de 50 % pour la majorité des composés retenus par le polyBTCA-CD, avec notamment l'adsorption de certains APs, du 1,2-dichloro-éthane et du chloroforme, mais aussi des composés organo-halogénés (représentés par le paramètre AOX) (Tableau 41). Les études ayant été menées sur deux rejets de concentrations très différentes, il n'est pas permis de comparer l'efficacité des deux matériaux entre eux.

Tableau 41. Substances organiques ($\mu\text{g L}^{-1}$) présentes dans des rejets industriels et traitées par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}).

matériaux	rejet	substances	concentration initiale	concentration finale	abattement (%)
polyBTCA-CD basique	1	AOX	1600	900	42
		1,2-dichloroéthane	1,2	0,7	42
		chloroforme	4,4	3,2	27
		dichlorobromométhane	0,8	< 0,5	> 38
		4tOP	2,1	0,4	81
		4nNP	0,3	< 0,1	> 66
		NPEO1	5,62	0,97	83
		NPEO2	2,05	0,96	53
		OPEO1	177	41	77
		OPEO2	177	130	27
4-tert-butylphénol	26	14	46		
PET BTCA-CD basique	2	AOX	1400	1200	14
		dibromochlorométhane	0,56	0,50	11
		dichlorobromométhane	3,50	1,40	60
		phénol	6,50	5,52	15
		2-nitrophénol	0,57	0,52	9
		3-méthylphénol/4-méthylphénol	1,34	0,68	49
		4tOP	1,88	1,00	47
		OPEO1	2,48	2,51	0
		4-tert butylphénol	9,96	9,13	8

La rétention de substances organiques présentes dans les rejets industriels a également été identifiée grâce à la réalisation de spectres RMN à l'état solide sur le PET BTCA-CD ayant servi à traiter des rejets (Figure 85). En effet, le spectre MAS (qui met en évidence les groupements mobiles) présente l'apparition de bandes et de pics supplémentaires probablement dus aux molécules organiques complexées à la surface des matériaux : entre 10 et 50 ppm, présence de carbones alkyles et entre 100 et 160 ppm présence de carbones insaturés. En revanche, les spectres réalisés sur le polyBTCA-CD n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de molécules organiques adsorbées à leur surface.

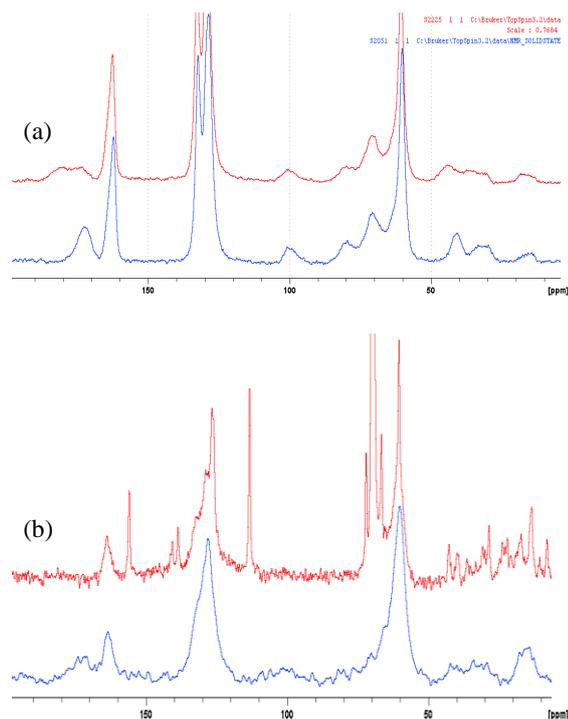


Figure 85. Comparaison des spectres CPMAS (a) et MAS (b) du PET BTCA-CD basique avant (spectre bleu) et après (spectre rouge) adsorption d'un rejet.

Au vu des différentes expériences réalisées, les deux matériaux sont capables de retenir les substances organiques, qu'elles soient en solutions synthétiques ou contenues dans des mélanges complexes. Cependant, les mécanismes mis en jeu peuvent être différents selon les matériaux (polymère ou textile).

Pour le polyBTCA-CD, dans le cas des APs en solutions synthétiques, aucune différence n'a été observée entre le 4NP, le 4nNP et le 4tOP (Figure 84). En revanche, des différences sont apparues lorsque ces derniers sont traités par des matériaux contenant du PET (Figure 83). Notamment, le 4tOP semble moins bien retenu. Cette différence de rétention semble davantage due au PET plutôt qu'au polymère enrobé puisque le 4tOP est beaucoup moins bien retenu par le matériau brut comparé aux deux autres APs. En revanche, l'augmentation de l'abattement observé entre le PET brut et le PET BTCA-CD peut être attribué à la présence de polymère contenant des CDs sur le matériau.

Dans le cas des HAPs, aucune différence n'a été obtenue entre le textile brut et le textile fonctionnalisée. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence de liaisons π - π entre les cycles aromatiques de HAPs et ceux présents dans le PET. En revanche, dans le cas du polyBTCA-CD, les HAPs lourds ont été mieux retenus que les légers.

Ce résultat peut être en partie expliqué par la plus grande hydrophobicité des HAPs lourds par rapport aux HAPs légers (Rollin et Quiot 2005). En effet, dans le cas des interactions avec les substances organiques, les unités CD jouent un rôle important. Les cavités hydrophobes de ces molécules permettent la formation de complexes d'inclusion avec des molécules invitées telles que les HAPs (Steed et Atwood 2009, Zhao et al. 2015). Si les composés invités présentent une taille et une structure appropriées pour pénétrer dans la cavité des CDs, alors plus la substance organique sera hydrophobe, plus le complexe d'inclusion sera stable. Cependant, est-ce que la présence de CDs explique à elle seule l'adsorption des substances organiques ?

Afin de répondre à cette question, nous avons comparé l'efficacité d'un matériau contenant des CDs à un matériau contenant des oligomères linéaires de maltodextrine (MD) réticulée, qui ne présentent pas de cavités dans leur structure, pour traiter un mélange contenant en moyenne $2154 \pm 23 \text{ ng L}^{-1}$ de HAPs légers, $2813 \pm 36 \text{ ng L}^{-1}$ de HAPs lourds et $53 \pm 24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de chacun des 3 APs précédemment étudiés. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 86. Un abattement plus faible est systématiquement observé pour le polyBTCA-MD que pour le polyBTCA-CD.

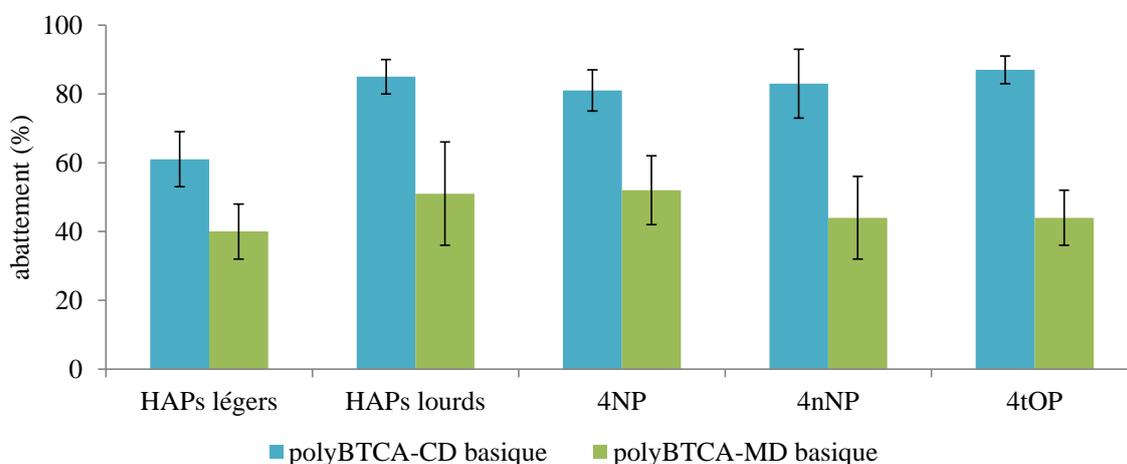


Figure 86. Abattement (%) des HAPs et APs par le polyBTCA-CD basique et par le polyBTCA-MD basique (dose : 2 g L^{-1} ; $n = 3$).

Cette expérience met en avant l'intérêt de l'utilisation des molécules cages de CDs. En effet, l'ensemble des molécules organiques testées a été mieux retenu par le matériau étant en mesure de former des complexes d'inclusion.

Cependant, le polyBTCA contenant des MD permet également la rétention d'une certaine quantité de HAPs et APs, mettant ainsi en évidence que l'inclusion n'est pas le seul mécanisme mis en jeu lors de la rétention des substances organiques. Plusieurs autres mécanismes pourraient intervenir tels que :

- des interactions de Yoshida, intervenant entre les fonctions hydroxyle des polymères et les noyaux aromatiques des substances organiques (Figure 87 a) (Yoshida et al. 1964) ;
- des liaisons hydrogène, entre les groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle des matériaux et les groupes fonctionnels des molécules phénoliques (Figure 87 b et c) ;
- des interactions hydrophobes et des forces de van der Waals possibles au cœur des matériaux qui présentent des propriétés hydrophobes du fait de la présence de nombreux groupes éther-oxyde entre chaque unité glucose.

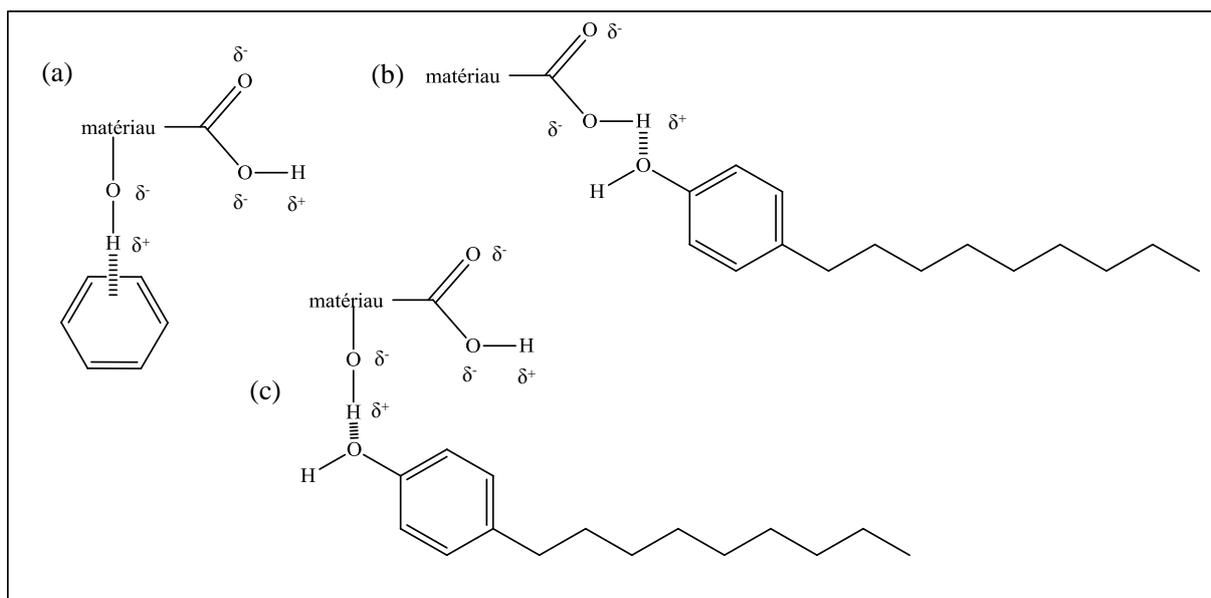


Figure 87. Interactions possibles entre les substances organiques et les matériaux-CD : (a) interactions de Yoshida, (b) et (c) liaisons hydrogène.

3. Adsorption des éléments inorganiques

3.1. Méthode

Pour chaque expérience, sauf mention contraire, 2 g L⁻¹ de matériau ont été agités (250 rpm) avec un volume fixe de solution à traiter (sans modification du pH initial), contenant 1 ou 10 mg L⁻¹ de chaque métal (Al³⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺), à température ambiante pendant quatre heures. Une fois les solutions traitées, elles sont filtrées à 0,45 µm avant d'être analysées par ICP-AES, afin de doser uniquement les composés dissous. En effet, nous avons pris le parti de considérer que les composés qui pourraient précipiter durant les tests étaient une conséquence du traitement : ils sont donc englobés dans le calcul final du pourcentage d'abattement. Les résultats obtenus sont exprimés en concentration ou en pourcentage d'abattement. Pour chaque solution ou rejet, le pH initial et final a été mesuré. Les états d'oxydation des métaux sont spécifiés uniquement dans le cadre de la réalisation de solutions synthétiques et non lors de tests réalisés sur des rejets industriels.

3.2. Effet de la conversion des fonctions carboxylique en fonctions carboxylate

Les capacités d'adsorption du polyBTCA-CD sous sa forme acide (non activée) et sous sa forme basique (activée ; cf Partie III § 4.1.1.) ont été comparées à l'aide d'une solution contenant les 5 métaux à une concentration de 10 mg L⁻¹ chacun (Figure 88). Le polyBTCA-CD ayant subi le traitement au NaHCO₃ (polyBTCA-CD basique) s'avère plus efficace que le polyBTCA-CD acide, indépendamment de la dose. Le traitement améliore l'abattement des métaux respectivement de 69 % et 78 % pour Al³⁺ et Cr³⁺ et de 92 % aussi bien pour Co²⁺, que pour Ni²⁺ et Zn²⁺ pour une concentration en polymère de 2 g L⁻¹. De plus, il apparaît que cette concentration de matériau est suffisante pour traiter une charge inorganique totale de 50 mg L⁻¹. Concernant le PET BTCA-CD, les mêmes performances ont été obtenues, à savoir une meilleure adsorption pour le matériau basique et un abattement optimal pour une dose en matériau de 2 g L⁻¹. De plus, dans ce cas, le textile brut n'a pas permis la rétention des substances quelle que soit la dose utilisée. Ce résultat met en évidence que l'incorporation du réseau de polymère dans le textile est à l'origine de la complexation des métaux.

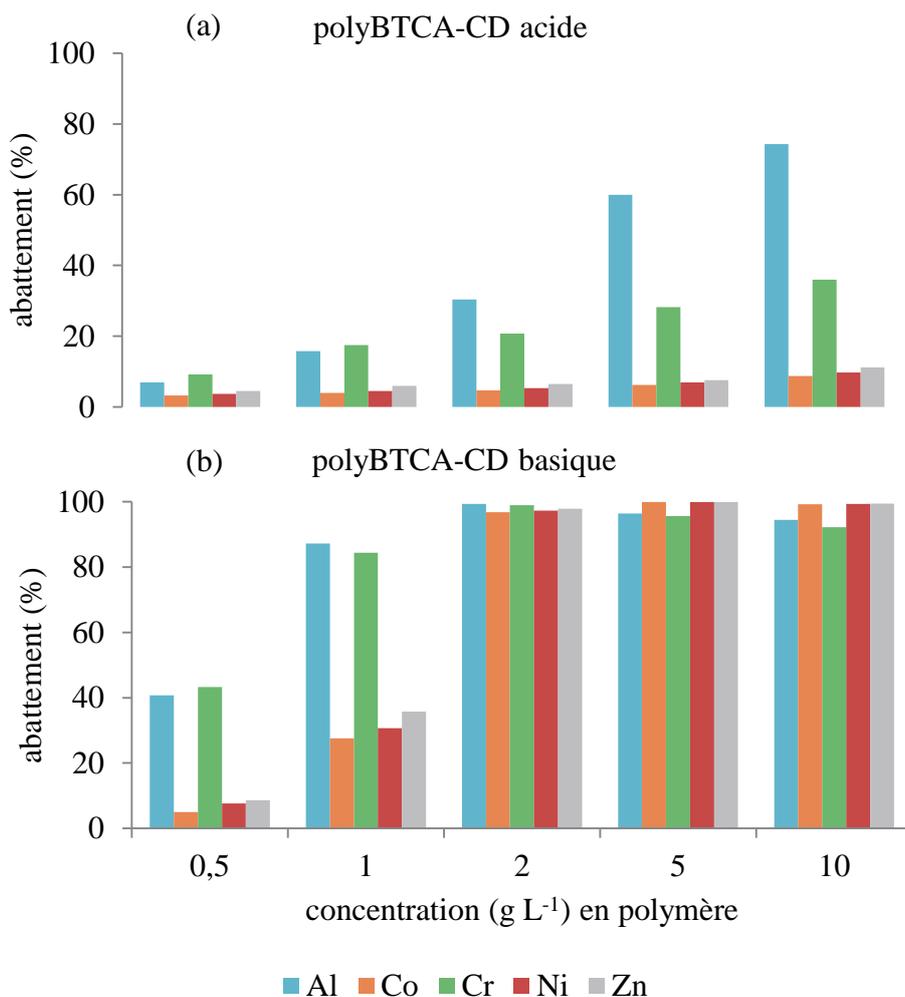


Figure 88. Capacité d'adsorption (%) du (a) polyBTCA-CD acide et (b) polyBTCA-CD basique en fonction de la dose de polymère et pour 5 métaux (10 mg L⁻¹).

Toutefois, le polyBTCA-CD, sous sa forme acide, élimine 20 % de la charge totale en métal dans les solutions synthétiques. Ce résultat peut être attribué aux phénomènes d'adsorption de surface et de diffusion au sein du réseau du polymère, et à la formation de liaisons entre les cations et les fonctions hydroxyle (échange d'ion) (Figure 90). Néanmoins, un traitement avec une solution de NaHCO₃ (Figure 89) est nécessaire pour augmenter la rétention des métaux, comme rapporté par Ducoroy et al. (2008), permettant un abattement supérieur à 99 % pour Co²⁺, Ni²⁺ et Zn²⁺ : cet abattement supplémentaire est attribué à de la chimisorption incluant des interactions électrostatiques (plus précisément des attractions électrostatiques) et à un phénomène d'échange d'ions (Figure 90).

En effet, durant la synthèse du polymère, l'agent de réticulation BTCA a été utilisé. Ce composé présente quatre fonctions carboxylique. Ducoroy et al. (2007b) ont montré que, lors de la réaction de synthèse, seuls deux groupements carboxylique réagissent avec les CDs pour former le réseau polymère, les deux groupements restants étant disponibles pour réagir avec les cations (dans notre cas, les métaux) via les phénomènes de chimisorption suite à leur conversion en fonctions carboxylate. En effet, le traitement utilisant NaHCO_3 convertit uniquement les fonctions carboxylique encore disponibles en fonctions carboxylate, sans modifier la structure du polymère, comme l'ont montré les spectres de rayons X (Figure 71) ainsi que les spectres RMN (Figure 76 et Figure 82).

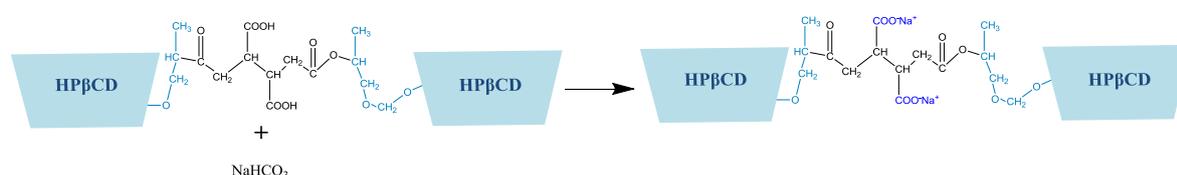


Figure 89. Conversion des fonctions carboxylique restantes en fonctions carboxylate par le traitement au NaHCO_3 .

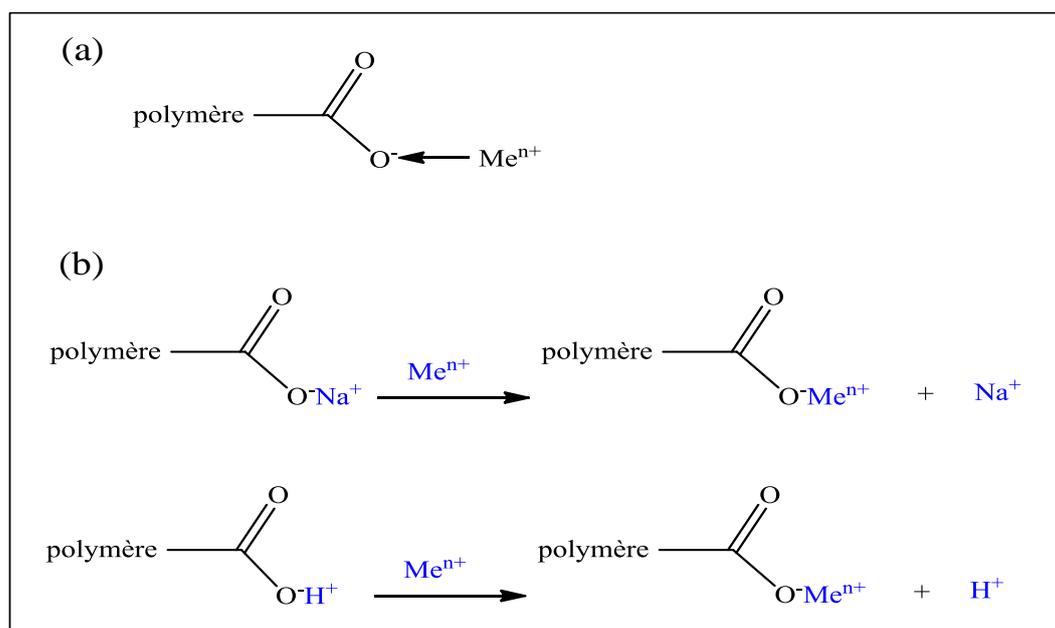


Figure 90. Interactions possibles entre les substances inorganiques et les matériaux-CD (a) interaction électrostatique, (b) échange d'ions.

En conséquence de ces observations, pour les expériences suivantes, l'ensemble des matériaux a été utilisé sous sa forme basique et à une concentration de 2 g L^{-1} .

3.3. Cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer le temps de contact optimal entre les matériaux et des solutions polymétalliques, des cinétiques ont été réalisées. Pour le polyBTCA-CD, deux cinétiques ont été effectuées avec des solutions contenant 1 et 10 mg L⁻¹ de chaque métal (Figure 91). Pour les deux concentrations testées, l'abattement est supérieur à 99 % pour la plupart des métaux, excepté pour l'aluminium et le chrome à 1 mg L⁻¹ qui ont atteint un état d'équilibre avec un abattement correspondant respectivement à 69 % et 33 % uniquement. Cependant, des différences peuvent être observées entre les métaux et entre les deux concentrations. À 1 mg L⁻¹, la cinétique d'adsorption est rapide : en 5 min l'équilibre est atteint pour l'ensemble des métaux, à l'exception de l'aluminium (240 min). À 10 mg L⁻¹, l'équilibre est atteint plus lentement (30 min) pour le cobalt, le nickel et le zinc alors que pour l'aluminium et le chrome il est atteint plus rapidement (10 min).

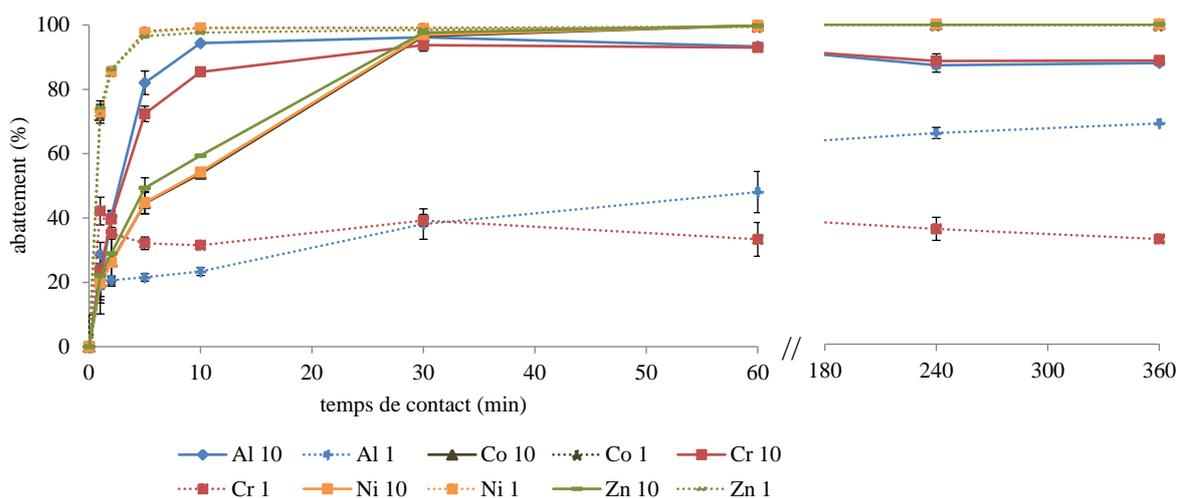


Figure 91. Cinétique d'adsorption (exprimée en pourcentage d'abattement) pour le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L⁻¹) pour deux solutions contenant 5 métaux à deux concentrations (solution à 10 mg L⁻¹ : lignes pleines ; solution à 1 mg L⁻¹ : lignes en pointillés) (n = 3).

Dans le cas du PET BTCA-CD, la cinétique d'adsorption a été uniquement réalisée à 1 mg L⁻¹ et est similaire à celle observée pour le polyBTCA-CD (Figure 92). En effet, le processus d'adsorption est également rapide et l'abattement maximal est obtenu après 30 min pour le cobalt, le chrome, le nickel et le zinc. Seule l'adsorption de l'aluminium nécessite un temps d'équilibre plus long.

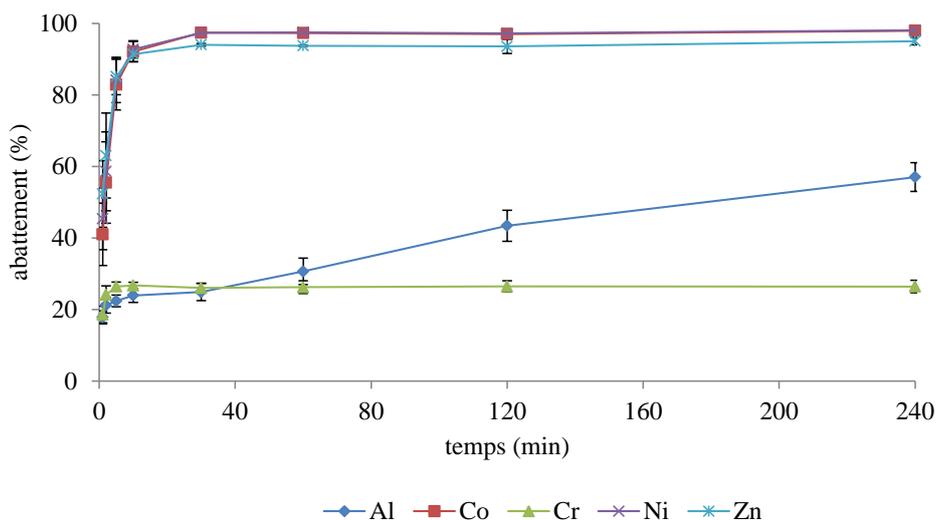


Figure 92. Cinétique d'adsorption (en pourcentage d'abattement) du PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L⁻¹) pour une solution polymétallique contenant 5 métaux (1 mg L⁻¹) (n = 3).

Dans les 3 tests, il a été observé une augmentation rapide du pH (Tableau 42) dans les 5 à 10 premières min de l'étude cinétique, celui-ci n'évoluant quasiment plus au-delà de 30 min (correspondant au pallier d'adsorption), conduisant à des pH finaux à t 240 min respectifs de 7,1, 6,2 et 7,9 pour les solutions contenant le polymère et les métaux à 1 et 10 mg L⁻¹ et le PET et les métaux à 1 mg L⁻¹.

Tableau 42. Évolution du pH en fonction du temps (min) durant les cinétiques d'adsorption contenant 5 métaux à 1 mg L⁻¹ et 10 mg L⁻¹ (n = 3).

matériau basique (dose : 2 g L ⁻¹)		0	1	temps		
				2	5	10
polyBTCA-CD	1 mg L ⁻¹ (pH)	4,4	6 ± 0,1	6,3 ± 0,1	7 ± 0,1	7,1 ± 0,1
polyBTCA-CD	10 mg L ⁻¹ (pH)	3,9	4,3 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1	5,4 ± 0,1
PET BTCA-CD	1 mg L ⁻¹ (pH)	4,7	6 ± 0,1	6,1 ± 0,2	6,4 ± 0,1	6,7 ± 0,1
matériau basique (dose : 2 g L ⁻¹)		30	60	temps		
				120	240	360
polyBTCA-CD	1 mg L ⁻¹ (pH)	7,2 ± 0,1	7,3 ± 0,1	7 ± 0,1	7,1 ± 0,2	7,1 ± 0,1
polyBTCA-CD	10 mg L ⁻¹ (pH)	6,1 ± 0,1	6,2 ± 0,1	6,2 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,2 ± 0,1
PET BTCA-CD	1 mg L ⁻¹ (pH)	7,6 ± 0,1	7,7 ± 0,2	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	-

Dans la suite de nos travaux, la majorité des expériences d'adsorption ont été réalisées sur des solutions contenant des métaux à 1 mg L⁻¹. Ainsi, afin d'assurer une adsorption optimale de l'aluminium, le temps de contact utilisé sera de 240 min.

3.4. Influence de la concentration en métal

La capacité d'adsorption des métaux par les matériaux a ensuite été déterminée pour plusieurs solutions polymétalliques contenant 5 métaux à diverses concentrations : 10 mg L⁻¹ et 1 mg L⁻¹ pour chaque métal ainsi que deux solutions mimant les concentrations pouvant être retrouvées dans les rejets ([rejet 1] et [rejet 2] ; Tableau 43).

Tableau 43. Concentrations des métaux (mg L⁻¹) présents dans les solutions synthétiques mimant les rejets industriels.

	Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
[rejet 1]	0,95	0,76	0,015	0,10	0,36
[rejet 2]	2,17	1,34	0,038	0,20	0,76

Les résultats, décrits dans le Tableau 44, montrent que le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD sont capables de traiter des solutions contenant de faibles concentrations en métaux (de quelques microgrammes ; Cr³⁺ dans [rejet 1] et [rejet 2]) ainsi que des concentrations beaucoup plus importantes (10 mg pour chaque métal). En outre, pour le polyBTCA-CD, on observe, dans toutes les solutions, un abattement supérieur à 99 %, excepté pour l'aluminium et le chrome. Si on exprime ces résultats en mmol de métal total (somme des 5 métaux) retenu par gramme de polymère, on observe, dans le cas de la plus forte concentration en métal (10 mg L⁻¹) que le polyBTCA-CD retient 0,466 mmol g⁻¹.

Dans le cas du PET BTCA-CD, pour des solutions contenant les 5 métaux à 1 mg L⁻¹ ou moins, les abattements sont supérieurs à 95 % excepté pour l'aluminium et le chrome. En revanche, pour des concentrations plus élevées (10 mg L⁻¹), ces derniers sont mieux retenus que le cobalt, le nickel et le zinc.

Tableau 44. Abattements (%) obtenus par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L⁻¹) pour traiter diverses solutions synthétiques (n = 3).

	concentration	Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	pH _i	pH _f
polyBTCA- CD	10	87 ± 4	> 99 ± 0	88 ± 3	> 99 ± 0	> 99 ± 0	3,9	6,2
	1	66 ± 4	> 99 ± 0	36 ± 1	> 99 ± 0	> 99 ± 0	4,4	7,3
	[rejet 1]	87 ± 16	> 99 ± 0	45 ± 7	99 ± 0	> 99 ± 0	4,8	7,3
	[rejet 2]	95 ± 2	> 99 ± 0	38 ± 2	99 ± 0	> 99 ± 0	4,8	7,3
PET BTCA-CD	10	93 ± 1	63 ± 5	88 ± 1	66 ± 5	70 ± 4	4,0	5,1
	1	57 ± 4	98 ± 1	26 ± 2	98 ± 1	95 ± 1	4,7	7,9
	[rejet 1]	85 ± 15	99 ± 1	45 ± 21	97 ± 2	98 ± 2	5	7,6
	[rejet 2]	86 ± 12	> 99 ± 0	38 ± 33	> 99 ± 0	> 99 ± 1	4,9	6,9

3.5. Traitement de rejets réels

La capacité d'adsorption des matériaux a été testée sur 5 rejets industriels pour lesquels la composition est décrite dans le Tableau 45.

Tableau 45. Concentrations (mg L^{-1}) des substances inorganiques présentes dans 5 rejets.

	pH_i	Al	Co	Cr	Ni	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Sr
RR1	7,8	2,23	1,45	0,04	0,21	0,77	678	0,42	70	2,55	0,10	1402	0,26
RR2	7,9	0,92	1,65	0,04	0,26	0,80	610	0,14	78	2,72	0,29	1573	0,25
RR3	8	1,74	1,22	0,02	0,17	0,59	836	0,25	64	3,18	0,05	1534	0,00
RR4	7,9	1,02	2,97	0,09	0,44	1,78	479	0,14	81	2,57	0,08	1875	0,20
RR5	8,1	1,48	1,19	0,02	0,17	0,59	847	0,19	73	3,16	0,05	1534	0,00

D'une part, lors du traitement des rejets, aucune variation de pH n'a été détectée ($\text{pH}_i = \text{pH}_f = 8$). D'autre part, la rétention des 5 métaux étudiés précédemment n'a pas atteint les abattements obtenus dans les solutions synthétiques, excepté pour l'aluminium qui a été éliminé en moyenne à 70 % dans les cinq rejets avec polyBTCA-CD et dans les rejets RR1 et RR5 avec PET BTCA-CD (Figure 93). En effet, pour le cobalt, le chrome, le nickel et le zinc les abattements ne dépassent pas en moyenne 30 % et 20 % pour les deux matériaux. De plus, l'abattement de ces 5 métaux est extrêmement variable en fonction des rejets.

Néanmoins, d'autres éléments sont retenus par les matériaux (respectivement 20 % et 32 % en moyenne pour le calcium et le manganèse avec polyBTCA-CD et 7 % et 12 % avec PET BTCA-CD). En tenant compte des concentrations initiales de ces éléments (Tableau 45), il apparaît que des quantités non négligeables ont été retenues. Par exemple, 134 mg L^{-1} de calcium sont retenus par le polyBTCA-CD, soit $1,67 \text{ mmol g}^{-1}$. Cependant, une augmentation de la concentration en polyBTCA-CD permet une augmentation de l'abattement du cobalt, du chrome, du nickel et du zinc, de même que celle de certains éléments inorganiques (calcium, manganèse et strontium) (Tableau 46).

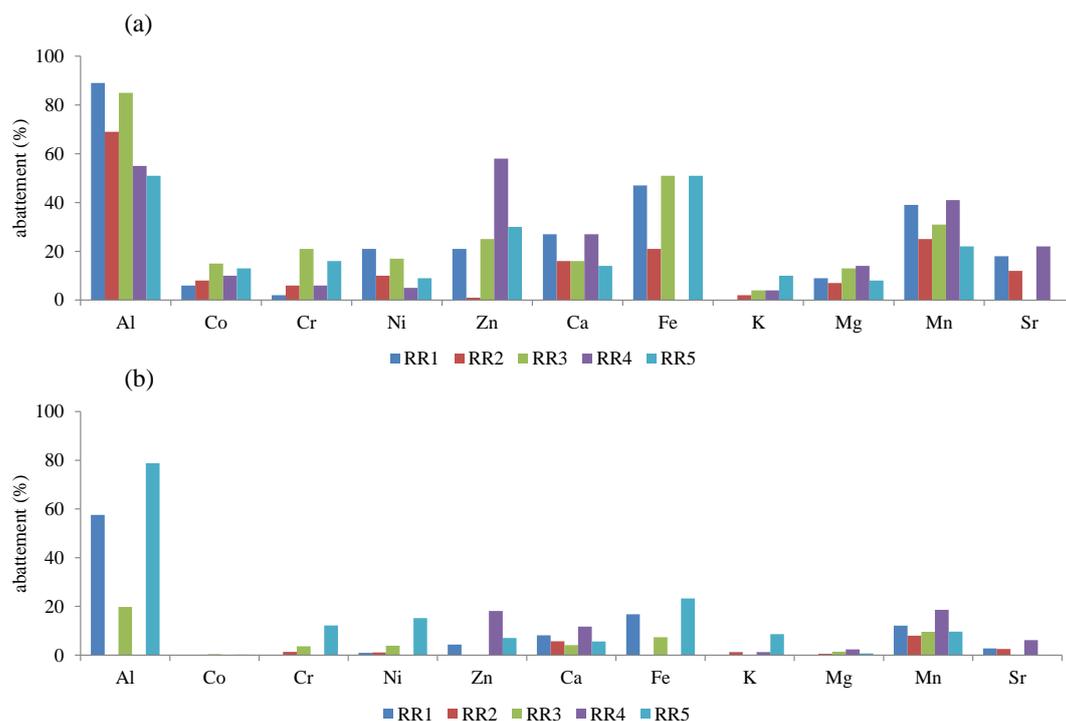


Figure 93. Abatement (%) des éléments inorganiques dans 5 rejets par (a) polyBTCA-CD et (b) PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L⁻¹).

Tableau 46. Abatement (%) des substances inorganiques présentes dans un rejet en fonction de la concentration en polymère basique (g L⁻¹).

concentration en polyBTCA-CD	éléments										
	Al	Co	Cr	Ni	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Sr
5	81	27	> 98	37	62	34	63	44	4	0	32
10	85	39	> 98	47	69	57	71	42	9	35	56
15	88	46	> 98	42	74	74	69	40	13	55	72
20	88	52	> 98	47	74	86	70	36	22	72	84

Par la suite, nous avons cherché à connaître la cause de la diminution de l'abatement des métaux dans les rejets par rapport aux solutions synthétiques. Nous avons évoqué plusieurs hypothèses comme par exemple la présence d'espèces organiques. Afin d'avoir un aperçu plus global des substances qui peuvent être présentes dans les rejets et qui sont susceptibles d'interagir avec les matériaux, nous avons réalisé une analyse étendue de deux rejets qui ont ensuite été traités soit par le polyBTCA-CD soit par le textile fonctionnalisé (Tableau 47).

Tableau 47. Analyse étendue de deux rejets industriels, bruts ($[C]_i$: concentration initiale) et traités ($[C]_f$: concentration finale) par polyBTCA-CD et PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}) et abattement en %.

	polyBTCA-CD			PET BTCA-CD			
	$[C]_i$	$[C]_f$	abattement	$[C]_i$	$[C]_f$	abattement	
paramètres physico-chimiques (mg L^{-1})	pH	8	8	-	8	8	-
	COT	120	130	0	150	130	13
	DBO-5	60	56	7	44	21	52
	DCO	847	325	62	352	277	21
	indice hydrocarbure C10-C40	0,8	0,2	75	0,5	0,4	20
	cyanures totaux	0,39	0,35	10	0,26	0,18	31
	AOX	1,6	0,9	42	1,4	1,2	14
	ammonium	14,2	15	0	12,7	10,2	20
	nitrate	530	530	0	412	402	2
	nitrite	121	105	13	156	90	42
	azote ammoniacal	15,5	14,2	15	9,9	7,9	20
	azote Kjeldahl	44	30	31	36	30	18
	azote total	200	182	9	177	148	16
éléments inorganiques (mg L^{-1})	chlorures	3140	3010	4	3430	2960	14
	sulfates	208	201	3	238	202	15
	potassium	98	94	4	59	48	18
	calcium	787	668	15	784	618	21
	magnésium	2,3	2,1	9	1,8	2,2	0
	manganèse	0,11	0,09	17	0,09	0,07	22
	sodium	1666	1667	0	1553	1453	6
	soufre	91	83	9	117	91	22
	aluminium	0,09	0,07	24	5,35	2,13	60
	chrome	-	-	-	0,17	0,14	18
	cobalt	2,82	2,49	12	2,41	1,95	19
	fer	0,37	0,27	27	1,23	0,74	40
	molybdène	0,07	0,06	9	0,09	0,07	20
	nickel	0,34	0,28	17	0,31	0,25	18
	sélénium	0,1	0,09	10	0,01	0,01	14
strontium	0,27	0,26	7	0,30	0,25	17	
zinc	0,9	0,5	44	2,37	2,00	16	
substances organiques ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,2-dichloroéthane	1,2	0,7	42	-	-	-
	chloroforme	4,4	3,2	27	-	-	-
	dibromochlorométhane	-	-	-	0,56	0,50	11
	dichlorobromométhane	0,8	< 0,5	> 38	3,50	1,40	60
	phénol	-	-	-	6,50	5,52	15
	2-nitrophénol	-	-	-	0,57	0,52	9
	3-méthylphénol/4-méthylphénol	-	-	-	1,34	0,68	49
	4tOP	2,1	0,4	81	1,88	1,00	47
	4nNP	0,3	< 0,1	> 66	-	-	-
	NPEO1	5,62	0,97	83	-	-	-
	NPEO2	2,05	0,96	53	-	-	-
	OPEO1	177	41	77	2,48	2,51	0
	OPEO2	177	130	27	-	-	-
4-tert-butylphénol	26	14	46	9,96	9,13	8	

Cette analyse met en avant un abattement important de la majorité des substances organiques présentes dans les rejets pour le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD. Dans un premier temps, nous avons donc cherché à savoir si la présence des substances organiques dans les rejets pouvait être un frein à la rétention des substances inorganiques tels que nos 5 métaux cibles (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}). Dans ce but, 3 combinaisons contenant les 5 métaux à une concentration moyenne de $1,08 \pm 0,11 \text{ mg L}^{-1}$ et/ou 8 HAPs légers ($2920 \pm 680 \text{ ng L}^{-1}$) et 8 HAPs lourds ($3350 \pm 640 \text{ ng L}^{-1}$) et/ou 3 APs ($53 \pm 24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) ont été réalisés. Aucune différence d'adsorption des métaux n'a été observée entre les différents essais (Tableau 48).

Tableau 48. Abattement (%) des métaux en solution contenant l'une ou l'autre ou les deux familles de substances (parmi HAPs et APs), après traitement par le polyBTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1} ; $n = 3$).

	métaux	métaux + HAPs	métaux + APs	métaux + HAPs + APs
Al³⁺	66 ± 4	65 ± 14	63 ± 5	65 ± 5
Co²⁺	$> 99 \pm 0$	99 ± 1	99 ± 1	99 ± 1
Cr³⁺	36 ± 1	28 ± 8	25 ± 13	24 ± 13
Ni²⁺	$> 99 \pm 0$	98 ± 2	98 ± 1	98 ± 1
Zn²⁺	$> 99 \pm 0$	96 ± 4	96 ± 4	96 ± 4

Ces résultats permettent de conclure que la diminution de l'abattement observée en rejet réel n'est pas due à la présence de substances organiques. Dans les rejets, nous avons pu constater la présence d'une quantité importante d'autres substances inorganiques telles que le calcium, présent à des concentrations supérieures à 500 mg L^{-1} . Est-ce la présence de telles substances qui entrent en compétition avec les métaux cibles ? Des tests en solutions synthétiques ont de nouveau été conduits avec addition de 500 mg L^{-1} de Ca^{2+} pour valider ou non cette hypothèse (Tableau 49).

Tableau 49. Concentrations (mg L^{-1}) des substances inorganiques présentes dans les solutions synthétiques.

	Al³⁺	Co²⁺	Cr³⁺	Ni²⁺	Zn²⁺	Ca²⁺
test 1	2,17	1,34	0,038	0,20	0,76	< 0,5
test 2	2,26	1,33	0,035	0,20	0,75	457

Les résultats obtenus présentés par le Tableau 50 mettent en évidence l'impact de la présence d'une quantité importante de Ca^{2+} en solution. En effet, ce dernier entraîne une diminution importante de l'abattement de Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} de manière similaire pour polyBTCA-CD et PET BTCA-CD. En revanche, l'abattement de l'aluminium ne semble pas être impacté et celui du chrome augmente même en présence de calcium. Il y a donc une compétition entre les espèces cationiques. Il faut également noter que la présence de calcium supplémentaire modifie la force ionique de la solution, ce qui a pour conséquence de diminuer les interactions électrostatiques notamment, et donc ceci défavorise également les interactions entre les cations et le polymère.

Tableau 50. Abattements (%) obtenus par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}) pour traiter des solutions synthétiques contenant ou non du Ca^{2+} ($n = 3$).

		Al^{3+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	pH_i	pH_f
polyBTCA-CD	test 1	95 ± 2	$> 99 \pm 0$	38 ± 2	99 ± 0	$> 99 \pm 0$	-	4,8	7,3
	test 2	97 ± 0	17 ± 2	85 ± 2	22 ± 2	41 ± 7	10 ± 4	4,7	4,7
PET BTCA-CD	test 1	86 ± 12	$> 99 \pm 0$	38 ± 33	$> 99 \pm 0$	$> 99 \pm 1$	-	4,9	6,9
	test 2	92 ± 3	11 ± 2	77 ± 8	14 ± 2	50 ± 3	6 ± 1	4,8	5

Au travers des diverses expériences conduites, nous avons pu observer que les matériaux polyBTCA-CD et PET BTCA-CD permettent de traiter des solutions complexes contenant des métaux, des HAPs, des APs et d'autres substances organiques et inorganiques. Toutefois, si dans les solutions synthétiques, aucun phénomène de compétition n'a été observé entre les différents groupes de substances, des phénomènes de compétition entre éléments inorganiques sont apparus dans des mélanges plus complexes tels que les rejets. En effet, la rétention des éléments minéraux est passée en moyenne de 87 % pour les 5 métaux en solutions synthétiques à 26 % dans les rejets. Mais d'autres cations, présents dans les rejets, ont été retenus significativement par les matériaux comme par exemple le manganèse, le magnésium, le strontium et le calcium. Les rejets des entreprises de TS sont des matrices complexes, ne contenant pas seulement des métaux, mais d'autres substances, y compris des anions et des sels, dépassant parfois le gramme par litre (Morin-Crini et al. 2013). En réalité, une grande quantité de ces autres éléments inorganiques peut interagir avec les matériaux, notamment le calcium, qui est retenu à hauteur de 119 mg L^{-1} par polyBTCA-CD, ce qui représente une concentration de $1,49 \text{ mmol g}^{-1}$ de polymère. Dans ce cas, la CEI du polyBTCA-CD ($0,705 \text{ mmol g}^{-1}$) a été dépassée. Cette dernière met en évidence que les substances inorganiques ne sont pas uniquement retenues par échange d'ions et/ou interactions électrostatiques, mais que d'autres phénomènes ont lieu.

Ainsi, la faible adsorption des métaux cibles (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) observée dans les rejets pourrait être due à la présence simultanée de quantités élevées de potassium, magnésium et calcium, ce qui peut saturer les fonctions carboxylate du matériau et entrer en compétition avec les métaux cibles pour l'accès aux sites actifs (Brusseau et al. 1997, Schiewer et Volesky 1997, Reddad et al. 2002, Yang et al. 2009). Ces observations ont été confirmées par les essais effectués en solutions synthétiques en présence ou non de calcium. Une augmentation de la concentration en polyBTCA-CD dans les rejets (10 g L^{-1} au lieu de 2 g L^{-1}) a permis d'obtenir de meilleurs résultats en termes d'abattement sur l'ensemble des métaux mais a également augmenté l'abattement des cations majeurs comme le calcium et le magnésium.

À l'occasion de l'analyse étendue des rejets, nous avons pu également constater que le textile permettait une rétention plus importante, par rapport au polyBTCA-CD, de certaines substances possédant une charge négative tels que les chlorures (+ 10 % d'abattement), les sulfates (+ 12 %), les nitrites (+ 29 %) ou encore les cyanures (+ 21 %) (Tableau 47). Or, le textile, tout comme le polyBTCA-CD, ne possède pas de groupes fonctionnels spécifiques permettant d'interagir avec ces éléments. En revanche, ces derniers pourraient être retenus à la fois par la structure du PET et par le réseau formé par l'enchevêtrement du polymère au niveau des fibres de PET. Le textile retiendrait donc ces substances grâce à sa capacité de filtration. Cette capacité fera l'objet de tests en systèmes dynamiques dans les parties 3.7 et 3.9.

3.6. Effet du pH

Comme nous l'avons évoqué dans la partie précédente, au vu des résultats obtenus sur les rejets, les phénomènes de chimisorption ne sont pas les seuls phénomènes qui vont intervenir dans la rétention des substances inorganiques. D'autres phénomènes, induits par les matériaux, peuvent entrer en jeu. En effet, au cours des différents tests réalisés sur les substances inorganiques, nous avons pu constater d'importantes variations de pH. Ainsi, des phénomènes de précipitation des métaux pourraient également expliquer l'augmentation de l'abattement observé avec le polyBTCA-CD basique par rapport au polyBTCA-CD acide. Pour une solution contenant les 5 métaux à une concentration de 1 mg L^{-1} chacun, le pH passe en moyenne de 4,4 à 7,3 au contact du polyBTCA-CD basique, en 240 min. De plus, ces variations de pH pourraient également entraîner la précipitation de métaux déjà complexés par échange ionique (réactions 42-43).



Au vu des variations de pH importantes qui ont lieu dans les solutions synthétiques, nous pouvons nous demander si l'abattement obtenu pour l'ensemble des métaux n'est donc pas uniquement dû à un phénomène de précipitation induit par les matériaux basiques. Afin, de mieux comprendre comment réagissent nos 5 métaux cibles en fonction du pH, des courbes de précipitation ont été réalisées sur des solutions monométalliques et sur le mélange contenant les 5 métaux (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) aux deux concentrations généralement utilisées dans ce chapitre, 1 et 10 mg L⁻¹. Le pH a été ajusté entre 2 et 12 grâce à NaOH et HCl 0,1 M. Pour chaque pH souhaité, un échantillon a été prélevé, filtré à 0,45 µm et quantifié par ICP-AES. Des diagrammes théoriques des espèces présentes en fonction du pH ont également été réalisés via le logiciel Visual Minteq (Figure 95).

Tout d'abord, des différences sont observables entre les solutions monométalliques et les mélanges contenant les 5 métaux. En effet, dans le cas des métaux en mélange, deux groupes se forment (Figure 94.b et c). D'une part, on observe l'aluminium et le chrome dont la précipitation commence entre pH 4 et 5, avec une redissolution de l'aluminium aux alentours de pH 8 et d'autre part, les métaux cobalt, nickel et zinc qui commencent à précipiter ensemble à un pH voisin de 6 pour le mélange à 1 mg L⁻¹ et à un pH voisin de 7 pour le mélange à 10 mg L⁻¹. En revanche, en solution monométallique, aucune formation de groupe n'est clairement observée. Dans ce cas, l'aluminium commence à précipiter pour un pH de 5, le chrome précipite aux alentours de pH 6, les concentrations en nickel commencent à décroître pour des pH voisins de 7 et cobalt et le zinc commencent à précipiter pour des pH supérieurs à 8 (Figure 94 a).

Dans le cas des solutions monométalliques, les zones de précipitation peuvent être assimilées à la formation des hydroxydes métalliques $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dont l'intervalle de pH, dans lequel ces espèces sont en théorie présentes en solution (Figure 95), correspond à la gamme de précipitation des métaux observée dans la Figure 94 a. En plus d'obtenir des pH de précipitation différents, on observe que dans le cas des mélanges, le pH de début de précipitation est inférieur à celui observé dans les solutions monométalliques pour tous les métaux.

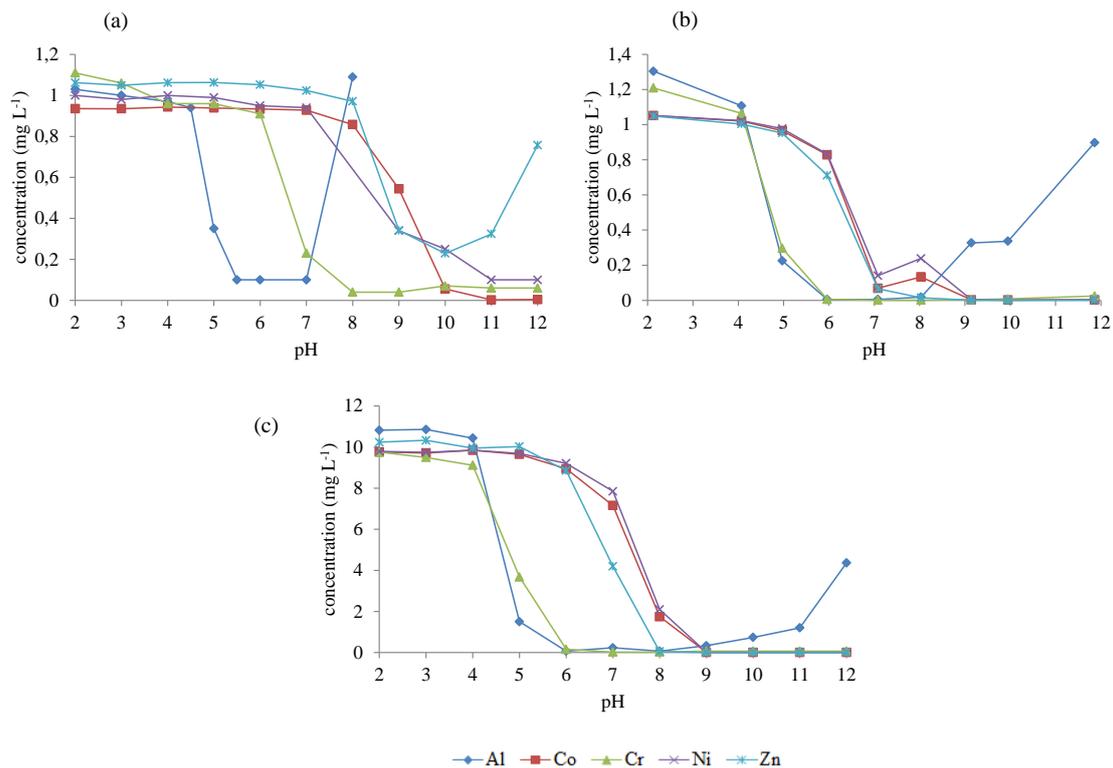


Figure 94. Courbes de précipitation des 5 métaux : (a) seul (1 mg L^{-1}) et en mélange à (b) 1 mg L^{-1} et (c) 10 mg L^{-1} .

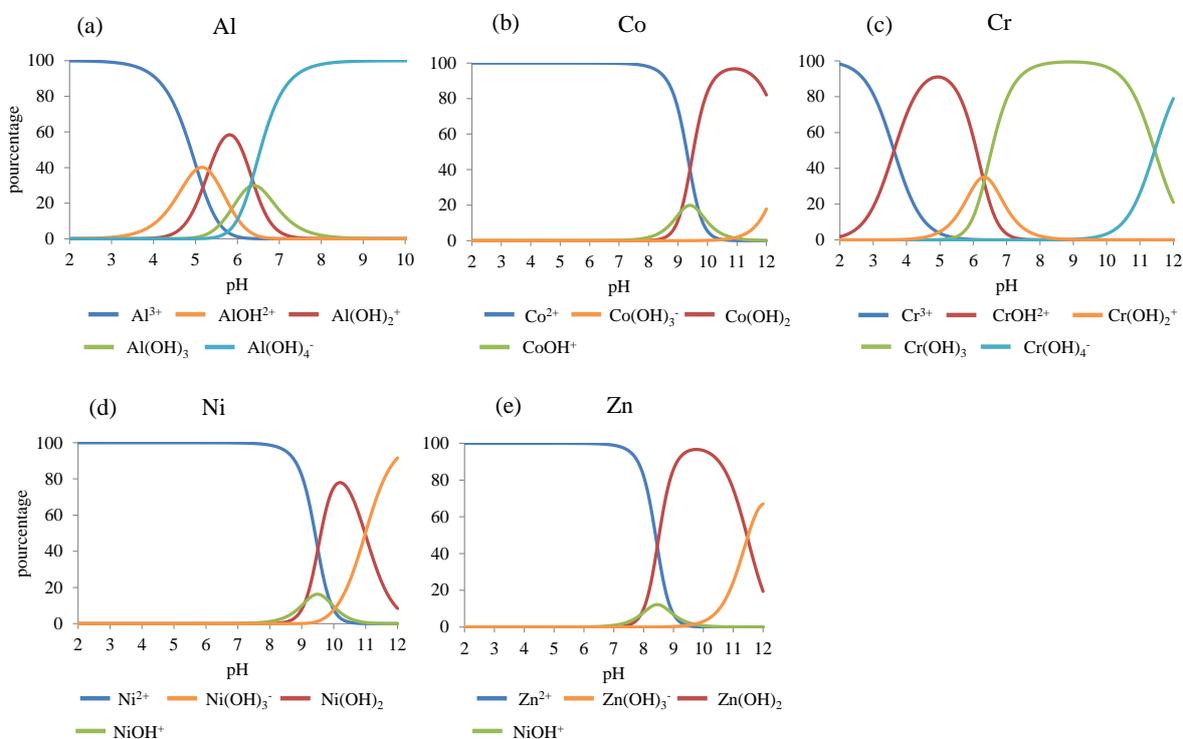


Figure 95. Principales espèces présentes dans l'eau en fonction du pH pour les 5 métaux seuls (1 mg L^{-1}), (a) Al, (b) Co, (c) Cr, (d) Ni et (e) Zn (courbes théoriques réalisées via le logiciel Visual Minteq).

Ainsi, les courbes de précipitation des métaux réalisées en mélange tendent à confirmer l'hypothèse que la précipitation joue un rôle important dans l'élimination des métaux puisque pour un pH de 7,3, l'ensemble des cinq métaux serait sous forme d'hydroxydes (Figure 94 b). Cependant, en observant les cinétiques réalisées sur des mélanges de 5 métaux à 1 mg L^{-1} et 10 mg L^{-1} (Figure 91), on remarque que des abattements ont lieu durant les premières minutes d'expériences pour les deux types de matériaux.

En prenant l'exemple du polyBTCA-CD, on observe que, pour une solution contenant 1 mg L^{-1} de chaque métal, pendant la 1^{ère} min d'expérience, le matériau retient en moyenne 70 % de cobalt, nickel et zinc pour un pH de 6 (Tableau 42). Or, à ce pH, ces trois métaux n'ont pas encore commencé à précipiter. Par la suite, l'abattement atteint pour ces métaux est de plus de 99 %. En revanche, le pH, à ce stade, est en moyenne de 7,1. Cet abattement supplémentaire obtenu pourrait donc être attribué aux phénomènes de précipitation. Pour la cinétique réalisée à 10 mg L^{-1} , l'abattement de ces trois métaux atteint également plus de 99 % sans toutefois dépasser un pH de 6,2. Dans ce cas, l'abattement de ces métaux semble plus lié à des interactions entre le polyBTCA-CD et les métaux, comme de l'échange d'ions avec le sodium présent au niveau des fonctions carboxylate. En effet, pour une concentration de 10 mg L^{-1} correspondant à 5 mg de chaque métal par g de polymère, l'abattement représente 0,406 mmol de métal total adsorbé par gramme de polymère, valeur inférieure à la CEI estimée par titration à 0,705 mmol de fonctions COOH par g de polymère. Dans ce contexte, une adsorption exclusive par échange ionique est logiquement possible. En effet, pour saturer l'ensemble des fonctions carboxylate, il faudrait au minimum une concentration de 6,5 mg de chaque métal, dans le cas où le phénomène d'échange ionique serait exclusif.

En s'intéressant à présent aux deux éléments trivalents aluminium et chrome, les résultats semblent montrer un comportement différent par rapport aux trois autres métaux. Si, dans le cas de la cinétique à 10 mg L^{-1} réalisée avec le polyBTCA-CD, l'augmentation de pH semble être corrélée à l'augmentation de l'abattement (entre les pH de 4,5 (2 min) et 5,4 (10 min), l'abattement augmente respectivement de 41 % et 32 % pour l'aluminium et le chrome, cela ne semble pas être le cas pour la cinétique réalisée à 1 mg L^{-1} . En effet, l'abattement aurait dû être total pour ces deux métaux puisque les pH de précipitation (entre 6 et 7 d'après la Figure 94 b) sont rapidement atteints (pH 7 au bout de 5 min). De plus, outre la cinétique, ces deux métaux ont présenté à plusieurs reprises des résultats inattendus. Dans les solutions présentant des concentrations faibles, l'aluminium et le chrome ont montré un abattement faible, notamment par rapport aux autres métaux.

En revanche, dans les solutions à plus fortes concentrations (10 mg L^{-1}) ou en présence de calcium, ils ont présenté des abattements plus importants comparés aux trois autres métaux. Dans le cas des tests d'adsorption en mélange avec des composés organiques, les mêmes observations ont pu être faites : l'abattement de l'aluminium et du chrome est systématiquement plus faible, alors que pour le cobalt, le zinc et le nickel l'abattement est supérieur à 99 %. Par ailleurs, dans les rejets, l'aluminium a été retenu en moyenne à 60 %, tandis que les autres substances minérales n'ont pas dépassé en moyenne 30 % d'abattement.

Aucune explication simple ne peut élucider ces phénomènes, mais certaines caractéristiques spécifiques de ces deux métaux doivent être soulignées. En effet, le comportement de l'aluminium et du chrome en solution est très dépendant du pH, avec des phénomènes de spéciation complexe (ces deux métaux sont notamment amphotères) (Figure 95 a et c). Étant donné que le pH n'a pas été maintenu constant pendant les tests, les variations de pH ont probablement conduit à des changements dans la spéciation de l'aluminium et du chrome, ce qui a abouti à ces comportements inattendus par rapport aux autres métaux. Si une partie de ces phénomènes peut être attribuée aux variations de pH en solution et à des phénomènes de spéciation complexe (Kratochvil et al. 1998, Gensemer et Playle 1999, Chen et al. 2015), ils ne sont peut-être pas les seuls paramètres en cause.

Nous pouvons observer, par exemple, que, parmi les 5 métaux étudiés, l'aluminium et le chrome possèdent les plus petits rayons ioniques ainsi qu'une faible électronégativité (Tableau 51), qui sont deux paramètres réduisant l'adsorption des métaux tel que l'ont décrit Al-Rub et al. (2006). En effet, la capacité d'adsorption des polysaccharides est favorisée pour des cations à large rayon ionique et présentant une forte électronégativité. Il y a davantage d'attraction entre deux atomes lorsque leur électronégativité est importante. Ainsi, un métal présentant une plus forte électronégativité sera préférentiellement complexé par les groupements fonctionnels. De plus, les métaux présentant des masses molaires élevées auront des adsorptions facilitées car la probabilité de collision entre ces métaux et le polymère sera plus importante. Or, l'aluminium et le chrome présentent les masses molaires les plus faibles. Ces trois paramètres, conjointement aux phénomènes de spéciation, pourraient expliquer les différences obtenues durant les expériences d'adsorption entre ces deux métaux et le cobalt, le nickel et le zinc.

Tableau 51. Caractéristiques des 5 métaux utilisés.

élément chimique	valence	Z*	masse molaire (g mol ⁻¹)	électronégativité		rayon ionique (pm)	masse volumique (kg m ⁻³)
				Pauling	Allred		
Al	+III	13	26,98	1,61	1,47	54	2698
Co	+II	27	58,93	1,88	1,70	65	9800
Cr	+III	24	51,99	1,66	1,56	62	71900
Ni	+II	28	58,71	1,91	1,75	69	8902
Zn	+II	30	65,37	1,65	1,66	74	7133

* numéro atomique

Il a été vu précédemment que les matériaux pouvaient avoir une action directe sur l'abattement des métaux, à travers des mécanismes de chimisorption notamment, mais également une action indirecte à travers l'augmentation du pH induite par le matériau. En effet, l'augmentation du pH entraîne une précipitation des métaux qui sont ensuite éliminés de la solution par filtration (à 0,45 µm en fin d'expérience). Nous avons délibérément choisi de considérer cette élimination comme une action réelle des matériaux puisque dans le cas où ils seraient ajoutés dans une cuve de traitement puis éliminés avec les boues, les hydroxydes de métaux seraient également éliminés avec les boues. Du point de vue d'un industriel, seul le rendement épuratoire compte, peu importe les mécanismes mis en jeu. Cependant, d'un point de vue plus fondamental, nous avons cherché à différencier l'action directe de l'action indirecte des matériaux, en ne « quantifiant » que l'adsorption par le matériau, c'est-à-dire en supprimant l'abattement dû à la précipitation.

Pour cela, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier le pH initial d'une solution contenant 5 métaux à 1 mg L⁻¹ traité par le PET BTCA-CD. En fin d'expérience, après avoir retiré le matériau, les solutions ont toutes été séparées en deux lots. Les premiers lots ont été directement filtrés à 0,45 µm (comme précédemment ; Figure 96 A) tandis que les seconds ont été acidifiés à pH 2, afin de resolubiliser les métaux précipités qui n'auraient pas été retenus par le PET BTCA-CD, avant d'être filtrés à 0,45 µm (Figure 96 B). De plus, les échantillons de textile utilisés ont été « minéralisés » dans une solution acide afin de désorber les métaux retenus par le matériau (Figure 96 C). La solution acide est ensuite dosée. Pour des raisons techniques, cette expérience n'est réalisable qu'avec le textile. En effet, il n'est pas possible de retirer le polyBTCA-CD (sous forme de fine poudre) de la solution sans le filtrer, ce qui a pour conséquence de filtrer également les précipités.

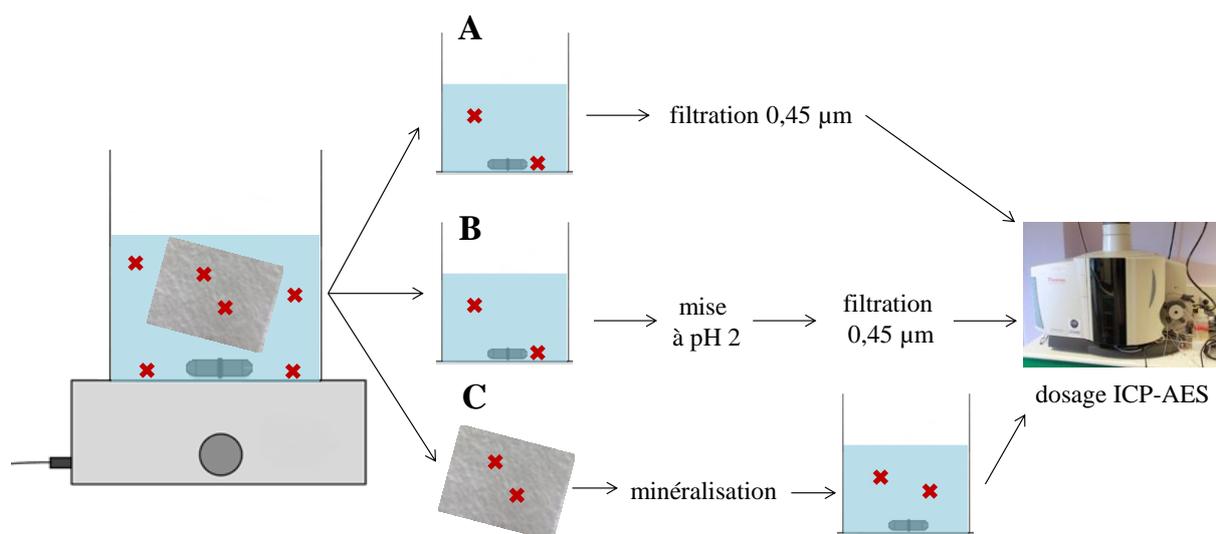


Figure 96. Schéma des expériences réalisées afin de différencier l'action directe de l'action indirecte des matériaux.

Les abattements obtenus en fonction des solutions dosées sont représentés par la Figure 97. Pour l'ensemble des solutions, le pH final était de 7,7 excepté pour la solution à pH_i 3 ($\text{pH}_f = 7,3$) et la solution à pH_i 8 ($\text{pH}_f = 8$). Mis à part pour des pH_i de 5 et 5,5, et uniquement pour le chrome et l'aluminium, l'abattement est toujours plus important dans le cas des solutions non acidifiées. En moyenne, la différence d'abattement est de 30 % et 31 % pour l'aluminium et le chrome sans tenir compte des pH_i 5 et 5,5 et de 22 %, 21 % et 29 % pour le cobalt, le nickel et le zinc entre les solutions non acidifiées et les solutions acidifiées. Ces différences entre ces solutions sont attribuées à la précipitation des métaux en solution et donc à l'action indirecte du matériau. En effet, pour toutes les solutions, le pH final est supérieur à 7, pH auquel la formation d'hydroxydes métalliques peut intervenir.

Cependant, une incohérence est observée pour les pH_i de 5 et 5,5. En effet, dans ces conditions, on observe des quantités plus importantes d'aluminium et de chrome dans les solutions non acidifiées que dans celles acidifiées. Or, d'après les courbes de précipitation réalisées en mélange (Figure 94 b), à ces pH, aluminium et chrome devraient déjà être en grande partie précipités avant même l'action du matériau et donc éliminés par la filtration que subit la solution non acidifiée (pH_f 7,7). Cependant, d'après les courbes de spéciation théoriques de ces deux éléments (Figure 95), c'est notamment à ces pH de 5-5,5 que l'on rencontre le plus grand nombre d'espèces possibles en solution.

On pourrait alors émettre l'hypothèse qu'une partie de ces espèces ne précipitent pas et ne sont pas non plus retenues par le matériau (confirmé par les pourcentages d'abattement issus du PET BTCA-CD minéralisé très faibles à ces deux pH). Cependant, dans ce cas, l'abattement entre la solution acidifiée et non acidifiée aurait dû être identique. Le résultat indique, que lors de la remise à pH 2 par nos soins, il y a eu rétention d'une partie de l'aluminium et du chrome lors de la filtration.

Si l'on étudie le graphique des pourcentages d'abattement du PET minéralisé, on constate que mis à part pour aluminium et chrome (sauf à $\text{pHi} = 3$) et pour les 5 métaux à pH 8, une grande partie des éléments est effectivement retenue par le PET (action directe du matériau). En moyenne, le PET BTCA-CD retient 65 %, 65 % et 58 % de cobalt, nickel et zinc et 51 % et 29 % d'aluminium et de chrome si on ne tient pas compte des pH 5 et 5,5. Le pH optimal où le matériau joue pleinement son rôle d'adsorbant (mécanismes d'interaction dus aux phénomènes de chimisorption notamment) est 3. À un pH initial de 8, les éléments ont tous précipité (en théorie ; Figure 94 b) avant l'action du matériau ce qui fait qu'ils ne sont pas retenus par celui-ci.

Cependant, si l'on compare les abattements entre la solution acidifiée et la solution issue du PET BTCA-CD minéralisé, on observe des différences. Or, les abattements devraient être identiques en théorie puisque ce qui n'est pas retenu par le matériau aurait dû être retrouvé en solution (les hydroxydes métalliques étant resolubilisés par l'étape d'acidification). Ces différences pourraient être expliquées par le fait que les échantillons de PET BTCA-CD, avant d'être minéralisés, ont rapidement été rincés à l'eau osmosée afin d'enlever la solution résiduelle sur le matériau. Cette étape avait pour objectif d'éviter une surestimation des quantités de métaux retenus par le textile. Or, il est possible que ce processus ait engendré au contraire une sous-estimation, soit par élimination lors du rinçage d'hydroxydes métalliques retenus par la structure de la fibre, soit par rupture de liaisons faibles entre les métaux et les fonctions carboxylates. Si l'on ne modifie pas le pH des solutions de départ (environ 4,5 à 1 mg L⁻¹ de chaque métal), on obtient par action directe du matériau un abattement d'environ 52, 66, 25, 66 et 65 % pour aluminium, cobalt, chrome, nickel et zinc et des phénomènes de précipitation à hauteur de 28, 22, 35, 20 et 29 % pour aluminium, cobalt, chrome, nickel et zinc.

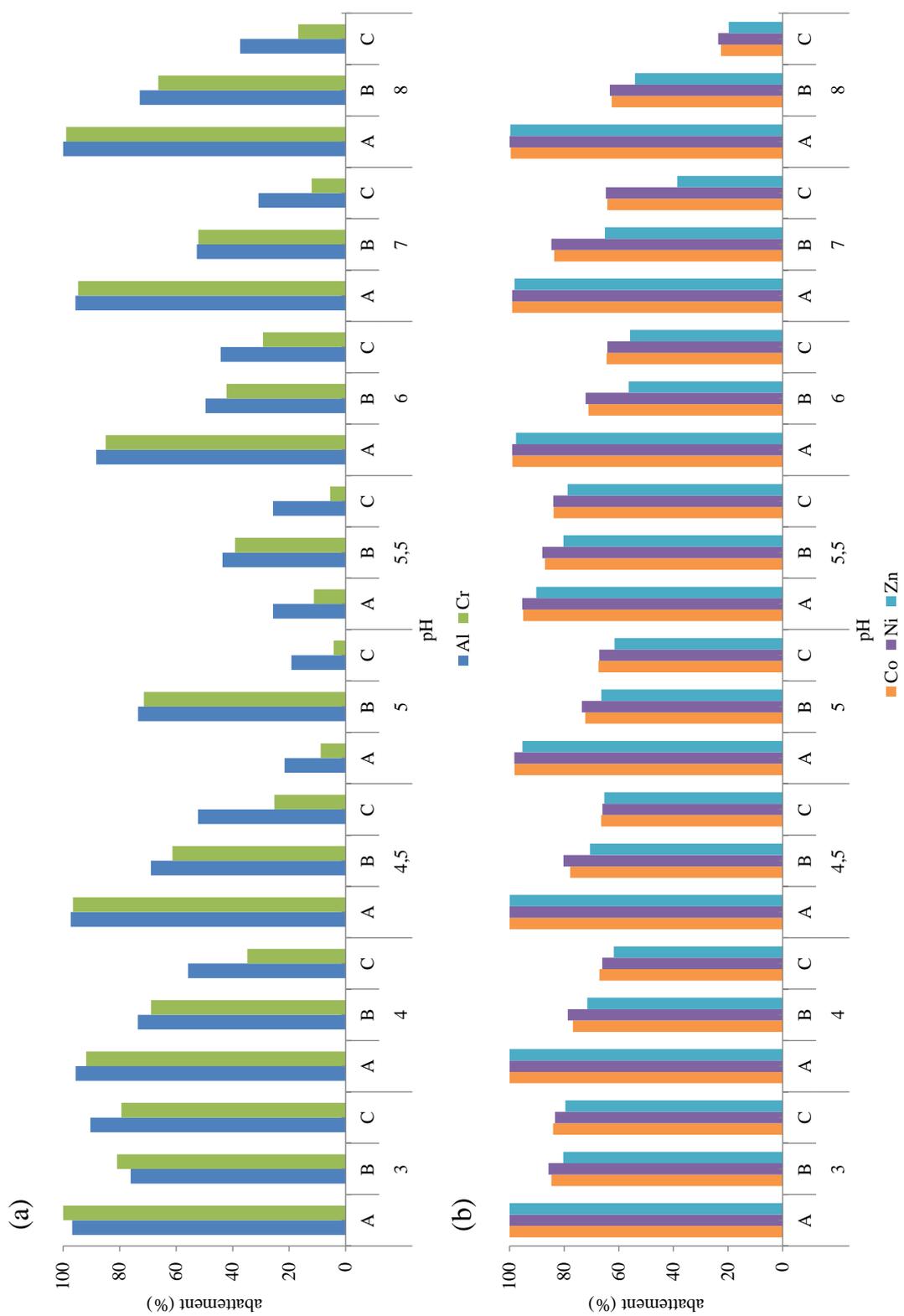


Figure 97. Abatement (%) après traitement par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L⁻¹) obtenu pour chaque solution en fonction du pH_i et de la solution dosée pour (a) Al et Cr et (b) Co, Ni et Zn.

3.7. Tests en condition dynamique

Afin de simuler une application industrielle, mais aussi d'intégrer la fonction de filtration que permet le PET BTCA-CD, des tests en système dynamique ont été réalisés. Ces tests sont décrits dans la partie II § 5.2.1. Brièvement, quatre couches de matériau (2 g) sont placées dans un Büchner au travers duquel passe en continu 1 L de solution à un débit de 250 mL min⁻¹ pendant 1 h (15 cycles). Ce système a été testé sur deux solutions contenant 5 métaux à 1 mg L⁻¹ dont une contenant 500 mg L⁻¹ de calcium.

Les résultats, présentés en Figure 98, montrent que l'abattement augmente au cours du temps. Dans le cas de la solution ne contenant pas de calcium, 15 cycles (1 heure pour un débit de 250 mL min⁻¹) sont suffisants pour permettre une rétention de plus de 95 % de la concentration totale en métal (respectivement 90 ± 3 %, 99 ± 1 %, 95 ± 2 %, 99 ± 1 % et 99 ± 1 % pour aluminium, cobalt, chrome, nickel et zinc). Une augmentation du pH a également été observée en fonction du nombre de cycles avec respectivement des pH de 5, 6, 6,8 et 6,9 pour 1, 5, 10 et 15 cycles. En revanche, en présence de 500 mg de calcium, l'abattement de l'ensemble des métaux est réduit. Après 15 cycles, on obtient respectivement un abattement de 62 ± 13 %, 21 ± 1 %, 59 ± 9 %, 30 ± 1 % et 35 ± 6 % pour aluminium, cobalt, chrome, nickel et zinc. De plus, pour le cobalt, le nickel et le zinc, l'abattement n'a pas augmenté entre le premier passage et le quinzième. De même, les variations de pH ont été moindres avec respectivement des pH de 4,9, 5, 5,1 et 5,2 pour 1, 5, 10 et 15 cycles.

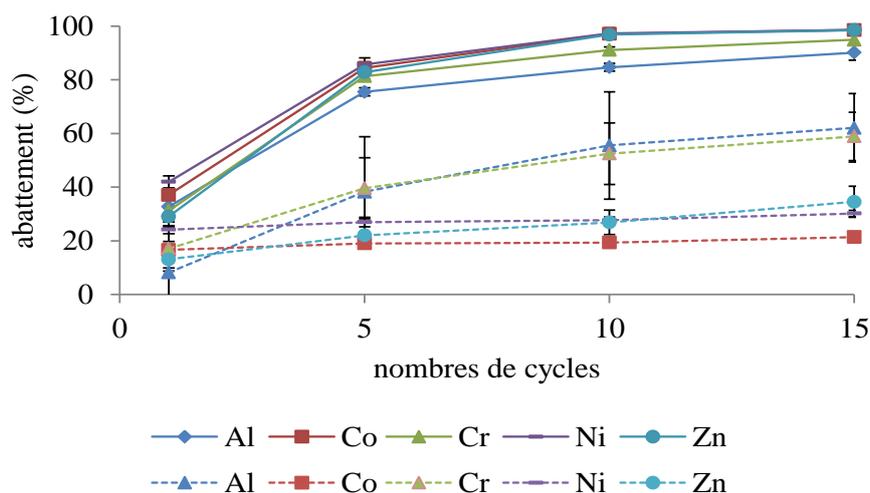


Figure 98. Abattement (%) en fonction du nombre de cycles à travers le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L⁻¹) pour une solution contenant 5 métaux (1 mg L⁻¹) sans calcium (lignes pleines) et avec 500 mg de calcium (lignes en pointillées), pH_i = 4,7 (n = 3).

Dans le cas de la solution ne contenant pas de calcium, les 5 métaux sont retenus de manière similaire entre eux quel que soit le nombre de cycles réalisés, ce qui n'était pas le cas durant les tests réalisés en batch (Tableau 44) où l'aluminium et le chrome étaient moins bien retenus. Une partie de l'abattement des métaux, tout du moins pour aluminium et chrome, pourrait donc être attribuée à la capacité de filtration du textile lorsqu'il est utilisé dans ce contexte. Les hydroxydes métalliques formés seraient alors piégés par le réseau formé par le matériau. En revanche, ce schéma n'est pas retrouvé lorsqu'une grande quantité de calcium est présente en solution. Ceci pourrait être dû au fait que, dans ce contexte, le pH varie moins au cours de l'expérience, ce qui réduit la formation d'hydroxydes métalliques et donc leur possible rétention par la structure fibreuse du matériau.

3.8. Tests de régénération

La mise en place d'un traitement de finition en système dynamique nécessite l'instauration de cycles de régénération afin d'assurer les performances épuratoires du système. Dans ce but, plusieurs essais de régénération ont été réalisés en batch. Deux paramètres ont été testés : le pH et le type d'acide utilisé. Dans chaque série d'expériences, les phases d'adsorption ont duré 4 h et les phases de désorption 2 h. Durant ces dernières, le pH a été systématiquement maintenu. De plus, après chaque étape de désorption, les matériaux ont à nouveau subi un traitement au NaHCO_3 pour réactiver les fonctions carboxylate. Avant chaque analyse, les solutions ont été acidifiées puis filtrées à $0,45 \mu\text{m}$.

La première série d'expériences a consisté à faire varier le pH durant les phases de désorption. Dans un premier temps, les matériaux ont subi une étape d'adsorption avec une solution contenant 5 métaux (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) à 10 mg L^{-1} . Puis, les métaux, retenus sur les matériaux, ont été désorbés dans des solutions ajustées à pH 2, 3, 4 ou 5 par HCl. Le cycle d'adsorption-désorption a été renouvelé 2 fois, toujours avec des solutions de 5 métaux à 10 mg L^{-1} dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 52. La désorption des métaux cobalt, nickel et zinc est efficace pour les pH 2 et 3. En revanche, l'aluminium et le chrome sont peu désorbés excepté pendant la première désorption à pH 2. Suite aux étapes de désorption, les capacités d'adsorption diminuent pour l'ensemble des métaux. Malgré la faible désorption de l'aluminium et du chrome, ce sont ces deux éléments qui sont les mieux retenus suite aux étapes de désorption quel que soit le pH.

Tableau 52. Quantité adsorbée/désorbée par le PET en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (10 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction du pH de désorption ajusté par HCl.

	Al^{3+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		
	q	%	q	%	q	%	q	%	q	%	
1^{ère} adsorption	4,614	92	2,800	57	4,073	86	2,927	60	3,308	65	
1^{ère} désorption	pH 2	2,427	53	2,481	89	2,183	54	2,572	88	2,887	87
	pH 3	0,505	11	2,751	98	0,299	7	2,839	97	3,204	97
	pH 4	0,097	2	1,242	44	0,057	1	1,182	40	1,271	38
	pH 5	0,028	1	0,113	4	0,011	0	0,97	3	0,086	3
2^e adsorption	pH 2	3,792	75	2,073	42	3,619	75	2,204	45	2,522	49
	pH 3	4,416	87	2,405	49	4,168	86	2,554	53	2,933	57
	pH 4	4,075	81	1,438	29	3,845	80	1,603	33	1,997	39
	pH 5	3,968	79	1,003	21	3,763	78	1,222	25	1,629	32
2^e désorption	pH 2	0,267	7	1,990	96	0,130	4	2,119	96	2,433	96
	pH 3	0,105	2	2,428	100	0,043	1	2,595	100	2,998	100
	pH 4	0,063	2	0,880	61	0,023	1	0,874	55	0,969	49
	pH 5	0,015	0	0,342	34	0,008	0	0,320	26	0,294	18
3^e adsorption	pH 2	2,149	44	1,001	20	2,079	44	1,098	22	1,249	24
	pH 3	2,783	57	0,938	19	2,719	58	1,089	22	1,325	25
	pH 4	2,181	45	0	0	2,169	46	0	0	0	0
	pH 5	2,280	47	0	0	2,243	48	0	0	0	0

La seconde série d'expériences a eu pour objectif de déterminer quel acide était le plus adapté à l'étape de désorption. Dans ce cas, les matériaux ont d'abord subi une étape d'adsorption sur des solutions concentrées à 25 mg L^{-1} . Puis, une étape de désorption a été réalisée à un pH ajusté à 2 avec HCl, HNO_3 ou H_2SO_4 . Les matériaux ont subi ensuite une deuxième phase d'adsorption sur une même solution de 5 métaux à 25 mg L^{-1} (Tableau 53). Tout d'abord, les capacités du PET BTCA-CD basique sur des SS à 25 mg L^{-1} apparaissent moins importantes que sur les SS à 10 mg L^{-1} si on compare les abattements. En revanche, si on s'intéresse aux quantités retenues, elles sont similaires pour la 1^{ère} adsorption entre les SS à 10 mg L^{-1} et celles à 25 mg L^{-1} . Ensuite, concernant l'étape de désorption, l'acide sulfurique apparaît comme le plus efficace comparé à HCl et HNO_3 , notamment pour les éléments aluminium et chrome.

Tableau 53. Quantités adsorbées/désorbées en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (25 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction de l'acide utilisé, à pH 2.

	Al^{3+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}		
	q	%	q	%	q	%	q	%	q	%	
1^{ère} adsorption	4,996	39	2,097	17	4,638	38	2,346	19	2,691	20	
1^{ère} désorption	HCl	1,525	10	1,880	9	1,310	9	2,099	10	2,563	12
	HNO_3	1,305	9	1,785	9	1,096	7	1,978	10	2,366	11
	H_2SO_4	4,295	28	1,888	9	3,736	25	2,121	11	2,617	13
2^e adsorption	HCl	2,466	20	0,386	3	0,584	18	0,584	5	0,711	6
	HNO_3	2,363	19	0,242	2	2,014	17	0,431	4	0,609	5
	H_2SO_4	2,587	21	0,236	2	2,270	20	0,442	4	0,659	5

Dans la troisième série d'expériences, 3 cycles complets d'adsorption/désorption ont été réalisés. Les trois adsorptions ont été réalisées sur une même solution concentrée à 10 mg L^{-1} . Les trois désorptions ont été réalisées à pH 2 ou 3 en utilisant H_2SO_4 . Tout d'abord, il apparaît que les étapes de désorption sont plus efficaces à pH 2 (Tableau 54). En effet, lors des trois essais de désorption, la quasi-totalité des cinq métaux parvient à être désorbée à pH 2, alors que pour un pH de 3, l'aluminium et le chrome sont peu éliminés du matériau. En revanche, pour l'ensemble des cinq métaux, les deuxième et troisième étapes d'adsorption sont plus efficaces lorsque l'étape de désorption a été réalisée à pH 3.

Tableau 54. Quantités adsorbées/désorbées en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (10 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction du pH de désorption ajusté par H_2SO_4 .

		Al^{3+}		Co^{2+}		Cr^{3+}		Ni^{2+}		Zn^{2+}	
		q	%	q	%	q	%	q	%	q	%
1^{ère} adsorption	pH 2	4,479	92	2,883	61	4,422	91	2,986	63	3,403	67
	pH 3	4,400	90	2,783	59	4,380	90	2,888	61	3,269	64
1^{ère} désorption	pH 2	3,380	75	2,966	total	3,034	69	3,057	102	3,521	103
	pH 3	0,253	6	2,677	96	0,189	4	2,765	96	3,199	98
2^e adsorption	pH 2	2,351	48	1,220	26	2,362	49	1,298	27	1,495	29
	pH 3	3,920	80	1,324	28	3,929	81	1,440	30	1,846	36
2^e désorption	pH 2	2,048	87	1,283	total	1,870	79	1,366	total	1,642	total
	pH 3	0,705	18	1,471	total	0,668	17	1,589	total	2,113	total
3^e adsorption	pH 2	1,951	40	0,700	15	1,984	41	0,790	17	0,989	19
	pH 3	3,668	75	1,705	36	3,667	75	1,846	39	2,124	42
3^e désorption	pH 2	1,783	91	0,884	126	1,605	81	0,967	122	1,211	122
	pH 3	0,599	16	1,727	101	0,556	15	1,843	100	2,211	104

Ces diverses expériences ont mis en évidence que l'acide sulfurique était le plus efficace pour désorber les métaux, notamment l'aluminium et le chrome. En outre, un pH de 2 permet la désorption de la quasi-totalité des métaux retenus par le matériau. Néanmoins, ce traitement entraîne par la suite une réduction considérable des capacités d'adsorption du PET BTCA-CD (- 48 % d'adsorption en moyenne pour les 5 métaux après 3 cycles d'adsorption/désorption contre - 22 % à pH 3).

Afin d'évaluer si le processus de désorption entraînait une dégradation du polymère sur la fibre, des dosages de carbone avaient été envisagés. Ces derniers ont dans un premier temps été réalisés sur le textile brut et la fibre fonctionnalisée avant utilisation. Cependant, ces résultats préliminaires n'ayant pas mis en évidence de différence significative entre les deux matériaux, cette technique n'a pas pu être utilisée pour observer une éventuelle perte de carbone durant l'étape de régénération. Néanmoins, nous avons constaté, au cours des cycles adsorption/désorption, une perte de masse des matériaux (masse initiale du PET BTCA-CD : 50 mg ; masse finale : 42 mg). Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'un pH de 2 durant les étapes de désorption entraîne non seulement une désorption des métaux mais également une dégradation du polymère enrobé sur la fibre textile. Au vu de ces résultats, un pH de 3 semble donc plus adapté pour réaliser une régénération du PET BTCA-CD. En effet, à ce pH, la perte de masse s'est révélée très faible (masse initiale du PET BTCA-CD : 50 mg ; masse finale : 49 mg).

Pour valider totalement l'utilisation du matériau PET BTCA-CD en tant que traitement de finition « 3 en 1 », il serait également nécessaire d'effectuer une étape de régénération afin d'éliminer les substances organiques adsorbées par le textile. Dans ce cas, un lavage à l'aide d'un solvant (un alcool) pourrait être envisagé. Cette étude n'a pas encore été réalisée.

3.9. Tests à l'échelle industrielle en système dynamique

Des tests ont également été réalisés dans un environnement industriel (cf. partie II § 5.2.2.), avec des filtres poche en PET (matériaux commerciaux provenant de la société Mortelecque, déjà utilisés par l'industriel), fonctionnalisés ou non par des CDs réticulées, ayant subi un traitement au NaHCO_3 (Tableau 55), sur des volumes de 300 L à un débit de 75 L min^{-1} . Les filtres poche Te1 et Te2 sont utilisés comme témoin durant les expériences. Les filtres poche CD1, CD2 et CD3 ont été fonctionnalisés et possèdent une CEI théorique de $0,92 \text{ mmol g}^{-1}$. Il est à noter que la méthode de détermination de la CEI étant destructive, elle n'a pas pu être réalisée sur les échantillons de filtres poche qui doivent être complets pour les tests industriels. La CEI a donc été estimée au prorata d'échantillons similaires

Tableau 55. Caractéristiques des filtres poche utilisés durant les essais industriels.

	filtre Te1	filtre Te2	filtre CD1	filtre CD2	filtre CD3
fabricant	Mortelecque				
masse initiale (g)	130,2	133,4	135,0	134,9	129,3
masse finale (g)	130,2	133,4	199,0	190,0	185,0
taux de greffage (%)	-	-	47	41	43
CEI théorique (mmol g^{-1})	-	-	0,92	0,92	0,92

Ces tests ont été effectués sur trois solutions synthétiques, préparées à l'aide d'eau provenant d'un puits exploité par l'industriel, et contenant les cinq métaux à une concentration de 1 mg L^{-1} (Tableau 56), et sur trois effluents reconstitués (ER) grâce à des bains présents sur les lignes de production de l'entreprise Silac (Tableau 56). Chaque test a été réalisé sur 1 h (15 cycles), avec des prélèvements effectués toutes les 15 min. Avant chaque analyse, les prélèvements ont été acidifiés puis filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ afin de ne prendre en compte que le phénomène de filtration induit par le matériau lorsqu'il est utilisé en système dynamique. Les solutions 1 et ER1 ont été utilisées sur les filtres Te1 et Te2. Les solutions 2, 3 et ER2 ont été utilisées sur les filtres poche fonctionnalisés CD1, CD2 et CD3. Enfin la solution ER3 a été utilisée sur le filtre poche CD3 ayant déjà servi au traitement de la solution ER2. Avant d'être réutilisé, ce dernier a été agité dans une solution acidifiée par H_2SO_4 à pH 3 pendant 30 min afin de désorber les substances minérales (conditions établies suite aux tests de régénération présentés dans la section 3.8) puis le filtre a subi à nouveau un traitement au NaHCO_3 .

Tableau 56. Caractérisation chimique des effluents reconstitués (concentrations en mg L⁻¹).

	pH _i	Al	Co	Cr	Ni	Zn	B	Ca	Fe	K
solution 1	7,9	0,85	0,92	0,85	0,93	1,30	0,06	114,14	< LQ	6,49
solution 2	7,4	1,10	0,86	1,05	0,87	1,16	0,14	101,65	< LQ	5,95
solution 3	5,1	0,74	1,00	0,76	1,01	1,46	0,05	117,48	< LQ	6,35
ER1	8,4	31,14	< LQ	0,45	0,18	0,93	11,06	96,28	1,76	563
ER2	8,7	27,42	< LQ	0,40	0,17	0,87	10,42	87,78	1,84	503,4
ER3	8,3	32,74	< LQ	0,45	0,17	0,94	11,17	100,7	1,69	588,8
	Mg	Mn	Na	P	S	Si	Sr	Ti	F	DCO
solution 1	3,82	< LQ	9,86	0,11	13,00	4,26	0,17	< LQ	-	-
solution 2	3,41	< LQ	8,31	0,12	11,38	3,99	0,15	< LQ	-	-
solution 3	3,89	< LQ	17,34	0,06	13,06	4,27	0,17	< LQ	-	-
ER1	4,36	0,19	71,26	3,16	9,89	5,19	0,15	15,21	192	508
ER2	4,06	0,17	99,62	2,69	8,80	5,12	0,13	13,15	184	456
ER3	4,39	0,19	66,24	3,26	8,17	5,36	0,15	15,79	154	468

Les tests concernant les solutions synthétiques sont présentés sur la Figure 99. Tout d'abord, contrairement aux tests réalisés en laboratoire en batch, on observe que le filtre poche Te1 (brut) permet la rétention de plusieurs substances (Figure 99 a), notamment aluminium, cobalt, chrome, nickel et zinc respectivement à hauteur de 191 (75 %), 13 (5 %), 194 (76 %), 15 (5 %) et 171 mg (44 %) sur un volume de 300 L. Au total, le filtre Te1 a retenu 603 mg de substances inorganiques, ce qui démontre son efficacité en tant que filtre. Lorsque le filtre poche est cette fois fonctionnalisé (CD1), la rétention d'un nombre et d'une quantité plus importante de substances est observée (Figure 99 b). Il retient respectivement 306 (92 %), 2768 (9 %), 44 (17 %), 291 (92 %), 50 (19 %) et 227 mg (65 %) d'aluminium, calcium, cobalt, chrome, nickel et zinc sur les 300 L traités, mettant en avant le rôle du réseau du polymère. La quantité totale de substances inorganiques retenues est de 3930 mg soit 6,5 fois plus que le filtre poche brut. Lors de la troisième expérience, dans laquelle le pH_i de la solution 3 avait été ajusté à 5,1, le filtre poche fonctionnalisé (CD2) a éliminé une quantité dix fois moins importante de substances inorganiques (356 mg au total) que dans la solution 2 (3930 mg) (Figure 99 c).

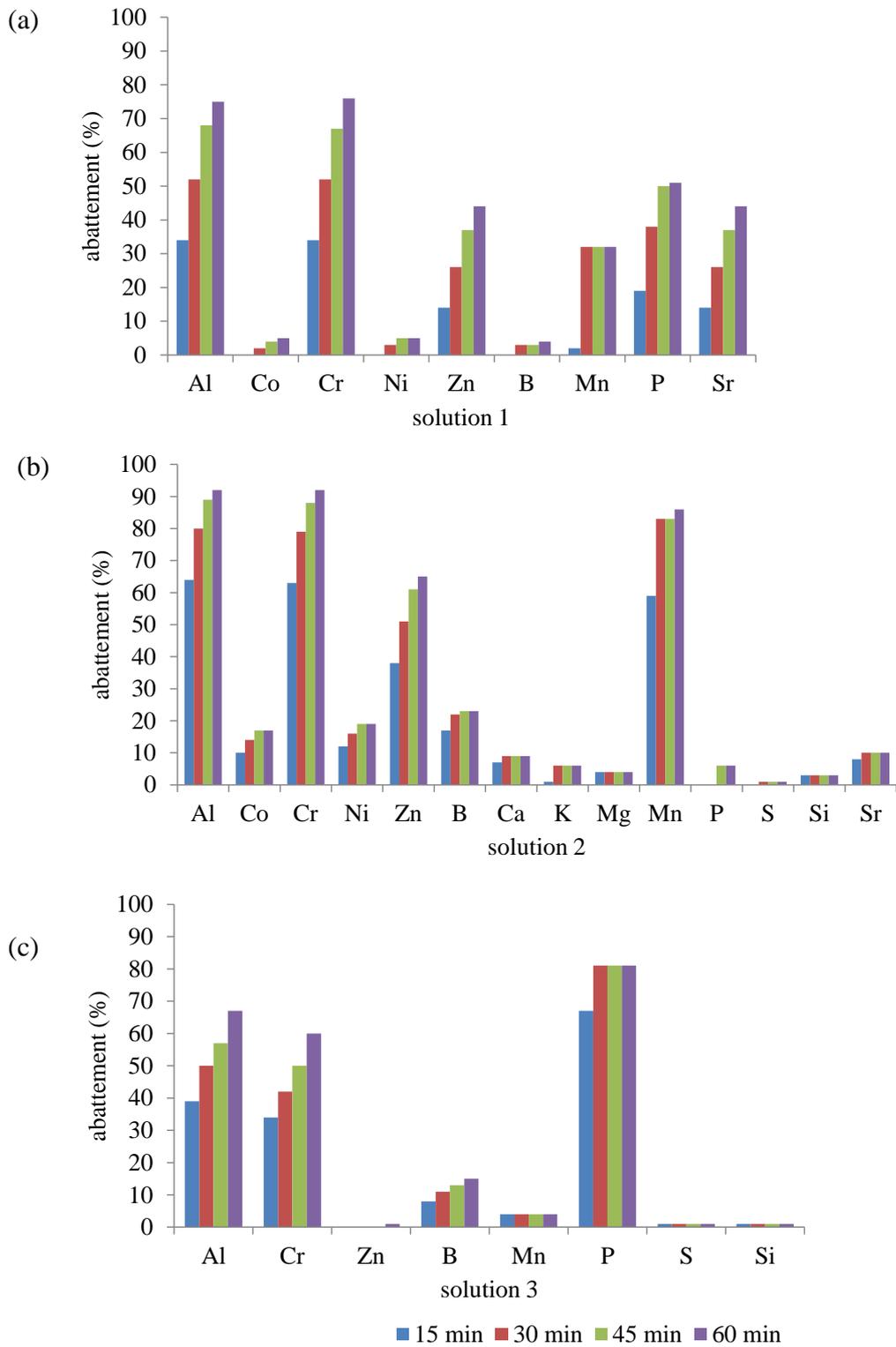


Figure 99. Abattement (%) en fonction du temps pour (a) solution 1 ($pH_i = 7,9$; $pH_f = 8,2$) traitée par le filtre poche Te1, (b) solution 2 ($pH_i = 7,4$; $pH_f = 8$) traitée par le filtre poche CD1 et (c) solution 3 ($pH_i = 5,1$; $pH_f = 6$) traitée par le filtre poche CD2.

Les tests réalisés à l'échelle industrielle sur des effluents plus complexes que les solutions synthétiques précédentes montrent des abattements moins importants pour les substances inorganiques (Figure 100). Le filtre poche brut Te2 retient 113 mg d'éléments inorganiques (mais 126113 mg en ajoutant les fluorures soit 15 % des substances inorganiques dosées dans le rejet) sur un volume de 300 L d'effluent (Figure 100 a). Les filtres poches fonctionnalisés ne permettent pas d'abattements supérieurs à 40 %. Dans le cas du filtre CD3, même si ce dernier ne présente pas les mêmes performances qu'avec la solution 2, il permet néanmoins la rétention d'un plus grand nombre de substances (Figure 100 b). Sur 300 L, il élimine notamment 517 (6 %), 3188 (12 %), 5373 (4 %) et 264000 mg (38 %) d'aluminium, de calcium, de potassium et de fluorures ce qui représente un total de 9644 mg si les fluorures ne sont pas pris en compte et un total de 273644 mg avec ces derniers (soit 35 % des substances inorganiques dosées).

Après une étape de régénération, le filtre poche CD3 ne parvient pas à retrouver les mêmes capacités d'adsorption pour ER3 (Figure 100 c). Dans ce cas, tous les abattements sont inférieurs à ceux obtenus pour ER2, excepté pour le paramètre DCO qui est abattu à hauteur de 11 %. Le filtre parvient tout de même à éliminer 8,6 % de la charge inorganique avec notamment la rétention de 339 mg d'aluminium, 1118 mg de calcium et 60000 mg de fluorures. Au total, le filtre CD3 régénéré permet la rétention de 1515 mg de substances inorganiques sans tenir compte des fluorures. De plus, la régénération a seulement permis la désorption de 42 % d'aluminium, 13 % de chrome, 11 % de nickel, 13 % de zinc, 7 % de bore, 18 % de calcium, 2 % de fer, 12 % de potassium, 14 % de magnésium, 11 % de manganèse, 27 % de silicium et 0,1 % de fluorures.

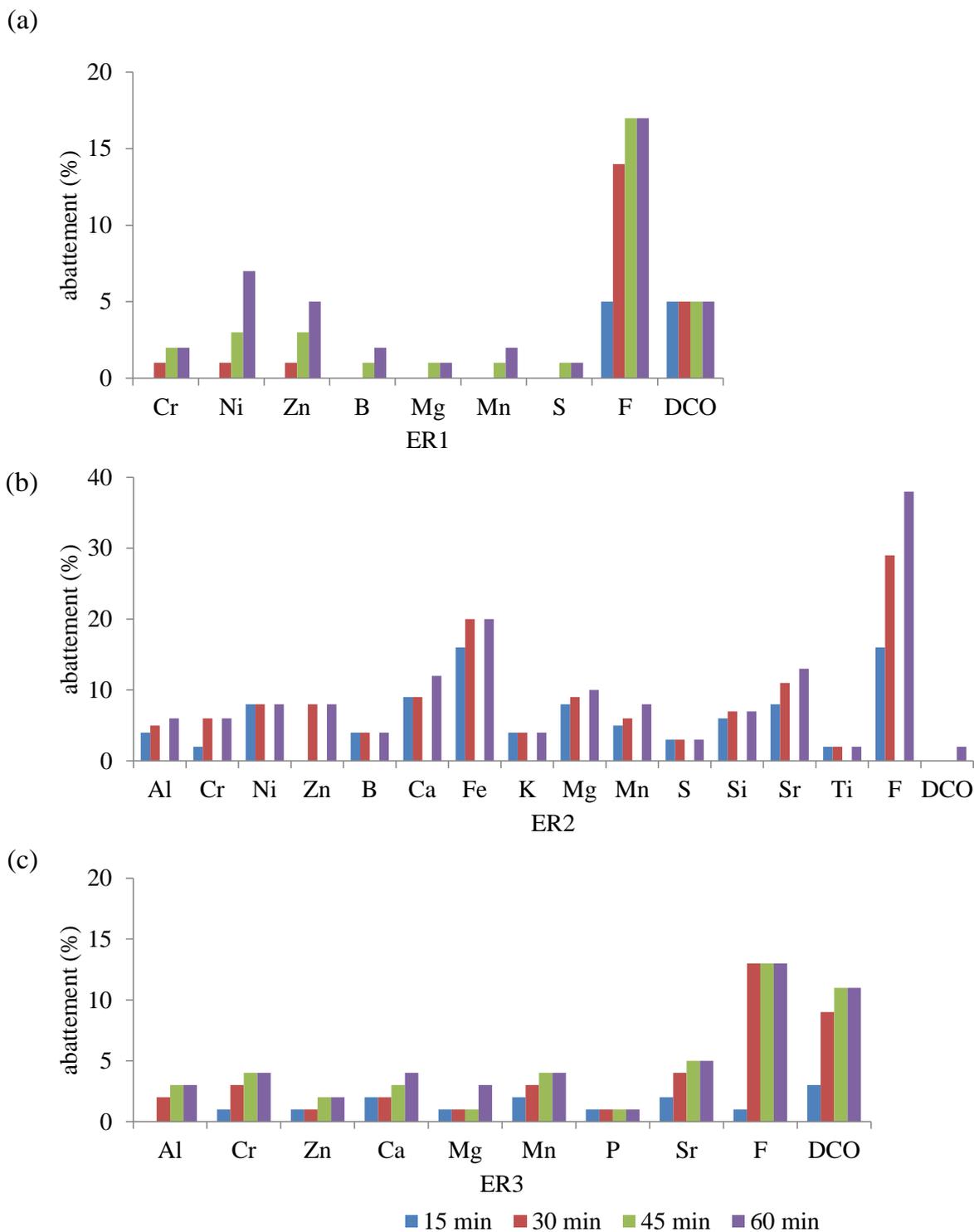


Figure 100. Abattement (%) en fonction du temps pour (a) ER1 (pH_i = 8,4 ; pH_f = 8,5) traité par le filtre poche Te2, (b) ER2 (pH_i = 8,7 ; pH_f = 8,6) traité par le filtre poche CD3 et (c) ER3 (pH_i = 8,3 ; pH_f = 8,4) traité par le filtre poche CD3 régénéré.

Les essais réalisés à l'échelle industrielle mettent en évidence la capacité de filtration apportée par les matériaux à base de PET. En effet, les filtres témoin utilisés sur les solutions synthétiques et les effluents reconstitués ont tous les deux permis l'élimination d'une certaine quantité de substances, ce qui n'était pas le cas en batch.

Cependant, l'enrobage des filtres par le polymère BTCA-CD présente toujours un intérêt significatif. En effet, il permet une rétention 6,5 fois plus importante dans le cas des solutions synthétiques et 85 fois plus importantes dans le cas des rejets reconstitués (sans les fluorures). De plus, tout comme lors des expériences réalisées en batch, le textile a permis la rétention d'une quantité importante d'anions (fluorures).

Nous pouvons supposer que les fluorures sont retenus grâce à la structure particulière du matériau, comme nous l'avons évoqué auparavant pour les chlorures, les sulfates et les nitrites (cf. section 3.5). Les fluorures pourraient être notamment retenus sous forme de complexes puisqu'ils peuvent facilement s'associer à l'aluminium, le calcium, le bore ou le magnésium en solution (ATSDR 2003, Bisson et al. 2011).

4. Bilan du chapitre 3

À travers cette étude, nous avons pu observer que les matériaux à base de CD étaient des adsorbants polyvalents capables de retenir des substances présentes à des concentrations proches de quelques milligrammes par litre (métaux et autres éléments inorganiques), mais aussi à des concentrations traces ($\mu\text{g L}^{-1}$ pour les substances organiques).

Dans un premier temps, nous avons pu constater l'efficacité des deux matériaux à traiter des solutions contenant des substances organiques quelles que soient les conditions testées. De bons résultats ont été obtenus en solutions synthétiques simples mais aussi en solutions plus complexes telles que des rejets industriels. Dans des rejets provenant de l'entreprise Zindel, le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD ont permis respectivement l'élimination de 45 % et 14 % de la pollution organique.

Les matériaux ont également montré leur capacité à traiter des solutions synthétiques polymétalliques. Pour ces substances, l'adsorption s'est avérée rapide (entre 10 et 30 min) quel que soit le matériau utilisé. Cette caractéristique est un avantage considérable en milieu industriel car la plupart des traitements en station durent moins d'une heure. En revanche, en présence de mélanges complexes, des phénomènes de compétition sont apparus, notamment avec des cations présents en grande quantité tels que le calcium. Néanmoins, les matériaux polyBTCA-CD et PET BTCA-CD ont respectivement permis la rétention de 268 mg L^{-1} et 813 mg L^{-1} (soit 13 %) de substances inorganiques dans les rejets de Zindel.

Si une part importante des éléments (environ 55 % pour une solution de 5 métaux à 1 mg L^{-1}) semble être retenue par une action directe des matériaux (interactions entre les éléments en solution et les matériaux tels que l'échange d'ions ou les interactions électrostatiques), nous avons pu démontrer qu'une partie de l'abattement (environ 27 %) était due à une action indirecte des matériaux, à savoir une augmentation du pH de la solution engendrant la formation d'hydroxydes métalliques. En effet, l'adsorption semble être très dépendante du pH pour les métaux ciblés (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}). Si on envisage d'utiliser le PET BTCA-CD comme traitement de finition sur site industriel, il faudrait appliquer un pH d'alimentation de 3 ou 8 pour obtenir les meilleurs abattements des métaux. Dans le premier cas, ce serait l'adsorption par chimisorption qui serait favorisée, alors que dans le deuxième cas ce serait la précipitation observée conjointement à l'utilisation du matériau.

Les différentes expériences ont également montré la capacité des matériaux et plus particulièrement celle du PET BTCA-CD à retenir certains anions, notamment grâce au réseau formé par le PET et l'enchevêtrement du polymère autour du textile. Les tests effectués en système dynamique ont également permis de mettre en évidence la capacité de filtration du PET BTCA-CD, que ce soit en laboratoire ou en conditions industrielles.

Il serait tout à fait possible d'envisager une régénération du textile car la désorption est quasi-totale à pH 3 avec H₂SO₄. Cependant, ce traitement entraîne rapidement une diminution des capacités d'adsorption (- 22 % après deux cycles adsorption/régénération). Ainsi, pour pouvoir développer ce procédé de traitement à l'échelle industrielle, il est nécessaire de poursuivre les investigations sur la régénération et/ou sur la synthèse des matériaux (réticulation plus importante).

Cette étude a mis en évidence la présence de nombreux processus complexes de rétention, que ce soit pour les substances organiques ou pour les substances inorganiques. Bien que l'échange d'ions, les interactions électrostatiques et les complexes d'inclusion soient les principaux phénomènes qui régissent les échanges entre les matériaux et les solutés, de nombreux autres mécanismes d'adsorption peuvent être évoqués, bien qu'ils n'aient pas été mis en évidence dans les expériences qui ont été conduites dans ce chapitre (Crini 2005, Steed et Atwood 2009, Zhao et al. 2015). La Figure 101 répertorie les interactions possibles entre les matériaux et les substances organiques et inorganiques.

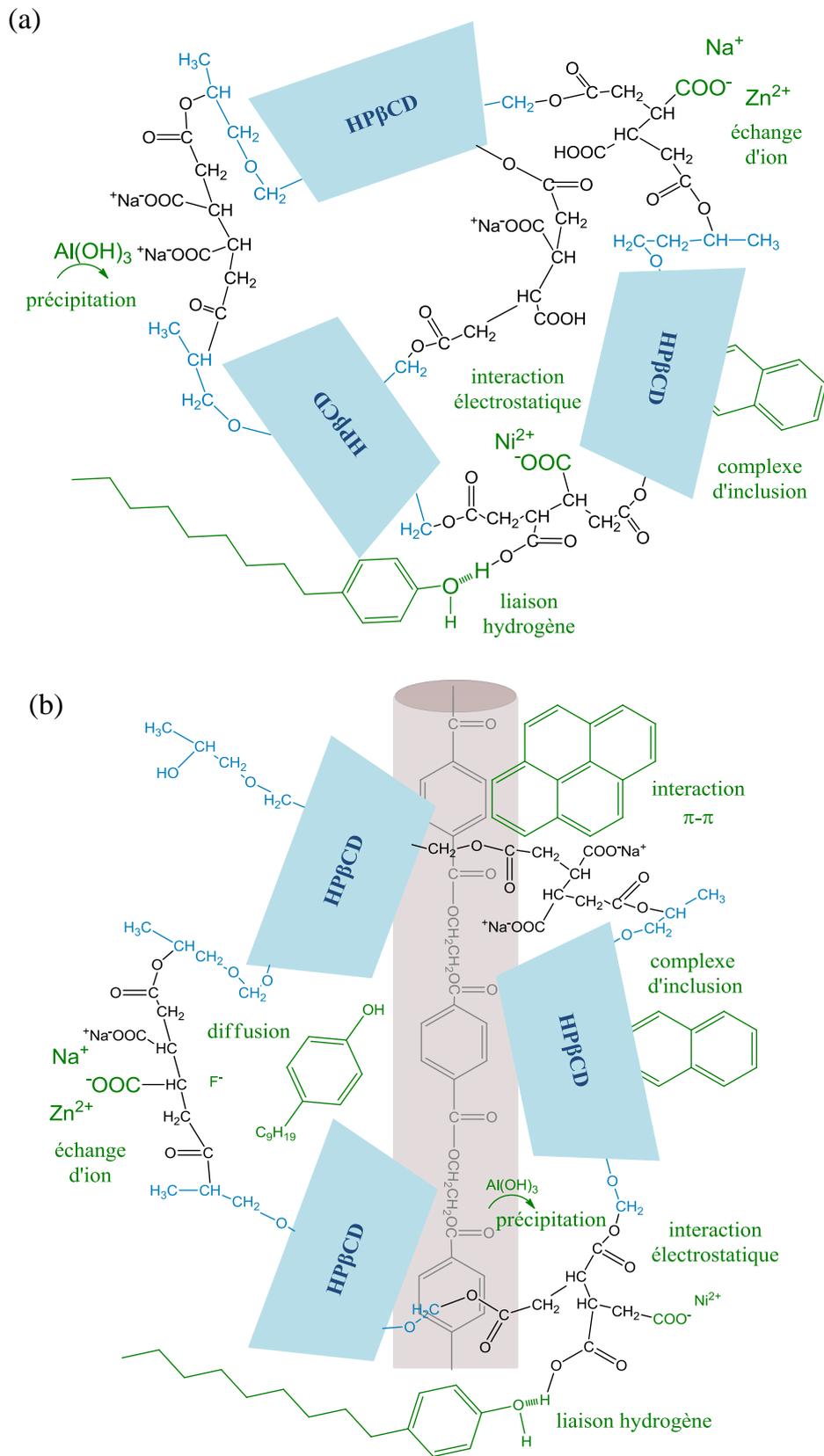


Figure 101. Interactions possibles entre les polluants et (a) le polyBTCA-CD basique et (b) le PET BTCA-CD basique.

Chapitre 4. Autres traitements innovants

Ce quatrième chapitre présente les résultats obtenus sur deux autres systèmes de traitements innovants spécifiques pour le traitement respectif des nitrates et des substances organiques. Comme nous l'avons observé dans le premier chapitre, les nitrates peuvent être présents à des concentrations non négligeables dans les rejets industriels, pouvant dépasser 500 mg L^{-1} . De plus, nous avons pu également constater la présence de nombreuses substances organiques dans les rejets caractérisés par des valeurs de DCO et COT important.

Ainsi, nous étudierons d'une part, l'efficacité de catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines échangeuses d'anions permettant la réduction sélective des nitrates en azote, et d'autre part, nous présenterons des procédés d'oxydation avancée permettant la dégradation de substances organiques des alkylphénols présents en solution à des concentrations s'élevant à une dizaine de milligrammes par litre.

1. Catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines échangeuses d'anions pour la réduction catalytique des nitrates dans l'eau

La concentration élevée en nitrates dans les eaux, supérieure à 50 mg L^{-1} , est aujourd'hui un problème majeur. Bien qu'ils soient largement apportés par l'agriculture intensive, l'industrie est aussi une source à ne pas négliger. En effet, les composés azotés sont souvent retrouvés dans des formulations de produits chimiques utilisés en entreprise, comme par exemple en TS. Ces derniers sont notamment responsables de l'eutrophisation des eaux et leur présence dans l'eau potable peut accroître le risque de méthémoglobinémie, connu sous le nom de syndrome du bébé bleu. Pour ces raisons, la problématique de l'élimination des nitrates présents dans les eaux est devenue un axe de recherche important. Actuellement, les méthodes physico-chimiques utilisées pour traiter les eaux contenant des nitrates sont l'échange d'ions, l'électrodialyse ou l'osmose inverse. Cependant, ces méthodes entraînent la formation de résidu, tel que les concentras, qu'il faut ensuite traiter. La réduction catalytique des nitrates en azote par l'intermédiaire de l'hydrogène, sans formation de résidus solides ou liquides, est une alternative très intéressante et fait l'objet de nombreuses recherches (Vorlop et Tacke 1989, Janssen et van Santen 1999, Ilinitch et al. 2000, Prusse et al. 2000a, Sa et Vinek 2005). L'objectif de cette méthode est la conversion sélective des NO_3^- en N_2 , OH^- et H_2O , sans formation finale de NO_2^- (réduction partielle) ou NH_4^+ (réduction excessive).

À cette fin, de nombreux catalyseurs ont été testés. Les catalyseurs proposés sont en majorité des systèmes bimétalliques supportés, basés sur l'association d'un métal noble et d'un métal promoteur (partie I chapitre 3 § 1.). Parmi les possibilités existantes, l'association Pd-Cu est la plus étudiée dans le cas de la réduction catalytique des nitrates (Batista et al. 1997, Ilinitich et al. 2000, Yoshinaga et al. 2002, Gao et al. 2003, Sa et al. 2005, Gasparovicova et al. 2006, Papa et al. 2014). Le support s'avère être aussi un paramètre important pour l'efficacité des catalyseurs. Gasparovicova et al. (2007) ont démontré que des catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines échangeuses d'ions sont plus sélectifs que les catalyseurs supportés sur de l'alumine. Dans cette étude, plusieurs catalyseurs bimétalliques Pd-Cu supportés sur une résine commerciale ont été préparés et comparés pour la réduction catalytique des nitrates. De plus, différentes conditions opératoires ont été testées afin d'obtenir les meilleurs rendements épuratoires.

1.1. Méthodes

Les matériaux utilisés dans cette partie ont été synthétisés suivant le protocole décrit dans la partie II § 4.1.4. De même, le montage expérimental employé pour l'ensemble des tests a été décrit dans la partie II § 5.2.4.

1.1.1. Caractérisation

La microstructure des matériaux a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), en utilisant un microscope à haute résolution (modèle FEI Quanta 3D FEG), équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX ; Apollo X). Les analyses ont été effectuées en vide poussé à différentes tensions d'accélération (5 – 20 kV). Les échantillons ont été immobilisés sur un ruban adhésif double face en carbone, sans revêtement.

1.1.2. Techniques analytiques

Les concentrations en nitrates, nitrites, ammonium et chlorures durant l'expérience sont quantifiées par chromatographie ionique (Dionex ICS-900). Le chromatographe est équipé d'un détecteur de conductivité et d'un suppresseur de conductivité. Une colonne AMMS 300 est utilisée pour les espèces anioniques et une colonne GMAO 300 est utilisée pour la quantification de l'ammonium. La phase mobile est constituée de carbonate de sodium et d'hydrogencarbonate de sodium pour la détection des espèces anioniques, et d'acide méthylsulfonique pour la détection de l'ammonium.

1.1.3. Exploitation des résultats

Pour l'interprétation des résultats, nous avons émis deux postulats : i) les chlorures résiduels de la résine sont échangés exclusivement avec des nitrates et ii) la formation d'autres composés lors des étapes de réduction catalytiques, outre N_2 , NO_2^- et NH_4^+ est exclue. Il est à noter que la formation de NO_2^- et NH_4^+ est non désirée durant la réduction catalytique, seule la conversion des nitrates en azote est souhaitée.

Par la suite, les résultats seront présentés via le taux de conversion en NO_3^- et la sélectivité envers N_2 , NO_2^- et NH_4^+ . Le taux de conversion, à l'état stationnaire du système, représente le pourcentage de nitrates convertis par le catalyseur en N_2 , NO_2^- et NH_4^+ confondu. La sélectivité envers un composé (N_2 , NO_2^- ou NH_4^+) représente le pourcentage de ce composé obtenu par rapport au NO_3^- converti. Le calcul pour la sélectivité envers N_2 est présenté par l'équation 44 (les concentrations sont à exprimer en concentrations molaires). De plus, les catalyseurs seront comparés en fonction de leur activité catalytique. Cette dernière est définie comme la quantité de nitrates réduite en fonction de la quantité de métal actif du catalyseur et du temps ($\text{mol } NO_3^- \text{ mol Me}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

$$\text{sélectivité envers } N_2 = \frac{[NO_3^-]_i - ([NO_3^-]_f + [NO_2^-]_f + [NH_4^+]_f)}{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f} \times 100 \quad (44)$$

1.2. Résultats

1.2.1. Tests préliminaires

Les catalyseurs ont d'abord été testés sur une solution contenant 300 mg L^{-1} de nitrates, afin d'atteindre plus rapidement l'état stationnaire du système. La Figure 102 présente les résultats de la réduction catalytique des nitrates obtenus pour les catalyseurs Pd, PdCu-1, PdCu-2 et PdCu-3 dont les caractéristiques figurent dans le Tableau 57. Dans le cas des catalyseurs Pd et PdCu-1, une activité faible est observée. L'élimination des nitrates est effective pendant les 300 premières minutes. De plus, elle est combinée aux échanges ioniques réalisés par la résine échangeuse d'anions (mis en évidence par la concentration du Cl^- retrouvé en solution). Tout comme Pd et PdCu-1, pour PdCu-2 et PdCu-3, dans un premier temps l'élimination des nitrates est due à la fois à la réduction catalytique et à l'échange ionique avec les ions Cl^- des résines. La réduction catalytique devient exclusive à partir de 300 min pour PdCu-2 et 500 min pour PdCu-3. À ce stade, les Cl^- de la résine échangeuse d'anions ont été complètement substitués par des ions NO_3^- .

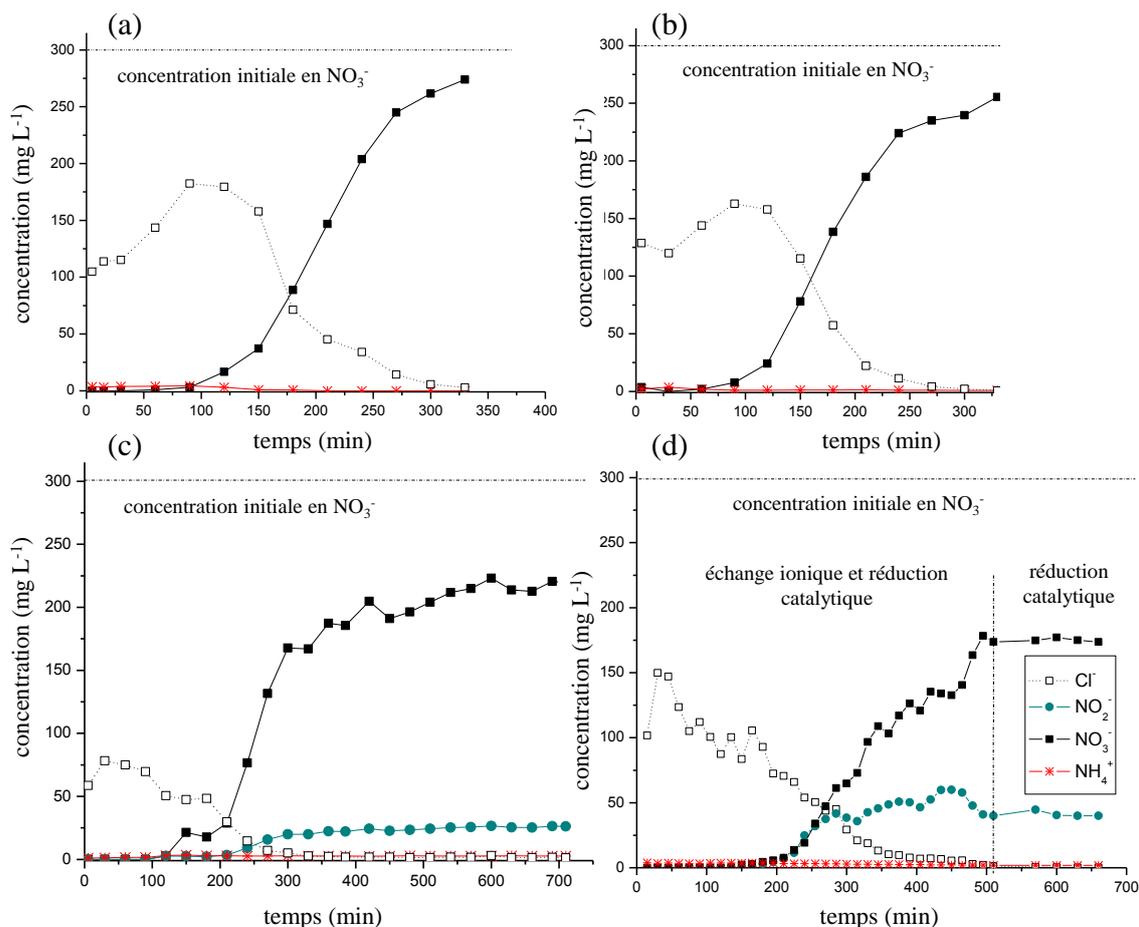


Figure 102. Variation des concentrations en Cl^- , NO_2^- , NO_3^- et NH_4^+ lors de la réduction des nitrates sur les catalyseurs (a) Pd, (b) PdCu-1 (c) PdCu-2 et (d) PdCu-3 ($[\text{NO}_3^-]_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).

La meilleure activité est obtenue pour le catalyseur PdCu-3 synthétisé par la réaction contrôlée de surface (Tableau 57). Au vu de ces résultats, seul le catalyseur PdCu-3 a été conservé pour les tests suivants.

Tableau 57. Activité catalytique des différents catalyseurs enregistrée pour un temps de réaction de 300 min ($[\text{NO}_3^-]_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).

	technique de dépôt		activité catalytique
	première étape*	deuxième étape*	$\text{mol NO}_3^- \text{ mol Me}^{-1} \text{ min}^{-1****}$
Pd	Pd – échange ionique	-	5,71
PdCu-1	Pd/Cu – échange ionique**	-	6,05
PdCu-2	Pd – échange ionique	Cu – échange ionique**	13,31
PdCu-3	Pd – échange ionique	Cu – réaction contrôlée de surface***	19,20

*suivi d'une réduction par HCOONa

** $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

*** $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

****Me : métal

1.2.2. Caractérisation du catalyseur PdCu-3

La cartographie du Pd montre que ce métal est bien réparti sur la résine, sans agglomération visible, avec néanmoins une concentration plus importante sur la partie externe (Figure 103). Le Cu déposé lors d'une réaction contrôlée de surface montre une dispersion similaire à celle du Pd.

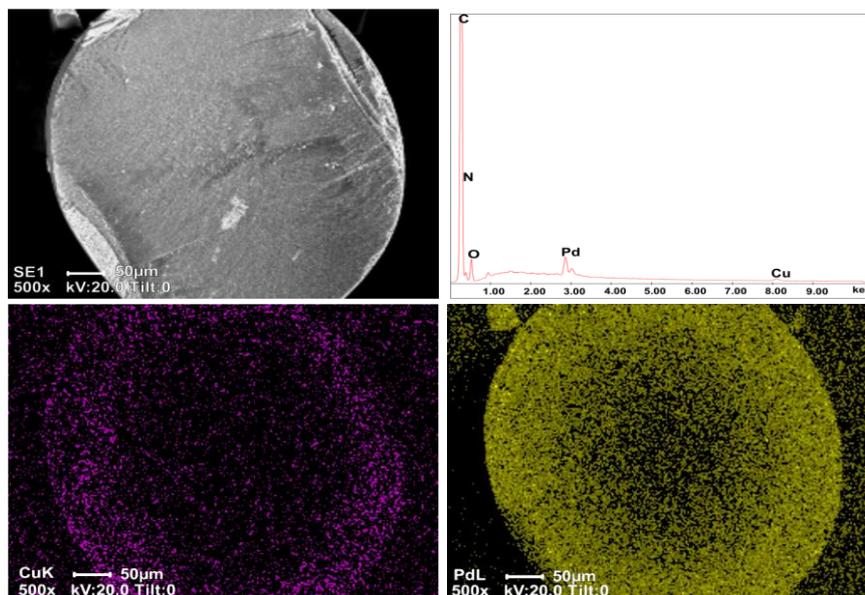


Figure 103. Image produite par MEB et cartographie produite par EDX de la distribution du Pd et du Cu sur une bille de PdCu-3.

1.2.3. Réduction catalytique des nitrates en présence du PdCu-3

1.2.3.1. Effet du débit de la solution de NO_3^-

Pour une concentration initiale en nitrates de 100 mg L^{-1} , le catalyseur PdCu-3 atteint l'état stationnaire à partir de 1020 min (Figure 104). Une fois l'état stationnaire atteint, la conversion des nitrates atteint environ 70 % pour un débit de solution de 1 mL min^{-1} (Figure 105). La diminution du débit de la solution engendre une augmentation de la conversion (Figure 105). Pour un débit de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$, la conversion devient totale. De plus, la diminution du débit de 1 mL min^{-1} à $0,25 \text{ mL min}^{-1}$ entraîne une augmentation de la sélectivité vers l'azote de 49 % à 65 %, mais aussi vers l'ammonium de 18 % à 32 %. Pour des débits de 0,25 et $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, la sélectivité envers N_2 est similaire. Ainsi, afin de limiter la production de NH_4^+ tout en conservant une sélectivité envers N_2 importante, c'est le débit de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ qui a été choisi pour la suite des expériences.

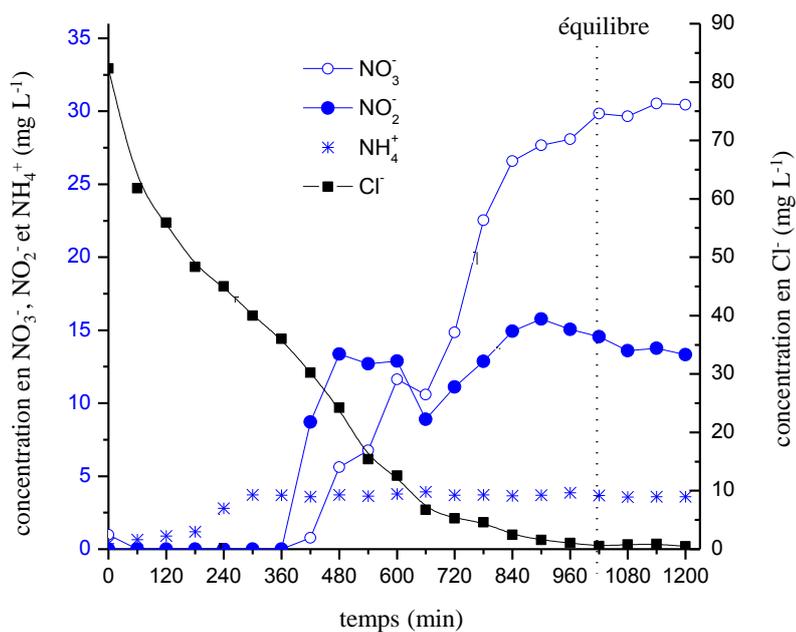


Figure 104. Variation des concentrations en NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ et Cl^- lors de la réduction des nitrates sur le catalyseur PdCu-3 ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).

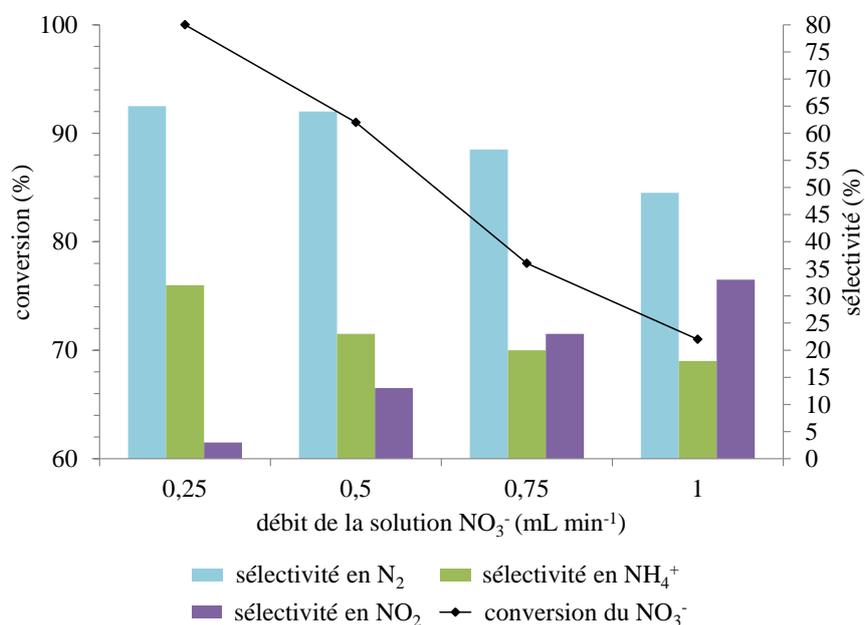


Figure 105. Variation de la sélectivité en N_2 , NO_2^- et NH_4^+ et du taux de conversion du NO_3^- lors de la réduction des nitrates sur le catalyseur PdCu-3 en fonction du débit de la solution ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).

1.2.3.2. Effet de la pression partielle en hydrogène

Il a été reporté par Horold et al. (1993b) que le contrôle de la pression partielle en H₂ pouvait permettre une réduction de la sélectivité envers NH₄⁺. Ainsi, afin de limiter la formation d'ammonium, l'hydrogène a été dilué par un flux d'argon et la pression partielle de H₂ a ainsi été abaissée de 1,0 à 0,5 et 0,25 atm. Grâce à cette diminution, une réduction de la sélectivité en ammonium et une augmentation de la sélectivité envers N₂ ont pu être observées (Tableau 58). En revanche, la conversion des nitrates a chuté de plus de 20 %.

Tableau 58. Influence de la pression partielle en H₂ sur la réduction catalytique des nitrates ($[NO_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; pHi = 6).

P _{H2} (atm)	conversion NO ₃ ⁻ (%)	sélectivité (%)		
		NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
1,00	91	16	20	64
0,50	79	18	17	65
0,25	70	18	12	70

1.2.3.3. Effet du pH

Selon les données de la littérature, pour la réduction catalytique des nitrates, le pH doit être maintenu entre 5 et 6,5, afin d'obtenir une bonne sélectivité envers N₂ et d'éviter une dissolution du cuivre à pH acide (Horold et al. 1993b, Janssen et van Santen 1999). Cette recommandation est valable pour les expériences effectuées en batch. En revanche, dans un système continu, le gradient de pH est généré le long du lit catalytique (Prusse et al. 2000b). C'est pourquoi les expériences suivantes ont été menées à pH initial acide (2,8 et 3,5) (Tableau 59). Un taux de conversion similaire a été obtenu pour les pH initiaux de 6,1 et 3,5. Néanmoins, la sélectivité envers l'azote est beaucoup plus élevée pour un pH initial de 3,5. Une nouvelle diminution du pH initial à 2,8 ne permet pas une meilleure sélectivité vers l'azote. De plus, elle conduit à une diminution de la conversion des nitrates.

Tableau 59. Influence du pH sur la réduction catalytique des nitrates ($[NO_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; débit de H₂ = 25 mL min^{-1}).

pHi	pHf	conversion NO ₃ ⁻ (%)	sélectivité (%)		
			NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	N ₂
6,1	10,5	91	16	20	64
3,5	7,5	95	1,5	5,4	93
2,8	4,5	89	2,9	7,9	89

1.2.3.4. Stabilité du catalyseur

Après 100 h d'utilisation, une diminution de 12 % a été observée pour la conversion ainsi qu'une diminution de 5 % pour la sélectivité envers N₂ (Tableau 60). La quantité de Pd et de Cu lixiviés en solution a également été évaluée par ICP MS. La perte de Pd s'est avérée être inférieure à 0,002 % et celle du cuivre ne dépassait pas 1 % de la quantité initialement déposée.

Tableau 60. Évaluation de la stabilité du catalyseur ($[NO_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; débit de H₂ = 25 mL min^{-1} , pHi = 6,7).

temps (h)	conversion NO ₃ ⁻ (%)	sélectivité N ₂ (%)
15-20	87	69
95-100	75	64

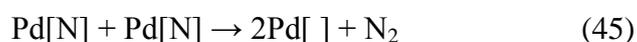
1.3. Discussion

Plusieurs catalyseurs ont été synthétisés : un catalyseur monométallique (Pd) et trois catalyseurs bimétalliques Pd-Cu. Ces derniers ont été synthétisés selon trois procédés différents. Le cuivre a été introduit par échange ionique simultané (PdCu-1) ou successif (PdCu-2) au dépôt de Pd, ou par réaction de surface contrôlée (PdCu-3). Des tests préliminaires ont montré que les catalyseurs Pd et PdCu-1 permettaient une réduction catalytique des nitrates très faible et effective seulement pendant les 300 premières minutes de réaction. En revanche, les catalyseurs PdCu-2 et PdCu-3 ont permis une meilleure réduction des nitrates. De ces deux catalyseurs, c'est le PdCu-3 qui montre la meilleure activité.

Ces résultats suggèrent que la méthode de préparation des catalyseurs affecte directement l'activité de réduction des nitrates, probablement à cause des différences dans la distribution du second métal sur la surface. Le dépôt de cuivre à partir de Cu(NO₃)₂ (réaction de surface contrôlée) conduit à une meilleure activité catalytique comparée aux systèmes utilisant CuCl₂ (échange ionique). Ce phénomène peut être expliqué par un meilleur contact entre les deux métaux par cette méthode de synthèse. Il est connu que, dans le cas des catalyseurs bimétalliques Pd-Cu, la première étape de réaction est la réduction des nitrates en nitrites via l'oxydation du cuivre. Le Pd permet notamment, grâce à l'adsorption dissociative de H₂, la réduction du cuivre (Ilinitch et al. 2000). Ainsi, afin de réaliser la réaction entre le cuivre et l'hydrogène provenant des centres actifs adjacents de Pd, un contact étroit entre les deux métaux est nécessaire (Barrabes et Sa 2011).

Cette configuration est rendue possible par un dépôt du Cu via les réactions de surface contrôlées. En effet, le cuivre y est réduit de préférence sur la surface des particules de Pd. Au contraire, l'échange ionique a tendance à engendrer une fixation du cuivre sur des sites d'échanges encore disponibles (Neyertz et al. 2010).

Outre la méthode de déposition du second métal, d'autres facteurs peuvent avoir un impact sur la réaction de réduction catalytique des nitrates. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été investigués, à commencer par l'impact du débit de la solution de NO_3^- . Il est apparu que la diminution du débit entraînait simultanément une augmentation du taux de conversion et de la sélectivité envers N_2 et NH_4^+ . Ces phénomènes sont la conséquence de l'augmentation du temps de contact entre la solution à traiter et le catalyseur. En effet, la réduction des NO_3^- passe d'abord par une réduction en NO_2^- avant d'aboutir progressivement à la formation de N_2 ou NH_4^+ (Horold et al. 1993b, Janssen et van Santen 1999, Prusse et al. 2000b). Or, la formation de N_2 requiert la combinaison de deux sites Pd[N] adjacents (réaction 45) alors que la formation de NH_4^+ nécessite l'hydrogénation de ces espèces (réactions 46 à 50) (Ilinitch et al. 2000). La formation de NH_4^+ demande un temps de contact plus long entre la solution et le catalyseur et elle est donc favorisée par des débits de solution plus faibles.



La diminution de la pression partielle en H_2 a engendré une augmentation de la sélectivité envers N_2 et une diminution de la sélectivité envers NH_4^+ et de la conversion des nitrates. En effet, comme l'ont démontré Ilinitch et al. (2000), la production de NH_4^+ nécessite un temps de contact plus important mais aussi une quantité d'hydrogène plus importante (cf. réactions 46 à 50). La limitation du flux d'hydrogène favorise donc la sélectivité envers N_2 , dont les réactions de formation nécessitent moins d'hydrogène. En revanche, la conversion est fortement impactée par la réduction de la pression partielle en H_2 (- 20 %). Ce phénomène est expliqué par le fait que l'ensemble des réactions ayant lieu sur les catalyseurs nécessite l'apport d'hydrogène (Ilinitch et al. 2000).

Une concentration trop faible de cet élément ralentit donc les réactions et diminue la conversion des nitrates. La modification de la pression partielle ne semble donc pas être la meilleure option pour améliorer la sélectivité envers N_2 , tout en conservant une conversion des nitrates élevée. Dans ce but, l'influence du pH a été testée. La réduction des nitrates produit des ions hydroxyde faisant augmenter le pH tout au long du lit catalytique. Or, il a été reporté dans certaines études que l'augmentation du pH pouvait entraîner une augmentation de la formation des nitrites et de l'ammonium (Prusse et al. 2000b, Centi et Perathoner 2003, Gasparovicova et al. 2006). L'utilisation de pH initiaux acides a permis de réduire cet effet. De plus, un pH initial de 3,5 permet une augmentation de la sélectivité envers N_2 . Ce résultat est en accord avec d'autres études qui reportent les effets positifs de l'utilisation de pH acides sur la conversion et la sélectivité envers N_2 (Horold et al. 1993b, Yoshinaga et al. 2002). En revanche, pour un pH plus acide (2,8), une faible diminution de la conversion et de la sélectivité envers N_2 a été observée. Ce résultat peut traduire le début de la dissolution du cuivre dans le système (Janssen et van Santen 1999).

L'optimisation de la méthode de dépôt et des paramètres opérationnels tels que le débit de la solution, la pression partielle en H_2 ou le pH initial se sont avérés importants afin d'obtenir des pourcentages de conversion de NO_3^- et de sélectivité envers N_2 élevés. De plus, le catalyseur PdCu-3 a montré une stabilité satisfaisante dans le temps. Par la suite, d'autres techniques de caractérisation ont été utilisées par l'équipe de recherche de Bucarest (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, cristallographie aux rayons X, chimisorption de H_2 et spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) permettant une meilleure caractérisation des matériaux et confirmant ces premiers résultats. De plus, afin d'élargir l'application de ce type de catalyseur, des tests ont mis en évidence la capacité de PdCu-3 à traiter des eaux contenant des composés organiques comme le 4-chlorophénol, par déshalogénéation. Les premiers résultats se sont avérés prometteurs, permettant une conversion complète du 4-chlorophénol en phénol. D'autres expériences ont également mis en évidence la capacité du catalyseur à traiter des eaux contenant simultanément des nitrates et du 4-chlorophénol.

Cette partie fait l'objet d'un article en cours de rédaction.

2. Procédé d'oxydation avancée pour traiter des solutions contenant des alkylphénols

De nombreuses techniques ont été étudiées afin d'éliminer les APs présents en solution comme la dégradation biologique, la photocatalyse, la filtration membranaire, l'adsorption... (Priac et al. In press). Dans notre cas, les substances organiques dont les APs, ont été bien retenues par les deux matériaux adsorbants présentés dans le chapitre 3 de la partie III. Néanmoins, ces matériaux sont destinés à être utilisés dans le cas de faibles concentrations dans les rejets (quelques microgrammes par litre). Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à une technique qui permettrait d'éliminer des concentrations plus importantes en substances organiques. L'étude présentée concerne la dégradation du 4-tert-octylphénol (4tOP) et du 4-nonylphénols (4NPs) par divers procédés d'oxydation avancée (ozonation, photolyse et photolyse de l'ozone).

2.1. Méthodes

Les tests réalisés dans cette partie ont été effectués sur les APs, 4tOP (isomère ramifié : phénol, 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl) et 4NPs (mélange d'isomères avec le groupe alkyl en position 4) (cf. Annexe 1). Le montage expérimental, ainsi que la méthode de dosage utilisée pour quantifier les APs et le COT ont été décrits dans la partie II § 5.3.1, § 3.3 et § 3.7.

2.1.1. Procédé d'oxydation avancée

Les tests de dégradation ont d'abord été réalisés sur des solutions synthétiques contenant uniquement 10 mg L^{-1} de 4tOP. L'élimination du 4tOP a été comparée selon quatre procédés de dégradation différents : i) l'ozonation (O_3), ii) la photolyse (UV), iii) la photolyse de l'ozone (O_3/UV) et iv) la photolyse de l'ozone à pH 11 (O_3/UV pH 11). Puis, des tests ont été conduits sur un mélange contenant 10 mg L^{-1} de 4tOP et 5 mg L^{-1} de 4NPs. Dans ce cas, l'élimination des substances a été comparée selon trois procédés de dégradation : i) l'ozonation, ii) la photolyse de l'ozone et iii) la photolyse de l'ozone à pH 11. Pour l'ensemble des tests n'ayant pas subi de modification de pH, le pH était celui de la solution initiale, soit environ 6. Chaque SS a été soumise pendant 2 h aux divers procédés d'oxydation. De plus, dans le cas de la photolyse, un flux d'air a été introduit dans la solution au même débit que l'air ozoné (10 L h^{-1}) utilisé durant les tests d'ozonation simple ou photochimique afin d'assurer une dynamique semblable dans le système.

2.1.2. Mise en évidence des sous-produits

Des tests préliminaires ont été réalisés afin de pouvoir identifier certains sous-produits de dégradation du 4tOP et du 4NPs. Dans ce but, trois solutions contenant 10 mg L^{-1} de 4tOP ont été préparées et soumises pendant 10 min aux traitements O_3 , O_3/UV et $\text{O}_3/\text{UV pH 11}$. De même, deux solutions contenant 5 mg L^{-1} de 4NPs ont été préparées. La première sera analysée sans avoir subi de dégradation afin de permettre l'identification des composés présents en solution, le 4NPs étant présenté comme un mélange d'isomères de chaîne et de cycle. La seconde a été soumise pendant 10 min au traitement O_3/UV .

Les solutions, ayant subi les différents traitements, sont éluées à très faible débit (environ 1 mL min^{-1}) sur une colonne ISOLUTE C18 (500 mg, 3 mL SPE columns) afin de retenir les éventuels sous-produits. Puis, 2 mL d'acétone sont passés sur la colonne afin de récupérer les sous-produits au sein d'un vial. Les produits d'oxydation partielle des APs ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) utilisant un chromatographe *Varian Saturn 2100T* opérant dans les conditions suivantes : (1) GC : (i) phase stationnaire : colonne capillaire FactorFour VF-5ms (20 m x 0,15 mm, épaisseur de film de 0,15 μm) ; (ii) gaz porteur : He (2 mL min^{-1}) ; (iii) injection *splitless*, 1 min purge de l'injecteur, température de l'injecteur : 250°C ; volume d'échantillon injecté, 1 μL ; (iv) programme de température : 5 min à 35°C , augmentation de la température avec 20°C par minute jusqu'à 280°C , 5 minutes à 280°C ; (2) MS : (i) mode de fonctionnement, IE ; (ii) le domaine de masse : 40-650 u.a.m; (iii) la vitesse de balayage : 1 balayage par seconde ; (iii) l'énergie d'ionisation : 70 eV ; (iv) température de la source : 200°C ; (v) température de l'interface : 280°C .

2.2. Résultats

2.2.1. Procédé d'oxydation avancée sur le 4tOP

Le 4tOP est éliminé par tous les traitements d'oxydation testés (Figure 106). L'ozonation, et la photolyse de l'ozone avec ou sans modification du pH_i permettent une élimination totale du composé au bout de 15 min de traitement. Néanmoins, la dégradation est sensiblement plus lente lors du traitement par ozonation. Dans le cas de la photolyse, 60 min sont nécessaires pour éliminer entièrement le composé initial. En ce qui concerne la minéralisation de la matière organique, l'ozonation simple (O_3) s'avère inefficace pour un temps de réaction de 120 min (Tableau 61).

En revanche, pour la photolyse et les processus photochimiques (O_3/UV et O_3/UV pH 11) une diminution du COT est observée (plus de 25%) à partir du 60 min (Tableau 61). Il doit être mentionné que pour le traitement UV, il ne s'agit pas seulement d'une photolyse du substrat organique, mais aussi d'une réaction d'oxydation car la formation d'ozone a été mise en évidence dans le gaz qui passe dans la solution aqueuse (avec une production de $0,04 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$). En comparant les processus photochimiques, une efficacité plus élevée a été obtenue pour le système O_3/UV pH 11. L'application de ce traitement pour un temps de 120 min, assure une minéralisation presque totale du polluant organique, avec une consommation d'ozone de $15,1 \text{ mgO}_3$ par mg de COT éliminé, inférieure à celui du traitement O_3/UV ($18,4 \text{ mgO}_3$ par mg de COT éliminé).

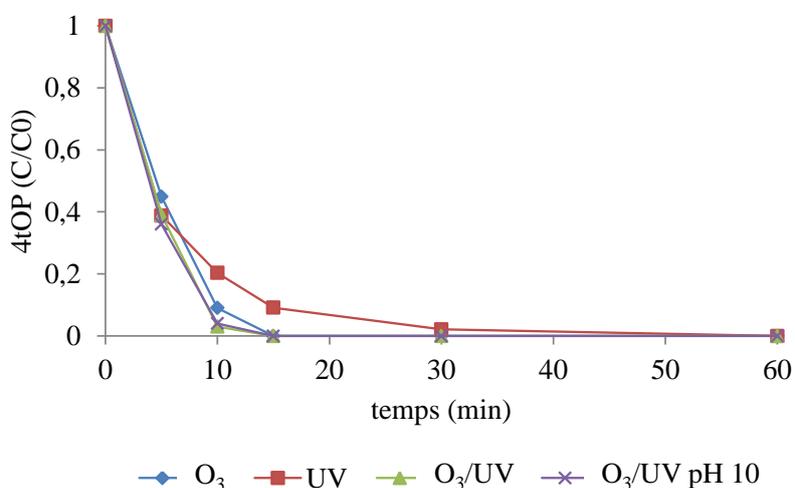


Figure 106. Évolution de la concentration en 4tOP en fonction du temps et du traitement.

Tableau 61. Évolution du COT (exprimé en concentration (mg L^{-1}) ou en abattement (%)) en fonction du traitement et du temps ($COT_{initial} = 8,16 \text{ mg L}^{-1}$).

temps (min)	O_3		UV		O_3/UV		O_3/UV pH 11	
	COT	abattement	COT	abattement	COT	abattement	COT	abattement
60			5,88	28	5,54	32	3,94	52
90	≈ 8	non quantifiable	4,26	48	3,4	58	3,00	63
120			2,69	67	1,75	79	0,61	93

2.2.2. Procédé d'oxydation avancée sur le mélange 4tOP et le 4NPs

Les composés 4tOP et 4NPs en mélange ne sont plus quantifiables dans les solutions après 15 min quel que soit le traitement (Figure 107). La cinétique de dégradation est cependant plus lente dans le cas de l'ozonation simple. De même, pour le composé 4NPs la dégradation du composé initial est plus rapide avec le traitement O₃/UV pH 11 (5 min). Concernant la minéralisation organique, dans le cas du mélange, l'ozonation simple s'est avérée inefficace. En revanche, tout comme pour le 4tOP seul, les processus photochimiques (O₃/UV et O₃/UV pH 11) ont permis une minéralisation totale pour un temps de 120 min.

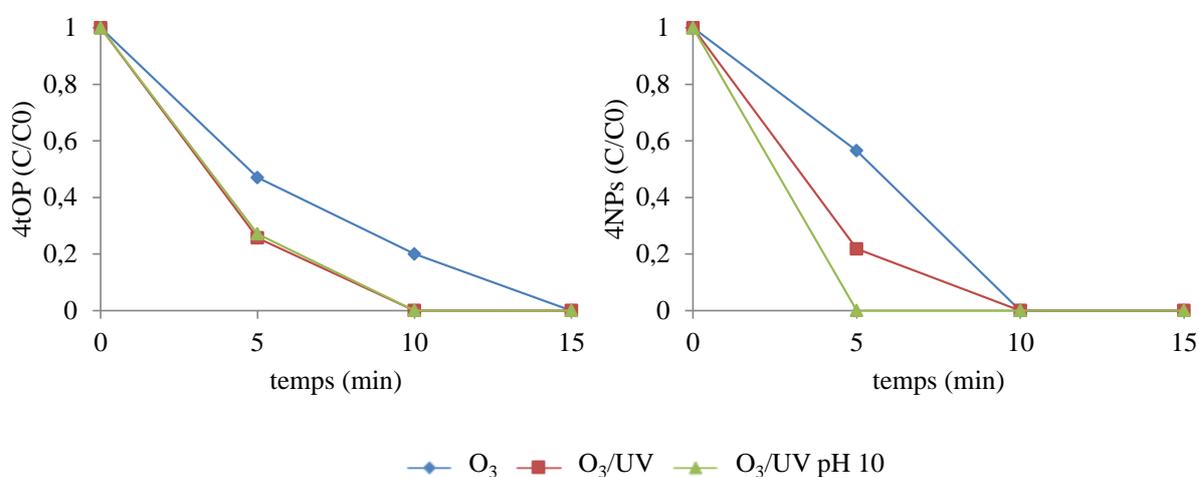
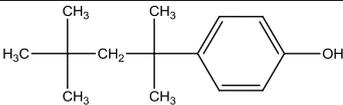
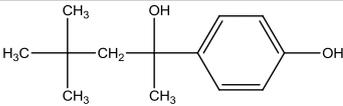
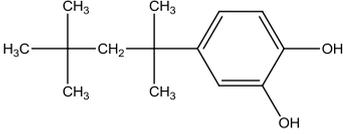
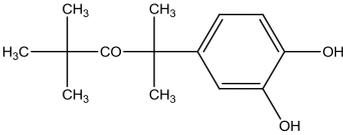
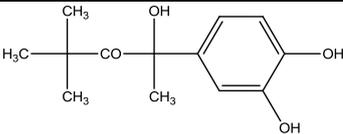
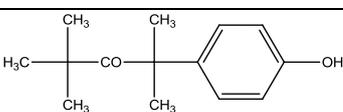
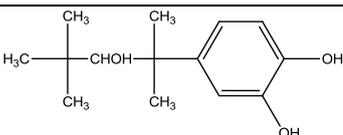


Figure 107. Évolution de la concentration en 4tOP et 4NPs en fonction du temps et du traitement.

2.2.3. Mise en évidence des sous-produits

Les analyses réalisées par GC/MS ont permis de mettre en évidence la présence de sous-produits de dégradation du 4tOP seulement dans le cas de l'ozonation seule. Dans le cas des traitements utilisant les processus photochimiques (O₃/UV et O₃/UV pH 11), cette technique n'a pas permis l'identification des produits d'oxydation partielle formés. Les 7 sous-produits d'oxydation du 4tOP identifiés dans le cas de l'ozonation, ainsi que les pics moléculaires et fragments majeurs associés, sont présentés dans le Tableau 62.

Tableau 62. Sous-produits probables de dégradation du 4tOP par ozonation et principaux pics moléculaires (en gras) et fragments majeurs.

substances	temps de rétention (min)	structure probable et nomenclature	pics moléculaires et fragments majeurs (m/z)
4tOP	31,30	 4-(1,1,3,3 –tétraméthylbutyle) phénol	206 , 135, 107
sous-produits			
1a	29,10	 4-(1,1,3,3 –triméthylbutyle 1-ol) phénol	208 , 191, 138
2a	36,02	 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyle) pyrocatéchol	222 , 151, 142, 124, 109
3a	36,60	 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyle 2-one) pyrocatéchol	236 , 151, 136, 125, 109
4a	36,91	 4-(1-hydroxy 1,1,3,3-tétraméthylbutyle 2-one) pyrocatéchol	238 , 222, 208, 195, 168, 154, 140, 109
5a	38,66	 4-(1,1,3,3 –tétraméthylbutyle 2-one) phénol	220 , 135, 121, 107
6a	40,88	 4-(1,1,,3,3 –tétraméthylbutyle 2,2-diol) phénol	238 , 222, 209, 167, 149, 135, 107

Dans le cas de la dégradation du 4NPs l'identification de sous-produits a été rendue impossible en raison de la présence d'une multitude d'isomères mais également de la concentration initiale du composé (5 mg L^{-1}) moins importante que pour le 4tOP (10 mg L^{-1}). Cependant, nous avons pu mettre en évidence les principaux isomères présents en solution, (Figure 108 et Tableau 63).

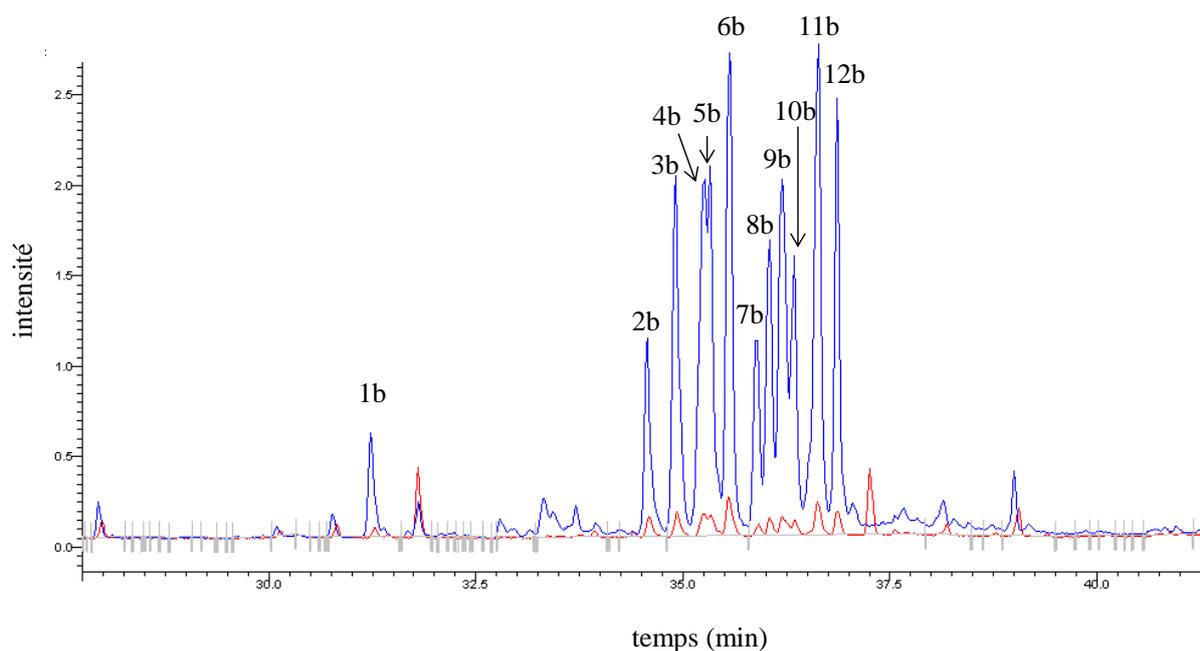
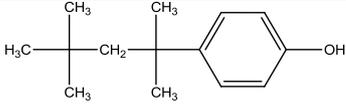
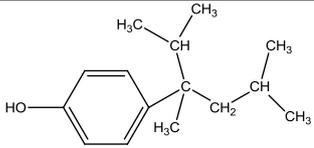
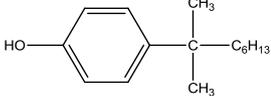
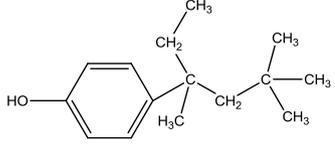
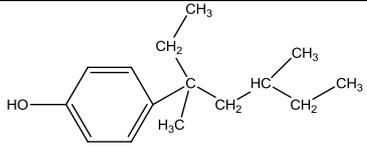
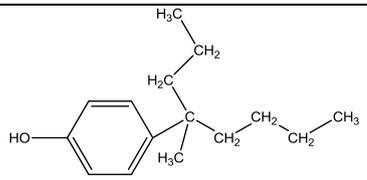
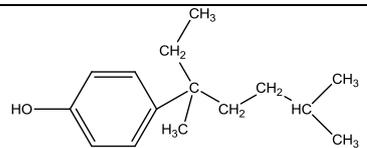
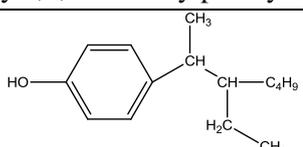
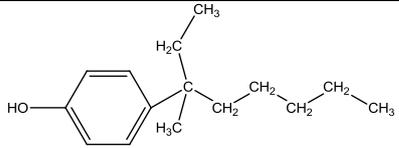


Figure 108. Chromatogramme du 4NPs réalisé par GC MS (l'interprétation des pics est donnée dans le Tableau 62).

Tableau 63. Isomères probables du 4NPs et principaux pics moléculaires (en gras) et fragments majeurs.

isomère	temps de rétention (min)	structure probable et nomenclature	pics moléculaires et fragments majeurs (m/z)
1b	31,25	 <p>4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyle) phénol</p>	206 , 135, 107
2b	34,56	 <p>4-(1-méthyl,1-isopropyl,3,3-diméthylbutyle) phénol</p>	220 , 177, 163, 121, 107
3b, 6b, 7b, 11b	34,92 ; 35,54 ; 35,88 ; 36,63		220 , 135
4b	35,26	 <p>4-(1-éthyle,1,3,3-triméthylbutyle) phénol</p>	220 , 191, 149, 121, 107
5b	35,32	 <p>4-(1-éthyle,1,3-diméthylpentyle) phénol</p>	220 , 191, 149, 121, 107
8b	36,04	 <p>4-(1-méthyle,1-propylpentyle) phénol</p>	220 , 177, 163, 121, 107
9b	36,19	 <p>4-(1-éthyle,1,4-diméthylpentyle) phénol</p>	220 , 191, 149, 121, 107
10b	36,34		220 , 191, 149, 107
12b	36,86	 <p>4-(1-éthyle,1-méthylhexyle) phénol</p>	220 , 221, 181, 149

2.3. Discussion

Les quelques résultats obtenus lors des expériences de dégradation mettent en évidence la capacité des techniques de POA à dégrader des substances organiques et notamment des APs. Les traitements les plus efficaces semblent être la combinaison de l'ozone et des rayonnements UV. De plus, l'utilisation d'un pH initial de 11 semble favoriser la dégradation du 4tOP et du mélange 4tOP – 4NPs. Cette accélération de la dégradation peut être due à plusieurs phénomènes. Tout d'abord, à pH basique, l'anion hydroxyde (OH^-) induit une cinétique de décomposition de l'ozone plus rapide et donc la présence de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) en quantité plus importante. De plus, la quantité d'alkylphénols déprotonés s'accroît avec l'augmentation du pH, le 4tOP possédant une constante de dissociation de 10,39 (Bledzka et al. 2009). Ces composés ionisés, plus solubles que le composé initial et possédant une densité électronique plus importante, vont réagir plus rapidement avec l'ozone et les radicaux hydroxyles.

Par analogie avec d'autres phénols, il peut être supposé que la forme dissociée du 4tOP va réagir au moins un ordre de grandeur plus vite que le composé initial (Neamtu et Frimmel 2006). Le changement progressif des APs en composés dissociés induit un changement dans l'intensité d'adsorption des UV. En effet, la présence en solution des composés dissociés provoque un déplacement du spectre d'adsorption qui permet un chevauchement plus important du spectre d'émission de la lampe UV et induit ainsi une plus grande adsorption des photons accélérant ainsi le phénomène de photodégradation (Bledzka et al. 2009, Huang et al. 2013).

Si les composés initiaux sont rapidement dégradés et ne sont plus détectés au bout de 15 min (60 min pour la photolyse seule), la mesure du COT en revanche met en évidence la présence d'autres substances organiques en solution. La dégradation complète des APs n'est réalisée qu'à partir de 120 min d'oxydation. Avant cela, la solution contient des sous-produits de dégradation du 4tOP et du 4NPs potentiellement nocifs.

Dans le cas du traitement du 4tOP par O_3/UV et O_3/UV pH 11, les sous-produits formés n'ont pas pu être mis en évidence par analyse GC/MS contrairement au traitement par ozonation simple. Or les dosages de COT soulignent la présence de composés organiques en solution (Tableau 61). Ce fait peut être dû à un état d'oxydation plus avancé dans le cas des traitements par les processus photochimiques. En effet, la diminution du COT est beaucoup plus rapide pour ces traitements que pour l'ozonation seule.

Ainsi, à ce stade, la plupart des produits d'oxydation détectés sont a priori des molécules polaires présentant une masse molaire réduite, probablement suite au clivage du noyau aromatique ou de la chaîne latérale tels que les acides carboxyliques, qui n'ont pas pu être identifiés par la technique de GC/MS utilisée. La présence de tels sous-produits, suite au traitement de composés organiques par une technique combinant ozone et UV, a déjà été mise en évidence dans des études précédentes. Sancey et al. (2014) ont montré, par l'intermédiaire d'une analyse par HPLC/UV-Vis-DAD, que la dégradation du 1,2-dichlorobenzène par O₃/UV conduisait notamment à la formation d'acide oxalique, acide maléique, acide malonique, acide malique et acide acétique.

Toutefois, malgré les faibles quantités de sous-produits formés, certains d'entre eux ont pu être identifiés suite au traitement par ozonation. Les composés identifiés mettent en évidence que l'attaque initiale des oxydants O₃ et [•]OH peut avoir lieu au niveau du noyau aromatique (sous-produit 2a) mais également au niveau de la chaîne latérale (sous-produits 1a et 5a). Au total, nous avons pu identifier six sous-produits probables, dont quatre d'entre eux (1a, 2a, 5a et 6a) ont été également recensés par Brand et al. (2000) dans le cas de la dégradation du 4tOP photo-induite par Fe(III) dans une solution d'eau et d'acétonitrile. Les faibles quantités de sous-produits formés n'ont pas permis d'évaluer les proportions dans lesquels ils apparaissaient. Cependant, selon plusieurs études, le 4-tert-octylcatéchol (2a) serait le principal sous-produit formé en solution durant la dégradation du 4tOP (Brand et al. 2000, Mazellier et Leverd 2003, Bledzka et al. 2009, Huang et al. 2013).

Dans le cas de la dégradation du 4NPs aucun sous-produit n'a pu être quantifié. En revanche, 11 isomères, également caractérisés par Wheeler et al. (1997), ont pu être identifiés. Au sein de ses isomères les composés 4b, 5b et 9b, possédant les mêmes fragments majeurs, ont été différenciés en tenant compte des structures des isomères proposées par cette équipe qui a utilisé une technique d'identification similaire à celle employée dans cette étude. Ainsi, la structure probable de ces trois isomères a été attribuée en fonction de leur ordre d'apparition respectif sur le chromatogramme.

Au total, Wheeler et al. (1997) ont identifié 22 isomères, répartis en cinq catégories en fonction des configurations obtenues au niveau du carbone alpha (groupe 1 : configuration alpha-diméthyl ; groupe 2 : alpha-méthyl, alpha-éthyl ; groupe 3 : alpha-méthyl, bêta-méthyl ; groupe 4 : alpha-méthyl et groupe 5 : alpha-méthyl, alpha-propyl).

Ainsi, les isomères que nous avons identifiés peuvent être classés au sein du groupe 1 (3b, 6b, 7b et 11b), groupe 2 (4b, 5b, 9b et 12b), groupe 4 (10b) et groupe 5 (2b et 8b). Outre les différents isomères recensés, nous avons également identifié le 4tOP (1b). La présence de cette substance, ne faisant pas partie des isomères du 4NPs, peut être la conséquence d'une impureté du produit d'origine ou d'une contamination lors des diverses manipulations des échantillons.

Lors de cette étude, la présence de faible quantité d'isomères ou des sous-produits formés a rendu l'interprétation des analyses difficile. Afin de confirmer la présence en solution de ces substances d'autres tests doivent être réalisés. Tout d'abord, il serait intéressant d'effectuer l'analyse des solutions suite à un temps de dégradation plus court (par exemple 5 min au lieu de 10 min) afin notamment de pouvoir analyser les sous-produits formés dans le cas de la technique O₃/UV. De plus, les tests pourraient être envisagés sur des solutions plus concentrées afin d'améliorer la lecture des chromatogrammes. Cependant, pour les deux composés utilisés, la limite de solubilité était déjà atteinte lors de nos expériences (respectivement 10 mg L⁻¹ et 5 mg L⁻¹ pour le 4tOP et le 4NPs). Afin d'augmenter la solubilité des composés, Brand et al. (2000) ont notamment étudié des solutions contenant 5 % d'acétonitrile. La solubilité du 4tOP atteint ainsi à 27 mg L⁻¹. De plus, afin de confirmer la présence de certains sous-produits tels que les acides carboxyliques d'autres analyses par CLHP ou RMN devraient être réalisées.

3. Bilan du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à d'autres techniques innovantes capable de traiter des concentrations plus importantes de substances présentes dans les rejets industriels (100 mg L^{-1} pour NO_3^- , 10 mg L^{-1} pour 4tOP et 5 mg L^{-1} pour 4NPs). Ces techniques d'oxydation et de dégradation ont la particularité de permettre la dégradation totale ou la transformation des polluants, évitant ainsi la formation de déchets à éliminer. Les deux techniques utilisées se sont avérées efficaces en laboratoire pour le traitement des nitrates et des APs.

Les tests préliminaires réalisés sur les catalyseurs Pd-Cu permettant la transformation des nitrates en azote ont mis en évidence que la méthode de synthèse avait un impact sur l'efficacité des matériaux. Ainsi, les catalyseurs les plus efficaces se sont avérés être ceux pour lesquels le deuxième métal (le cuivre) a été introduit par une réaction de surface contrôlée. Par la suite, il est apparu que des paramètres tels que le débit de la solution, la pression partielle en H_2 ou encore le pH de la solution jouaient un rôle important dans la dynamique de transformation des nitrates. Les tests réalisés en laboratoire sur des solutions synthétiques se sont avérés prometteurs. La prochaine étape consistera à tester ces matériaux sur des rejets industriels contenant une quantité importante de nitrates. Ces tests pourraient permettre d'observer la présence éventuelle de phénomène de compétition entre les substances pour les sites de réduction catalytique.

Durant les tests d'oxydation avancée permettant la dégradation des APs, il est apparu que le dosage des composés initiaux n'était pas suffisant pour évaluer le traitement des solutions aqueuses contenant des APs. La mesure du COT s'est avérée plus adaptée pour mettre en évidence la minéralisation des composés organiques et a permis de rendre compte du temps réel de traitement nécessaire pour aboutir à une dégradation totale des composés (entre 90 et 120 min pour le traitement O_3/UV). De plus, les faibles concentrations présentes en solution ont rendu difficile l'identification des sous-produits de dégradation présents en solution. Il serait donc à présent intéressant de réaliser des tests complémentaires afin d'identifier avec plus de précision les composés formés lors des différents traitements (UV, O_3 , O_3/UV et $\text{O}_3/\text{UV pH11}$). En outre, tout comme les catalyseurs Pd-Cu, la réalisation de tests sur des rejets réels sera nécessaire afin de mettre en évidence, d'une part si d'autres substances organiques peuvent être éliminées par cette technique, et d'autre part si cette dernière pourrait être viable dans un environnement industriel.

Partie IV. Discussion générale

Cette partie est dédiée à la synthèse et à la discussion des résultats obtenus durant ce travail de thèse.

À travers les travaux réalisés pendant ce travail de thèse, nous avons souhaité aborder la problématique de la réduction des substances dangereuses (SD) et des substances dangereuses prioritaires (SDP) présentes dans les rejets du secteur du traitement de surface.

1. Traitements innovants : du laboratoire à l'échelle industrielle

Nous avons pu observer, en laboratoire, que les matériaux contenant des molécules de CDs réticulées par du BTCA permettaient de traiter à la fois les substances organiques et minérales dans des gammes de concentrations similaires à celles qui peuvent être rencontrées dans les rejets. Mais, comment ces deux matériaux pourraient-ils être mis en place au sein d'une station de traitement des eaux industrielles ?

Le polyBTCA-CD, qui se présente sous forme de poudre, pourrait être utilisé de manière identique à un charbon actif en poudre (CAP) c'est-à-dire conjointement aux traitements de clarification. Il pourrait être utilisé en continu ou de manière ponctuelle (lors de pic de pollution comme c'est le cas pour le CAP) au niveau de la coagulation, la précipitation ou la floculation (Figure 109). Dans le cas d'un ajout au niveau de l'étape de floculation, le polyBTCA-CD se trouverait inséré dans les floes formés et serait ensuite extrait de la même manière que les boues (Degrémont 2005). Le PET BTCA-CD pourrait être utilisé comme un réel traitement de finition, placé juste avant le rejet final (Figure 109). Il permettrait ainsi le traitement simultané des MES, des composés inorganiques et des molécules organiques et constituerait un matériau « 3 en 1 ». Les deux matériaux pourraient être utilisés de manière complémentaire ou non, en fonction des traitements présents dans la station de traitement des eaux.

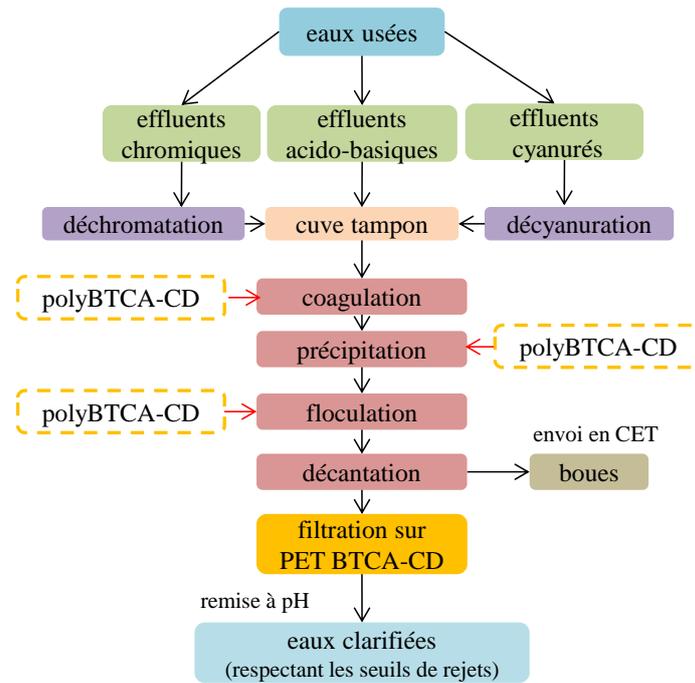


Figure 109. Configuration possible d'une station de traitement des eaux utilisant le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD.

Dans le cas du polyBTCA-CD, si ces matériaux devaient être utilisés à l'échelle industrielle, un ajustement de la dose devra être réalisé en fonction des caractéristiques générales du rejet (concentrations en éléments majeurs, notamment : Ca, Mg, Mn, K...). En effet, nous avons pu observer dans la partie III chapitre 3 qu'une augmentation de la dose de matériau permettait d'augmenter la rétention des polluants ciblés par les industriels (Al, Co, Cr, Ni et Zn) et ainsi de diminuer les phénomènes de compétition entre les cations. De plus, afin d'estimer l'applicabilité de ce matériau à l'échelle industrielle, nous avons souhaité comparer le polyBTCA-CD à un matériau conventionnel qui pourrait être utilisé de manière identique. Ainsi, le polyBTCA-CD a été comparé à deux CAP pour le traitement de rejet industriel (Figure 110). Les résultats mettent en évidence que le polyBTCA-CD est aussi efficace que certains charbons pour le traitement de Al, Zn et Cr. En revanche, la rétention de Co et Ni est plus importante avec les charbons actifs. Cependant, tout comme le polyBTCA-CD, les abattements des CAP peuvent être extrêmement variables en fonction des rejets. De plus, contrairement au polyBTCA-CD, le charbon commercial Oxbow relargue une quantité non négligeable d'éléments inorganiques tel que Al, Ca et Mg (Tableau 64) et organiques tels que les HAPs (Tableau 65). Certains HAPs sont notamment relargués dans des concentrations équivalentes voir supérieures (notamment pour les HAPs lourds) à celles retrouvées dans les rejets de l'entreprise Zindel (cf. Partie III chapitre 1 § 3.2.).

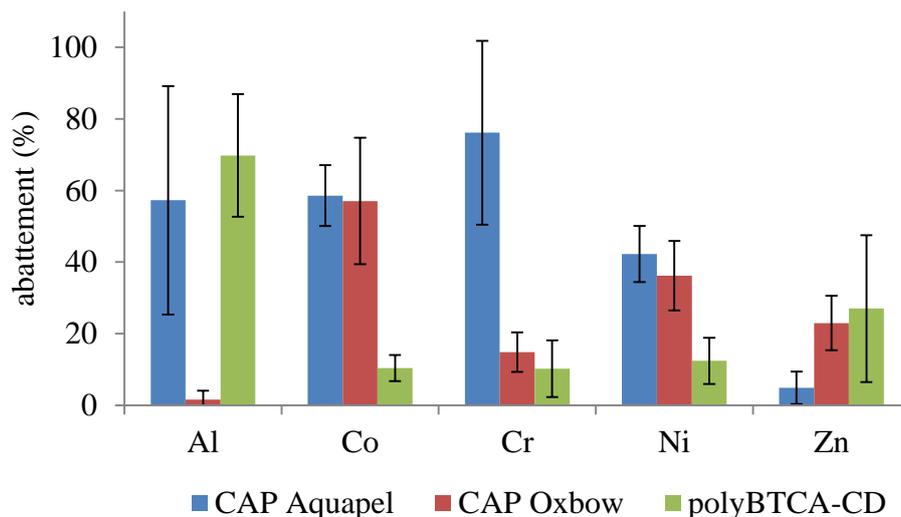


Figure 110. Comparaison des abattements obtenus pour Al, Co, Cr, Ni et Zn pour des rejets de chez Zindel pour deux charbons en poudre (Aquapel et Oxbow) (données provenant du stage de master 2 de Lucile Mougin en 2014) et pour le polyBTCA-CD (dose : 2 g L⁻¹ ; temps de contact : 4 h, agitation 250 rpm).

Tableau 64. Éléments inorganiques relargués (mg L⁻¹) par le CAP Oxbow dans de l'eau osmosée (dose : 2 g L⁻¹ ; temps de contact : 4 h).

charbon actif	Al	Ca	Mg	Na	Si	Sr
CAP Oxbow	0,23	5,97	6,82	0,22	0,74	0,08

Tableau 65. HAPs relargués (ng L⁻¹) par le CAP Oxbow dans de l'eau osmosée (dose : 2 g L⁻¹ ; temps de contact : 4 h).

charbon actif	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR
CAP Oxbow	49,53	10,90	34,43	74,25	202,8	17,47	276,05	233,20
charbon actif	BaANT	CHY	BbFLT	BkFLT	BaPYR	IcdPYR	dBahANT	BghiPL
CAP Oxbow	112,07	133,02	130,16	130,47	123,87	82,86	37,01	126,61

Dans le cas du PET BTCA-CD, un enrobage plus important pourrait être envisagé afin d'obtenir une plus grande densité de fonctions carboxyliques. En outre, le PET BTCA-CD, en plus de présenter des mécanismes de rétention similaire au polyBTCA-CD, a montré, grâce à sa structure particulière (polymère de CDs enrobé sur un textile de PET), sa capacité à retenir certains anions tels que les fluorures, les chlorures, les sulfates ou les nitrites (par des phénomènes de piégeage au sein de cette structure). Cette capacité de filtration est un atout pour le traitement des rejets industriels tels que ceux du traitement de surface.

En effet, selon les pH et les espèces présentes en solution, une part importante des substances inorganiques peut se trouver sous forme particulaire (hydroxydes métalliques, colloïdes, complexes...). Dans le cas du rejet de Zindel, on observe notamment la présence d'une quantité non négligeable d'Al, Cr et Fe sous forme particulaire (Figure 111). En revanche, la charge organique, « représentée » par le paramètre DCO, est majoritairement présente sous forme soluble. Durant les essais réalisés à l'échelle industrielle, le PET BTCA-CD a également démontré des performances épuratoires supérieures en comparaison aux systèmes de filtration (filtre poche) classiquement utilisés dans le milieu industriel.

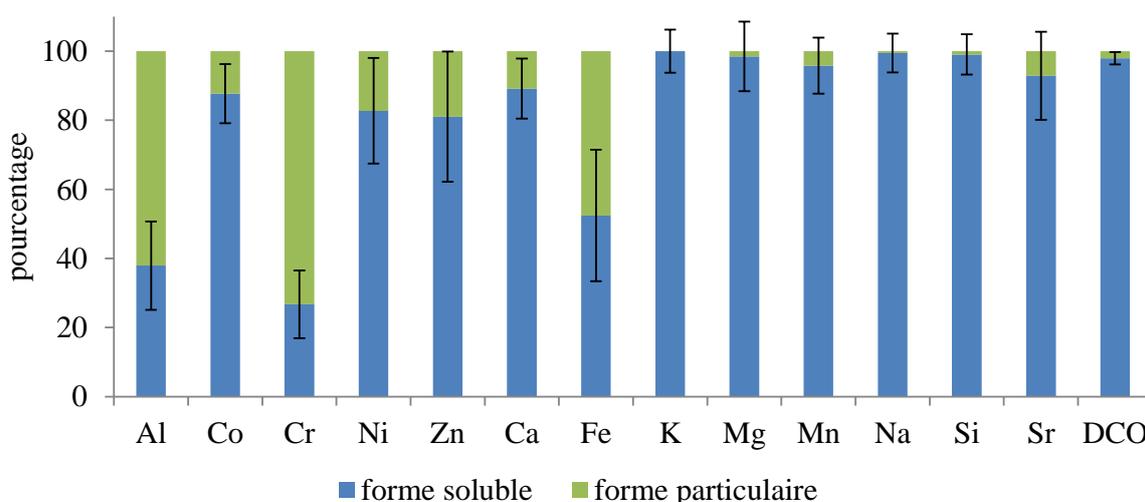


Figure 111. Part d'éléments solubles et particulaires dans les rejets de Zindel ($n = 7$)(Mougin 2014).

Par la suite, nous avons souhaité comparer nos matériaux à d'autres matériaux conventionnels utilisés pour ce type de traitement. Cependant, dans la littérature, la majorité des données concernent des tests sur des solutions monométalliques, ce qui rend difficile la comparaison avec nos données principalement établies avec des mélanges polymétalliques pour mieux représenter la complexité des rejets industriels. Néanmoins, dans le cas du PET BTCA-CD, nous avons réalisé quelques tests sur des solutions contenant soit de l'aluminium, soit du nickel qui ont permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption (q_{max}). Les différentes données sont présentées dans le Tableau 66 et comparées à des CA commerciaux. Nous pouvons observer, que dans le cas de solutions monométalliques, le PET BTCA-CD possède des capacités d'adsorption similaires voire plus importantes que certains CA.

Tableau 66. Exemples de capacité d'adsorption maximale sur des substances inorganiques obtenues par le PET BTCA-CD et des CA commerciaux (charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grain (CAG)).

adsorbant	élément	qmax (mg g ⁻¹)	référence
PET BTCA-CD (CEI 1,33 mmol g ⁻¹)	Al ³⁺	46,44	cette étude
PET BTCA-CD (CEI 1,33 mmol g ⁻¹)	Ni ²⁺	48,23	cette étude
PET BTCA-CD (CEI 0,90 mmol g ⁻¹)	Ni ²⁺	23,30	(Ducoroy et al. 2008)
PET BTCA-CD (CEI 0,90 mmol g ⁻¹)	Zn ²⁺	27,80	(Ducoroy et al. 2008)
CAG (Loba Chemie, Inde)	Al ³⁺	2,20	(Singh et al. 2006)
CAP (Merck)	CrVI	2,51	(Strkalj et al. 2015)
CAP (Riedel de Haën, Allemagne)	CrVI	70,92	(Rahman et al. 2014)
CAG (Chemviron filtrisorb 400, Angleterre)	CrVI	145	(Sharma et Forster 1996)
CAP (Riedel de Haën, Allemagne)	Ni ²⁺	3,18	(Rahman et al. 2014)
CAP (Merck)	Ni ²⁺	18,63	(Strkalj et al. 2015)
CAG (Calgon filtrisorb 200, États-Unis)	Zn ²⁺	0,29	(Bansode et al. 2003)
CAP (Polychimie Company, Côte d'Ivoire)	Zn ²⁺	20,52	(Kouakou et al. 2013)

Des deux matériaux présentés, celui qui semble le plus intéressant au niveau de l'application industrielle est le PET BTCA-CD. En effet, comme nous l'avons abordé précédemment, sa structure particulière en fait un matériau « 3 en 1 » qui lui permet de retenir à la fois des substances organiques et minérales et de présenter des capacités de filtration intéressantes. Le polyBTCA-CD présente certes lui aussi un intérêt, mais en l'état actuel, au niveau industriel, il sera fortement concurrencé par d'autres matériaux conventionnels (par exemple les CAP et les CAG) qui présentent des capacités d'adsorption, notamment pour les éléments inorganiques, similaires voire plus importantes.

2. Pollution industrielle

2.1. Analyse, traitement et réglementation

Les suivis analytiques des rejets ont permis tout d'abord d'identifier, pour chaque industrie, les substances à cibler en vue de leur élimination/réduction (Tableau 67). Ces substances ont été choisies en fonction de plusieurs paramètres : i) leur présence dans les arrêtés préfectoraux des industriels, qui imposent des valeurs limites d'émission et des flux maximaux journaliers, ii) les concentrations moyennes quantifiées dans les rejets au cours des suivis analytiques, iii) leur classement au niveau de la DCE qui répartit les composés en substances dangereuses prioritaires (SDP, objectif de suppression des rejets) ou substances prioritaires (SP, objectif de réduction) en fonction du risque qu'elles représentent pour les systèmes aquatiques (toxicité, persistance, bioaccumulation, caractère cancérigène, production, usage, présence dans les milieux aquatiques) et iv) leur présence au titre du programme d'action national.

Tableau 67. Problématiques industrielles identifiées au cours des suivis analytiques chez Galvanoplast, Silac et Zindel.

paramètre/substance	Galvanoplast	Silac	Zindel
DCO	√	√	√
azote total			√
Al		√	√
Co	√		√
Cr	√	√	√
Ni	√		√
Zn	√		√
F		√	
chloroforme	√		√
nonylphénols		√	
4tOP			√
HAPs (NAP, ACE, ACY, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaANT, CHY, BbFLT, BkFLT, BaPYR, IcdPYR, dBahANT, BghiPL)	√		√

SDP ; objectif de suppression dans les rejets

SP ; objectif de réduction dans les rejets

S retenue au titre du programme d'action national non incluse dans la DCE ; objectif de réduction

Suite à ce premier bilan analytique, il est apparu que, d'une entreprise à l'autre, les problématiques environnementales étaient souvent différentes malgré le fait que ces industriels exercent le même métier (Tableau 67). Cette constatation met en évidence l'intérêt d'intégrer dans les problématiques de réduction de la pollution une étape préliminaire de suivi des effluents afin de pouvoir cibler les substances qui devront être éliminées ou traitées par la suite. En effet, en fonction des substances ciblées, les protocoles à mettre en œuvre pour les éliminer pourront être différents.

Une fois les substances identifiées dans les rejets, deux solutions peuvent être envisagées quant à la méthode de traitement :

1. La suppression des substances à la source

Dans ce cas, l'origine des substances ciblées doit être clairement identifiée. Pour ce faire, il est nécessaire d'analyser méthodiquement les différentes sources possibles des polluants en échantillonnant les différentes étapes des processus industriels. Comme dans le cas de notre étude menée sur les HAPs (cf. partie III chapitre 1), si la substance a été identifiée dans les rejets, il est d'abord nécessaire d'échantillonner les diverses étapes de traitement des eaux présentes dans la station de traitement industrielle. Si certains pics sont détectés, cela peut indiquer que la substance ciblée provient d'un ou plusieurs réactifs ajoutés en station. Les échantillonnages doivent ensuite être poursuivis au niveau des effluents d'entrée de station et au niveau des lignes de production afin d'identifier d'autres sources d'émission potentielles telles que le(s) bain(s) de traitement et donc la ou les formulation(s) responsable(s) de la présence de la substance au sein de l'entreprise.

Nous avons ainsi mis en évidence que les HAPs n'étaient pas émis par l'industriel mais provenaient d'une source extérieure à l'entreprise, à savoir les huiles de coupe et/ou d'emboutissage de certains clients. Dans ce cas, la mise en place d'actions entre industriels, clients et fournisseurs d'huiles pourrait permettre d'éviter le traitement des HAPs en station.

Cette démarche, permettant de détecter l'origine des polluants est certes efficace, mais longue et peut être également coûteuse pour les industriels en fonction des substances dont on cherche à établir l'origine. Elle est donc envisageable pour des substances difficiles à éliminer par des procédés de traitement classique telles que certaines substances organiques et pour des SDP ou SP dont l'industriel doit impérativement réduire ou supprimer de ses émissions.

Ainsi, la même démarche pourrait être réalisée dans le cas des APs afin d'identifier leur(s) source(s) (formulations chimiques ou autre origine). Dans le cas de leur présence au sein de certaines formulations chimiques, ces dernières pourraient être remplacées. Cependant, l'étiquetage des formulations est souvent complexe, difficile à appréhender et ne permet pas toujours d'identifier la totalité des composés qui la constitue. En effet, si le responsable de la mise sur le marché des formulations est en mesure de prouver que la divulgation de l'identité chimique de certaines substances porte atteinte au secret industriel, alors il lui est possible de demander l'autorisation de confidentialité des noms de ces substances (Maison 2014).

Cependant, la mise en place du programme européen REACH (*Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals*) entré en vigueur le 1^{er} juin 2007 (règlement n°1907/2006), qui réévalue progressivement les substances déjà présentes sur le marché en plus de l'évaluation des nouvelles substances, pourrait changer les choses. En effet, au sein de son action, REACH interdit (Annexe XIV du règlement) ou restreint (Annexe XVII) l'utilisation de certaines substances ou préparations jugées dangereuses pour la santé humaine ou l'environnement. En conséquence, cela pourrait entraîner graduellement la substitution des substances dangereuses au sein des formulations chimiques. Certains composés tels que le CrVI, le nickel, les nonylphénols éthoxylés et certains HAPs (BaPYR, dBahANT, BaANT, CHY, BbFLT, BkFLT) font d'ores et déjà l'objet de restriction quant à leur utilisation (REACH, Annexe XVII). Ainsi, certaines substances pourraient à terme complètement disparaître des formulations chimiques et donc des problématiques industrielles.

2. Le traitement des substances

Le traitement des substances passe d'abord par l'optimisation des stations existantes de traitements des eaux industrielles. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'optimisation d'une station permettait de réduire de manière significative certains polluants (cf. partie III chapitre 2). Au cours du projet Nirhofex (cf. avant-propos), l'étude d'autres stations industrielles a également prouvé la nécessité de cette étape pour répondre à la problématique de réduction de la pollution, et notamment l'intérêt de la séparation des effluents de natures différentes permettant, d'une part, le traitement spécifique des polluants, et d'autre part, d'éviter la formation de complexes difficiles à traiter.

De plus, l'optimisation de la station de l'entreprise Silac a également permis de réduire la variabilité quantitative de l'aluminium, du chrome, des fluorures et de la DCO dans les rejets qui avait été mise en évidence lors des suivis analytiques. Par la suite, dès lors que les étapes d'optimisation ont été réalisées, il est possible de mettre en place des traitements dits de finition conventionnels, tels que les charbons actifs ou les résines organiques qui sont les plus utilisés actuellement, afin d'améliorer la qualité des rejets.

Depuis le 1^{er} janvier 2016, un nouveau paramètre a été introduit dans le calcul de la redevance pour la pollution d'origine non domestique, il s'agit du paramètre Substances Dangereuses pour l'Environnement (SDE). Ce paramètre, s'appuyant sur les résultats de l'action RSDE, combine 16 molécules organiques, dont 8 HAPs (NAP, ANT, FLT, BghiPL, BaPYR, BbFLT, BkFLT et IcdPYR), 4 dérivés benzéniques (benzène, toluène, xylène et éthylbenzène), les octylphénols, les nonylphénols, le tributylétain cation et le di(2-éthylhexyl)phtalate (Agence de l'Eau 2016). Ce nouveau paramètre pourrait encourager les industriels à éliminer ces polluants à la source ou envisager l'optimisation de leur station ou l'adjonction de traitements de finition afin de réduire les concentrations de ces substances dans leurs rejets.

L'étude de la composition des rejets, même de manière très détaillée, n'est pas suffisante afin de les caractériser au niveau environnemental. En effet, il est également important de tenir compte de leur impact sur l'environnement qui peut être évalué grâce à des bio-essais. Le plus utilisé pour évaluer la toxicité des rejets industriels, également recommandé par les agences de l'eau, est le test Daphnie (Annexe 3). Ce test écotoxicologique permet de déterminer la concentration efficace entraînant 50 % d'inhibition de la mobilité par rapport au témoin (CE_{50}). Pour un rejet industriel, la concentration est exprimée en pourcentage d'effluent dans la solution testée. Plus la CE_{50} est faible, plus l'effluent est considéré comme toxique. En revanche si la CE_{50} est supérieure à 90 %, le rejet est considéré comme ne possédant pas d'impact sur la Daphnie. En effet, pour ce test, les manipulations techniques ne permettent pas d'exposer les organismes à une concentration plus forte que 90 % de rejet (une faible dilution est obligatoire) ce qui explique que lorsqu'aucun effet n'est constaté, on indique $CE_{50} > 90 \%$.

Les tests Daphnie réalisés chez les entreprises Galvanoplast, Silac et Zindel mettent en évidence une grande variabilité au niveau de la toxicité des rejets (Tableau 68). En effet, les rejets des trois entreprises, présentent des effets sur les crustacés très différents. Il apparaît que la pollution résiduelle de l'entreprise Zindel (qui présentait le plus grand nombre de substances dans ses rejets) possède le plus fort impact. En revanche, au vu de ces tests, les rejets de Silac n'ont pas d'impact sur la mobilité des daphnies.

Tableau 68. Valeurs moyennes de CE_{50} (%) déterminées à partir du test Daphnie 24 h pour les rejets de Galvanoplast, Silac et Zindel.

entreprise	Galvanoplast ¹	Silac ²	Zindel ³
CE_{50} 24 h	85,8 ± 10,3	> 90	16,8 ± 17,5

¹ CE_{50} 24h calculée à partir de 21 rejets entre janvier 2014 et septembre 2015

² CE_{50} 24h calculée à partir de 9 rejets entre janvier 2012 et septembre 2015

³ CE_{50} 24h calculée à partir de 13 rejets entre mars 2013 et avril 2015

Ces tests écotoxicologiques ne sont pas réalisés systématiquement sur les rejets des industriels ; seuls ceux procédant à un suivi régulier des rejets (obligatoire au-delà d'une certaine quantité de pollution rejetée) y sont soumis par les Agences de l'Eau. Or, il est difficile de relier l'impact potentiel d'un rejet à un suivi analytique régulier. En effet, un effluent peu contaminé peut présenter un impact sur un bio-indicateur. Ainsi, ce dernier peut permettre de mettre en évidence une toxicité qui n'était pas attendue au vu des suivis analytiques (substances toxiques présentes dans les rejets non identifiées) ou une toxicité aiguë à relier à des phénomènes d'interaction entre les différentes substances présentes dans les rejets, point qui n'est pas pris en compte actuellement lors de l'évaluation de la toxicité des substances chimiques. Actuellement, la toxicité d'une substance est généralement évaluée seule et non en mélange avec d'autres substances. Or, il est reconnu que les effets nocifs d'une substance peuvent être considérablement augmentés par la présence d'autres molécules (Hadjispyrou et al. 2001, Rios-Arana et al. 2007, Charles et al. 2014b, Gauthier et al. 2014, Xu et al. 2015) ou par des caractéristiques spécifiques des milieux récepteurs (pH, température...) (Kungolos et al. 2006, Tsiridis et al. 2006, Fetters et al. 2016, Wang et al. 2016). Ainsi, la caractérisation purement analytique d'un rejet n'est pas suffisante pour permettre la protection des milieux aquatiques où vont se concentrer des contaminations multiples. Cette dernière devrait être systématiquement complétée par des tests écotoxicologiques et une analyse du milieu dans lequel le rejet sera déversé.

Outre la caractérisation de la toxicité, les tests écotoxicologiques peuvent être également utilisés pour évaluer l'efficacité d'un traitement tel que l'optimisation d'une station de traitement des eaux ou d'un traitement de finition. Dans le cas de l'optimisation réalisée au sein de l'entreprise Silac, les améliorations apportées n'ont pas entraîné de diminution de la toxicité, les effluents n'ayant pas d'impact avant optimisation. Cependant, il a déjà été montré, au sein de notre groupe de recherche, que la réduction des concentrations en polluants engendrée par des optimisations dans les stations de traitement des eaux permettait une diminution significative de la toxicité des rejets (Charles et al. 2011). De même, il a déjà été démontré que l'adjonction d'un traitement de finition permettait d'améliorer l'impact environnemental des rejets (Sancey et al. 2011b, Sancey et al. 2011c). Dans notre cas, la réalisation d'un test Daphnie avant et après traitement d'un rejet avec le PET BTCA-CD met en évidence l'intérêt de l'utilisation de ce type de matériau quant à la diminution de la toxicité des rejets ($CE_{50\ 24h}$ rejet brut = 13 % ; $CE_{50\ 24h}$ rejet traité = 30 %). D'autres tests doivent néanmoins être réalisés pour confirmer ces premiers résultats.

2.2. Une gestion étape par étape

Le traitement de la pollution industrielle nécessite la mise en place de plusieurs étapes essentielles qui ont été décrites dans les différents chapitres de cette étude. Ainsi il pourrait être recommandé à un industriel souhaitant diminuer son impact environnemental de suivre le cheminement suivant (Figure 112) :

1. **acquérir des informations sur les effluents et les rejets** : cette première étape va permettre de rendre compte de la pollution générée par les rejets de l'industriel ; afin d'observer la variabilité potentielle de la pollution, un suivi sur une période de plusieurs mois pourra être nécessaire ; cette étape peut être réalisée grâce au suivi régulier des rejets que réalisent les industriels via un laboratoire accrédité ; ce premier bilan peut également permettre de savoir si la pollution retrouvée dans les rejets est générée par l'industrie ou par un autre acteur du secteur ; lors de notre étude nous avons pu ainsi mettre en évidence l'origine externe à l'entreprise de certaines substances (HAPs) ;

2. **définir des objectifs** : suite à l'analyse des rejets, il est nécessaire d'établir le(s) objectif(s) qui doivent être atteints, à savoir quelle(s) substance(s) souhaite-t-on éliminer ou réduire (dans quel ordre de grandeur) des rejets ? Ces objectifs doivent être définis en accord avec les différents acteurs de l'eau (industriels, Agence de l'Eau, DREAL...). En effet, en fonction des objectifs les traitements à mettre en place pourront être différents ;

3. identifier les performances des installations existantes : cette étape permettra d'observer si les techniques de décontamination mises en place sont efficaces, si elles sont en accord avec les objectifs que l'industriel s'est fixés ; comme nous l'avons montré dans cette étude, l'analyse des installations existantes et leurs optimisations peuvent permettre une amélioration importante de la qualité des rejets et éviter dans certains cas la mise en place de traitements supplémentaires qui peuvent être plus onéreux ; dans notre cas, l'optimisation d'une station de traitement des eaux a permis de réduire de 55 %, 68 %, 51 % et 25 % les quantités rejetées en Al, Cr, F et DCO ;

4. choisir un système de traitement de finition : dans le cas où la performance épuratoire des installations existantes n'est pas suffisante, il sera nécessaire d'envisager l'adjonction d'un traitement de finition ; à ce niveau il sera utile de se référer à nouveau aux objectifs ; en effet selon les substances à éliminer, le choix d'un traitement de finition variera ;

5. comparer les traitements de finition : pour un même type de pollution, plusieurs traitements de finition sont généralement envisageables ; afin de définir lequel sera le plus adapté à l'entreprise, une comparaison sur plusieurs critères (performance, complexité du traitement, coût à l'achat et à l'entretien...) peut être intéressante ; dans cette étude nous avons pu mettre en évidence que le recours à des traitements non conventionnels (polyBTCA-CD, PET BTCA-CD) pouvait être intéressant pour l'élimination de certains polluants et présenter des résultats d'adsorption comparables à certains procédés conventionnels.

Les entreprises de TS présentant, comme nous l'avons vu, chacune des caractéristiques particulières, tant au niveau de leurs rejets que de leurs stations de traitement des eaux, ce cheminement doit être effectué dans chaque entreprise souhaitant réduire sa pollution aqueuse. Un cheminement similaire en sept étapes a été proposé par Evrard et al. (2016) concernant la mise en place des meilleurs techniques disponibles (MTD) à l'échelle industrielle avec : 1) définition de la portée et des objectifs du projet, 2) connaissances sur le secteur étudié, 3) identification des principales installations, 4) collecte de données, 5) sélection des MTDs et détermination des niveaux d'émissions associés aux MTDs, 6) analyse des performances des installations et comparaisons avec les MTDs et 7) sélection des MTDs les plus appropriées.

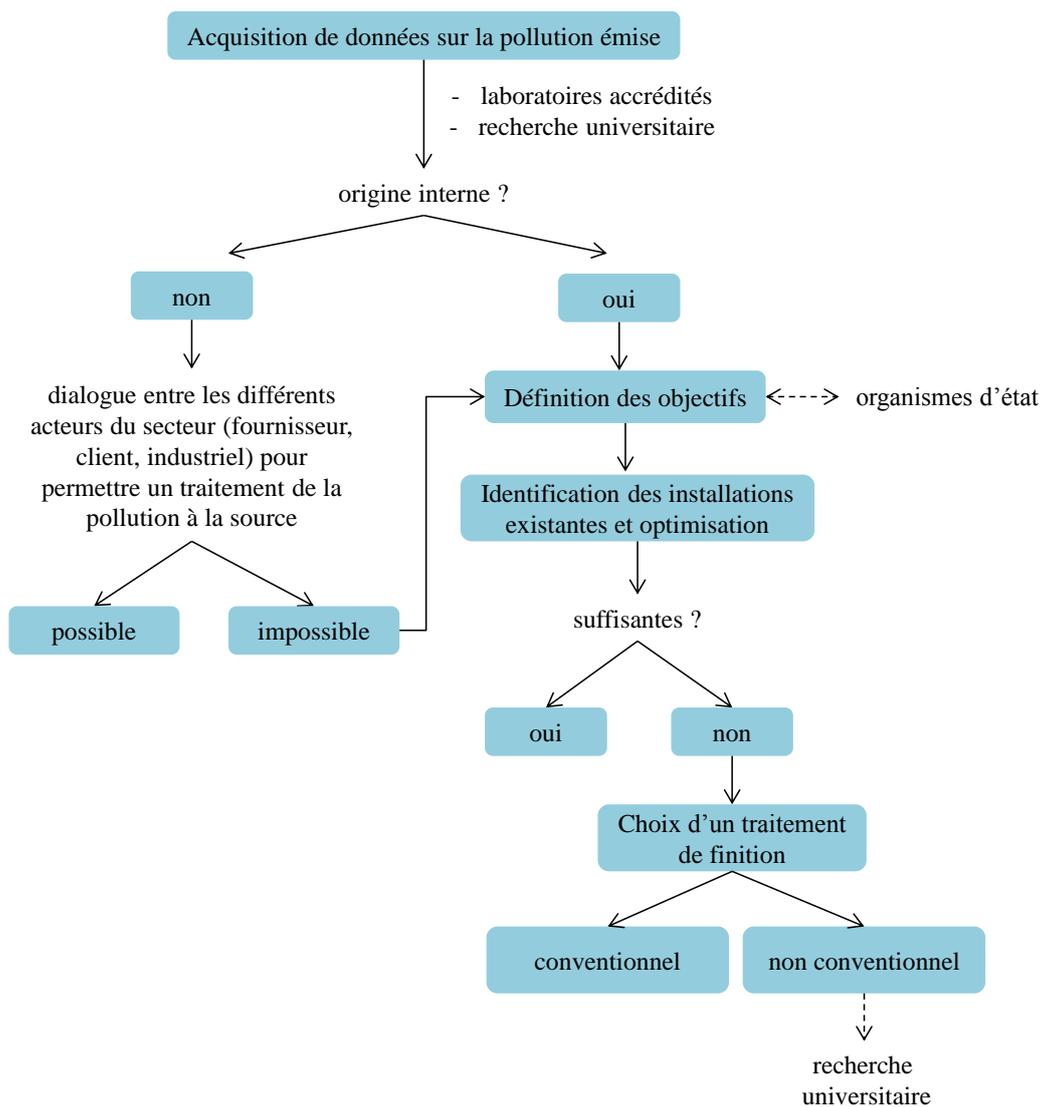


Figure 112. Étapes permettant de répondre à une pollution industrielle aqueuse.

Conclusion générale & Perspectives

Ce travail de recherche avait pour principal objectif le développement de systèmes de traitement de finition complémentaire aux traitements conventionnels physico-chimiques actuellement utilisés par la filière traitement de surface. Il s'est inscrit dans une démarche de développement de méthodes innovantes de décontamination des eaux à l'aide de substances naturelles ou de catalyseurs, en réponse à l'évolution des valeurs réglementaires des rejets. Pour atteindre cet objectif, nous avons développé et étudié trois types de matériaux : des cyclodextrines réticulées, des textiles enrobés par des cyclodextrines et des catalyseurs Pd-Cu supportés sur des résines.

Ces matériaux ont été utilisés pour complexer et/ou dégrader des substances cibles. Nos études ont d'abord démontré que les rejets de ce secteur industriel, bien que respectant les réglementations en cours, contiennent une importante polycontamination minérale (y compris métallique) et organique, de composition et teneur variables. De plus, l'étude de la composition des effluents industriels a permis d'identifier la source de certains polluants, les HAPs. Il serait à présent intéressant de suivre l'évolution d'autres substances dangereuses comme les alkylphénols tout au long du processus industriel afin de déterminer leur origine. De plus, des informations sur la spéciation des substances présentes dans les mélanges industriels pourraient être utiles pour mieux comprendre les mécanismes de rétention sur les matériaux.

Les rejets industriels, constitués non seulement d'un « cocktail » de métaux mais également d'un ensemble de substances organiques (HAPs, APs...) peuvent s'avérer problématiques pour la mise en place de traitement de finition complémentaire à la voie physico-chimique classiquement utilisée par les industriels. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé, en partenariat avec l'industriel, d'optimiser une station de décontamination afin d'augmenter son efficacité chimique. Nous avons obtenu des résultats particulièrement concluants. Nous avons, en effet, observé que cette optimisation permet d'améliorer significativement les abattements chimiques de plusieurs substances. Nous avons ensuite démontré que l'utilisation des deux matériaux à base de cyclodextrine pour complexer des solutions synthétiques polycontaminées est efficace et peut permettre de tendre vers le rejet zéro pollution. Les performances de ces matériaux s'expliquent à la fois par leur structure macromoléculaire particulière (diffusion dans le réseau...) et par la présence de sites de complexation (cavité des cyclodextrines, fonctions carboxylate...).

Cependant, la compréhension des mécanismes mis en jeu a été rendu difficile par l'utilisation de solutions complexes (effluents reconstitués ou réels). Il serait intéressant de poursuivre les recherches sur d'autres solutions mono ou polycontaminées afin de mieux identifier les différents mécanismes mis en jeu par nos matériaux.

Néanmoins, bien que les résultats obtenus à partir d'essais réalisés sur des rejets réels soient intéressants, ils n'ont pas permis d'éliminer la totalité des substances métalliques ciblées, du fait d'une importante compétition avec certains autres cations, notamment les éléments majeurs (Ca, Mg...). En revanche, les résultats des premiers essais à l'échelle industrielle des filtres poche fonctionnalisés (comparaison du PET brut et du PET BTCA-CD) sont prometteurs. Ces filtres poches jouent, en effet, un rôle de matériau « 3 en 1 » : filtre pour éliminer les MES et les colloïdes, adsorbant pour éliminer la pollution dissoute et résine échangeuse d'ions pour retenir les métaux. D'autres travaux seront encore nécessaires afin de prouver leur applicabilité à l'échelle industrielle, comme par exemple :

- des études pilotes sur des rejets réels pendant un temps plus long (au moins 24 h de fonctionnement) ;
- des essais industriels pour démontrer la faisabilité de la bioadsorption par des poudres de cyclodextrines sur des mélanges réels à différents pH ; néanmoins, il faudrait, pour cela, synthétiser 6 kg de matériau par essai (volume d'effluent = 1 m³) ; des comparaisons avec des charbons actifs pourraient alors être réalisées à l'échelle industrielle ;
- des essais laboratoire concernant la méthode de régénération doivent être poursuivis afin d'améliorer la désorption des substances inorganiques ; de même, des méthodes permettant la désorption des molécules organiques doivent être investiguées ;
- des essais de calcination des filtres poche usés pourraient être réalisés (notamment pour des effluents contenant des métaux valorisables).

Les catalyseurs proposés pour la transformation sélective des nitrates en azote ont donné également des résultats intéressants et très prometteurs. L'oxydation ozone/UV a fait ses preuves pour l'oxydation des alkylphénols présents en solutions synthétiques. Il serait à présent intéressant de tester ces deux méthodes sur des rejets industriels afin d'observer notamment l'influence des nombreux composés constituant les rejets sur les performances de ces deux méthodes de traitement.

Bibliographie

- Agence de l'Eau (2016).** Redevance pour pollution d'origine non domestique, le nouveau paramètre de redevance SDE. Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. 2p.
- Ahmaruzzaman, M. and Sharma, D.K. (2005).** Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 287(1): 14-24.
- Ahmaruzzaman, M. (2008).** Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143(1-2): 48-67.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Ahmad, R. and Ahmad, J. (2000).** Adsorption studies on Citrus reticulata (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 79(1-2): 117-131.
- Akmehmet-Balcioglu, I. and Ötker, M. (2004).** Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV processes. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* 28: 325-331.
- Aksu, Z. and Yener, J. (2001).** A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management* 21(8): 695-702.
- Aksu, Z. and Tezer, S. (2005).** Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry* 40(3-4): 1347-1361.
- Al-Rub, F.A.A., El-Naas, M.H., Ashour, I. and Al-Marzouqi, M. (2006).** Biosorption of copper on *Chlorella vulgaris* from single, binary and ternary metal aqueous solutions. *Process Biochemistry* 41(2): 457-464.
- Alexander, L. (1971).** X-ray diffraction methods in polymer science. *Journal of Materials Science* 6(1): 93-93.
- Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A. (2012).** Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113: 170-183.
- Alila, S., Aloulou, F., Thielemans, W. and Boufi, S. (2011).** Sorption potential of modified nanocrystals for the removal of aromatic organic pollutant from aqueous solution. *Industrial Crops and Products* 33(2): 350-357.
- Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P.A. (2003).** Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology* 88(2): 143-152.
- Alsbaiee, A., Smith, B.J., Xiao, L., Ling, Y., Helbling, D.E. and Dichtel, W.R. (2016).** Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous beta-cyclodextrin polymer. *Nature* 529(7585): 190-U146.
- Alvares, A.B.C., Diaper, C. and Parsons, S.A. (2001).** Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. *Environmental Technology* 22(4): 409-427.
- Amat, A.M., Arques, A., Miranda, M.A., Vicente, R. and Segui, S. (2007).** Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environmental Engineering Science* 24(6): 790-794.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. and Marotta, R. (1999).** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53(1): 51-59.
- Argun, M.E., Dursun, S., Ozdemir, C. and Karatas, M. (2007).** Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141(1): 77-85.
- Arunlertaree, C., Kaewsomboon, W., Kumsopa, A., Pokethitiyook, P. and Panyawathanakit, P. (2007).** Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology* 29(3): 857-868.
- ATSDR (2003).** Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine, *Agency for toxic substances and disease registry*.
- ATSDR (2008).** Toxicological profile for aluminum, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.

- ATSDR (2013).** Summary data for 2013 priority list for hazardous substances, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.
- Aydogan, M. and Barlas, N. (2006).** Effects of maternal 4-tert-octylphenol exposure on the reproductive tract of male rats at adulthood. *Reproductive Toxicology* 22(3): 455-460.
- Babel, S. and Kurniawan, T.A. (2003).** Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials* 97(1-3): 219-243.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. and Perry, R. (1991).** A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water Air and Soil Pollution* 60(3-4): 279-300.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. and Adrian, D.D. (1999).** A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research* 33(11): 2469-2479.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M. and Portier, R.J. (2003).** Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresource Technology* 89(2): 115-119.
- Barakat, M.A. (2011).** New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4(4): 361-377.
- Barbosa, D.P., Tchieta, P., Rangel, M.d.C. and Epron, F. (2013).** The use of a cation exchange resin for palladium-tin and palladium-indium catalysts for nitrate removal in water. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 366: 294-302.
- Barrabes, N. and Sa, J. (2011).** Catalytic nitrate removal from water, past, present and future perspectives. *Applied Catalysis B-Environmental* 104(1-2): 1-5.
- Barré, H., Greaud-Hoveman, L., Houeix, N., Lepot, B., Lehnhoff, C. and Schneider, M. (2008).** Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. INERIS. 613p.
- Batista, J., Pintar, A. and Ceh, M. (1997).** Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements. *Catalysis Letters* 43(1-2): 79-84.
- Bayramoglu, G., Bektas, S. and Arica, M.Y. (2003).** Biosorption of heavy metal ions on immobilized white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials* 101(3): 285-300.
- Bedding, N.D., McIntyre, A.E., Perry, R. and Lester, J.N. (1983).** Organic contaminants in the aquatic environment II. Behaviour and fate in the hydrological cycle. *Science of the Total Environment* 26(3): 255-312.
- BeMiller, J.N. and Whistler, R.L. (2009).** Starch: Chemistry and technology. Elsevier Science. 879p.
- Bender, M.L. and Komiyama, M. (1978).** Cyclodextrin chemistry. Reactivity and structure concepts in organic chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 98p.
- Bhaskara-Amrit, U.R., Agrawal, P.B. and Warmoeskerken, M.M.C.G. (2011).** Applications of beta-cyclodextrins in textiles. *Autex Research Journal* 11(4): 94-101.
- Bilensoy, E. (2011).** Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications. Wiley. 424p.
- Bisson, M., Barnaux, A., Ghillebaert, F., Guillard, D. and Tack, K. (2011).** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : acide fluorhydrique, INERIS: 108.
- Blais, J.F., Dufresne, S. and Mercier, G. (1999).** State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents. *Revue des Sciences de l'Eau* 12(4): 687-711.
- Bledzka, D., Gryglik, D. and Miller, J.S. (2009).** Photolytic degradation of 4-tert-octylphenol in aqueous solution. *Environment Protection Engineering* 35(3): 235-247.

- Boeglin, J.F. (2002).** Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. *Techniques de l'ingénieur*: 18p.
- Bossmann, S.H., Oliveros, E., Göb, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, L., Straub, M., Wörner, M. and Braun, A.M. (1998).** New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A* 102(28): 5542-5550.
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F. and Ait-Amar, H. (2009).** Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90(10): 3031-3039.
- Brand, N., Mailhot, G., Sarakha, M. and Bolte, M. (2000).** Primary mechanism in the degradation of 4-octylphenol photoinduced by Fe(III) in water-acetonitrile solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 135(2-3): 221-228.
- Brusseau, M.L., Wang, X.J. and Wang, W.Z. (1997).** Simultaneous elution of heavy metals and organic compounds from soil by cyclodextrin. *Environmental Science & Technology* 31(4): 1087-1092.
- Buschmann, H.J., Denter, U., Knittel, D. and Schollmeyer, E. (1998).** The use of cyclodextrins in textile processes - An overview. *The Journal of The Textile Institute* 89(3): 554-561.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B. (1988).** Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17(2): 513-886.
- Cachot, J., Geffard, O., Augagneur, S., Lacroix, S., Le Menach, K., Peluhet, L., Couteau, J., Denier, X., Devier, M.H., Pottier, D. and Budzinski, H. (2006).** Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology* 79(3): 257-267.
- Calace, N., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. and Tosti, G. (2003).** Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge. *Chemosphere* 51(8): 797-803.
- Canadian Council of Ministers of the Environment, W. (1999).** Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life: Chromium - Hexavalent chromium and trivalent chromium. W. *Canadian Council of Ministers of the Environment*.
- Cao, L.Q., Xu, S.M., Feng, S., Peng, G. and Wang, J.D. (2004).** Adsorption of Zn(II) ion onto crosslinked amphoteric starch in aqueous solutions. *Journal of Polymer Research-Taiwan* 11(2): 105-108.
- Castro-Jimenez, J., Berrojalbiz, N., Wollgast, J. and Dachs, J. (2012).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Mediterranean Sea: Atmospheric occurrence, deposition and decoupling with settling fluxes in the water column. *Environmental Pollution* 166: 40-47.
- Centi, G. and Perathoner, S. (2003).** Remediation of water contamination using catalytic technologies. *Applied Catalysis B-Environmental* 41(1-2): 15-29.
- Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K.E.L. and Marouf, B.b. (2002).** A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials* 95(1-2): 29-46.
- Chan, W.C. and Fu, T.P. (1997).** Mechanism of removing chlorophenolic compounds from solution by a water-insoluble cationic starch. *Journal of Polymer Research* 4(1): 47-55.
- Charles, J., Sancey, B., Crini, G., Trunfio, G., Morin-Crini, N., Minary, J.F., Gavaille, S., Lagarrigue, C., Torri, G. and Vismara, E. (2011).** Monitoring and optimization of wastewater decontamination station operating in the surface treatment industry: chemical abatement and ecotoxicological impact. *Journal of Water Science* 24(4): 329-341.

- Charles, J., Crini, G., Bradu, C., Torri, G., Gavaille, S., Sancey, B., Morin-Crini, N., Trunfio, G., Badot, P.M., Winterton, P. and Lagarrigue, C. (2014a).** Optimisation of an industrial wastewater decontamination plant: An environment-oriented approach. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 92(3): 391-400.
- Charles, J., Crini, G., Degiorgi, F., Sancey, B., Morin-Crini, N. and Badot, P.M. (2014b).** Unexpected toxic interactions in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) exposed to binary copper and nickel mixtures. *Environmental Science and Pollution Research* 21(2): 1099-1111.
- Charles, J., Bradu, C., Morin-Crini, N., Sancey, B., Winterton, P., Giangiacomo, T., Badot, P.M. and Crini, G. (2016).** Pollutant removal from industrial discharge water using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes: Chemical abatement. *Journal of Saudi Chemical Society* 20(2): 185-194.
- Chauhan, K., Chauhan, G.S. and Ahn, J.H. (2010).** Novel polycarboxylated starch-based sorbents for Cu²⁺ ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(6): 2548-2556.
- Chen, T., Zhou, Z., Xu, S., Wang, H. and Lu, W. (2015).** Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. *Bioresource Technology* 190: 388-394.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A. and Garcia-Calvo, E. (2000).** Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Research* 34(2): 366-377.
- Choksi, P.M. and Joshi, V.Y. (2007).** Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents. *Desalination* 208(1-3): 216-231.
- Chow, D.D. and Karara, A.H. (1986).** Characterization, dissolution and bioavailability in rats of ibuprofen-beta-cyclodextrin complex system. *International Journal of Pharmaceutics* 28(2-3): 95-101.
- Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G. (2000).** Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research* 34(11): 2955-2962.
- CNRS (2013).** Dossiers scientifiques sagscience. L'eau douce, une ressource précieuse. <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/accueil.html>.
- Connors, K.A. (1997).** The stability of cyclodextrin complexes in solution. *Chemical Reviews* 97(5): 1325-1357.
- Cox, M., Nègré, P., Yurramendi, L. and Commission, E. (2006).** A Guide Book on the Treatment of Effluents from the Mining/metallurgy, Paper, Plating and Textile Industries. Inasment-Tecnalia. 283 p.
- Crini, G., morcellet, M. and morin, N. (2001).** Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat. *L'actualité Chimique* 251: 18-25.
- Crini, G. and Morcellet, M. (2002).** Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science* 25(13): 789-813.
- Crini, G. (2003).** Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresource Technology* 90(2): 193-198.
- Crini, G. (2005).** Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30(1): 38-70.
- Crini, G. (2006a).** Brevet. Procédé de fabrication d'un composé de type gel pour le traitement d'effluent. WO 2006134299 A1.
- Crini, G. (2006b).** Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97(9): 1061-1085.
- Crini, G. and Badot, P.M. (2007).** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires, Franche Comté, 352 p.

- Crini, G. (2008).** Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. *Dyes and Pigments* 77(2): 415-426.
- Crini, G. and Badot, P.-M. (2008).** Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* 33(4): 399-447.
- Crini, G., Gimbert, F., Robert, C., Martel, B., Adam, O., Morin-Crini, N., De Giorgi, F. and Badot, P.-M. (2008).** The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Batch studies. *Journal of Hazardous Materials* 153(1-2): 96-106.
- Crini, G., Badot, P.M. and Guibal, É. (2009).** Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application. Presses Universitaires de Franche-Comté, 303 p.
- Crini, G. and Badot, P.M. (2010).** Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses universitaires de Franche-Comté. 490p.
- Crini, G. (2014).** Review: a history of cyclodextrins. *Chemical Reviews* 114(21): 10940-10975.
- Crini, N., Druart, C., Amiot, C., Gavaille, S. and Crini, G. (2015).** Discharge waters: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels by a GC-MS/MS method. *Environmental Engineering and Management Journal* 14(5): 1195-1202.
- Dardel, F. (2015).** Echange d'ions, principe de base. Techniques de l'ingénieur. 18p.
- Degoutin, S., Saffre, C., Ruffin, D., Bacquet, M. and Martel, B. (2015).** Metallic pollutant removal in leachates extracted from sediment by geotextiles on crosslinked bio-sourced polymers. *Revue des Sciences de l'Eau* 28(1): 43-48.
- Degrémont (2005).** Mémento technique de l'eau, 10e édition, volume 1. Lavoisier. 785p.
- Del Valle, E.M.M. (2004).** Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry* 39(9): 1033-1046.
- Delval, F., Crini, G. and Vebrel, J. (2006).** Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. *Bioresource Technology* 97(16): 2173-2181.
- Denter, U., Buschmann, H.J., Knittel, D. and Schollmeyer, E. (1997a).** Modification of fiber surfaces by permanent fixation of supramolecular components. 2. Cyclodextrines. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 248: 165-188.
- Denter, U., Buschmann, H.J., Knittel, D. and Schollmeyer, E. (1997b).** Modification of fiber surfaces by permanent fixation of supramolecular components .1. Fundamentals. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 248: 153-163.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. and Sanchez-Polo, M. (2007).** Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management* 85(4): 833-846.
- Dong, A., Xie, J., Wang, W., Yu, L., Liu, Q. and Yin, Y. (2010).** A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3): 448-454.
- Ducoroy, L., Martel, B., Bacquet, B. and Morcellet, M. (2007a).** Ion exchange textiles from the finishing of PET fabrics with cyclodextrins and citric acid for the sorption of metallic cations in water. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57(1-4): 271-277.
- Ducoroy, L., Martel, B., Bacquet, M. and Morcellet, M. (2007b).** Cation exchange finishing of nonwoven polyester with polycarboxylic acids and cyclodextrins. *Journal of Applied Polymer Science* 103(6): 3730-3738.
- Ducoroy, L., Bacquet, M., Martel, B. and Morcellet, M. (2008).** Removal of heavy metals from aqueous media by cation exchange nonwoven PET coated with beta-cyclodextrin-polycarboxylic moieties. *Reactive & Functional Polymers* 68(2): 594-600.

- Durant, J.L., Busby, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W. and Crespi, C.L. (1996).** Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 371(3-4): 123-157.
- eaufrance.** Règles d'évaluation de l'état des eaux. <http://www.eaufrance.fr/observer-et-evaluer/etat-des-milieus/regles-d-evaluation-de-l-etat-des/#>.
- Ebert, D. (2005).** Ecology, epidemiology, and evolution of parasitism in Daphnia. Bethesda: National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information.
- EC (2006).** Integrated pollution prevention and control, reference document on best available techniques for the surface treatment of metals and plastics. 582p.
- EEA (2012).** European waters - Assessment of status and pressures, *European Environment Agency, Copenhagen*. EEA Report No 8/2012.
- Elgeundi, M.S. (1991).** Color removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Research* 25(3): 271-273.
- Eom, I.C., Rast, C., Veber, A.M. and Vasseur, P. (2007).** Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 67(2): 190-205.
- Epron, F., Gauthard, F., Pineda, C. and Barbier, J. (2001).** Catalytic reduction of nitrate and nitrite on Pt-Cu/Al₂O₃ catalysts in aqueous solution: Role of the interaction between copper and platinum in the reaction. *Journal of Catalysis* 198(2): 309-318.
- Epron, F., Gauthard, F. and Barbier, J. (2002a).** Catalytic reduction of nitrate in water on a monometallic Pd/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis* 206(2): 363-367.
- Epron, F., Gauthard, F. and Barbier, J. (2002b).** Influence of oxidizing and reducing treatments on the metal-metal interactions and on the activity for nitrate reduction of a Pt-Cu bimetallic catalyst. *Applied Catalysis A : General* 237(1-2): 253-261.
- Euvrard, E., Morin-Crini, N., Druart, C., Poupeney, A. and Crini, G. (2014).** Monitoring metal ions present in the effluent discharged from a surface treatment plant: Analytical results. *Comptes Rendus Chimie* 17(12): 1197-1202.
- Euvrard, E., Morin-Crini, N., Cornu, J., Hutinet, X., Gavaille, S., Lagarrigue, C., Winterton, P. and Crini, G. (2015).** Modification of a wastewater decontamination station: Chemical, ecotoxicological, and technical-economic impacts. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2(2).
- Euvrard, E., Morin-Crini, N., Druart, C., Bugnet, J., Martel, B., Cosentino, C., Moutarlier, V. and Crini, G. (2016).** Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 12: 1826-1838.
- Evrard, D., Laforest, V., Villot, J. and Gaucher, R. (2016).** Best Available Technique assessment methods: A literature review from sector to installation level. *Journal of Cleaner Production* 121: 72-83.
- Feng, D., van Deventer, J.S.J. and Aldrich, C. (2004).** Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags. *Separation and Purification Technology* 40(1): 61-67.
- Ferguson, P.L., Iden, C.R. and Brownawell, B.J. (2001).** Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environmental Science & Technology* 35(12): 2428-2435.
- Fetters, K.J., Costello, D.M., Hammerschmidt, C.R. and Burton, G.A. (2016).** Toxicological effects of short-term resuspension of metal-contaminated freshwater and marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35(3): 676-686.

- Fu, F.L. and Wang, Q. (2011).** Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management* 92(3): 407-418.
- Ganoulis, J. (2009).** Risk analysis of water pollution, 2nd edition, Wiley-VCH.
- Gao, W.L., Guan, N.J., Chen, J.X., Guan, X.X., Jin, R.C., Zeng, H.S., Liu, Z.G. and Zhang, F.X. (2003).** Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water. *Applied Catalysis B-Environmental* 46(2): 341-351.
- Garron, A. and Epron, F. (2005).** Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water. *Water Research* 39(13): 3073-3081.
- Gasparovicova, D., Kralik, M., Hronec, M., Biffis, A., Zecca, M. and Corain, B. (2006).** Reduction of nitrates dissolved in water over palladium-copper catalysts supported on a strong cationic resin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244(1-2): 258-266.
- Gasparovicova, D., Kralik, M., Hronec, M., Vallusova, Z., Vinek, H. and Corain, B. (2007).** Supported Pd-Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 264(1-2): 93-102.
- Gauthier, P.T., Norwood, W.P., Prepas, E.E. and Pyle, G.G. (2014).** Metal-PAH mixtures in the aquatic environment: A review of co-toxic mechanisms leading to more-than-additive outcomes. *Aquatic Toxicology* 154: 253-269.
- Gebhardt, W. and Schroeder, H.F. (2007).** Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography A* 1160(1-2): 34-43.
- Gensemer, R.W. and Playle, R.C. (1999).** The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29(4): 315-450.
- Gogate, P.R. and Pandit, A.B. (2004).** A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8(3-4): 501-551.
- Gomes, R.F., Neto de Azevedo, A.C., Pereira, A.G.B., Muniz, E.C., Fajardo, A.R. and Rodrigues, F.H.A. (2015).** Fast dye removal from water by starch-based nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* 454: 200-209.
- Guisnet, M. and Naccache, C. (2004).** Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs. *Techniques de l'ingénieur*. 14p.
- Haag, W.R. and Yao, C.C.D. (1992).** Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking-water contaminants. *Environmental Science & Technology* 26(5): 1005-1013.
- Hadjispyrou, S., Kungolos, A. and Anagnostopoulos, A. (2001).** Toxicity, bioaccumulation, and interactive effects of organotin, cadmium, and chromium on *Artemia franciscana*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49(2): 179-186.
- Hedges, A.R. (1998).** Industrial applications of cyclodextrins. *Chemical Reviews* 98(5): 2035-2044.
- Holan, Z.R. and Volesky, B. (1995).** Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 53(2): 133-146.
- Horold, S., Tacke, T. and Vorlop, K.D. (1993a).** Catalytical removal of nitrate and nitrite from drinking-water. 1. Screening for hydrogenation catalysts and influence of reaction conditions on activity and selectivity. *Environmental Technology* 14(10): 931-939.
- Horold, S., Vorlop, K.D., Tacke, T. and Sell, M. (1993b).** Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drinking-water. *Catalysis Today* 17(1-2): 21-30.
- Hsing, H.J., Chiang, P.C., Chang, E.E. and Chen, M.Y. (2007).** The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 141(1): 8-16.

- Huang, L., Jing, H.Y., Cheng, Z.H. and Dong, W.B. (2013).** Different photodegradation behavior of 4-tert-octylphenol under UV and VUV irradiation in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 251: 69-77.
- Ikehata, K., Naghashkar, N.J. and Ei-Din, M.G. (2006).** Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone-Science & Engineering* 28(6): 353-414.
- Ilinitch, O.M., Nosova, L.V., Gorodetskii, V.V., Ivanov, V.P., Trukhan, S.N., Gribov, E.N., Bogdanov, S.V. and Cuperus, F.P. (2000).** Catalytic reduction of nitrate and nitrite ions by hydrogen: Investigation of the reaction mechanism over Pd and Pd-Cu catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 158(1): 237-249.
- INSEE-CLAP (2005a).** Franche-Comté visage industriel. La Franche-Comté, première région industrielle. http://www.insee.fr/fr/insee_regions/fcomte/themes/thematiques/visage_industriel_2009/vi09_chap1.1.pdf.
- INSEE-CLAP (2005b).** Franche-Comté visage industriel. Traitement de surface. http://www.insee.fr/fr/insee_regions/fcomte/themes/thematiques/visage_industriel_2009/vi09_chap3.3.pdf.
- Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007).** Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 11(9): 1966-2005.
- Irmak, S., Erbatur, O. and Akgerman, A. (2005).** Degradation of 17 beta-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials* 126(1-3): 54-62.
- ISO (2002).** Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé. ISO 15705.
- Jaffe, R. (1991).** Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: A review. *Environmental Pollution* 69(2-3): 237-257.
- Janssen, F.J.J.G. and van Santen, R.A. (1999).** Environmental Catalysis. Chapter 10, Catalytical removing nitrate from water. 24p.
- Jones, L., Kinsella, B., Furey, A. and Regan, F. (2012).** Monitoring the occurrence of PAHs in Irish wastewater effluent. *Journal of Environmental Monitoring* 14(11): 3009-3014.
- Kaplan, D.L. (2013).** Biopolymers from Renewable Resources. Springer Berlin Heidelberg. 420p.
- Khadhar, S., Higashi, T., Hamdi, H., Matsuyama, S. and Charef, A. (2010).** Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials* 183(1-3): 98-102.
- Kitaoka, M. and Hayashi, K. (2002).** Adsorption of bisphenol A by cross-linked beta-cyclodextrin polymer. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44(1-4): 429-431.
- Koby, M., Demirbas, E., Senturk, E. and Ince, M. (2005).** Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96(13): 1518-1521.
- Kochany, J. and Maguire, R.J. (1994).** Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. *Science of the Total Environment* 144: 17-31.
- Kouakou, U., Ello, A.S., Aboua Yapo, J. and Trokourey, A. (2013).** Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 5(6): 168-171.
- Kratochvil, D., Pimentel, P. and Volesky, B. (1998).** Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. *Environmental Science & Technology* 32(18): 2693-2698.

- Krüger, O., Kalbe, U., Meissner, K. and Sobottka, S. (2014).** Sorption effects interfering with the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous samples. *Talanta* 122: 151-156.
- Kungolos, A., Samaras, P., Tsiridis, V., Petala, M. and Sakellaropoulos, G. (2006).** Bioavailability and toxicity of heavy metals in the presence of natural organic matter. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 41(8): 1509-1517.
- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.H. and Babel, S. (2006).** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment* 366(2-3): 409-426.
- Lafi, W.K. and Al-Qodah, Z. (2006).** Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 137(1): 489-497.
- Laforest, V. (1999).** Technologie propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne. 281p.
- Landy, D., Mallard, I., Ponchel, A., Monflier, E. and Fourmentin, S. (2012).** Remediation technologies using cyclodextrins: an overview. *Environmental Chemistry Letters* 10(3): 225-237.
- Laronde, S. and Petit, K. (2010).** Bilan national des efforts de surveillance de la qualité des cours d'eau. Rapport final. Office National de l'Eau et des milieux aquatiques. 330p.
- Laurent, T., Kacem, I., Blanchemain, N., Cazaux, F., Neut, C., Hildebrand, H.F. and Martel, B. (2011).** Cyclodextrin and maltodextrin finishing of a polypropylene abdominal wall implant for the prolonged delivery of ciprofloxacin. *Acta Biomaterialia* 7(8): 3141-3149.
- Le Thuaut, P., Martel, B., Crini, G., Maschke, U., Coqueret, X. and Morcellet, M. (2000).** Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters. I. Synthesis parameters. *Journal of Applied Polymer Science* 77(10): 2118-2125.
- Lecloux, A.J. (1999).** Chemical, biological and physical constraints in catalytic reduction processes for purification of drinking water. *Catalysis Today* 53(1): 23-34.
- Lim, A.P. and Aris, A.Z. (2014).** A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology* 13(2): 163-181.
- Lima, A.L.C., Farrington, J.W. and Reddy, C.M. (2005).** Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment - a review. *Environmental Forensics* 6(2): 109-131.
- Liu, H., Cai, X., Wang, Y. and Chen, J. (2011).** Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water. *Water Research* 45(11): 3499-3511.
- Lopez, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D. and Barral, M.T. (1998).** Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research* 32(4): 1314-1322.
- Maison, A. (2014).** Classification, emballage et étiquetage des substances et mélanges chimiques dangereux. INRS. 66p.
- Mallakin, A., Dixon, D.G. and Greenberg, B.M. (2000).** Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere* 40(12): 1435-1441.
- Manzetti, S. (2013).** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Environmental fate and transformation. *Polycyclic Aromatic Compounds* 33(4): 311-330.
- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Ducoroy, L. and Weltrowski, M. (2002a).** Finishing of polyester fabrics with cyclodextrins and polycarboxylic acids as crosslinking agents. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44(1-4): 443-446.

- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Vinet, F. and Weltrowski, M. (2002b).** Capture and controlled release of fragrances by CD finished textiles. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 44(1-4): 439-442.
- Martel, B., Weltrowski, M. and Morcellet, J. (2002c).** Patent. Cyclodextrin polymers and/or cyclodextrin derivatives with complexing properties and ion-exchange properties and method for the production thereof. M. French Patent FR 2789 685 (1999); European Patent EP 1 165 621 B1 (2002); WO 00/047630 (2000).
- Martel, B., Weltrowski, M., Ruffin, D. and Morcellet, M. (2002d).** Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins onto cotton and wool fabrics: Study of the process parameters. *Journal of Applied Polymer Science* 83(7): 1449-1456.
- Martel, B., Ruffin, D., Weltrowski, M., Lekchiri, Y. and Morcellet, M. (2005).** Water-soluble polymers and gels from the polycondensation between cyclodextrins and poly(carboxylic acid)s: A study of the preparation parameters. *Journal of Applied Polymer Science* 97(2): 433-442.
- Matlock, M.M., Henke, K.R. and Atwood, D.A. (2002).** Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. *Journal of Hazardous Materials* 92(2): 129-142.
- Mazellier, P. and Leverd, J. (2003).** Transformation of 4-tert-octylphenol by UV irradiation and by an H₂O₂/UV process in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2(9): 946-953.
- Mohamed, M.H., Wilson, L.D. and Headley, J.V. (2010).** Estimation of the surface accessible inclusion sites of beta-cyclodextrin based copolymer materials. *Carbohydrate Polymers* 80(1): 186-196.
- Mohamed, M.H., Wilson, L.D., Headley, J.V. and Peru, K.M. (2011).** Investigation of the sorption properties of beta-cyclodextrin-based polyurethanes with phenolic dyes and naphthenates. *Journal of Colloid and Interface Science* 356(1): 217-226.
- Morin-Crini, N. and Crini, G. (2013).** Environmental applications of water-insoluble beta-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers. *Progress in Polymer Science* 38(2): 344-368.
- Morin-Crini, N., Druart, C., Gavaille, S., Lagarrigue, C. and Crini, G. (2013).** Analytical monitoring of the chemicals present in the discharge water generated by the surface treatment industry. *Journal of Environmental Protection* 4: 53-60.
- Morin-Crini, N., Druart, C., Amiot, C., Gimbert, F., Chanez, E. and Crini, G. (2014).** Towards a convenient procedure to characterize polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments receiving industrial effluents. *Pollution Effects & Control* 3: 128.
- Morin-Crini, N., Euvrard, E., Druart, C. and Crini, G. (2015a).** Nirhofex, trouver l'origine des substances dangereuses. *Galvano-Organo* 842: 53-55.
- Morin-Crini, N., Fourmentin, S. and Crini, G. (2015b).** Cyclodextrines : histoire, propriétés, chimie & applications. Presses universitaires de Franche-Comté.
- Mouchet, P. (2000).** Traitement des eaux avant utilisation, matières particulaires. Techniques de l'ingénieur. 19p.
- Mougin, L. (2014).** Abattement de la charge organique présente dans des effluents de traitement de surface par adsorption. Rapport de Master 2. Besançon.
- Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K. and Das, S.K. (2008).** Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* 325(1): 48-56.
- Naiya, T.K., Bhattacharya, A.K. and Das, S.K. (2009).** Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 333(1): 14-26.

- Nakai, Y., Yamamoto, K., Terada, K. and Watanabe, D. (1987).** New method for preparing cyclodextrin inclusion compounds. I. Heating in a sealed container. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 35(11): 4609-4615.
- Neamtu, M. and Frimmel, F.H. (2006).** Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the Total Environment* 369(1-3): 295-306.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. and Towprayoon, S. (2003).** Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research* 37(4): 763-772.
- Neyertz, C., Marchesini, F.A., Boix, A., Miro, E. and Querini, C.A. (2010).** Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in resin. *Applied Catalysis A-General* 372(1): 40-47.
- Nikolaou, K., Masclet, P. and Mouvier, G. (1984).** Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - A critical review. *Science of the Total Environment* 32(2): 103-132.
- Nouri, S., Haghseresht, F. and Lu, G.Q.M. (2002).** Comparison of adsorption capacity of p-cresol & p-nitrophenol by activated carbon in single and double solute. *Adsorption* 8(3): 215-223.
- Nowacka, A. and Włodarczyk-Makula, M. (2013).** Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in water during preparation processes. *Polycyclic Aromatic Compounds* 33(5): 430-450.
- NRC (1983).** Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of sources and effects. National Research Council. Washington, D.C, National Academy Press. 477p.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C. and O'Dwyer, T.F. (2008).** Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology* 99(15): 6709-6724.
- Ozdemir, G., Ceyhan, N. and Manav, E. (2005).** Utilization in alginate beads for Cu(II) and Ni(II) adsorption of an exopolysaccharide produced by *Chryseomonas luteola* TEM05. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 21(2): 163-167.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M. and Çelik, M.S. (2004).** Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. *Dyes and Pigments* 62(1): 49-60.
- Ozmen, E.Y., Sezgin, M., Yilmaz, A. and Yilmaz, M. (2008).** Synthesis of beta-cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 99(3): 526-531.
- Pan, J., Zou, X., Wang, X., Guan, W., Li, C., Yan, Y. and Wu, X. (2011).** Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenol and 2,6-dichlorophenol from aqueous solution by beta-cyclodextrin/attapulgitite composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal* 166(1): 40-48.
- Papa, F., Balint, I., Negrila, C., Oлару, E.-A., Zgura, I. and Bradu, C. (2014).** Supported Pd-Cu nanoparticles for water phase reduction of nitrates. Influence of the support and of the pH conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53(49): 19094-19103.
- Papageorgiou, S.K., Kouvelos, E.P. and Katsaros, F.K. (2008).** Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224(1-3): 293-306.
- Patterson, A.L. (1955).** X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Journal of the American Chemical Society* 77(7): 2030-2031.
- Pavasant, P., Apiratikul, R., Sungkhum, V., Suthiparinyanont, P., Wattanachira, S. and Marhaba, T.F. (2006).** Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Bioresource Technology* 97(18): 2321-2329.
- Peleg, M. (1976).** Chemistry of ozone in treatment of water. *Water Research* 10(5): 361-365.
- Perić, J., Trgo, M. and Vukojević Medvidović, N. (2004).** Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38(7): 1893-1899.

- Perrin, L. (2009).** Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (CrVI) et validation comme MTD. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne. 243p.
- Peternele, W.S., Winkler-Hechenleitner, A.A. and Pineda, E.A.G. (1999).** Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology* 68(1): 95-100.
- Pichard, A., Bisson, M., Diderich, R., Houeix, N., Hulot, C., Lacroix, G., Lefevre, J., Leveque, S., Magaud, H., Morin, A., Rose, M. and Pepin, G. (2005).** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, chrome et ses dérivés. INERIS. 80p.
- Pintar, A., Batista, J., Levec, J. and Kajjuchi, T. (1996).** Kinetics of the catalytic liquid-phase hydrogenation of aqueous nitrate solutions. *Applied Catalysis B-Environmental* 11(1): 81-98.
- Pratt, D.Y., Wilson, L.D., Kozinski, J.A. and Mohart, A.M. (2010).** Preparation and sorption studies of beta-cyclodextrin/epichlorohydrin copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 116(5): 2982-2989.
- Priac, A., Morin-Crini, N., Druart, C., Gavoille, S., Bradu, C., Lagarrigue, C., Torri, G., Winterton, P. and Crini, G. (In press).** Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination. *Arabian Journal of Chemistry*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.011>.
- Prusse, U., Daum, J., Bock, C. and Vorlop, K.D. (2000a).** Catalytic nitrate reduction: kinetic investigations. *Studies in Surface Science and Catalysis*. F. V. M. S. M. Avelino Corma and G. F. José Luis, Elsevier. Volume 130: 2237-2242.
- Prusse, U., Hahnlein, M., Daum, J. and Vorlop, K.D. (2000b).** Improving the catalytic nitrate reduction. *Catalysis Today* 55(1-2): 79-90.
- Prusse, U. and Vorlop, K.D. (2001).** Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 173(1-2): 313-328.
- Qian, Y., Posch, T. and Schmidt, T.C. (2011).** Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on glass surfaces. *Chemosphere* 82(6): 859-865.
- Qiao, M., Qi, W.X., Liu, H.J. and Qu, J.H. (2014).** Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of the Total Environment* 481: 178-185.
- Qiu, Y.W., Zhang, G., Liu, G.Q., Guo, L.L., Li, X.D. and Wai, O. (2009).** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 83(1): 60-66.
- Qu, Q., Tucker, E. and Christian, S.D. (2003).** Solubilization of synthetic perfumes by nonionic surfactants and by sulfoalkyl ether beta-CDs. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 45(1-2): 83-89.
- Rahman, M.M., Adil, M., Yusof, A.M., Kamaruzzaman, Y.B. and Ansary, R.H. (2014).** Removal of heavy metal ions with acid activated carbons derived from oil palm and coconut shells. *Materials* 7(5): 3634-3650.
- Ramade, F. (2000).** Dictionnaire encyclopédique des pollutions: Les polluants, de l'environnement à l'homme. Édiscience international. 750p.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Le Cloirec, P. (2002).** Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science & Technology* 36(9): 2067-2073.
- Rehman, H.U., Shakirullah, M., Ahmad, I., Shah, S. and Hameedullah (2006).** Sorption studies of nickel ions onto sawdust of *Dalbergia Sissoo*. *Journal of the Chinese Chemical Society* 53(5): 1045-1052.

- Rigaud, J. and Girard, L.M. (1998).** Traitements de surfaces, épuration des eaux. Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, Syndicat général des industries de matériels et procédés pour les Traitements de Surfaces, 287 p.
- Rios-Arana, J.V., Walsh, E.J. and Ortiz, M. (2007).** Interaction effects of multi-metal solutions (As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) on life history traits in the rotifer *Platyonus patulus*. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 42(10): 1473-1481.
- Rollin, C. and Quiot, F. (2005).** Hydrocarbures aromatiques polycycliques - guide méthodologique - acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude n°66244-DESP-R01. INERIS. 99p.
- Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R. and Sastre de Vicente, M.E. (2006).** Biosorption of phenolic compounds by the brown alga *Sargassum muticum*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81(7): 1093-1099.
- Ruppert, S., Knittel, D., Buschmann, H.J., Wenz, G. and Schollmeyer, E. (1997).** Fixation of beta-cyclodextrin derivatives on polyester fibers. *Starch-Starke* 49(4): 160-164.
- Ruthven, D.M. (1984).** Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley.
- Sa, J., Gross, S. and Vinek, H. (2005).** Effect of the reducing step on the properties of Pd-Cu bimetallic catalysts used for denitration. *Applied Catalysis A-General* 294(2): 226-234.
- Sa, J. and Vinek, H. (2005).** Catalytic hydrogenation of nitrates in water over a bimetallic catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* 57(4): 247-256.
- Saenger, W. (1980).** Cyclodextrin inclusion-compounds in research and industry. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 19(5): 344-362.
- Sancey, B., Charles, J., Trunfio, G., Badot, P.M., Jacquot, M., Hutinet, X., Gavaille, S. and Crini, G. (2011a).** Effect of additional sorption treatment by cross-linked starch of wastewater from a surface finishing plant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(3): 1749-1756.
- Sancey, B., Trunfio, G., Charles, J., Badot, P.M. and Crini, G. (2011b).** Sorption onto crosslinked cyclodextrin polymers for industrial pollutants removal: an interesting environmental approach. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 70(3-4): 315-320.
- Sancey, B., Trunfio, G., Charles, J., Minary, J.F., Gavaille, S., Badot, P.M. and Crini, G. (2011c).** Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. *Journal of Environmental Management* 92(3): 765-772.
- Sancey, B., Bradu, C. and Crini, G. (2014).** 1,2-dichlorobenzene oxidation using individual and combined effects of ozone and ultraviolet irradiation: Chemical abatement and impact on water toxicity. *Environmental Engineering and Management Journal* 13(3): 735-742.
- Sanchez-Guerra, M., Pelallo-Martinez, N., Diaz-Barriga, F., Rothenberg, S.J., Hernandez-Cadena, L., Faugeron, S., Oropeza-Hernandez, L.F., Guaderrama-Diaz, M. and Quintanilla-Vega, B. (2012).** Environmental polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure and DNA damage in Mexican children. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 742(1-2): 66-71.
- Santiago, S., Becker, V.S., Chevre, N., Prados, M., Benninghoff, C., Dumas, M., Thybaud, E. and Garrivier, F. (2002).** Guide pour l'utilisation des tests écotoxicologiques avec les Daphnies, les bactéries luminescentes et les algues vertes, appliqués aux échantillons de l'environnement: 23-29.
- Say, R., Denizli, A. and Arica, M.Y. (2001).** Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology* 76(1): 67-70.
- Schiewer, S. and Volesky, B. (1997).** Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of divalent metal ions and protons. *Environmental Science & Technology* 31(9): 2478-2485.

- Selomulya, C., Meeyoo, V. and Amal, R. (1999).** Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74(2): 111-122.
- SESSI (2005).** Traitement et revêtement des métaux. Service des études et des statistiques industrielles. Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie. 4p.
- Sharma, D.C. and Forster, C.F. (1996).** Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water Sa* 22(2): 153-160.
- Shu, H.Y. and Chang, M.C. (2005).** Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments* 65(1): 25-31.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W. (2006).** Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod. 576p.
- Singh, T.S., Parikh, B. and Pant, K.K. (2006).** Investigation on the sorption of aluminium in drinking water by low-cost adsorbents. *Water Sa* 32(1): 49-54.
- Singh, V. and Maurya, S. (2010).** Microwave synthesis, characterization, and zinc uptake studies of starch-graft-poly(ethylacrylate). *International Journal of Biological Macromolecules* 47(3): 348-355.
- Song, L.X., Bai, L., Xu, X.M., He, J. and Pan, S.Z. (2009).** Inclusion complexation, encapsulation interaction and inclusion number in cyclodextrin chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* 253(9-10): 1276-1284.
- Steed, J.W. and Atwood, J.L. (2009).** Supramolecular chemistry, second edition. United Kingdom, John & Wiley. 1002p.
- Strkalj, A., Glavas, Z. and Matijasic, G. (2015).** Removal of Ni(II) and Cr(VI) ions from aqueous solution using by-product from the production of aluminium. *Metalurgija* 54(1): 31-34.
- Sun, L.M. and Meunier, F. (2003).** Adsorption, aspect théoriques. Techniques de l'ingénieur. 16p.
- Szafnicki, K., Bourgois, J., Graillot, D., Di Benedetto, D., Breuil, P. and Poyet, J.P. (1998).** Real-time supervision of industrial waste-water treatment plants applied to the surface treatment industries. *Water Research* 32(8): 2480-2490.
- Szejtli, J. (1988).** Cyclodextrin technology. Topics in inclusion science. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 450p. .
- Szejtli, J. (1998).** Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chemical Reviews* 98(5): 1743-1753.
- Szejtli, J. (2003).** Cyclodextrins in the textile industry. *Starch-Starke* 55(5): 191-196.
- Szejtli, J. (2004).** Past, present, and future of cyclodextrin research. *Pure and Applied Chemistry* 76(10): 1825-1845.
- Szente, L. and Szejtli, J. (1999).** Highly soluble cyclodextrin derivatives: chemistry, properties, and trends in development. *Advanced Drug Delivery Reviews* 36(1): 17-28.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. and Kaul, S.N. (2001).** A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. *Water Research* 35(9): 2129-2136.
- Tabary, N., Chai, F., Blanchemain, N., Neut, C., Pauchet, L., Bertini, S., Delcourt-Debruyne, E., Hildebrand, H.F. and Martel, B. (2014).** A chlorhexidine-loaded biodegradable cellulosic device for periodontal pockets treatment. *Acta Biomaterialia* 10(1): 318-329.
- Tan, W.-F., Lu, S.-J., Liu, F., Feng, X.-H., He, J.-Z. and Koopall, L.K. (2008).** Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. *Soil Science* 173(4): 277-286.
- Tantagelo, A. (2006).** Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : applications aux effluents de traitement de surface. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des Mines, Saint-Etienne. 295p.

- Tian, W.J., Bai, J., Liu, K.K., Sun, H.M. and Zhao, Y.G. (2012).** Occurrence and removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 82: 1-7.
- Trunfio, G. and Crini, G. (2010).** The dechromatation step in wastewater treatment plants: fundamental role and optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(23): 12217-12223.
- Tseng, R.L., Wu, F.C. and Juang, R.S. (2003).** Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. *Carbon* 41(3): 487-495.
- Tsiridis, V., Petala, M., Samaras, P., Hadjispyrou, S., Sakellaropoulos, G. and Kungolos, A. (2006).** Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63(1): 158-167.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki, K. and Tsuji, M. (2000).** 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol in water and fish from rivers flowing into Lake Biwa. *Chemosphere* 41(5): 757-762.
- Tsyntsarski, B., Petrova, B., Budinova, T., Petrov, N., Teodosiev, D.K., Sarbu, A., Sandu, T., Yardim, M.F. and Sirkecioglu, A. (2014).** Removal of detergents from water by adsorption on activated carbons obtained from various precursors. *Desalination and Water Treatment* 52(16-18): 3445-3452.
- Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I. and Dumitriu, D. (2003).** Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, Air, and Soil Pollution* 142(1): 357-373.
- Umbuzeiro, G.A., Franco, A., Martins, M.H., Kummrow, F., Carvalho, L., Schmeiser, H.H., Leykauf, J., Stiborova, M. and Claxton, L.D. (2008).** Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from Sao Paulo, Brazil. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 652(1): 72-80.
- Velaz, I., Isasi, J.R., Sanchez, M., Uzqueda, M. and Ponchel, G. (2007).** Structural characteristics of some soluble and insoluble beta-cyclodextrin polymers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 57(1-4): 65-68.
- Vidonne, A. (2009).** Traitement des eaux résiduaires dans les ateliers de traitements de surface. *Techniques de l'ingénieur*. 18p.
- Viglianti, C., Hanna, K., De Brauer, C. and Germain, P. (2006).** Use of cyclodextrins as an environmentally friendly extracting agent in organic aged-contaminated soil remediation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 56(1-2): 275-280.
- Vlachou, A., Symeopoulos, B.D. and Koutinas, A.A. (2009).** A comparative study of neodymium sorption by yeast cells. *Radiochimica Acta* 97(8): 437-441.
- Volesky, B. and Holan, Z.R. (1995).** Biosorption of heavy-metals. *Biotechnology Progress* 11(3): 235-250.
- Volesky, B. (2001).** Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59(2-3): 203-216.
- Vollmuth, S. and Niessner, R. (1995).** Degradation of PCDD, PCDF, PAH, PCB and chlorinated phenols during the destruction treatment of landfill seepage water in laboratory model reactor (UV, ozone, and UV/ozone). *Chemosphere* 30(12): 2317-2331.
- Voncina, B. and Le Marechal, A.M. (2005).** Grafting of cotton with beta-cyclodextrin via poly(carboxylic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 96(4): 1323-1328.
- Vorlop, K.D. and Tacke, T. (1989).** 1st steps towards noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water. *Chemie Ingenieur Technik* 61(10): 836-837.

- Wang, X.J. and Brusseau, M.L. (1995).** Simultaneous complexation of organic-compounds and heavy-metals by a modified cyclodextrin. *Environmental Science & Technology* 29(10): 2632-2635.
- Wang, Z., Meador, J.P. and Leung, K.M.Y. (2016).** Metal toxicity to freshwater organisms as a function of pH: A meta-analysis. *Chemosphere* 144: 1544-1552.
- Wheeler, T.F., Heim, J.R., LaTorre, M.R. and Janes, A.B. (1997).** Mass spectral characterization of p-nonylphenol isomers using high-resolution capillary GC-MS. *Journal of Chromatographic Science* 35(1): 19-30.
- Wild, S.R. and Jones, K.C. (1995).** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88(1): 91-108.
- Wilson, J.A., Pulford, I.D. and Thomas, S. (2003).** Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environmental Geochemistry and Health* 25(1): 51-56.
- Wilson, L.D., Mohamed, M.H. and Berhaut, C.L. (2011).** Sorption of Aromatic Compounds with Copolymer Sorbent Materials Containing beta-Cyclodextrin. *Materials* 4(9): 1528-1542.
- Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H. and McKay, G. (2004).** Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry* 39(6): 693-702.
- Worch, E. (2012).** Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling, De Gruyter.
- Xu, S.M., Wei, J., Feng, S., Wang, J.D. and Li, X.S. (2004).** A study in the adsorption behaviors of Cr (VI) on crosslinked cationic starches. *Journal of Polymer Research-Taiwan* 11(3): 211-215.
- Xu, S.M., Feng, S., Peng, G., Wang, J.D. and Yushan, A. (2005).** Removal of Pb (II) by crosslinked amphoteric starch containing the carboxymethyl group. *Carbohydrate Polymers* 60(3): 301-305.
- Xu, X.P., Xi, Y.L., Huang, L. and Xiang, X.L. (2015).** Effects of multi-metal (Cu, Zn, Cd, Cr, and Mn) mixtures on the reproduction of freshwater rotifer *Brachionus calyciflorus*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 95(6): 714-720.
- Yamasaki, H., Makihata, Y. and Fukunaga, K. (2006).** Efficient phenol removal of wastewater from phenolic resin plants using crosslinked cyclodextrin particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81(7): 1271-1276.
- Yang, S., Li, J., Lu, Y., Chen, Y. and Wang, X. (2009).** Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature. *Applied Radiation and Isotopes* 67(9): 1600-1608.
- Ying, G.G., Williams, B. and Kookana, R. (2002).** Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International* 28(3): 215-226.
- Yonar, T., Yonar, G.K., Kestioglu, K. and Azbar, N. (2005).** Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Coloration Technology* 121(5): 258-264.
- Yoshida, Z., Osawa, E. and Oda, R. (1964).** Intermolecular hydrogen bond involving pi-base as proton acceptor I. Detection by refractive index method. *Journal of Physical Chemistry* 68(10): 2895-2898.
- Yoshinaga, Y., Akita, T., Mikami, I. and Okuhara, T. (2002).** Hydrogenation of nitrate in water to nitrogen over Pd-Cu supported on active carbon. *Journal of Catalysis* 207(1): 37-45.
- Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. and Blais, J.F. (2009).** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4): 535-564.

- Zhang, L.M. and Chen, D.Q. (2002).** An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 205(3): 231-236.
- Zhang, X., Wang, Y. and Yang, S. (2014).** Simultaneous removal of Co(II) and 1-naphthol by core-shell structured Fe₃O₄@cyclodextrin magnetic nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 114: 521-529.
- Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.S., Huang, W.Q. and Hu, J.L. (2009a).** Water-insoluble beta-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid: Synthesis and adsorption properties toward phenol and methylene blue. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 63(3-4): 195-201.
- Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.S., Shen, X., Zhang, X. and Sha, B. (2009b).** Comparative study of polymer containing beta-cyclodextrin and -COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue. *Journal of Hazardous Materials* 171(1-3): 241-246.
- Zhao, D., Zhao, L., Zhu, C.S., Tian, Z. and Shen, X. (2009c).** Synthesis and properties of water-insoluble beta-cyclodextrin polymer crosslinked by citric acid with PEG-400 as modifier. *Carbohydrate Polymers* 78(1): 125-130.
- Zhao, F., Repo, E., Yin, D., Meng, Y., Jafari, S. and Sillanpaa, M. (2015).** EDTA-Cross-Linked beta-cyclodextrin: an environmentally friendly bifunctional adsorbent for simultaneous adsorption of metals and cationic dyes. *Environmental Science & Technology* 49(17): 10570-10580.
- Zidi Dhouieb, I. (2006).** Etude de l'élimination du colorant textile acide blue 25 en solution aqueuse par adsorption sur charbons activés. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1. 156p.

Annexes

Annexe 1. Principales caractéristiques des substances cibles de l'étude

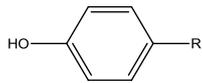
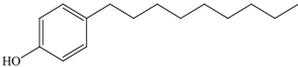
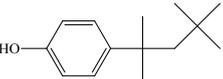
Tableau 69. Principales caractéristiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques utilisés.

HAPs	formule chimique	n° CAS	masse molaire (g mol ⁻¹)	solubilité dans l'eau à 25 °C (mg L ⁻¹)	coefficient de partage octanol-eau Log Kow
naphtalène		C ₁₀ H ₈ 91-20-3	128,2	32	3,3
acénaphtylène		C ₁₂ H ₈ 208-96-8	152,2	3,93	4,07
acénaphtène		C ₁₂ H ₁₀ 83-32-9	154,2	3,42	3,98
fluorène		C ₁₃ H ₁₀ 86-73-7	166,2	1,9	6,58
phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀ 85-01-8	178,2	1	4,45
anthracène		C ₁₄ H ₁₀ 120-12-7	178,2	0,07	4,45
fluoranthène		C ₁₆ H ₁₀ 206-44-0	202,3	0,27	4,9
pyrène		C ₁₆ H ₁₀ 129-00-0	202,3	0,16	4,88
benzo (a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂ 56-55-3	228,3	0,0057	5,61
chrysène		C ₁₈ H ₁₂ 218-01-9	228,3	0,06	5,16
benzo (b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂ 205-99-2	252,3	0,001	6,04
benzo (k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂ 207-08-9	252,3	0,0008	6,06
benzo (a)pyrène		C ₂₀ H ₁₂ 50-32-8	252,3	0,0038	6,06
dibenzo (ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄ 53-70-3	278,3	0,0005	6,84
benzo (ghi)pérylène		C ₂₂ H ₁₂ 191-24-2	276,3	insoluble	6,5
indéno (1,2,3,cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂ 193-39-5	276,3	0,0008	6,58

Tableau 70. Principales caractéristiques des sels métalliques utilisés.

sel métallique	formule chimique	n° CAS	masse molaire (g mol ⁻¹)	solubilité dans l'eau à 20 °C (g L ⁻¹)
sulfate d'aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O	16828-11-8	630,39	600
sulfate de cobalt	CoSO ₄ ·7H ₂ O	10026-24-1	281,09	362
alun de chrome	CrK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	7788-99-0	499,39	240
sulfate de nickel	NiSO ₄ ·6H ₂ O	10101-97-0	262,85	625
sulfate de zinc	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	7446-20-0	287,53	540

Tableau 71. Principales caractéristiques des alkylphénols utilisés.

alkylphénols		formule chimique	n° CAS	masse molaire (g mol ⁻¹)	solubilité dans l'eau à 20 °C (mg L ⁻¹)	coefficient de partage octanol-eau Log Kow	
4-nonylphénols		mélange d'isomères ramifiés (position 4) R=C ₉ H ₁₉	C ₁₅ H ₂₄ O	84852-15-3	220,35	4,9	4,48
4-n-nonylphénol		isomère linéaire	C ₁₅ H ₂₄ O	104-40-5	220,35	7	5,76
4-tert-octylphénol		isomère ramifié	C ₁₄ H ₂₂ O	140-66-9	206,32	12,6	4,12

Annexe 2. Substances analysées et méthodes utilisées par le laboratoire accrédité Carso

	composés	code CAS	norme	LQ	méthode
analyses physico-chimiques	matières en suspension totales		NF EN 872	2 mg L ⁻¹	gravité après filtration (filtre Whatman GF/C)
	DBO-5		NF EN 1899-1	3 mg O ₂ L ⁻¹	avec dilutions
	bromures	24959-67-9	NF EN ISO 10304-1	1 mg L ⁻¹	chromatographie ionique
	chlorures	16687-00-6	NF EN ISO 10304-1	1 mg L ⁻¹	chromatographie ionique
	sulfates	14808-79-8	NF EN ISO 10304-1	2 mg L ⁻¹	chromatographie ionique
	COT		NF EN 1484	1 mg L ⁻¹	pyrolyse ou oxydation par voie humide et IR
	titre alcalimétrique complet (TAC)		NF EN 9963-1	0,5 °F	potentiométrie
	titre alcalimétrique simple (TA)		NF EN 9963-1	0 °F	potentiométrie
	fluorures	16984-48-8	NF T90-004	0,5 mg L ⁻¹	potentiométrie
	cyanures libres (aisément libérables)	57-12-5	NF EN ISO 14403	0,05 mg L ⁻¹	flux continu (CFA)
	cyanures totaux	57-12-5	NF EN ISO 14403	0,05 mg L ⁻¹	flux continu (CFA)
	DCO		ISO 15705	30 mg O ₂ L ⁻¹	spectrophotométrie
indice hydrocarbures (C10-C40)		NF EN ISO 9377-2	0,1 mg L ⁻¹	GC/FID	
paramètre de la désinfection	chlore libre	7782-50-5	NF EN ISO 7393-2	0,05 mg L ⁻¹	spectrophotométrie à la DPD
formes de l'azote	azote Kjeldahl		NF EN 25663	3 mg L ⁻¹	distillation
	ammonium	1336-21-6	NF EN ISO 11732	1 mg L ⁻¹	flux continu (CFA)
	azote ammoniacal		NF EN ISO 11732	0,8 mg L ⁻¹	flux continu (CFA)
	nitrites	14797-65-0	NF EN 26777	0,1 mg L ⁻¹	spectrophotométrie
	nitrates	14797-55-8	NF EN ISO 10304-1	1 mg L ⁻¹	chromatographie ionique
azote global		méthode interne		calcul	
formes du phosphore	phosphore total	7723-14-0	NF EN ISO 6878	0,16 mg L ⁻¹	minéralisation et spectrophotométrie
	orthophosphates	14265-44-2	ISO 15681-2	0,5 mg L ⁻¹	flux continu (CFA)
anions	carbonates	3812-32-6	NF EN 9963-1	0 mg L ⁻¹	potentiométrie
métaux	calcium	7440-70-2	NF EN ISO 11885	5 mg L ⁻¹	ICP/AES après filtration
	magnésium	7439-95-4	NF EN ISO 11885	1 mg L ⁻¹	ICP/AES après filtration
	potassium	7440-09-7	NF EN ISO 11885	0,5 mg L ⁻¹	ICP/AES après filtration
	sodium	7440-23-5	NF EN ISO 11885	1 mg L ⁻¹	ICP/AES après filtration
	chrome hexavalent (Cr VI)	18540-29-9	NF T90-043	0,05 mg L ⁻¹	spectrophotométrie
	soufre total		NF EN ISO 11885	2 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	aluminium total	7429-90-5	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	antimoine total	7440-36-0	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,004 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	argent total	7440-20-4	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,002 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	arsenic total	7440-38-2	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,004 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	baryum total	7440-39-3	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	béryllium total	7440-41-7	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	bore total	7440-42-8	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	cadmium total	7440-43-9	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,002 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	chrome total	7440-47-3	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,005 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	cobalt total	7440-48-4	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,003 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	cuiivre total	7440-50-8	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,005 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	fer total	7439-89-6	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	lithium total	7439-93-2	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	manganèse total	7439-96-5	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,005 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	molybdène total	7439-98-7	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	nickel total	7440-02-0	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	plomb total	7439-92-1	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,002 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	sélénium total	7782-49-2	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,004 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	strontium total	7440-24-6	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	tellure total	13494-80-9	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	thallium total	7440-28-0	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,002 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	titane total	7440-32-6	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	vanadium total	7440-62-2	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	zinc total	7440-66-6	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,01 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	zirconium total	7440-67-7	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,02 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion acide
	mercure total	7439-97-6	NF EN 1483	0,5 µg L ⁻¹	SAA sans flamme après minéralisation
étain total	7440-31-5	ISO 17294-1 et NF EN ISO 17294-2	0,005 mg L ⁻¹	ICP/AES après digestion eau régale	

	composés	code CAS	norme	LQ	méthode
COVs - BTEX	benzène	71-43-2	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	toluène	108-88-3	NF EN ISO 11423-1	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	ethylbenzène	100-41-4	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	MTBE	1634-04-4	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	xylène (m+p)		NF EN ISO 11423-1	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	xylène ortho	95-47-6	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	styrène	100-42-5	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2,3-triméthylbenzène	526-73-8	NF EN ISO 11423-1	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2,4-triméthylbenzène (pseudocumène)	95-63-6	NF EN ISO 11423-1	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène)	108-67-8	NF EN ISO 11423-1	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	isopropylbenzène (cumène)	98-82-8	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	4-isopropyltoluène (p cymène)	99-87-6	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
tert butylbenzène	98-06-6	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS	
n-butyl benzène	104-51-8	NF EN ISO 11423-1	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS	
dérivés du benzène - chlorobenzènes	monochlorobenzène	108-90-7	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	2-chlorotoluène	95-49-8	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	3-chlorotoluène	108-41-8	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	4-chlorotoluène	106-43-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2-dichlorobenzène	95-50-1	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,3-dichlorobenzène	142-28-9	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS	
chlorophénols	2-chlorophénol	95-57-8	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	3-chlorophénol	108-43-0	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	4-chlorophénol	106-48-9	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,3-dichlorophénol	576-24-9	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,4-dichlorophénol	120-83-2	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,5-dichlorophénol	583-78-8	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,6-dichlorophénol	87-65-0	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	3,4-dichlorophénol	95-77-2	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	3,5-dichlorophénol	591-35-5	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,3,4-trichlorophénol	15-950-66-0	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,3,5-trichlorophénol	933-78-8	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,3,6-trichlorophénol	933-75-5	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,4,5-trichlorophénol	95-95-4	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,4,6-trichlorophénol	88-06-2	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
3,4,5-trichlorophénol	609-19-8	méthode interne	0,25 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction	
2,3,4,5-tétrachlorophénol	4901-51-3	méthode interne	0,5 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction	
2,3,4,6-tétrachlorophénol	58-90-2	méthode interne	0,5 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction	
2,3,5,6-tétrachlorophénol	935-95-5	méthode interne	0,5 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction	
crésols	2-méthylphénol	95-48-7	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	3-méthylphénol	108-39-4	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	4-méthylphénol	106-44-5	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2,4-diméthylphénol	105-67-9	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	4-chloro, 2-méthylphénol	1570-64-5	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2-chloro, 5-méthylphénol	615-74-7	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	4-chloro, 3-méthylphénol	59-50-7	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	2-isopropylphénol	88-69-7	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
2-chloro, 6-méthylphénol	87-64-9	méthode interne	0,5 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction	
alkylphénols	2-n dodécylphénol	5284-29-7	ISO/DIS 18857-1	10,000 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	2-tert butyl 4-méthylphénol	98-27-1	ISO/DIS 18857-1	5000 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	4-isopentylphénol	1805-61-4	ISO/DIS 18857-1	1000 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	4-n nonylphénol	104-40-5	ISO/DIS 18857-1	500 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	4-n octylphénol	1806-26-4	ISO/DIS 18857-1	1000 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	4-nonylphénol		ISO/DIS 18857-1	500 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	4-tert octylphénol	140-66-9	ISO/DIS 18857-1	500 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	nonylphénol	25154-52-3	ISO/DIS 18857-1	501 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	octylphénol	67554-50-1	ISO/DIS 18857-1	501 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL avec CH2C12
	nonylphénol diéthoxylate (NPEO2)	20427-84-3	méthode M-ET119 selon NF EN ISO 18857-1	0,1 µg L ⁻¹	HPLC/FLD après extraction LL
	nonylphénol monoéthoxylate (NPEO1)	104-35-8	méthode M-ET119 selon NF EN ISO 18857-1	0,1 µg L ⁻¹	HPLC/FLD après extraction LL
	octylphénol diéthoxylate (OPEO2)		méthode M-ET119 selon NF EN ISO 18857-1	0,1 µg L ⁻¹	HPLC/FLD après extraction LL
	octylphénol monoéthoxylate (OPEO1)	51437-89-9	méthode M-ET119 selon NF EN ISO 18857-1	0,1 µg L ⁻¹	HPLC/FLD après extraction LL
	4-n pentylphénol	14938-35-3	méthode interne	0,1 µg L ⁻¹	GC/MS après extraction LL
4-sec butyl phénol	99-71-8	méthode interne	0,1 µg L ⁻¹	GC/MS après extraction LL	
4-tert butylphénol	98-54-4	méthode interne	0,1 µg L ⁻¹	GC/MS après extraction LL	

	composés	code CAS	norme	LQ	méthode
nitrophénol	2-nitrophénol	88-75-5	méthode interne	0,1 µg L ⁻¹	GC/MS après extraction LL
	1,1,1,2-tétrachloroéthane	630-20-6	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1,2,2-tétrachloroéthane	79-34-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1,1-trichloroéthane	71-55-6	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1,2-trichloroéthane	79-00-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1,2-trichlorotrifluoroéthane (freon113)	76-13-1	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1-dichloro 1-propène	563-58-6	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1-dichloroéthane	75-34-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,1-dichloroéthylène	75-35-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2,3-trichloropropane	96-18-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2-dibromo 3-chloropropane	96-12-8	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2-dibromoéthane	106-93-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2-dichloroéthane	107-06-2	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	cis 1,2-dichloroéthylène	156-60-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	trans 1,2-dichloroéthylène	156-59-2	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,2-dichloropropane	78-87-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	1,3-dichloropropane	78-87-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	2,3-dichloropropène	78-88-6	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	3-chloropropène (chlorure d'alkyle)	107-05-1	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	bromochlorométhane	74-97-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
COVs - solvants organohalogé nés	bromoforme	75-25-2	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	bromométhane	74-83-9	NF EN ISO 10301	1 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	chloroéthane	75-00-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	chloroforme	67-66-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	chlorométhane	74-87-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	chlorure de vinyle	75-01-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	chloroprène	126-99-8	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	cis 1,3-dichloropropylène	10061-02-5	NF EN ISO 10301	2 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	trans 1,3-dichloropropylène	10061-02-6	NF EN ISO 10301	2 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	somme des 1,3-dichloropropylène	542-75-6	NF EN ISO 10301	2 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	dibromochlorométhane	124-48-1	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	dibromométhane	74-95-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	dichlorobromométhane	75-27-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	dichlorodifluorométhane	75-71-8	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	dichlorométhane	75-09-2	NF EN ISO 10301	5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	hexachlorobutadiène	87-68-3	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	hexachloroéthane	67-72-1	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	tétrachloroéthylène	127-18-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	tétrachlorure de carbone	56-23-5	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	trichloroéthylène	79-01-6	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	trichlorofluorométhane	75-69-4	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	somme des 1,2-dichloroéthylène		NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	2,2-dichloropropane	594-20-7	NF EN ISO 10301	0,5 µg L ⁻¹	HS/GC/MS
	PCB 28	7012-37-5	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6468	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
	PCB 52	35693-99-3	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6468	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
	PCB 101	37680-73-2	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6469	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
	PCB 118	21508-00-6	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6470	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
	PCB 138	35065-28-2	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6471	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
	PCB 153	35065-27-1	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6472	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
	PCB 180	35065-29-3	méthode M-ET0127 selon NF EN ISO 6473	0,01 µg L ⁻¹	GC/MS/MS après LL extraction
phénol	phénol	108-95-2	méthode interne	0,05 µg L ⁻¹	GC/MS après LL extraction
divers	tributyl phosphate	126-73-8	NF EN ISO 6468	100 ng L ⁻¹	GC/MS après extraction LL

Annexe 3. Test Daphnies

Les daphnies sont des crustacés d'eau douce faisant partie de l'ordre des Cladocères. Les Cladocères peuvent être herbivores ou détritivores et sont consommés par bon nombre d'espèces aquatiques. Ainsi ils ont une place importante dans les écosystèmes aquatiques. La daphnie (*Daphnia magna* (*Arthropoda*, *Daphniidae*)) est très répandue notamment dans les eaux stagnantes (étangs, mares...) riches en MO. Les daphnies sont des organismes filtreurs et consomment en majorité des bactéries, du phytoplancton et de la matière organique fine. Elles possèdent un mode de développement asexué par parthénogenèse. Cette caractéristique permet le maintien en laboratoire de populations uniformes d'un point de vue génétique (Santiago et al. 2002, Ebert 2005). Les tests daphnies font partie des tests normalisés par plusieurs organisations internationales, de par sa simplicité de mise en place et son utilisation fréquente dans de nombreux pays (Tableau 72).

Tableau 72. Normes à l'échelle internationale et nationale pour le test daphnie (Santiago et al. 2002).

organisation	statut	<i>Daphnia magna</i>
ISO (organisation internationale de normalisation)	norme	ISO 6341
CEN (comité européen de normalisation)	norme	EN 6341
OCDE (organisation de coopération et de développement économiques)	ligne directrice	méthode 202 partie I
AFNOR (association française de normalisation)	norme	NF EN ISO 6341
DIN (deutsches institut für normung)	norme	DIN EN ISO 6341
USEPA (United States of America environmental protection agency)	méthode normalisée	EPA 600/4-90/027
EC (environmental Canada)	méthode normalisée	SPE 1/RM/14

De plus, de nombreuses données sont disponibles dans la littérature scientifique concernant la sensibilité de cette espèce (principalement sur la toxicité de substances testées individuellement), ce qui fait de celle-ci un standard reconnu pour les tests écotoxiques.

Le test le plus couramment utilisé avec les daphnies est un test de toxicité aiguë où le paramètre évalué est l'inhibition de la mobilité après 24 h d'exposition. 5 daphnies sont mises en contact avec 10 mL des solutions à tester (eau témoin et dilutions contenant la substance visée ou le mélange) dans des conditions d'essai précises (température, pH, oxygène, obscurité, etc.) et 4 répliquas sont réalisés. Pour chaque tube (= dilution), un pourcentage d'immobilisation sera défini. Celui des témoins doit être inférieur à 10 % pour que les tests soient validés. Les tests permettent de déterminer la CE_{50-24h}.

Annexe 4. Modification of a wastewater decontamination station: chemical, ecotoxicological, and technical-economic impacts



Modification of a Wastewater Decontamination Station: Chemical, Ecotoxicological, and Technical-Economic Impacts

Elise EUVRARD¹, Nadia MORIN-CRINI^{1*}, Julien CORNU², Xavier HUTINET³, Sophie GAVOILLE³, Céline LAGARRIGUE⁴, Peter WINTERTON⁵ and Grégorio CRINI¹

¹Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA, 16, Route de Gray 25030 Besançon cedex, France

²SILAC Industrie, Champlitte, 70000, France

³Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Délégation de Besançon, 34 rue de la Corvée, Besançon, 25000, France

⁴Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Département des Interventions et des Actions de Bassin, 2-4 Allée de Lodz, 69363, Lyon cedex 07, France

⁵Université de Paul Sabatier, UFR Langues, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

Abstract

In Europe, industry, and especially the surface treatment and finishing sector considered as one of the major polluters, must continue to reduce pollution outflow from their plants in accordance with the water framework directive (WFD 2000/60/EC). In this paper, we proposed to modify a wastewater treatment plant (WWTP) of a company powder coating on aluminium with the aim to reduce the pollutant flux. The different reactions used for the treatment of the metals and anions were studied. First, we conducted laboratory tests, which, once approved by the company, were then transposed to the industrial scale. We describe the results in terms of chemical abatement after modification. In addition, to compare and to evaluate the toxicity of the effluents before and after modification, two ecotoxicological tests were performed. Overall, a technical-economic study confirmed the utility of the chemical modifications carried out.

Keywords: Wastewater treatment plant; Industrial discharge water; Chemical abatement; Daphnia test; Germination rate; Financial analysis

Introduction

In Europe, legislation concerning water policy has become increasingly strict since 1976 with the introduction of several important guidelines, including the Water Framework Directive 2000 [1] (WFD). The WFD established a community framework for water policy in the European Union and has set ambitious goals: to reach a good chemical and ecological state for all the water bodies by a 2015 deadline [2,3]. Since the late 70s, the industry including the surface treatment (ST) sector widely present in Europe and France, has made many efforts to limit its impact on aquatic environments. Investments have been made to improve wastewater treatment technologies and reduce mineral and organic pollution. The treatment choices made by the ST sector have focused essentially on physico-chemical treatment methods relying on the insolubilisation of pollutants present in the wastewaters [4-7]. These actions showed good results, but focused on the best known pollutions like suspended matter, oxidizable materials and precipitated substances. Nowadays, the regulations require taking into account not only new pollutants (as part of the WFD, the list of these substances continues to lengthen), but also to keep on efforts to decrease the flow of pollution released into the environment. On this last point, the question that arises is: how to improve the operation of waste-water treatment plants (WWTP)? Several types of complementary actions to strengthen standard decontamination practices can be considered, placed upstream (preventive actions) or downstream of the wastewater treatment plant (curative actions). The choice then depends on the goals such as, for example, the reduction of water withdrawals, recycling treated water, reduced pollution flow or zero discharge pollution. Technical constraints should also be taken into account and especially economic factors. In general, three ways are possible: i) depollution at source (recycling and treatment of specific effluents by ion exchange resins, oil removal, etc.), ii) the addition of so-called finishing processes (activated carbon, membrane filtration, evaporation, etc.), iii) optimizing the existing WWTP. It is well known that a finishing treatment can be considered only when residual pollution concentrations are low, in order to avoid for example, rapid saturation of carbon filters or membrane clogging which can result in significant financial costs. But our team has recently shown that, although it may comply with the regulations, ST effluent treated by physical-chemical processes still contains a significant but

variable pollutant load. Indeed, existing WWTP are not used in their optimal conditions [8,9]. This observation has also been noted in other types of industrial effluents by several researchers [6,7]. Before investing in relatively expensive finishing treatment (membrane filtration, evaporation, etc.), it is necessary to optimize the WWTP.

In this context, we modified the operating diagram of the WWTP of a powder coating factory specialized in aluminium, in order to reduce the flow of pollutants. The experimental procedure was as follows: first, we conducted laboratory tests, which, once approved by the company, were then transposed to the industrial scale. Then, we optimized the different steps of the WWTP by changing various parameters including pH, reagents, stirring and contact time. To evaluate the environmental benefits of the chemical modification of the WWTP, standardized ecological tests were performed on a seed germination and mobility of a freshwater crustacean. This study describes i) the results obtained in terms of chemical abatement after the introduction on the industrial site of the modifications proposed, ii) biological results in terms of toxicity, and iii) technical and economic analysis brought about by the modifications in the WWTP.

Materials and Methods

WWTP

This study was conducted in partnership with the ST Company Silac located at Champlitte (Haute-Saône, France). Silac is specialized in aluminium treatment with powder coating finishing intended mainly

*Corresponding author: Nadia Morin-Crini, University de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA, 16, Route de Gray 25030 Besançon cedex, France, Tel: +33 3 81 66 57 86; Fax: +33 3 81 66 60 83; E-mail: nadia.crini@univ-fcomte.fr

Received December 12, 2014; Accepted January 20, 2015; Published February 25, 2015

Citation: EUVRARD E, MORIN-CRINI N, CORNU J, HUTINET J, GAVOILLE S, et al. (2015) Modification of a Wastewater Decontamination Station: Chemical, Ecotoxicological, and Technical-Economic Impacts. J Environ Anal Chem 2: 129. doi:10.4172/jreac.1000129

Copyright: © 2015 EUVRARD E, et al. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Modification of a wastewater decontamination station: chemical, ecotoxicological, and technical-economic impacts

Élise Euvrard¹, Nadia Morin-Crini¹, Julien Cornu², Xavier Hutinet², Sophie Gavaille³,
Céline Lagarrigue⁴, Grégorio Crini^{1,*}

¹Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 UFC/CNRS usc INRA,
Place Leclerc 25030 Besançon cedex, France

²SILAC Industrie, Champlitte, 70000, France

³Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Délégation de Besançon, 34 rue de la Corvée,
Besançon, 25000, France

⁴Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Département des Interventions et des Actions
de Bassin, 2-4 Allée de Lodz, 69363, Lyon cedex 07, France

*Corresponding author:

Phone: +33 3 81 66 57 01

Fax: +33 3 81 66 57 97

E-mail: gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

Abstract

In Europe, industry, and especially the surface treatment and finishing sector considered as one of the major polluters, must continue to reduce pollution outflow from their plants in accordance with the water framework directive (WFD 2000/60/EC). In this paper, we proposed to modify a wastewater treatment plant (WWTP) of a company powder coating on aluminium with the aim to reduce the pollutant flux. The different reactions used for the treatment of the metals and anions were studied: First, we conducted laboratory tests, which, once approved by the company, were then transposed to the industrial scale. We describe the results in terms of chemical abatement after modification. In addition, to compare and to evaluate the toxicity of the effluents before and after modification, two ecotoxicological tests were performed. Overall, a technical-economic study confirmed the utility of the chemical modifications carried out

Key-words: wastewater treatment plant, industrial discharge water, chemical abatement, daphnia test, germination rate, financial analysis,

Introduction

In Europe, legislation concerning water policy has become increasingly strict since 1976 with the introduction of several important guidelines, including the Water Framework Directive 2000 [1] (WFD). The WFD established a community framework for water policy in the European Union and has set ambitious goals: to reach a good chemical and ecological state for all the water bodies by a 2015 deadline [2,3]. Since the late 70s, the industry including the surface treatment (ST) sector widely present in Europe and France, has made many efforts to limit its impact on aquatic environments. Investments have been made to improve wastewater treatment technologies and reduce mineral and organic pollution. The treatment choices made by the ST sector have focused essentially on physico-chemical treatment methods relying on the insolubilisation of pollutants present in the wastewaters [4-7]. These actions showed good results, but focused on the best known pollutions like suspended matter, oxidizable materials and precipitated substances. Nowadays, the regulations require taking into account not only new pollutants (as part of the WFD, the list of these substances continues to lengthen), but also to keep on efforts to decrease the flow of pollution released into the environment. On this last point, the question that arises is: how to improve the operation of waste-water treatment plants (WWTP)? Several types of complementary actions to strengthen standard decontamination practices can be considered, placed upstream (preventive actions) or downstream of the wastewater treatment plant (curative actions). The choice then depends on the goals such as, for example, the reduction of water withdrawals, recycling treated water, reduced pollution flow or zero discharge pollution. Technical constraints should also be taken into account and especially economic factors. In general, three ways are possible: i) depollution at source (recycling and treatment of specific effluents by ion exchange resins, oil removal, etc.), ii) the addition of so-called finishing processes (activated carbon, membrane filtration, evaporation, etc.), iii) optimizing the existing WWTP. It is well known that a finishing treatment can be considered only when residual pollution concentrations are low, in order to avoid for example, rapid saturation of carbon filters or membrane clogging which can result in significant financial costs. But our team has recently shown that, although it may comply with the regulations, ST effluent treated by physical-chemical processes still contains a significant but variable pollutant load. Indeed, existing WWTP are not used in their optimal conditions [8,9]. This observation has also been noted in other types of industrial effluents by several researchers [6,7]. Before

investing in relatively expensive finishing treatment (membrane filtration, evaporation, etc.), it is necessary to optimize the WWTP.

In this context, we modified the operating diagram of the WWTP of a powder coating factory specialized in aluminium, in order to reduce the flow of pollutants. The experimental procedure was as follows: first, we conducted laboratory tests, which, once approved by the company, were then transposed to the industrial scale. Then, we optimized the different steps of the WWTP by changing various parameters including pH, reagents, stirring and contact time. To evaluate the environmental benefits of the chemical modification of the WWTP, standardized ecological tests were performed on a seed germination and mobility of a freshwater crustacean. This study describes i) the results obtained in terms of chemical abatement after the introduction on the industrial site of the modifications proposed, ii) biological results in terms of toxicity, and iii) technical and economic analysis brought about by the modifications in the WWTP.

Materials and methods

WWTP

This study was conducted in partnership with the ST Company Silac located at Champlitte (Haute-Saône, France). Silac is specialized in aluminium treatment with powder coating finishing intended mainly for the construction sector. The company uses large volumes of water and generates an average of 60 m³ per day of discharge water (DW). The aluminium processing performed requires several treatment steps that consume large quantities of water such as alkaline degreasing, acid pickling, conversion and rinses. During these steps, several chemicals are released as two major types of waste, alkaline effluent (rinse and concentrated alkali), and acidic effluents (rinses, concentrated acid and chromic baths, and rinses). These effluents, which mainly contain aluminium, fluoride and hexavalent chromium, are the major environmental concern for the company. These effluents are sent to the WWTP for chemical insolubilisation (Figure 1, WWTP before optimization). The steps involved are: 1) separation and storage of effluents, 2) dechromatation of acid effluents, 3) insolubilisation of the global effluent, 4) flocculation with an anionic polymer, 5) decantation, 6) sludge treatment by a filter press, the resulting cake being sent to a controlled landfill and 7) release of treated effluent into the aquatic environment, if it complies with the regulatory standards (Table 1, [5]).

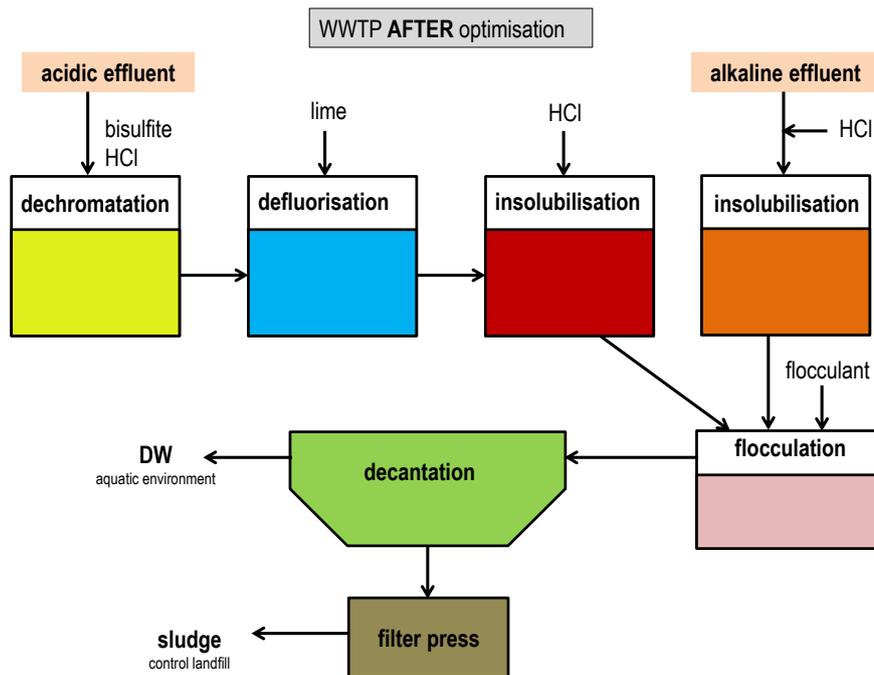
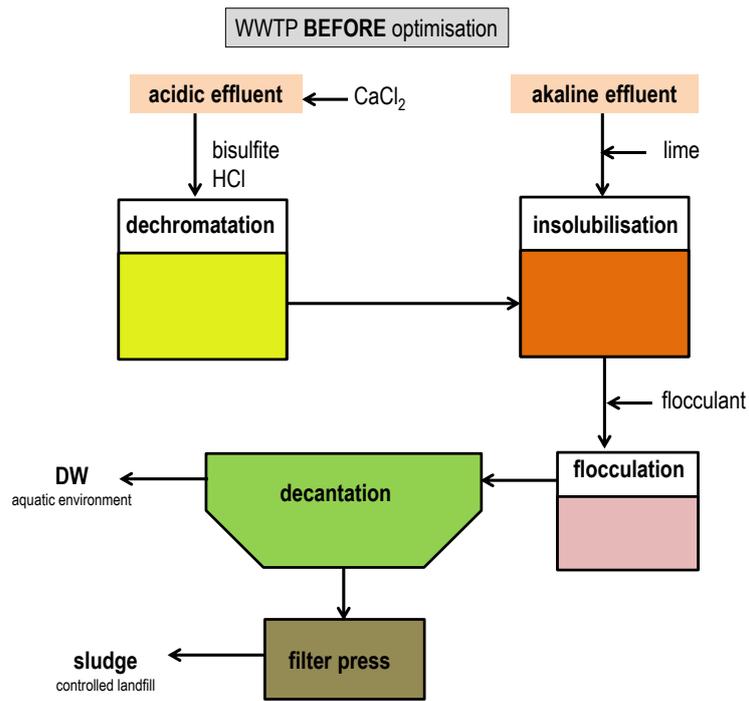


Figure 1: Physico-chemical treatment plant used by Silac Industry for the removal of pollutants from effluent, before and after modification

Table 1: Legal limits of discharge parameters authorized in Industrial DW (French law of 5th September 2006, [5] and actual annual release (data for 2012).

parameters or substances	discharge concentration allowed (mg L ⁻¹)	total daily outflow allowed (kg d ⁻¹)	analysis frequency	Actual daily outflow (kg d ⁻¹)
pH	6.5-9	-	continuous	
SS	25	2.5	daily	0.41
COD	150	15	daily	4.42
nitrites	20	2	weekly	0.09
phosphorus	3	0.3	weekly	0.007
Zn	3	0.3	weekly	0.003
Cu	2	0.2	weekly	0.007
Ni	2	0.2	weekly	0.007
Ti	2	0.2	weekly	0.002
Fe	5	0.5	weekly	0.01
Al	5	0.5	weekly	0.09
Cr(III)	0.9	0.09	weekly	0.006
Cr(VI)	0.1	0.01	daily	0.0007
fluoride	30	2.5	weekly	2.3
AOX	5	0.5	biannual	0.006
tributylphosphate	4	0.4	biannual	0.0001
TPH	0.5	0.05	weekly	0.02

Water parameters measured

Several water parameters were measured such as pH (WTW, pH 315i, Alès, France), conductivity (WTW 197i Profiline COND, Alès, France) and chemical oxygen demand (COD Macherey-Nagel, Nanocolor® VIS Hoerd, France) using standard protocols. Chemicals (aluminium, fluoride, etc.) were measured by photometry (Macherey- Nagel, Nanocolor® VIS Hoerd, France). The method involves using standard test kits and measuring each parameter directly in microtubes with preprogrammed methods. All protocols have been previously described in detail [10].

Method used

Allowing the simulation of industrial process in the laboratory, the optimization (pH, amount of reagents, stirring, contact time) of the chemical reactions involved (dechromatation, insolubilisation, flocculation) was carried out using a conventional jar-test (Fisher, Illkirch, France) which is a pilot-scale test simulating the coagulation/ insolubilisation/flocculation process. The jar-test process can be summarized as follows: For each sample a number of beakers (jars) are filled with equal amounts of the water and each beaker is then treated with, for example, a different dose of the chemical; by comparing the

final water quality achieved in each beaker, the effect of the different treatment parameters can be determined. For treatment of chromium wastes, hexavalent chromium must be reduced to the trivalent state with sodium bisulfite, and then precipitated with lime. This is referred to as a reduction/precipitation process which was optimized accordingly Sancey and Crini [9]. In the lime insolubilisation process [7], anions such as F and metals such as Al precipitated in the forms of calcium fluoride precipitates and metal hydroxides respectively. Insolubilisation is accompanied by flocculation because the fine precipitate particles in suspension need to be aggregated to improve solid/liquid separation in the clarifier [7].

Bioassays

Two types of standardized bioassays were conducted on industrial DW. The first bioassay tested the immobilization of the species *Daphnia magna* (Arthropoda, Daphniidae) according to the standard NF EN ISO 6341. These bioassays, subcontracted to an external accredited laboratory, allowed the determination of the effective concentration which inhibited mobility of an individual by 50% during an exposure time of 24 hours, noted EC50-24 h. Five daphnia were exposed to 10 ml of the test solution; four replicates are made for each solution tested. The second bioassay measured germination of lettuce *Lactuca sativa*, (Spermaphyta, Asteraceae) seed. These tests, realized in our laboratory, are described in the standard AFNOR N° NF X 31-201. The method involves placing 4 mL of demineralized water (control) or DW, in a Petri dish containing two filter paper discs (ashless). Thirty lettuce seeds were then placed in each box in the dark at constant temperature (20°C) for seven days. Three replicates were carried out per solution tested. After the test, germination rate was calculated using the ratio between the number of germinated seeds in the sample and the number of germinated seeds in the control. As recommended by the French standard method, germination rate under 90% is unacceptable for control conditions. These ecotoxicological data were processed using R software (version 3.0.2, R Development Core Team). A Kruskal-Wallis test was used to compare the germination rates before and after the modification of the WWTP. The level of significance was taken to be 0.05.

Results and Discussion

Industrial problematic

To perform physical-chemical monitoring in order to understand the operation of the WWTP and to follow the concentration variability of the pollutants in the DW, analytical

monitoring was performed over the year 2012 with one analysis per week on a DW sample characteristic of a whole day's activity. Table 2 shows, the concentrations of several substances and parameters such as suspended solids (SS), chemical oxygen demand (COD), adsorbable organic halides (AOX), tributylphosphate (TP) and hydrocarbon index (HI) for five DW samples. These results showed high concentrations of fluoride and aluminium, while other substances (Cu, Fe, Cr (III), etc.) and parameters (SS, COD, etc.) were far below regulatory values. The two major industrial problems concerned aluminium (outflow in 2012, 0.09 kg for 0.5 kg per day authorized, (Table 1) and fluoride (outflow in 2012, 2.3 kg for 2.5 kg per day authorized, (Table 1). However, for toxicity reasons, the company also pay attention to the concentration of total chromium (outflow in 2012, 0.0067 kg for 0.1 kg per day authorized) and hexavalent chromium (even though in the five DW analyzed the value is below the quantification limit (Table 2)), and the water parameter COD (outflow in 2012, 4.42 kg for 15 kg per day authorized, Table 1). For aluminium and fluoride, the concentrations in DW were variable (Table 2): this is accounted for by the volume of metal parts treated which was also variable. Indeed, during periods on intense industrial activity DW were more concentrated particularly in aluminium. This first monitoring showed that DW complied with current regulations, except for fluoride which is extremely difficult to reduce to below the threshold of 30 mg/l.

Table 2: Physico-chemical characteristics of the five discharge waters from the WWTP before modification (parameters and concentrations expressed in mg/l ; data from 2012.

parameters or substances	DW 1	DW 2	DW 3	DW 4	DW 5
sampling date	6 January	4 May	29 June	18 September	30 November
pH	7.5	7.7	7.5	7.9	7.9
SS	12	9	8	< 2	4
COD	95	67	67	< 60	105
nitrites	1.7	1.2	0.69	1.1	2
phosphorus	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Zn	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cu	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ni	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
Ti	0.107	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fe	< 0.2	0.486	0.549	< 0.2	0.244
Al	1.78	1.8	1.87	0.652	0.523
Cr (III)	0.145	0.247	0.124	0.050	0.011
Cr (VI)	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
fluoride	30	37	39	33	26
TPH	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

Implementation of the WWTP modification

To reduce the pollutant outflow in DW, especially fluoride, we proposed to change the way the WWTP operates as described in Figure 1 (WWTP after optimization) by treating the two types of effluent individually. The idea was to insolubilize aluminium and fluoride separately, in particular to take account of the metal precipitation range [11]. Indeed aluminium, like chromium, provides highly soluble amphoteric hydroxides in alkaline medium ($\text{pH} > 8.5$) and which can be dissolved again in some other pH range which could for example be selected for the precipitation of other pollutants. However, the insolubility of anions like fluoride is most effective at very high pH ($\text{pH} > 10.5$). Initially, in the case of Silac industry, the aluminium element was chosen as the focus, partly because of the industrial activity, during the precipitation step (pH of insolubilisation step: 7.5) to the detriment of fluoride ions which precipitate at higher pH (close to 10). To help fluoride precipitation, the WWTP used calcium chloride precipitant that was introduced in the acid effluent tank. Preliminary studies (not described in this article) highlighted the chemical benefit, in terms of abatement, of the separation in the insolubilisation step of alkaline and acid effluents to allow the utilization of two different pH ranges for precipitation. Another result supported the separation of the treatments. Indeed, analytical monitoring over several months showed that the composition of the two effluents was certainly variable quantitatively but from qualitative point of view the overall results were quite constant. Aluminium was mainly in alkali effluent and fluoride in the acidic effluent, with non-negligible concentrations of hexavalent chromium and aluminium. Moreover, in the case of acid effluents at the outlet of the dechromatation step we proposed to establish a more selective double precipitation for pollutant removal, precipitation with lime for fluoride followed by precipitation with hydrochloric acid for residual aluminium. The results (amphoteric hydroxides, precipitation pH and effluent composition) led us to propose a new general diagram for the wastewater treatment. Once validated by the industrial, laboratory tests were then replicated full scale (new WWTP described in Figure 1 after optimization).

Optimization of the different phases of treatments in the WWTP scheme proposed

Following the modification on-site, insolubilisation was then optimized, like that of fluoride (just after the dechromatation step). This precipitation step consists in varying the pH, by adding sodium hydroxide or hydrochloric acid, in order to achieve the optimum range of precipitation for particular metal hydroxides. However, fixed to optimise the precipitation

of the target metal in the effluent. The choice is often difficult, because it is also necessary to take into account all the pollutants in the DW. Figure 2 shows that, in the case of the acid effluent precipitation by lime, the more the pH increases the more fluoride precipitates. The optimal pH is about 12. However, at this pH, the amount of lime to be used is twofold that for a pH less than 11.5, which not only produces a larger volume of sludge, but also additional cost (reagents, sludge treatment) significant for the company. So, we chose to precipitate fluoride at pH 11. Moreover, this selective precipitation of fluoride allowed us to dispense with the use of calcium chloride in the original WWTP (Figure 1, before optimization). In addition, optimization of flocculation, by acting on the preparation and maturation of the flocculant before use, on the method of injection into the tank, on the stirring process, on the dose of flocculant injected and on the pH, has enhanced the removal of aluminium and total chromium.

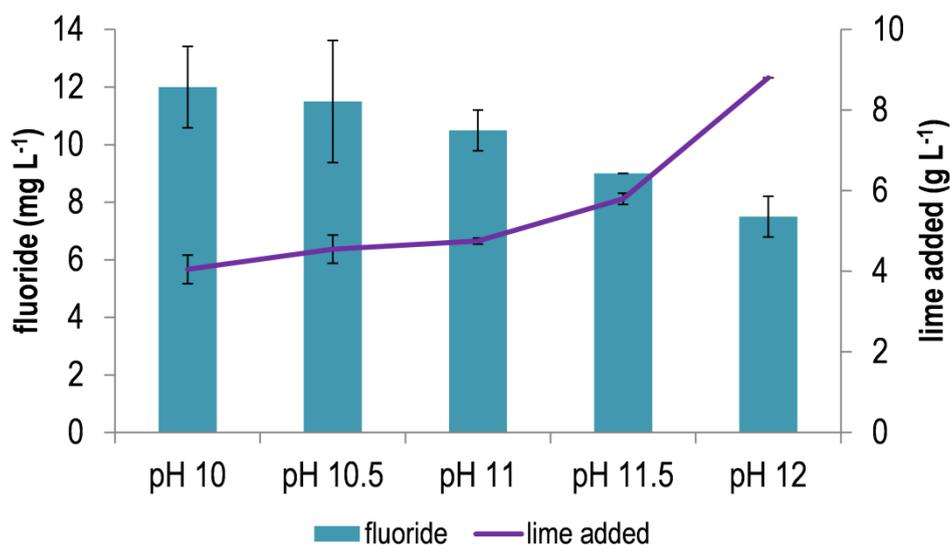


Figure 2: Effects of pH and lime on fluoride concentration expressed in mg/l (initial acid effluent pH = 3.1 at 20°C and [fluoride] = 375 mg/l).

Figure 3 shows the analytical results for total chromium, aluminium and fluoride before and after modification of the WWTP over the two years of monitoring (98 samples). For this comparison, industrial activity over these two years was quite similar. The average concentrations over the year decreased from 0.096 mg/l to 0.035 mg/l for total chromium (64% of abatement), 1.24 mg/l to 0.72 mg/l for aluminium (42% of abatement) and 34 mg/l to 14 mg/l for fluoride (59% of abatement). These results are highly significant especially for fluoride. Except for the week when a problem occurred due to a malfunction in an HCl injection system (samples n°74, Figure 3) concentrations were in the same range without the large fluctuations that occurred before modification. Furthermore, the company found no

significant increase in the volume of sludge produced. If we express these concentrations in average annual outflow, we also see a significant decrease not only for these three substances but also for other pollutants present in the DW (Table 3), especially zinc, nickel, iron and AOX. The only negative aspect observed was an increase in the average concentration of COD, which increased by 64 mg/l to 94 mg/l before and after optimization. It is difficult at this time to provide an explanation (probably NaHSO₃ used as a reducing agent can increase the COD, interfering with the measurement of organic compounds, explaining our unexpected results if used in excess, as suggested by Trunfio and Crini: [12]). Nevertheless, the COD value remained below the prescribed limit of 150 mg/l (Table 1).

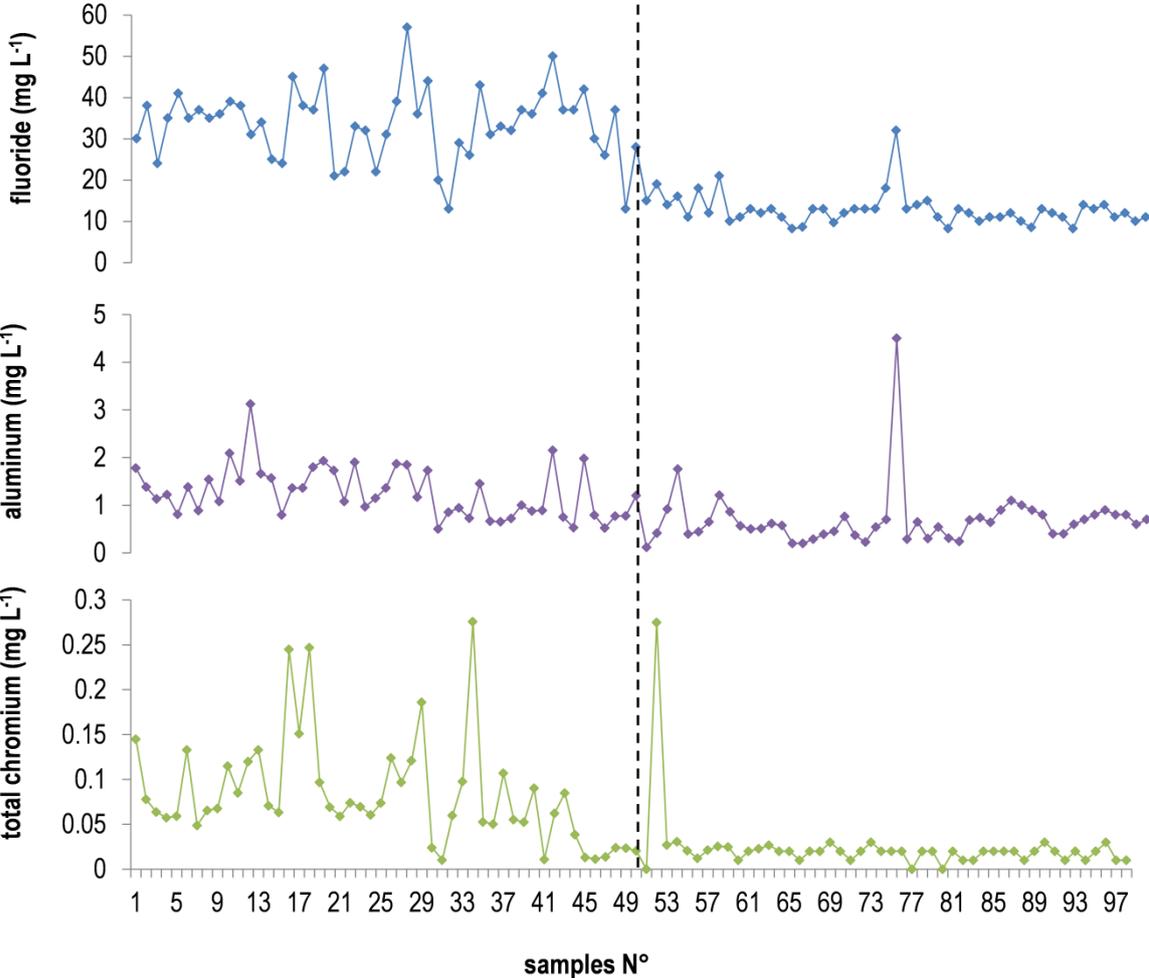


Figure 3: Fluoride, aluminium and total chromium concentration, before and after modification of the WWTP (---: modification).

Table 3: Comparison of annual average for parameters and pollutants expressed in concentration (in mg/l) and in flux (in kg/y) before and after modification.

parameters or substances	average annual concentrations (mg L ⁻¹)		average annual flow (kg an ⁻¹)	
	before modification	after modification	before modification	after modification
pH (20°C)	7.8	7.6	-	-
SS	6	6.3	103.5	91.35
COD	64	94	1104	1363
nitrites	1.24	3.99	21.39	57.85
phosphorus	0.1	0.07	1.725	1.015
Zn	0.05	0.04	0.862	0.435
Cu	0.1	0.04	1.725	0.58
Ni	0.1	0.03	1.725	0.435
Ti	0.03	0.02	0.517	0.29
Fe	0.2	0.06	3.45	0.87
Al	1.24	0.72	21.39	10.44
Cr (III)	0.086	0.032	1.483	0.464
Cr (VI)	0.01	0.003	0.172	0.043
fluoride	34	14	586.5	203
AOX	0.09	0.06	1.552	0.87
tributylphosphate	0.002	0.00005	0.0345	0.0007
TPH	0.25	0.45	4.31	6.52

Ecotoxicological impact

From an environmental point of view, changing the diagram of the WWTP has helped to reduce emissions: 1.148 kg for total chromium, 10.95 kg for aluminium and 383.5 kg for fluoride (mean values) in a year's effluent. To confirm this positive impact on the aquatic environment and to evaluate the toxicity of the outflow, we conducted two bioassays. The first was the *Daphnia* immobilization test. Whether before or after change, exposure to the DW for 24 h, did not cause immobilization (EC₅₀>90%). Indeed, no effect was demonstrated, regardless of the DW. To test the toxicity of ST industry DW, other bioassays would be more appropriate. Indeed, the concentrations of the major elements present in the waste, especially aluminium and fluoride, do not seem to be sufficient to have an impact on *Daphnia* mobility. However, several studies have shown that, on synthetic solutions and at higher concentrations, both can be toxic to the freshwater crustaceans [13-15]. For example, for the Al³⁺ ion Khangarot and Ray [14] found a CE₅₀-24h of 85.9 mg/l and a CE₅₀-48h of 59.6 mg/l with *Daphnia magna*. In the case of fluoride, Camargo [13] reported a CL₅₀-24h (median lethal concentration) between 205 and 352 mg/l for *Daphnia*.

The second standard bioassay used on the DW was the lettuce seed germination test. The results presented in Figure 4 showed the advantage of optimizing the WWTP. The average germination rate before and after modification were respectively 74.4% ± 6.5% and

88.4% ± 5.6%. Both germination rates are high, which shows that the releases before and after modification, had a relatively moderate phytotoxicity on the germination of lettuce seeds. Nevertheless, we observed a significant increase in germination after the WWTP modification, which may be attributed to the reduction of major pollutants in the DW. Several studies have shown that, with the concentrations found in DW, aluminium and fluoride taken separately in synthetic solutions have a low impact on lettuce germination [8,16,17]. However, Charles et al. [8] showed that when these two substances are present concurrently synergistic effects may cause greater toxicity. The concentration decrease of fluoride (59%) and aluminium (42%) achieved by optimization of the WWTP, could explain the increase of germination rate (+14%). This indicates the existence of a link between chemical abatement and environmental gain.

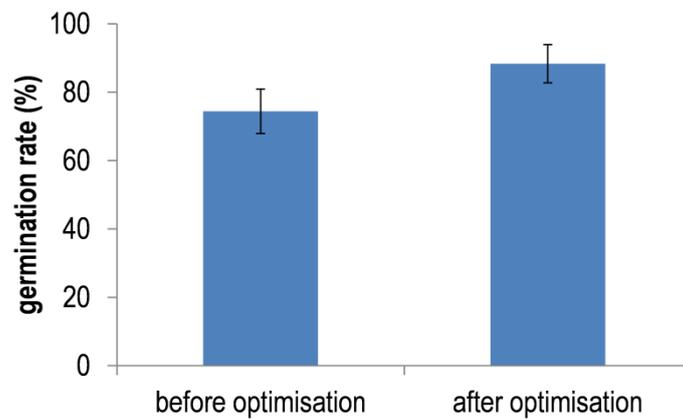


Figure 4: Impact of the WWTP modification on *Lactuca sativa* seed germination.

Technical-economic impact

Table 4 reports an economic breakdown of the work and equipment installed in the WWTP. The total cost was € 50,440 (investment part). To these investment costs, we must also add the hiring of a chemist by the industrial for a year to realize the feasibility study and the transfer of the modifications on-site (cost € 39,000). For a total cost of € 89,440, the project firstly halved the pollution present in the DW, and especially the levels of aluminium, chromium and fluoride, without affecting the volume of sludge (no additional cost), and secondly reduced the DW toxicity. Moreover, changing the diagram of the WWTP and optimizing the different steps led to a gain in the reagents used for a similar industrial activity (Table 5). This unexpected result confirms the value of the project approach.

Table 4: Financial costs of works carried out in the WWTP.

materials / subcontracted work		costs in euros
investment		
stirrer		1500
tubing - pump		5210
support for neutralization tank		1327
support for flocculation tank		3339
connection gateway access		5250
measuring equipment		4000
subcontracted work		29814
labor costs		39000
total		89440

Table 5: Comparison of amount of chemicals used and financial costs before and after modification of the WWTP.

reagents	before optimisation		after optimisation	
	annual use in kg	costs in euros	annual use in kg	costs in euros
lime	54000	20007	47250	17010
hydrochloric acid	60041	8753	54956	7694
sodium bisulphite	12672	3077	9412	2328
calcium chloride	8004	1964	0	0
flocculant	100	850	175	1488
total		34651		28520

Conclusions

This study demonstrated that optimization of the WWTP was an interesting step to significantly reduce pollutant outflow in discharge waters from powder coating aluminium industry and their toxicity, this was achieved for a relatively low cost. The chemical efficiency benefits in fact led to an environmental gain. Other industrial particular processes such as mining, metallurgy, watch and jewellery industries could benefit from these results. The next goal of our project is firstly to find economically viable solutions of abatement for the organic load (reduction in COD) by the introduction of specific pre-treatments (deoiling), and secondly to continue to reduce the fluoride flux for example by using chelating resins. In this latter case, it would be essential that the water reaching the resins have the lowest load possible to avoid problems of rapid saturation, and therefore serious economic repercussions.

Acknowledgments

The authors thank the Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, the FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) and the Conseil Régional de Franche-Comté for financial support.

References

1. WFD (2000) Directive 2000/60/CE of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy.
2. Fuerhacker M (2008) The water framework directive-can we reach the target? *Water Sci Technol* 57: 9-17.
3. Fuerhacker M (2009) EU water framework directive and Stockholm convention-can we reach the targets for priority substances and persistent organic pollutants? *Environ. Sci. Pollut. Res* 16: 92-97.
4. Blais J.F, Dufresne S, Mercier G (1999) State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents. *J Water Sci* 12: 687-711.
5. Crini G, Badot PM (2007) *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*: (in French) Presses Universitaires de Franche-Comté (Editeur), Besançon, France.
6. Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian J Chem* 4: 361-377.
7. Fu F, Wang QJ (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *J Environ Manage* 92: 407-418.
8. Charles J, Sancey B, Morin-Crini N, Badot PM, Degiorgi F et al. (2011) Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotox Environ Safe* 74: 2057-2064.
9. Sancey B, Crini G (2012) Décontamination des effluents de traitement de surface par oxydation/bioadsorption sur cyclodextrine (in French). *Techniques de l'ingénieur* 154: 1-12.
10. Morin-Crini N, Druart C, Gavaille S, Lagarrigue S, Crini G (2013) Analytical monitoring of the chemicals present in the discharge water generated by the surface treatment industry. *J Environ Protection* 4: 53-60.
11. Liu DHF, Liptak BG (2000) *Wastewater treatment*. CRC Press (Editor), Boca Raton, FL, USA.
12. Trunfio G, Crini G (2010) The dechromatation step in wastewater treatment plants: fundamental role and optimization. *Ind Eng Chem Res* 49: 12217- 12223.
13. Camargo JA (2003) Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere* 50: 253-264.
14. Khangarot BS, Ray PK (1989) Investigation of correlation between physicochemical properties of metals and their toxicity to the water flea *Daphnia magna* Straus. *Ecotox Environ Safe* 18: 109-120.
15. Tomasik P, Magadza CHD, Mhizha S, Chirume A (1994) The metal-metal interaction in biological systems. Part III. *Daphnia magna*. *Water Air Soil Poll* 82: 695-711.
16. Jha SK, Nayak AK, Sharma K (2009) Fluoride toxicity effects in onion (*Allium cepa* L.) grown in contaminated soils. *Chemosphere* 76: 353-356.
17. Poschenrieder C, Unse B, Corrales I, Barcelo J (2008) A glance into aluminium toxicity and resistance in plants. *Sci Total Environ* 400: 356-368.

Annexe 5. Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters



Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters

Élise Euvrard¹, Nadia Morin-Crini¹, Coline Druart¹, Justine Bugnet¹, Bernard Martel², Cesare Cosentino³, Virginie Moutarlier⁴ and Grégorio Crini^{*1}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Chrono-environnement, UMR 6249 usc INRA, University of Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France, ²UMET UMR 8207, Ingénierie des Systèmes Polymères, University of Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France, ³G. Ronzoni Institute for Chemical and Biochemical Research, 81 via G. Colombo, 20133 Milano, Italy and ⁴Chrono-environnement, Institut UTINAM, UMR 6213, University of Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France

Email:

Grégorio Crini^{*} - gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

^{*} Corresponding author

Keywords:

alkylphenols; adsorption; cyclodextrin; metals; polycyclic aromatic hydrocarbons

Beilstein J. Org. Chem. 2016, 12, 1826–1838.
doi:10.3762/bjoc.12.172

Received: 09 May 2016

Accepted: 29 July 2016

Published: 12 August 2016

This article is part of the Thematic Series "Superstructures with cyclodextrins: Chemistry and applications IV".

Guest Editor: G. Wenz

© 2016 Euvrard et al.; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

In this study, a polymer, prepared by crosslinking cyclodextrin (CD) by means of a polycarboxylic acid, was used for the removal of pollutants from spiked solutions and discharge waters from the surface treatment industry. In spiked solutions containing five metals, sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and three alkylphenols (AP), the material exhibited high adsorption capacities: >99% of Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ were removed, between 65 and 82% of the PAHs, as well as 69 to 90% of the APs. Due to the structure of the polymer and its specific characteristics, such as the presence of carboxylic groups and CD cavities, the adsorption mechanism involves four main interactions: ion exchange, electrostatic interactions and precipitation for metal removal, and inclusion complexes for organics removal. In industrial discharge waters, competition effects appeared, especially because of the presence of calcium at high concentrations, which competed with other pollutants for the adsorption sites of the adsorbent.

Introduction

Although considerable efforts have been made by the industrial sector over the last 30 years, the problem of water pollution still remains a significant concern. Particularly affected by this issue

are the discharge waters (DWs) of the surface treatment (ST) industries known for using large amounts of water and chemicals in their manufacturing processes. Despite these industries

Cross-linked cyclodextrin-based material for treatment of metals and organic substances present in industrial discharge waters

Élise Euvrard ¹, Nadia Morin-Crini ¹, Coline Druart ¹, Justine Bugnet ¹, Bernard Martel ², Cesare Cosentino ³, Virginie Moutarlier ⁴ and Grégorio Crini ^{1,*}

¹ Chrono-environnement, UMR 6249 usc INRA, University of Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France

² UMET UMR 8207, Ingénierie des Systèmes Polymères, University of Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

³ G. Ronzoni Institute for Chemical and Biochemical Research, 81 via G. Colombo, 20133 Milano, Italy

⁴ Chrono-environnement, Institut UTINAM, UMR 6213, University of Bourgogne Franche-Comté, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France

Corresponding author: Grégorio Crini - gregorio.crimi@univ-fcomte.fr

Keywords: cyclodextrin; adsorption; metals; polycyclic aromatic hydrocarbons; alkylphenols

Abstract

In this study, a polymer, prepared by crosslinking cyclodextrin (CD) by means of a polycarboxylic acid, was used for the removal of pollutants from spiked solutions and discharge waters from the surface treatment industry. In spiked solutions containing five metals, sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and three alkylphenols (AP), the material exhibited high adsorption capacities: >99% of Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} were removed, between 65 and 82% of the PAHs, as well as 69 to 90% of the APs. Due to the structure of the polymer and its specific characteristics, such as the presence of carboxylic groups and CD cavities, the adsorption mechanism involves four main interactions: ion exchange, electrostatic interactions and precipitation for metal removal, and inclusion complexes for organics removal. In industrial discharge waters, competition effects appeared, especially because of the presence of calcium at high concentrations, which competed with other pollutants for the adsorption sites of the adsorbent.

Introduction

Although considerable efforts have been made by the industrial sector over the last 30 years, the problem of water pollution still remains a significant concern. Particularly affected by this issue are the discharge waters (DWs) of the surface treatment (ST) industries known for using large amounts of water and chemicals in their manufacturing processes. Despite these

industries have their own treatment plant, generally physicochemical decontamination steps, the DWs still contain non negligible amounts of pollutants. Among them, metals (the most often chromium, nickel and zinc) are commonly found at concentrations in the mg L^{-1} range, and organic molecules, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and alkylphenols (APs) at concentrations varying from hundreds of ng L^{-1} to some $\mu\text{g L}^{-1}$ [1].

However, it is extremely difficult to remove pollutants present at low concentrations (few hundreds of micrograms per liter for some organic substances in DWs). For this purpose, specific systems can be added, called effluent finishing treatments. A sequential dual approach can be considered: firstly, adsorption onto carbon to remove organics (solvents, oils, PAHs, volatile organic compounds, etc.) combined with ion-exchange and/or chelation by means of organic resins to remove inorganic pollutants (metals, anions such as fluorides, etc.). Charles et al. [2] recently reported that this type of sequence is acknowledged for its efficiency. However, it is an approach to water treatment that combines two methods of separation using two distinct commercial materials. To our knowledge, materials able to combine the two functions are rare. Recently, bifunctional natural derivatives have been proposed for this purpose. For example, Zhao et al. [3] proposed a new cyclodextrin based-material for the simultaneous adsorption of metals and cationic dyes. Zhang et al. [4] studied the removal of cobalt and 1-naphthol onto magnetic nanoparticles containing cyclodextrin and iron and Yang et al. [5] proposed a new nanocomposite adsorbent for the simultaneous removal of organic/inorganic substances from water.

Here, we propose to use a single cross-linked cyclodextrin-based polymer for the removal of metals and organic pollutants present in polycontaminated effluents. Cyclodextrins (CDs), synthetic substances obtained from the enzymatic degradation of starch, belong to the family of cage molecules. They present remarkable encapsulation properties leading to a host-guest type relationship with organic substances [6-9]. However, these cyclic oligosaccharides are water soluble in their native form and are often modified to prepare novel insoluble CD-based materials. For this, two patents published by Martel et al [10], and Trotta et al [11] can be consulted using as cross-linking agent carboxylic acids and pyromellitic dianhydride, respectively. Other cross-linking agents such as epichlorohydrin, ethylene glycol diglycidyl ether, glutaraldehyde, benzoquinone or isocyanates can be also used [1, 12].

The main objective of the study was to investigate the adsorption capacities of a non-conventional and versatile CD-based material crosslinked with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA) toward several inorganic and organic elements. Performances of such systems

were evaluated in the presence of spiked solutions and real DWs from ST industry containing 5 metals, 16 PAHs, 3 APs (model pollutants present in DWs from treatment-surface industries) in the presence of calcium or not. The polymer showed high adsorption capacities in spiked solutions but adsorption strongly decrease in discharge waters due to some competition effects, notably between inorganics for adsorption sites.

Results

Material characterization

The cross-linked polymer used in this study is presented by the Figure 1.

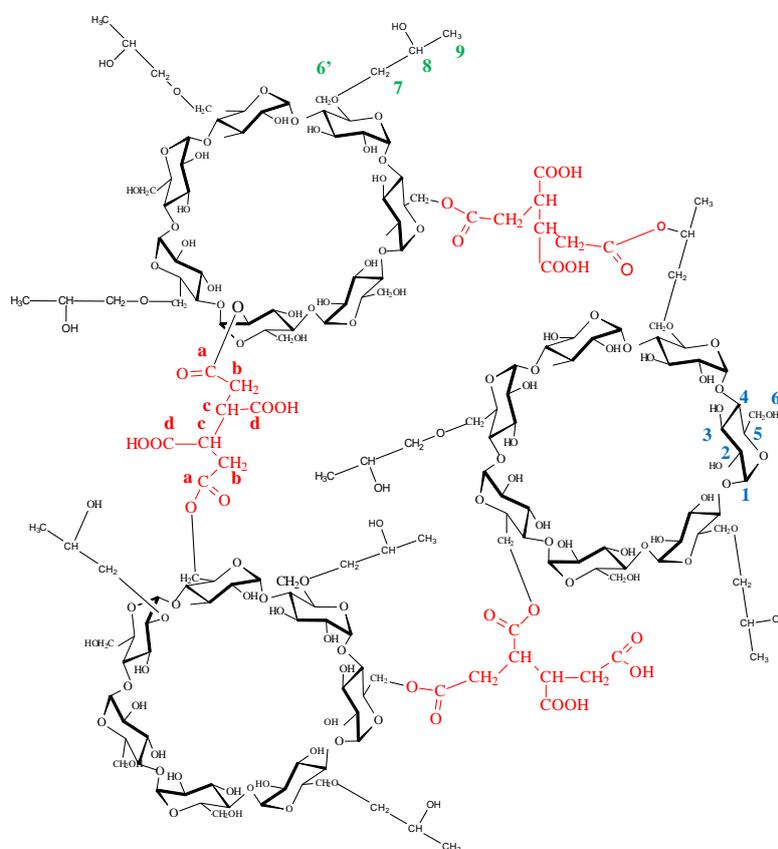


Figure 1: Chemical structure of the non-activated polyBTCA-CD.

In the control test (solution without pollutant), polymer addition led to large pH variations. The non-activated polyBTCA-CD (under COOH form) decreased pH from 6 to 4.3 after 20 min shaking whereas activated polyBTCA-CD (under COO^-Na^+ form) led to a pH increase from 6 to 7.2 after 5 min shaking. In both cases the final pH remained constant for several hours.

The ion-exchange capacity (IEC) was equal to 0.705 mmol of COOH functions per gram of polymer. The point of zero charge (PZC) was plotted and followed the linear equations $y = -0.9639x + 6.1422$ and $y = -0.9233x + 3.138$ indicating a pH of 6.4 and 3.4 for the PZC of activated and non-activated polyBTCA-CD, respectively (Figure 2).

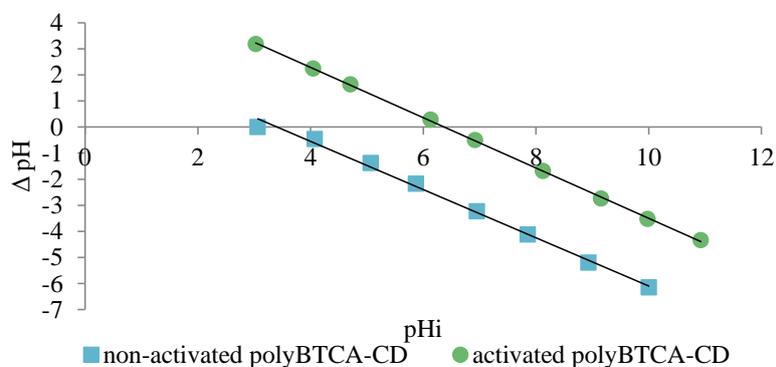


Figure 2: Determination of the PZC for the non-activated and activated polyBTCA-CD polymers.

Figure 3 shows the XRD pattern of non-activated and activated polymers. These diffractograms indicate a wide amorphous peak between values of 2θ from 10° to 30° , highlighting that polymers are amorphous. No significant differences were observed between the two types of polymer.

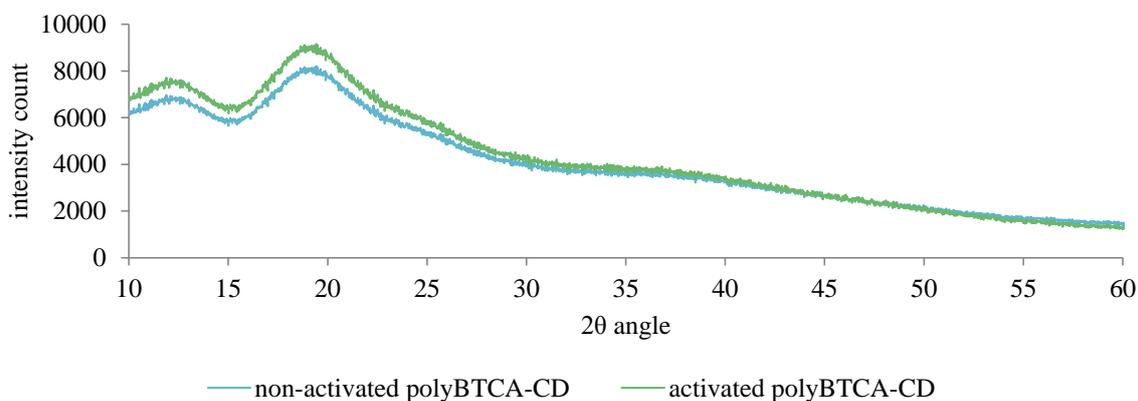


Figure 3: XRD pattern of the two polymers: non-activated and activated polyBTCA-CD.

Solid ^{13}C NMR spectra of the polymer are presented in Figure 4. The cross polarization magic angle spinning (CPMAS) spectrum shows the peaks of disordered cyclodextrin (broad signals) in the range 50-110 ppm. Three strong broad bands attributable to the glucopyranose unit can be observed. The peak at 101 ppm is attributed to the anomeric carbon C-1: this confirms the presence of glucose units in the polymer. In the range 50-110 ppm, the CH_2

signals of CD (C-6, C-6' and C-7) are completely hidden by the C-2, C-3 and C-5 peaks of the glucopyranose units. In the MAS spectrum, three CH₂ signals are clear and the signals at 65, 62.1 and 60.2 ppm are attributable to CH₂ in positions C-6', C-6 and C-7, respectively. These attributions were confirmed using cross-polarization with a polarization inversion sequence (CPPI spectrum not shown), which revealed three CH₂ signals due to the CD and also a peak at 30.15 ppm corresponding to CH₂ groups introduced by the cross-linking agent. As expected, the signals of the BTCA crosslinking agent can be clearly distinguished (labeled a, b, c and d). In particular, the carbon of the carboxylic groups appears at 172.2 ppm. This peak (a,d) corresponds to esterified and free carboxylic groups of BTCA present in free carboxylic acids and in ester crosslinks, respectively. In the CPMAS spectrum we also note the presence of additional peaks due to the hydroxypropyl group present in the CD, and in particular the CH₃ group (C-9 carbon) at 15.3 ppm. The comparison between the CPMAS and MAS spectra shows a different intensity for this methyl signal reflecting the greater mobility of this group, as expected. Paradoxically, the intensity of the carbonyl signal does not increase in the MAS spectrum compared with the signal of the methyl group of CD. Finally, no significant differences were obtained between the non-activated polyBTCA-CD and the activated polyBTCA-CD spectra.

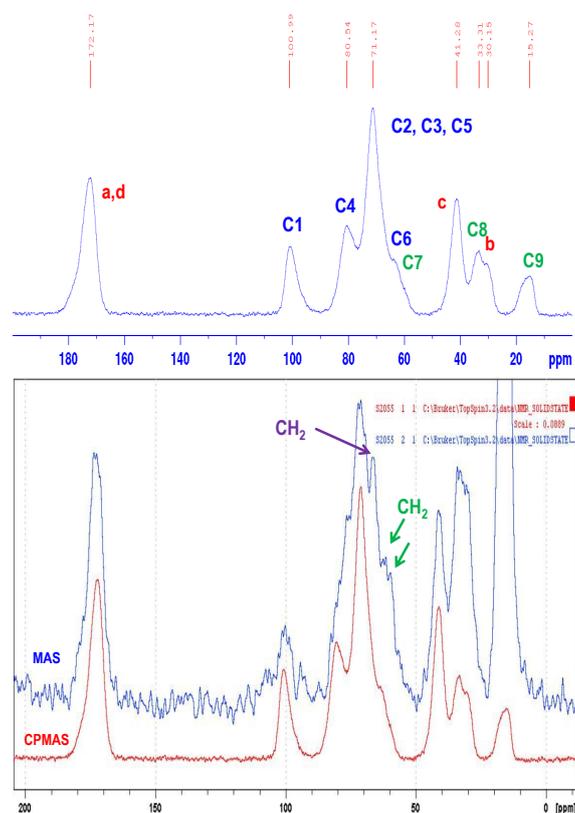


Figure 4: CPMAS and MAS spectra of polyBTCA-CD.

Metal adsorption

Effect of activation (NaHCO₃ treatment)

The activated polymer is more efficient than the non-activated polymer regardless of the dose (Figure 5). The activation enhanced the removal by 69%, 92%, 78%, 92% and 92% at polymer concentration of 2 g L⁻¹ for Al³⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ respectively. Moreover, it appears that a polymer concentration of 2 g L⁻¹ is enough to treat an inorganic load of 50 mg L⁻¹. Thus, for all the following experiments, the polymers were activated and the dose of 2 g L⁻¹ was used.

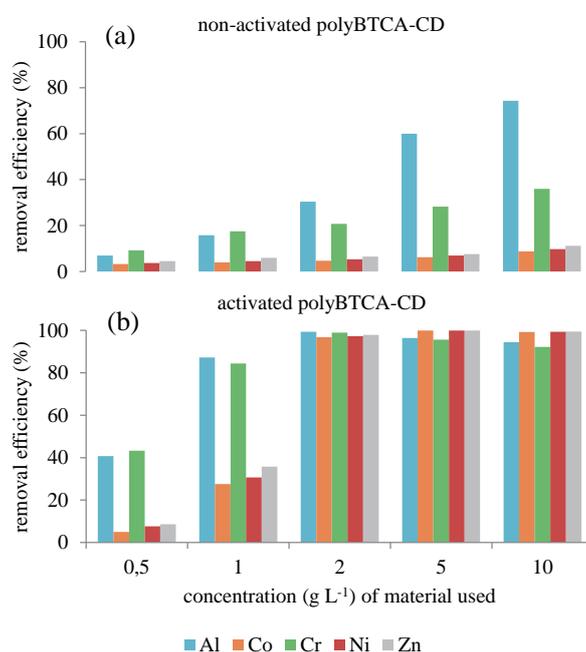


Figure 5: Adsorption capacity (%) of (a) the non-activated and (b) the activated (NaHCO₃ treatment) polyBTCA-CD at different doses for 5 metals (at 10 mg L⁻¹).

Adsorption kinetics

Figure 6 shows the adsorption kinetics for two solutions containing 5 metals at 1 mg L⁻¹ and 10 mg L⁻¹. For these two concentrations, 100% removal was reached for most species except for Al³⁺ and Cr³⁺ systems that reached a state of dynamic equilibrium. However, this time changed with the concentration and with the metals. At 1 mg L⁻¹ the adsorption kinetics was fast: in 5 min equilibrium was reached for the metals except for Al³⁺ (240 min). At 10 mg L⁻¹ for Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺, equilibrium time increased (30 min) while for Al³⁺ and Cr³⁺ it decreased (30 min). These results were obtained in triplicate with small standard deviations, indicating the reproducibility of the experiments. For the two experiments we noted an

increase of pH values ranging from 3.9 and 4.4 for initial pH (pHi) to 6.2 and 7.3 for the final pH (pHf) for concentrations of 10 mg L⁻¹ and 1 mg L⁻¹ respectively.

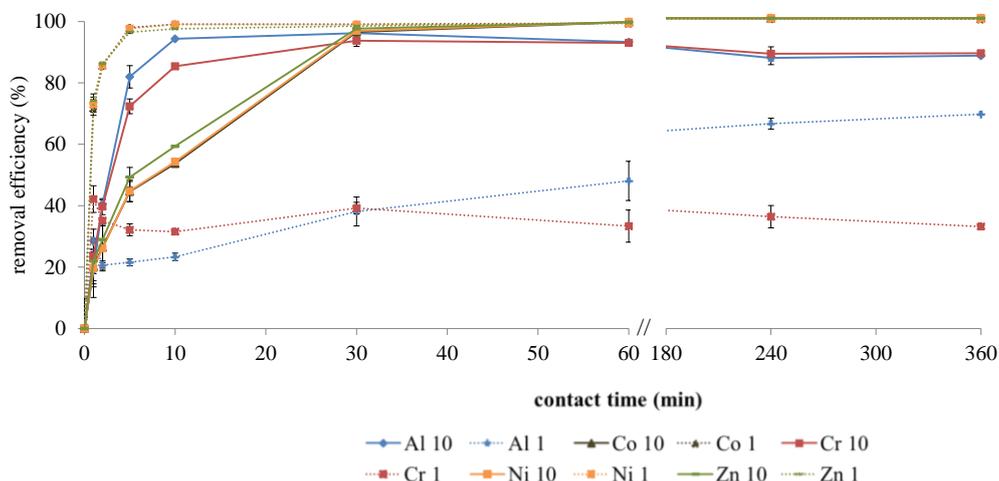


Figure 6: Adsorption kinetics for two solutions containing 5 metals at two concentrations (solution at 10 mg L⁻¹: full lines; solution at 1 mg L⁻¹: dashed lines) expressed as removal efficiency in % (n = 3).

Influence of metal and calcium concentration

The results show that the activated polyBTCA-CD is able to treat metal solutions from low concentrations (a few micrograms; Cr in SS3 and SS4) to high concentrations (ten milligrams for each metal (SS1) (Table 1). In addition, it was observed that in all cases without Ca²⁺ cations the removal efficiency was above 99%, except for aluminum and chromium (Table 1). When expressing these results in mmol of total metal retained per gram of polymer, it can be noted that for the highest concentration of metals (10 mg L⁻¹), the polymer retained 0.466 mmol g⁻¹. When calcium ions were added (SS5), Cr³⁺ was better retained than in the solution without calcium (85% against 38%) while Al³⁺ remained constant. For the three other metals, the retention dramatically decreased (<41%) in the presence of calcium.

Table 1: Efficiency of activated polyBTCA-CD expressed in % (dose = 2 g L⁻¹) to treat several metal spiked solutions SS (n = 3).

	Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	pHi
SS1	87±4	>99±0	88±3	>99±0	>99±0	-	6.2
SS2	66±4	>99±0	36±1	>99±0	>99±0	-	7.3
SS3	87±16	>99±0	45±7	99±0	>99±0	-	7.3
SS4	95±2	>99±0	38±2	99±0	>99±0	-	7.3
SS5	97±0	17±2	85±2	22±2	41±7	10±4	4.7

PAH and AP adsorption

Figure 7a shows that the polyBTCA-CD can take up PAHs since the polymer removed between 74% and 79% of the global PAH load. It was also observed that removal was more efficient for heavy PAHs (89% adsorption) than for the lighter ones (62% adsorption). Following PAH adsorption the pH ranged from 6 to 7.6 at the end of the experiment. The polymer successfully removed APs as shown in Figure 7b. It can be noted that an increase of AP concentration led to a decrease in adsorption capacities, notably for 4tOP (87% to 55%; Figure 7b). For the two solutions, the pH values ranged from 6 to 8.

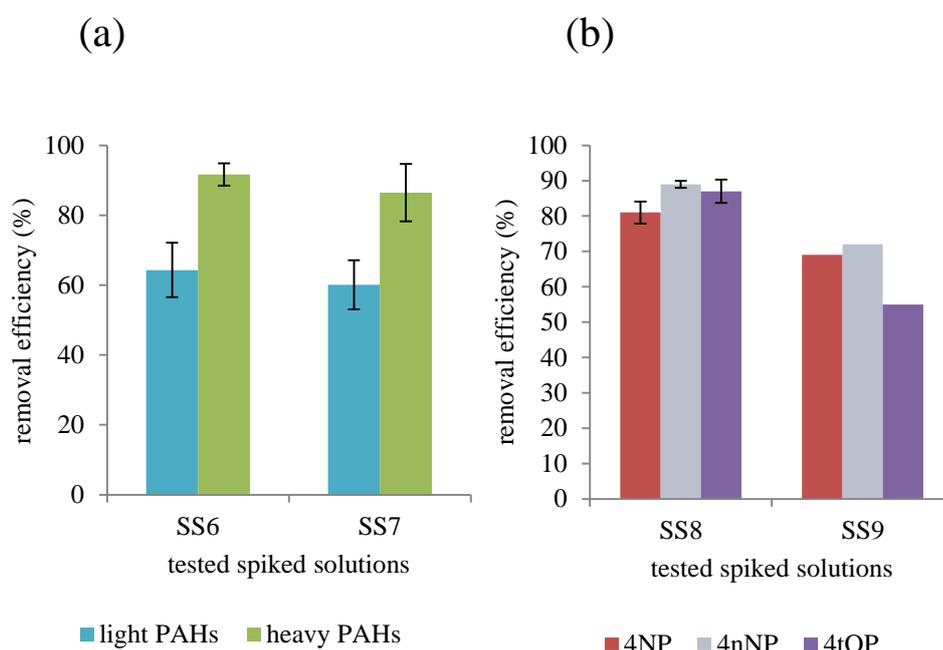


Figure 7: Removal efficiency (%) after treatment by activated polyBTCA-CD (dose = 2 g L⁻¹) for (a) two concentrations of PAHs: low for SS6 and high for SS7 (n=3) and (b) two concentrations of APs: low for SS8 (n = 3) and high for SS9 (n = 1).

Mixed metal and organic adsorption

Table 2 presents the adsorption results for the 7 mixtures containing metals, PAHs, and APs. Firstly, it was noted that the removal efficiency observed in the solutions containing only one type of substance was similar to those observed in the previous experiments. The heavy PAHs were retained more than the lighter PAHs in each mixture. No adsorption difference was observed between the mixtures containing a single family of substance and those containing two or three families of substances.

Table 2: Removal efficiency expressed in % of metals, PAHs and APs in solutions containing either one family of substances or mixtures after treatment by polyBTCA-CD (dose = 2 g L⁻¹) (n = 3).

		metals	PAHs	APs	metals + PAHs	metals + APs	PAHs + APs	metals + PAHs + APs
metals	Al ³⁺	66±4	-	-	65±14	63±5	-	65±5
	Co ²⁺	>99±0	-	-	99±1	99±1	-	99±1
	Cr ³⁺	36±1	-	-	28±8	25±13	-	24±13
	Ni ²⁺	>99±0	-	-	98±2	98±1	-	98±1
	Zn ²⁺	>99±0	-	-	96±4	96±4	-	96±4
PAHs	light	-	60±7	-	63±3	-	62±8	62±4
	heavy	-	87±8	-	81±10	-	87±3	89±5
APs	4NP	-	-	80±3	-	82±7	80±11	81±1
	4nNP	-	-	89±1	-	90±2	85±1	81±2
	4tOP	-	-	83±3	-	86±6	86±6	82±4
pHf		7.3	7.6	8	7.7	7.7	7.7	7.9

Adsorption capacities with discharge waters

Metal adsorption in industrial discharge waters

The polymer was then tested on DWs from a ST industry which is specialized in chemical coatings and any processes for the corrosion protection of metal parts intended for the automotive and building sectors. The average concentrations of the main elements present in the industrial DW are reported in Table 3.

Table 3: Average concentrations expressed in mg L⁻¹ and standard errors of the main elements present in the DWs (n=5).

Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺
1.48±0.54	1.70±0.74	0.04±0.03	0.25±0.11	0.90±0.50	690±156
Fe ³⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺	
0.23±0.12	73.3±6.56	2.84±0.31	0.12±0.1	0.24±0.03	

In DWs, no pH variation was observed during the experiment (pHi = pHf = 8). The results indicate that the retention of the 5 metals studied above did not reach the removal efficiency obtained in SS, except for Al³⁺ (70% in average) (Figure 8). Indeed, for Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺, the removal efficiencies did not exceed 30%. Nevertheless, it appears that other elements in DWs were retained by the polymer (20%, 34%, 4%, 10%, 32%, and 18% for Ca²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ and Sr²⁺, respectively). Taking account of the initial concentrations of these elements (Table 3), indicates that non-negligible amounts were retained. For instance, 134 mg L⁻¹ of Ca²⁺ was retained by the polymer, equivalent to 1.67 mmol g⁻¹. However, when the initial polymer concentration increased, the removal efficiencies for the metals Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ also increased (Table 4). For instance,

with a polymer concentration of 10 g L⁻¹ (instead of 2 g L⁻¹ in Figure 5), retention reached 85%, 39%, 45% and 69% for Al³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺, respectively. At the same time, the retention of the other inorganic elements also increased (57%, 71%, 10%, 35%, 73% and 54% for Ca²⁺, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ and Sr²⁺, respectively).

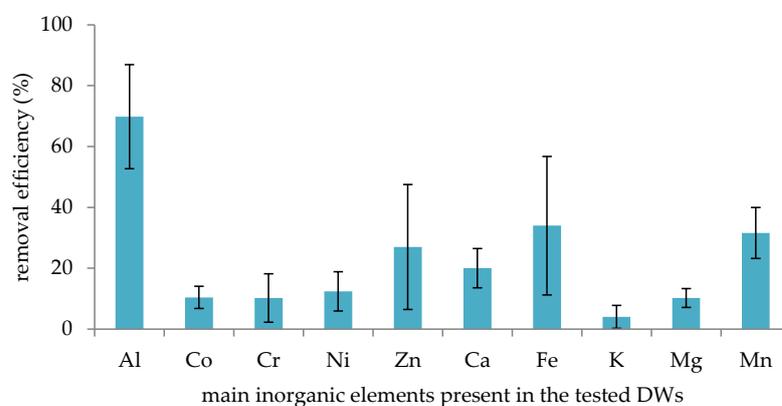


Figure 8: Removal efficiency (%) of inorganic elements after treatment of five DWs by polyBTCA-CD (dose = 2 g L⁻¹) (n = 5).

Table 4: Removal efficiency of inorganic elements (%) in DW according to polymer concentration (dose = g L⁻¹).

Polymer concentration (g L ⁻¹)	Removal efficiency (%)											pH
	Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Sr ²⁺	
5	81	27	>98	37	62	34	63	44	4	0	32	5
10	85	39	>98	47	69	57	71	42	9	35	56	5
15	88	46	>98	42	74	74	69	40	13	55	72	5
20	88	52	>98	47	74	86	70	36	22	72	84	5

Detailed analysis of the discharge water after treatment with polyBTCA-CD

Among the 189 substances/parameters analyzed in the raw DW, 35 were detected: sixteen inorganic elements including twelve metals, and seven APs (Table 5). The treatment by activated polyBTCA-CD affected all water parameters and all substances detected in the raw DW except for Na. As in previous experiments on DWs, it was observed that the metals were not efficiently adsorbed by the polymer with a removal efficiency reaching 24%, 12%, 17% and 44% for Al³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺, respectively. Unlike metals, it appears that most of the organics were retained with removal efficiencies higher than 50%; for example 4tOP, 4nNP, monoethoxylate nonylphenol and monoethoxylate octylphenol were efficiently removed (81, 66, 83 and 77%, respectively). Moreover, some substances were retained in large quantities

on the polyBTCA-CD such as chloride (130 mg L^{-1}) and calcium (119 mg L^{-1}), which is not reflected by the removal efficiency because of the large amounts present in the initial DW. The sodium concentration remained stable after adsorption due to the fact that the material was initially activated by NaHCO_3 .

Table 5: Extensive analysis on raw and treated DW by polyBTCA-CD (dose = 2 g L^{-1}).

		Initial concentration	Final concentration	Removal (%)
Physico-chemical parameters (mg L^{-1})	pH	8	8	/
	BOD-5	60	56	7
	COD	847	325	62
	hydrocarbon index C10-C40	0.8	0.2	75
	total cyanide	0.39	0.35	10
	AOX	1.6	0.9	42
	nitrites	121	105	13
	Kjeldahl nitrogen	44	30	31
	total nitrogen	200	182	9
Inorganic elements (mg L^{-1})	chloride	3140	3010	4
	sulphate	208	201	3
	potassium	98	94	4
	calcium	787	668	15
	magnesium	2.3	2.1	9
	manganese	0.11	0.09	17
	sodium	1666	1667	/
	sulphur	91	83	9
	aluminum	0.09	0.07	24
	cobalt	2.82	2.49	12
	iron	0.37	0.27	27
	molybdenum	0.07	0.06	9
	nickel	0.34	0.28	17
	selenium	0.1	0.09	10
	strontium	0.27	0.26	7
zinc	0.9	0.5	44	
Organic substances ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,2-dichloroethane	1.2	0.7	42
	chloroform	4.4	3.2	27
	dichlorobromomethane	0.8	<0.5	>38
	4-tert-octylphenol	2.1	0.4	81
	4-nonylphenol	0.3	<0.1	>66
	monoethoxylate nonylphenol	5.62	0.97	83
	diethoxylate nonylphenol	2.05	0.96	53
	monoethoxylate octylphenol	177	41	77
	diethoxylate octylphenol	177	130	27
	4-tert-butylphenol	26	14	46

Discussion

To explain the adsorption performance of polyBTCA-CD, a chemisorption mechanism involving several interactions can occur including ion exchange, electrostatic interactions, inclusion complexation and/or precipitation [3,12-16].

The polymer, without an activation step, removed 20% of the total metal load in spiked solutions (SS) containing five metals at 10 mg L^{-1} each. This could be attributed to surface adsorption and diffusion into the polymer network. However, it was observed that an activation step in an aqueous solution of sodium bicarbonate was necessary to enhance metal retention, as also reported by Ducoroy et al. [17], allowing a removal efficiency for metals higher than 99% for Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , through both electrostatic interactions and ion-exchange. Indeed, during the process of polymer synthesis, the cross-linking agent BTCA was used, this compound presents four carboxylic functions and a previous study [18] showed that only two of its carboxylic groups reacted with the CD units to form the polymer network, the two remaining ones being available to react with cations through chemisorption (electrostatic interactions and ion-exchange). Moreover, this treatment only converted carboxylic groups into carboxylate without altering the amorphous structure of the polymer, as seen from the X-ray spectra.

The precipitation phenomenon could also explain the removal efficiency enhancement observed with the activated polymer since it induced a strong pH increase. Indeed, for the solution of 5 metals at concentration 1 mg L^{-1} (SS2) treated with activated polyBTCA-CD, the pH increased from 4.4 to 7.3 probably due to the basic character of the polymer whose COOH groups have been converted into $\text{COO}^{-}\text{Na}^{+}$ groups inducing metal precipitation, notably for Al^{3+} and Cr^{3+} .

With the highest concentration tested (10 mg L^{-1} , which corresponds to 5 mg of each metal per gram of polymer), the removal efficiency represents 0.466 mmol of metals adsorbed per gram of polymer, that is lower than the theoretical ion exchange capacity, estimated by titration at 0.705 mmol of COOH functions per gram of polymer. In theory, in order to saturate the COOH functions, a concentration of 6.5 mg of each metal per gram of polymer (i.e. 13 mg L^{-1}) would have been necessary. In the DWs, focusing on Ca^{2+} only, 119 mg L^{-1} were retained by the polymer, representing a concentration of 1.49 mmol g^{-1} of material. Thus, the IEC of the polymer ($0.705 \text{ mmol g}^{-1}$) was exceeded. This observation confirmed the fact that the inorganic elements were not only retained by ion-exchange and/or electrostatic

interactions, but other interactions occurred, such as precipitation and/or physical phenomena (surface adsorption, diffusion into the network and/or hydrogen bonding).

This study demonstrated the efficiency of activated polyBTCA-CD to treat inorganic load, but also to treat the organic pollutants. It can be noted that the analysis of 26 substances present in the DW tested, showed that the polymer is able to adsorb 4-tert-butyl phenol, 1,2-dichloroethane and chloroform, but also APs and the organo-halogenated compounds (represented by the AOX parameter). For the retention of APs, no difference was noted between 4NP, 4nNP and 4tOP. Heavy PAHs were better retained compared to the light ones. This observation could be partially explained by the greater hydrophobicity of heavy PAHs compared with light ones [19]. Indeed, in the case of interactions with organics, CD units play an important role. The hydrophobic cavities of these molecules allow the formation of inclusion complexes with PAH guest molecules (organic substances) [3,20]. If the guest compounds present an appropriate molecular size and structure to enter into the CD cavity the more hydrophobic the organic substances, the more stable the inclusion complexes.

The material was also able to efficiently treat complex solutions containing metals, PAHs, APs and other substances. However, if in spiked solutions, no competition effect was revealed between substance groups, these phenomena appeared in more complex solution such as DWs. Indeed, the retention of inorganic elements decreased from an average of 87% for the five metals in SS to 26% in DWs. It appears that other elements present in DW were retained by the polymer, for instance Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} and Ca^{2+} . Discharge waters from ST industries are complex matrices containing not only metals, PAHs or APs but also other elements including anions and salts, sometimes exceeding one gram per liter [21]. In this study, calcium and chlorides were present in the DWs at concentrations of 500 and 3 000 mg L^{-1} , respectively. In fact, a large amount of these other inorganic elements could interact with the polymer, notably Ca^{2+} , which was retained at 119 mg L^{-1} . Thus, the low retention of target metals (Al^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) by the adsorbent could be due to the simultaneous presence of high quantities of K^+ , Na^+ , Mg^{2+} or Ca^{2+} , which can saturate the carboxylate functions of the polymer and compete with the target metals for access to the active sites [22-25]. These observations were confirmed by the tests conducted in SS in the presence of calcium. An increase of polymer concentration in DWs (10 g L^{-1} instead of 2 g L^{-1}) yielded better results in terms of removal efficiency for all metals. However, while the retention of Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} was reduced in the presence of Ca^{2+} , this was not always the case for Al^{3+} and Cr^{3+} . In some cases, Al^{3+} and Cr^{3+} exhibited unexpected behaviors.

In solutions at low concentrations (SS2, SS3 and SS4), Al^{3+} and Cr^{3+} showed low removal efficiency notably compared to other metals, but in solutions at higher concentrations (SS1) or in the presence of calcium (SS5), an increase of removal efficiency was observed whereas for the three other metals, retention decreased. In the case of mixtures, the same observations were made, Al^{3+} and Cr^{3+} removal being systematically lower, whereas for the three other metals the removal efficiency remained as high as 99%. Moreover, in DWs, Al^{3+} was retained by an average of 60% while the others did not exceed a removal efficiency of 30%. No simple explanation could clarify these phenomena but some specific characteristics of these two metals must be pointed out. Indeed, the behavior of both Al^{3+} and Cr^{3+} is highly pH dependent, with complex speciation patterns [26-28]. Since pH was not kept constant during tests, the pH variations probably led to changes in speciation of the two metals, leading to this unexpected behavior compared to the other metals. Moreover, it can be noted that Al^{3+} and Cr^{3+} have the smallest ionic radii of the five metals and a low electronegativity, which are two parameters that decrease metal removal as described by Al-Rub et al. [29].

Conclusion

Throughout this study, it was demonstrated that the polyBTCA-CD is a versatile sorbent able to retain substances present at concentrations close to a few milligrams per liter (metals and other inorganic elements) but also at trace concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$ for organics). Although ion exchange on the one hand, and host-guest inclusion on the other hand were the main phenomena interacting between adsorbent and solutes, the interpretation of the results was made difficult due to the wide diversity of polluting species present in DWs, involving numerous other mechanisms in the adsorption (classified for instance as chemisorption and physisorption phenomena) [3,12,20]. Thus, further studies are needed to better understand how water parameters impact the different routes of pollutant retention, which is of great interest for future applications of non-conventional adsorbents in industry.

Experimental

Synthesis and characterization of the material

The cross-linked polymer (Figure 1) was prepared in a single step by crosslinking hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP β CD; Kleptose HPB®, DS = 0.62, Roquette, Lestrem, France) using 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid (BTCA; Aldrich, Milwaukee, WI). The synthesis procedure has already been described in details by Martel et al. [10,30]. Based from

their methodology, the typical cross-linking reaction was carried out as follows: in a reactor, 0.37 mol L⁻¹ of sodium dihydrogenophosphate (Na₂H₂PO₂·H₂O, catalyst), 0.85 mol L⁻¹ of BTCA and 0.18 mol L⁻¹ of HPβCD were dissolved; the resulting solution was then concentrated by evaporation, and the mixture heated to 140°C; these last two steps were performed under vacuum in a rotary evaporator; the polymer formed was resuspended on addition of water to the reactor; the polymer was then filtered and purified by several washings with water. It was dried at 50°C until constant weight, yielding a white powder. The yield of the reaction was equal to 87.6 %.

To activate the polyBTCA-CD by converting the carboxylic functions to their carboxylate form, the material was stirred for four hours in an aqueous solution of 4 g L⁻¹ NaHCO₃ (saturated) then extensively washed with osmosed water to remove unreacted reagents, and finally oven dried at 50°C.

The ion exchange capacity (IEC) of the material was determined by pH-metric titration according to the calcium acetate method [31]. A solution of calcium acetate (2% w/w) was prepared in osmosed water. A weighed sample of dry polymer was stirred into the calcium acetate solution for 2h following calibration with oxalic acid. Then, the solution was filtered, and the amount of acetic acid formed was measured by titration using a sodium hydroxide solution (0.05 M). The amount of ion exchange functions was equal to the amount of acetic acid present in solution. The results were expressed in mmol of COOH functions per gram of polymer.

The point of zero charge (PZC) values of both non-activated and activated polyBTCA-CD were determined by titration with the salt addition method. 50 mL of 0.1 M NaCl solution was placed in each of 9 beakers. The pH of each solution was adjusted from 3 to 11 with one pH unit increment using a pH meter (pH meter, model 3110, WTW, Alès, France) with aqueous 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl. Then 0.15 g of polymer was added to each beaker. The solutions were stirred for 48h to reach equilibrium then the resulting pH (pH_f) was measured. The difference between the initial and final pH values (ΔpH) was plotted against the initial pH. The PZC was represented by the point ΔpH = 0 [32].

X-ray diffraction analysis (XRD) was performed on a Bruker D8 Advance diffractometer using CuKα radiation with a wavelength of λ 0.15406 nm produced at 40 kV and 40 mA. XRD data were collected over the 2θ range from 10° to 60° at every 0.02° for a scan speed of 0.5 s per step. For polymer, the diffraction profiles are divided into 2 parts: peaks related to

diffraction of crystallites and a broad peak related to scattering of the amorphous phase. The assumption is that the areas are proportional to the scattering intensities of crystalline and amorphous phases. Thus, the percentage of polymer that is crystalline was determined from the formula (1) [33].

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\text{area under crystalline peaks}}{\text{total area under all peaks}} \times 100 \quad (1)$$

The polymer was also characterized by solid state ^{13}C -NMR techniques such as cross polarization magic angle spinning (CP MAS) and MAS. The spectra were recorded with a Bruker spectrometer operating at 75.47 MHz and 303 K. The compounds were placed in a zirconium rotor, 4 mm in diameter and 21 mm high. The chemical shifts were recorded relative to tetramethylsilane via benzene as secondary reference. The Hartmann-Hahn condition was satisfied during cross polarization magic angle with 1.5 ms of contact time under the following conditions: repetition time 8s, $1\text{H}90^\circ$ pulse length 4 μs , and spin rate at 10 kHz.

Adsorption tests

To determine the ability of the material to treat inorganic and organic load, several batch experiments were carried out with two kinds of solutions: spiked solutions (SS) containing different substances at several concentrations which are typical of ST discharge waters (DWs) [34] and real ST industrial DWs themselves.

SS contained metal sulphate salts ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) purchased from Aldrich and used without further purification. The sixteen PAHs of the US EPA list [35] and three APs were purchased from Supelco Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France) and used as received: eight light PAHs: naphthalene (NAP), acenaphthene (ACE), acenaphthylene (ACY), fluorene (FLU), phenanthrene (PHE), anthracene (ANT), fluoranthene (FLT) and pyrene (PYR); eight heavy PAHs: benzo[a]anthracene (BaANT), chrysene (CHY), benzo[b]fluoranthene (BbFLT), benzo[k]fluoranthene (BkFLT), benzo[a]pyrene (BaPYR), dibenzo[a,h]anthracene (dBahANT), indeno[1,2,3-cd]pyrene (IcdPYR) and benzo[g,h,i]perylene (BghiPL); three APs: 4-nonylphenol (4NP, CAS no. 84852-15-3), 4-n-nonylphenol (4nNP, CAS no. 104-40-5) and 4-tert-octylphenol (4tOP, CAS no. 140-66-9). Calcium chloride and sodium bicarbonate were purchased from Fischer Scientific (Illkirch, France) and used as received. Each SS was prepared from stock solutions in reverse-osmosed water.

Metal adsorption

In order to examine the effect of NaHCO₃ treatment (activation), the adsorption capacities of the non-activated and the activated polymer polyBTCA-CD were compared with a solution containing the five metals (Al³⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺) each at a concentration of 10 mg L⁻¹. A kinetic study was also performed to determine the appropriate contact time between the material and the polymetallic solutions at concentrations of 1 and 10 mg L⁻¹ for each metal. Then, metal adsorption was determined by several polymetallic solutions containing the five metals described previously. Different concentrations of metals were tested: 10 (SS1) and 1 mg L⁻¹ (SS2) for each metal and two solutions reproducing DW concentrations (SS3 and SS4). Moreover, two experiments were performed with metals in the absence (SS4) or presence (SS5) of CaCl₂ at DW concentrations, in order to observe the influence of salt concentrations (Table 6).

Table 6: Concentrations of metals and calcium expressed in mg L⁻¹ in the spiked solutions.

	Al ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	pHi
SS1	9.12	9.71	10.05	9.46	9.37	<0.5	3.9
SS2	0.91	0.97	1.01	0.95	0.94	<0.5	4.4
SS3	0.95	0.76	0.015	0.10	0.36	<0.5	4.8
SS4	2.17	1.34	0.038	0.20	0.76	<0.5	4.8
SS5	2.26	1.33	0.035	0.20	0.75	457	4.7

PAH and AP adsorption

To determine the PAH adsorption, solutions were prepared with the sixteen PAHs: eight were considered as light PAHs, i.e. with a lower molecular weight, (NAP, ACY, ACE, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR) and eight as heavy PAHs (BaANT, CHY, BbFLT, BkFLT, BaPYR, IcdPYR, dBahANT, BghiPL). Two PAH concentrations were tested: 3229 and 7243 ng L⁻¹ for the sum of the sixteen PAHs, i.e., for the first an average concentration of 1543 ± 261 ng L⁻¹ and 1686 ± 410 ng L⁻¹ (SS6; pHi = 6), and for the second an average of 3508 ± 454 ng L⁻¹ and 3735 ± 333 ng L⁻¹ (SS7; pHi = 6) for the sum of the light and the heavy PAHs, respectively. In the case of the APs, 4NP, 4nNP and 4tOP were used to prepare solutions at two concentrations: SS8 (pHi = 6) containing 44, 53 and 59 µg L⁻¹ and SS9 (pHi = 6) containing 662, 720 and 889 µg L⁻¹ 4NP, 4nNP and 4tOP, respectively.

Metals and organic adsorption in mixtures

To study adsorption capacities when substances are in mixture, seven solutions were prepared: mixture of five metals (pHi = 4.4), mixture of sixteen PAHs (pHi = 6), mixture of three APs (pHi = 6), mixture of 5 metals + 16 PAHs (pHi = 4.4), mixture of 5 metals + 3 APs

(pHi = 4.4), mixture of 16 PAHs + 3 APs (pHi = 6.1) and mixture of 5 metals + 16 PAHs + 3 APs (pHi = 4.4). In each solution, the average concentration was $1.08 \pm 0.11 \text{ mg L}^{-1}$ for each metal, $365 \pm 29 \text{ ng L}^{-1}$ for each light PAH, $419 \pm 24 \text{ ng L}^{-1}$ for each heavy PAH and $53 \pm 24 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ for each AP.

Adsorption capacities in discharge waters

Five samples of real discharge waters (DWs) were collected from Zindel Industry located in Seloncourt (Doubs, France) which is specialized in chemical coatings and any processes for the corrosion protection of metal parts intended for the automotive and building sectors. Their process waters mainly contain metallic pollutants (e.g. Cr^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) coming from rinsing and washing baths. Following the tests conducted on SS, metal retention capacity was also tested on five different industrial DWs. In one DW, the effect of polymer dose was tested: 5, 10, 15 and 20 g L^{-1} . Moreover, one more detailed analysis was performed in order to see if the polymer can retain other substances present in the DW.

Batch experiments

In each experiment, 2 g L^{-1} of material was stirred (250 rpm) with a fixed volume of polluted solution (with no modification of the initial pH) at room temperature for four hours. After treatment, the solutions were left to settle for one hour, and the supernatant was analyzed. Chemical analyses were performed in the initial and in the treated solutions and the results expressed in concentration and removal efficiency. In the same conditions, a control was performed without pollutants in order to check whether pH variations occurred in non-activated and activated polyBTCA-CD.

Chemical analyses

For each SS or DW, initial and final pH were measured. Metal concentrations were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ThermoFisher, iCAP 6500 radial model, Courtaboeuf, France) after a step of acid digestion for DWs, following a previously reported method²¹. The analysis of the sixteen PAHs was performed by liquid-liquid extraction with hexane followed by separation and detection on a system composed of a GC apparatus and a triple quadrupole spectrometer (GC-MS/MS, Agilent, Massy, France) according to a method described in detail by Crini et al. [36] Three APs (4NP, 4nNP, 4tOP) were analyzed by a certified laboratory (CARSO LSEHL, Lyon, France), by liquid-liquid extraction followed by separation and detection on GC-MS/MS according to the

standard NF EN ISO 18857-1. For the detailed analysis, 189 substances and 17 water parameters were analyzed, before and after treatment of the DW, by a certified laboratory (CARSO LSEHL, Lyon, France).

Acknowledgements

The authors thank the *Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse*, the FEDER (*Fonds Européen de Développement Régional*) and the *Conseil Régional de Franche-Comté* for financial support (NIRHOFEX Program 2013-2016) and Peter Winterton (University of Toulouse III, Toulouse, France) for English grammar and syntax review and his critical reading.

References

1. Morin-Crini, N.; Crini, G., *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 344-368.
2. Charles, J.; Bradu, C.; Morin-Crini, N.; Sancey, B.; Winterton, P.; Giangiacomo, T.; Badot, P. M.; Crini, G., *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, *20*, 185-194.
3. Zhao, F.; Repo, E.; Yin, D.; Meng, Y.; Jafari, S.; Sillanpaa, M., *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 10570-10580.
4. Zhang, X.; Wang, Y.; Yang, S., *Carbohydr. Polym.* **2014**, *114*, 521-529.
5. Yang, W.; Yu, Z.; Pan, B.; Lv, L.; Zhang, W., *Chem. Eng. J.* **2015**, *268*, 399-407.
6. Crini, G., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10940-10975.
7. Kayaci, F.; Aytac, Z.; Uyar, T., *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 286-294.
8. Szejtli, J., *Carbohydr. Polym.* **1990**, *12*, 375-392.
9. Mamba, B. B.; Krause, R. W.; Malefetse, T. J.; Nxumalo, E. N., *Environmental Chemistry Letters* **2007**, *5*, 79-84.
10. Martel, B.; Weltrowski, M.; Morcellet, J.: 2002. Cyclodextrin polymers and/or cyclodextrin derivatives with complexing properties and ion-exchange properties and method for the production thereof. European Patent EP 1 165 621 B1, (02/02/2002).
11. Trotta, F.; Tumiatti, W.: 2005. Cross-linked polymers based on cyclodextrins for removing polluting agents. European Patent EP 1 492 822 A1, (05/01/2005).
12. Crini, G., *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 38-70.
13. Genc-Fuhrman, H.; Mikkelsen, P. S.; Ledin, A., *Water Res.* **2007**, *41*, 591-602.
14. Tao, Z. Y.; Chu, T. W.; Li, W. J.; Du, J. Z.; Dai, X. X.; Gu, Y. J., *Colloids Surf., A* **2004**, *242*, 39-45.
15. Malamis, S.; Katsou, E., *J. Hazard. Mater.* **2013**, *252*, 428-461.
16. Saad, D. M.; Cukrowska, E. M.; Tutu, H., *Toxicol. Environ. Chem.* **2011**, *93*, 914-924.
17. Ducoroy, L.; Bacquet, M.; Martel, B.; Morcellet, M., *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 594-600.
18. Ducoroy, L.; Martel, B.; Bacquet, M.; Morcellet, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 3730-3738.
19. Rollin, C.; Quiot, F., INERIS. **2005**. *Hydrocarbures aromatiques polycycliques - guide méthodologique - acquisition des données d'entrée des modèles analytiques ou numériques de transferts dans les sols et les eaux souterraines* (in French). Report n° 66244-DESP-R01. *Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable*.
20. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular chemistry*, second edition; John & Wiley: United Kingdom, **2009**.
21. Morin-Crini, N.; Druart, C.; Gavaille, S.; Lagarrigue, C.; Crini, G., *J. Environ. Protect.* **2013**, *4*, 53-60.
22. Brusseau, M. L.; Wang, X. J.; Wang, W. Z., *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1087-1092.

23. Reddad, Z.; Gerente, C.; Andres, Y.; Le Cloirec, P., *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2067-2073.
24. Schiewer, S.; Volesky, B., *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2478-2485.
25. Yang, S.; Li, J.; Lu, Y.; Chen, Y.; Wang, X., *Appl. Radiat. Isot.* **2009**, *67*, 1600-1608.
26. Chen, T.; Zhou, Z.; Xu, S.; Wang, H.; Lu, W., *Bioresour. Technol.* **2015**, *190*, 388-394.
27. Gensemer, R. W.; Playle, R. C., *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **1999**, *29*, 315-450.
28. Kratochvil, D.; Pimentel, P.; Volesky, B., *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2693-2698.
29. Al-Rub, F. A. A.; El-Naas, M. H.; Ashour, I.; Al-Marzouqi, M., *Process Biochem.* **2006**, *41*, 457-464.
30. Martel, B.; Ruffin, D.; Weltrowski, M.; Lekchiri, Y.; Morcellet, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 433-442.
31. Ducoroy, L.; Martel, B.; Bacquet, B.; Morcellet, M., *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2007**, *57*, 271-277.
32. Tan, W.-F.; Lu, S.-J.; Liu, F.; Feng, X.-H.; He, J.-Z.; Koopall, L. K., *Soil Sci.* **2008**, *173*, 277-286.
33. Alexander, L., *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 93-93.
34. Druart, C.; Morin-Crini, N.; Euvrard, E.; Crini, G., *Environmental Processes* **2016**, *3*, 59-72.
35. Callahan, M. A.; Office of Water Planning and Standards, Office of Water and Waste Management, U.S. Environmental Protection Agency: 1979.
36. Crini, N.; Druart, C.; Amiot, C.; Gavaille, S.; Crini, G., *Environ. Eng. Manag. J.* **2015**, *14*, 1195-1202.

Annexe 6. Posters

Traitement d'eaux industrielles polycontaminées par un matériau non conventionnel



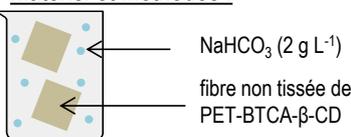
conventionnel



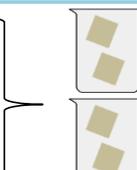
Euvrard E¹, Morin-Crini N¹, Poupenev A¹, Druart C¹, Saffre C², Ruffin D², Bacquet M³, Gavaille S³, Martel B² et Crini G¹
¹Université de Franche-Comté, Chrono-environnement, UMR 6249 usc INRA, 16 route de Gray, 25000 Besançon, France, ²Université de Lille 1, UMET UMR 8207, Ingénierie des Systèmes Polymères, 59655 Villeneuve d'Ascq, France, ³Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 34 rue de la Corvée, 25000 Besançon, France

Introduction : Il n'existe pas de matériau unique capable d'éliminer l'ensemble de la pollution organique et minérale présente dans les eaux de rejets industrielles. Pour atteindre cet objectif, on utilise généralement un traitement de finition qui combine des systèmes par adsorption et par échange d'ions. Les matériaux conventionnels (charbons actifs, résines) ont déjà prouvé leur efficacité, mais restent coûteux. Dans cette étude, nous proposons d'utiliser un matériau unique non-conventionnel à base de fibres non-tissées de polyéthylène téréphtalates (PET) modifiées par des substances naturelles (Fig. 1) pour traiter des pollutions organiques et métalliques présentes dans des eaux industrielles.

Matériel et Méthodes :



1) Activation (temps d'agitation : 4h)



2) Traitement des solutions (temps d'agitation : 4h)

solution polymétallique (Zn, Ni, Al, Cr, Co à 1 mg L⁻¹)

solution contenant 16 HAPs (concentration nominale : 500 ng L⁻¹)

analyse par ICP-optique

extraction liquide-liquide analyse par GC-MS/MS

3) Analyse chimique

Abréviations : β-CD pour bêta-cyclodextrine ; BTCA pour acide 1,2,3,4-tétracarboxybutane; HAP pour hydrocarbure aromatique polycyclique

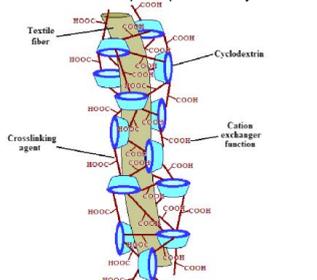


Fig. 1 : structure d'une fibre non tissée de PET fonctionnalisée avec le BTCA et de β-CD [1]

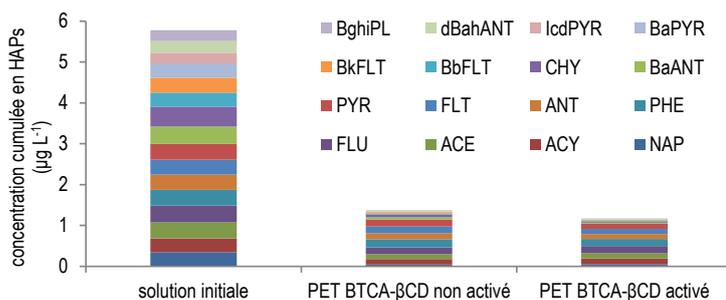


Fig. 2 : variation de la concentration de 16 HAPs en solution synthétique en fonction de l'activation des fibres de PET-BTCA-βCD

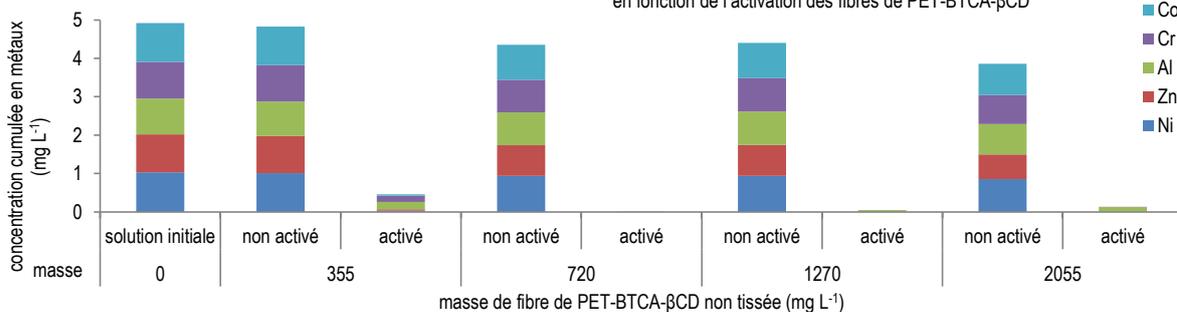


Fig. 3 : variation de la concentration en métaux dans une solution synthétique en fonction de l'activation et de la masse de fibre de PET-BTCA-βCD

Discussion & Conclusion :

- Le matériau non-conventionnel proposé est efficace à la fois pour éliminer les HAPs (Fig. 2) et les métaux (Fig. 3).
- L'activation n'a pas d'impact sur l'abattement des HAPs, chacune des deux fibres éliminant 80 % des 16 HAPs présents en solution.
- En revanche, l'activation est nécessaire pour l'élimination des métaux (on passe d'un abattement maximal de 22 % à 99 % lorsque les fibres sont activées), ce qui confirme la chimisorption.
- Les fibres de PET-BTCA-βCD sont efficaces pour le traitement de solutions synthétiques caractéristiques des rejets industriels. Des tests sur des effluents réels (tests laboratoire et essais pilote) seront réalisés afin de confirmer ces résultats.

Référence : [1] Ducoroy L., Bacquet M., Martel B., Morcellet M. Reactive & Functional Polymers. 68 (2008) 594-600

Annexe 7. Liste des Figures

Figure 1. Répartition des différents traitements dans le secteur du traitement de surface.....	44
Figure 2. Domaine d'application pour le secteur du traitement de surface.	45
Figure 3. Principaux établissements de traitement de surface en Franche-Comté (en encadré, les 3 sites industriels partenaires dans ce travail de thèse).	46
Figure 4. Répartition des différents types de traitement de surface en France.	47
Figure 5. Structure générale d'une chaîne de traitement de surface par voie aqueuse suivant le système de l'immersion.	48
Figure 6. Structure générale d'un système de traitement de surface par voie aqueuse suivant le système de l'aspersion.	49
Figure 7. Les différents systèmes d'attache des pièces :	50
Figure 8. Différents types de rinçage par immersion.	52
Figure 9. Exemples de chaînes de traitement de surface présentes chez a) Silac et b) Zindel.	53
Figure 10. Classes de bon état des masses d'eau selon la DCE	59
Figure 11. Limites des bassins versants français des 6 agences de l'eau	65
Figure 12. Principe de fonctionnement des bassins hydrographiques.....	66
Figure 13. Substances quantifiées dans au moins 10 % des sites du secteur du traitement de surface	71
Figure 14. Schéma classique d'une station de traitement des eaux de traitement de surface.	79
Figure 15. Déshuilage dans un bain de traitement.	80
Figure 16. Configurations rencontrées pour le traitement par voie physico-chimique.	83
Figure 17. Principe de la coagulation.	84
Figure 18. Zones de précipitation des principaux métaux.....	86
Figure 19. Formules chimiques du (a) thiocarbonate de sodium, (b) diméthylthiocarbamate de sodium et (c) trimercaptotriazine.....	87
Figure 20. Formules chimiques des (a) polyacrylamides, (b) polyéthylèneimines et (c) polyvinylsulfonates.	88
Figure 21. Techniques de filtration pouvant être employées en fonction de la taille des particules	91
Figure 22. Interactions entre les trois composantes d'un système d'adsorption	92
Figure 23. Étapes de diffusion de molécules d'adsorbat lors de leur adsorption sur un adsorbant poreux	94
Figure 24. Étapes de transport des produits et des réactifs sur un grain de catalyseur poreux.....	103
Figure 25. Réduction des nitrates.....	104
Figure 26. Activité et sélectivité de plusieurs catalyseurs lors de la réduction des nitrites sous hydrogène	105
Figure 27. Activité et sélectivité de plusieurs métaux ajoutés au Pd.....	106
Figure 28. Structures de l'amylose et de l'amylopectine.	115
Figure 29. Structure chimique de l' α -, β - et γ -cyclodextrines et de l'unité D-glucose constituant les cyclodextrines.....	118
Figure 30. Représentation schématique de la structure des cyclodextrines et positionnement des différentes fonctions chimiques.....	119
Figure 31. Représentation schématique de la structure de l'HP- β -CD.....	121
Figure 32. Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion.....	122

Figure 33. Exemples de complexes d'inclusion et de complexes d'association entre CDs et molécules invitées pouvant être rencontrés.....	123
Figure 34. Trois types de polymère de CDs obtenus par greffage, polymérisation ou réticulation	125
Figure 35. Structure tridimensionnelle d'un matériau à base de CDs	126
Figure 36. Réaction de fixation du MTC-βCD sur du coton.....	128
Figure 37. Réaction de réticulation des CDs sur la cellulose par l'intermédiaire d'un agent réticulant portant plus de trois fonctions carboxylique.....	129
Figure 38. Schéma de la station de traitement des eaux de Galvanoplast (2012).....	138
Figure 39. Schéma de la station de traitement des eaux de Silac (2012).....	139
Figure 40. Schéma de la station de traitement des eaux de Zindel (2012).	140
Figure 41. ICP-AES de la plateforme analytique du laboratoire Chrono-environnement.....	142
Figure 42. GC-MS/MS (à gauche) et SpeedEx pour PLE (à droite) de la plateforme analytique du laboratoire Chrono-environnement.....	144
Figure 43. (a) photographie et (b) représentation schématique du matériau acide polyBTCA-CD	148
Figure 44. (a) photographie et (b) représentation schématique du matériau acide PET BTCA-CD.	150
Figure 45. Dépôt du palladium sur les résines commerciales A-520E.	152
Figure 46. Microphotographie du catalyseur monométallique de Pd (précurseur du catalyseur bimétallique). .	152
Figure 47. Méthodes de dépôt du cuivre sur les résines A-520E chargées en Pd.	153
Figure 48. Détermination de la CEI par la réaction d'échange du calcium avec les fonctions carboxyliques du textile	154
Figure 49. Jar-test à quatre pales.....	156
Figure 50. Réacteur utilisé pour les expériences d'oxydation avancée.	157
Figure 51. Schéma du montage expérimental d'un système dynamique pour les tests d'adsorption utilisant le PET BTCA-CD.	158
Figure 52. Schéma du montage industriel d'un système dynamique pour les tests d'adsorption utilisant un filtre poche fonctionnalisé.	159
Figure 53. Montage expérimental pour les tests utilisant les catalyseurs Pd-Cu.....	160
Figure 54. Variations, en fonction du temps, des concentrations en DCO (-●-) et en azote total (-X-) présentes dans les rejets de (a) Galvanoplast, (b) Silac et (c) Zindel.	166
Figure 55. Suivi des concentrations (mg L ⁻¹) en Al, Cr, F, Ni et Zn chez les différents industriels sur plusieurs mois : (a) Galvanoplast : Ni, Zn, Cr et Co ; (b) Silac : Al, F et Cr (seuil : 2 mg L ⁻¹) ; (c) Zindel : Ni (seuil : 3,5 mg L ⁻¹), Zn et Cr (seuil : 2 mg L ⁻¹).	171
Figure 56. Valeurs moyennes des principales substances inorganiques exprimées en flux (g j ⁻¹) en fonction du débit moyen annuel pour Galvanoplast (199 m ³ j ⁻¹), Silac (66 m ³ j ⁻¹) et Zindel (172 m ³ j ⁻¹).....	172
Figure 57. Flux (g j ⁻¹) des principales substances organiques pour Galvanoplast (débit moyen de 199 m ³ j ⁻¹), Silac (66 m ³ j ⁻¹) et Zindel (172 m ³ j ⁻¹).	175
Figure 58. Vue d'ensemble de l'atelier de production et de la station de traitement des eaux usées de l'entreprise Zindel (chaque case colorée représente un point d'échantillonnage).	179
Figure 59. Concentration (ng L ⁻¹) de 9 HAPs dans 20 rejets.	181
Figure 60. Concentration totale (ng L ⁻¹) en HAPs (somme des 16 HAPs) dans 20 rejets.....	182

Figure 61. Concentrations en HAPs (ng L^{-1}) dans les différentes étapes de la station de traitement des eaux pour les 3 campagnes de prélèvement (1, 2 et 3).	184
Figure 62. Concentrations en HAPs (ng L^{-1}) présents dans les bains de traitement des lignes de production 2, 8, 9 et 10.	186
Figure 63. Station de traitement physico-chimique utilisée dans l'entreprise Silac (a) avant et (b) après modification.....	194
Figure 64. Principales espèces présentes dans l'eau en fonction du pH pour (a) l'aluminium et (b) le chrome III (courbes théoriques réalisées via le logiciel Visual Minteq).	199
Figure 65. Évolution des concentrations (mg L^{-1}) en fonction du pH pour (a) fluorures (temps de contact : 90 min ; agitation : 200 rpm ; effluents bruts : $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$; $[\text{F}] = 500 \pm 71 \text{ mg L}^{-1}$) et (b) aluminium et chrome (temps de contact : 90 min ; agitation : 200 rpm ; effluents bruts : $\text{pH} = 3,3 \pm 0,1$; $[\text{Al}] = 180 \pm 42 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Cr tot}] = 33 \pm 7 \text{ mg L}^{-1}$) (n = 3).	201
Figure 66. Évolution de la concentration en aluminium (mg L^{-1}) en fonction du pH (temps de contact : 90 min ; agitation : 200rpm ; effluent brut : $\text{pH} = 11,3 \pm 0,3$, $[\text{Al}] = 598 \pm 133 \text{ mg L}^{-1}$; n = 3).	202
Figure 67. Évolution de l'abattement de l'aluminium, des fluorures et du chrome total en fonction de la dose de floculant (temps de contact : 30 min ; agitation 45 rpm ; temps de décantation : 7 h ; témoin décanté : $\text{pH} = 7,6 \pm 0,2$, $[\text{Al}] = 0,7 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{F}] = 15 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cr tot}] = 0,3 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$; n = 3).	203
Figure 68. Comparaison de l'efficacité de la floculation en fonction des caractéristiques de l'effluent (floculant anionique FA30 ; temps de contact : 30 min ; agitation 45 rpm ; temps de décantation : 7 h ; $[\text{Al}]_{\text{alcalin}} = 180 \pm 63 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Al}]_{\text{acide}} = 140 \pm 75 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Al}]_{\text{mélange}} = 165 \pm 45 \text{ mg L}^{-1}$; n = 5).	204
Figure 69.Évolution des concentrations (mg L^{-1}) en fluorures, chrome et aluminium, avant et après modification de la station de traitement des eaux	206
Figure 70. Détermination du pH_{pcn} pour les différents matériaux.	213
Figure 71. Diffractogramme DRX pour le polyBTCA-CD acide et basique.	214
Figure 72. Spectre CPMAS du polyBTCA-CD.	215
Figure 73. Représentation schématique du matériau polyBTCA-CD.	215
Figure 74. Spectres CPMAS et MAS du polyBTCA-CD.	216
Figure 75. Spectres CPMAS, MAS et CPPI (a) polyBTCA-MD et (b) polyBTCA-CD.....	217
Figure 76. Spectres MAS des polyBTCA-CD acide (a) et basique (b).	217
Figure 77. (a) spectre CPMAS et (b) structure chimique du PET brut.	218
Figure 78. Spectre HETCOR du PET brut.	218
Figure 79. Comparaison des spectres MAS et CPMAS du PET brut.....	219
Figure 80. Spectres CPMAS (a) du PET brut et (b) du PET BTCA-CD.	219
Figure 81. Interprétation des bandes du spectre CPMAS du PET BTCA-CD (en vert les carbones de l'unité glucose de la CD et en bleu les carbones du BTCA).	220
Figure 82. Spectre CPMAS du PET BTCA-CD (a) acide et (b) basique.	220
Figure 83. Abattement (%) des (a) HAPs et (b) APs par le PET brut et le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1} ; n = 3).	221

Figure 84. Abattement (%) après traitement par le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L ⁻¹) pour (a) deux concentrations en HAPs : faible (fc) et forte (FC) (n = 3) et (b) deux concentrations en APs : fc (n = 3) et FC (n = 1).	223
Figure 85. Comparaison des spectres CPMAS (a) et MAS (b) du PET BTCA-CD basique avant (spectre bleu) et après (spectre rouge) adsorption d'un rejet.....	225
Figure 86. Abattement (%) des HAPs et APs par le polyBTCA-CD basique et par le polyBTCA-MD basique (dose : 2 g L ⁻¹ ; n = 3).	226
Figure 87. Interactions possibles entre les substances organiques et les matériaux-CD : (a) interactions de Yoshida, (b) et (c) liaisons hydrogène.	227
Figure 88. Capacité d'adsorption (%) du (a) polyBTCA-CD acide et (b) polyBTCA-CD basique en fonction de la dose de polymère et pour 5 métaux (10 mg L ⁻¹).	229
Figure 89. Conversion des fonctions carboxylique restantes en fonctions carboxylate par le traitement au NaHCO ₃	230
Figure 90. Interactions possibles entre les substances inorganiques et les matériaux-CD (a) interaction électrostatique, (b) échange d'ions.	230
Figure 91. Cinétique d'adsorption (exprimée en pourcentage d'abattement) pour le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L ⁻¹) pour deux solutions contenant 5 métaux à deux concentrations (solution à 10 mg L ⁻¹ : lignes pleines ; solution à 1 mg L ⁻¹ : lignes en pointillés) (n = 3).....	231
Figure 92. Cinétique d'adsorption (en pourcentage d'abattement) du PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L ⁻¹) pour une solution polymétallique contenant 5 métaux (1 mg L ⁻¹) (n = 3).	232
Figure 93. Abattement (%) des éléments inorganiques dans 5 rejets par (a) polyBTCA-CD et (b) PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L ⁻¹).	235
Figure 94. Courbes de précipitation des 5 métaux : (a) seul (1 mg L ⁻¹) et en mélange à (b) 1 mg L ⁻¹ et (c) 10 mg L ⁻¹	241
Figure 95. Principales espèces présentes dans l'eau en fonction du pH pour les 5 métaux seuls (1 mg L ⁻¹), (a) Al, (b) Co, (c) Cr, (d) Ni et (e) Zn (courbes théoriques réalisées via le logiciel Visual Minteq).....	241
Figure 96. Schéma des expériences réalisées afin de différencier l'action directe de l'action indirecte des matériaux.	245
Figure 97. Abattement (%) après traitement par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L ⁻¹) obtenu pour chaque solution en fonction du pH _i et de la solution dosée pour (a) Al et Cr et (b) Co, Ni et Zn.....	247
Figure 98. Abattement (%) en fonction du nombre de cycles à travers le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L ⁻¹) pour une solution contenant 5 métaux (1 mg L ⁻¹) sans calcium (lignes pleines) et avec 500 mg de calcium (lignes en pointillées), pH _i = 4,7 (n = 3).....	248
Figure 99. Abattement (%) en fonction du temps pour (a) solution 1 (pH _i = 7,9 ; pH _f = 8,2) traitée par le filtre poche Te1, (b) solution 2 (pH _i = 7,4 ; pH _f = 8) traitée par le filtre poche CD1 et (c) solution 3 (pH _i = 5,1 ; pH _f = 6) traitée par le filtre poche CD2.	255
Figure 100. Abattement (%) en fonction du temps pour (a) ER1 (pH _i = 8,4 ; pH _f = 8,5) traité par le filtre poche Te2, (b) ER2 (pH _i = 8,7 ; pH _f = 8,6) traité par le filtre poche CD3 et (c) ER3 (pH _i = 8,3 ; pH _f = 8,4) traité par le filtre poche CD3 régénéré.....	257

Figure 101. Interactions possibles entre les polluants et (a) le polyBTCA-CD basique et (b) le PET BTCA-CD basique.....	261
Figure 102. Variation des concentrations en Cl^- , NO_2^- , NO_3^- et NH_4^+ lors de la réduction des nitrates sur les catalyseurs (a) Pd, (b) PdCu-1 (c) PdCu-2 et (d) PdCu-3 ($[\text{NO}_3^-]_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; pHi = 6).....	265
Figure 103. Image produite par MEB et cartographie produite par EDX de la distribution du Pd et du Cu sur une bille de PdCu-3.....	266
Figure 104. Variation des concentrations en NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ et Cl^- lors de la réduction des nitrates sur le catalyseur PdCu-3 ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; pHi = 6).	267
Figure 105. Variation de la sélectivité en N_2 , NO_2^- et NH_4^+ et du taux de conversion du NO_3^- lors de la réduction des nitrates sur le catalyseur PdCu-3 en fonction du débit de la solution ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; pHi = 6).	267
Figure 106. Évolution de la concentration en 4tOP en fonction du temps et du traitement.	274
Figure 107. Évolution de la concentration en 4tOP et 4NPs en fonction du temps et du traitement.....	275
Figure 108. Chromatogramme du 4NPs réalisé par GC MS (l'interprétation des pics est donnée dans le Tableau 62).....	277
Figure 109. Configuration possible d'une station de traitement des eaux utilisant le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD.	286
Figure 110. Comparaison des abattements obtenus pour Al, Co, Cr, Ni et Zn pour des rejets de chez Zindel pour deux charbons en poudre (Aquapel et Oxbow) (données provenant du stage de master 2 de Lucile Mouglin en 2014) et pour le polyBTCA-CD (dose : 2 g L^{-1} ; temps de contact : 4 h, agitation 250 rpm).....	287
Figure 111. Part d'éléments solubles et particulaires dans les rejets de Zindel (n = 7)(Mouglin 2014).	288
Figure 112. Étapes permettant de répondre à une pollution industrielle aqueuse.	297

Annexe 8. Liste des Tableaux

Tableau 1. Répartition des établissements de traitement de surface présents en Franche-Comté en fonction du nombre d'employés	45
Tableau 2. Principales substances présentes dans les différents bains de traitement de la filière traitement de surface.	55
Tableau 3. Liste des substances prises en compte dans la caractérisation de l'état des eaux.	61
Tableau 4. Critères pour la détermination des meilleures techniques disponibles.	64
Tableau 5. Liste des 106 substances recherchées dans les rejets.....	68
Tableau 6. Liste des 24 substances de la circulaire ministérielle du 27 avril 2011 et flux d'émission associés (en $g\ j^{-1}$) (en gras les substances les plus communément rencontrées, en italique les substances dont la présence a été constatée).	70
Tableau 7. Exemple de surveillance initiale de la campagne RSDE pour Zindel réalisée en 2011 (concentrations exprimées en $\mu g\ L^{-1}$; en gras les substances identifiées au moins une fois).....	72
Tableau 8. Exemple de surveillance initiale de la campagne RSDE pour Zindel en flux ($g\ j^{-1}$) pour un débit moyen de $165\ m^3$	73
Tableau 9. Critères de classification des installations classées pour le secteur du traitement de surface.	74
Tableau 10. Valeurs limites d'émission des principaux polluants ($mg\ L^{-1}$) dans l'eau pour la filière traitement de surface suivant l'arrêté du 30 juin 2006 et selon le type de rejet direct ou raccordé.	75
Tableau 11. Valeurs limites d'émission ($mg\ L^{-1}$) et flux maximal journalier ($g\ j^{-1}$) autorisés dans les rejets de Silac (arrêté de 2010), Zindel (arrêté de 2009) et Galvanoplast (arrêté de 2007).	76
Tableau 12. Autres systèmes de traitement utilisés dans les entreprises de traitement de surface.	89
Tableau 13. Exemples d'adsorbants conventionnels utilisés pour éliminer des substances organiques et minérales présentes en solution, q_{max} représentant la capacité d'adsorption maximale.	97
Tableau 14. Affinité des différents échangeurs d'ions en fonction des ions présents en solution.....	99
Tableau 15. Exemples de bioadsorbants utilisés pour éliminer des substances organiques et minérales présentes en solution.	114
Tableau 16. Exemples de polluants organiques et inorganiques pouvant être éliminés par de l'amidon modifié.	117
Tableau 17. Principales caractéristiques physico-chimiques des CDs	120
Tableau 18. Principales caractéristiques de CDs modifiées	121
Tableau 19. Exemples de polluants organiques et inorganiques pouvant être éliminés par des CDs réticulées sous la forme de poudre.....	127
Tableau 20. Interactions réalisables entre la β -cyclodextrine et certaines fibres textiles (+ : réalisable, - : non réalisable, PES : polyester, PA : polyamide, PAN : polyacrylamide, PP : polypropylène)	128
Tableau 21. Liste des 25 éléments analysés par ICP-AES et leur limite de quantification (LQ).	143
Tableau 22. Méthodes et gammes de mesure utilisées pour le dosage d'Al et Cr par spectrophotométrie.	143
Tableau 23. Limite de quantification pour les deux méthodes d'extraction (eau et sédiment) et abréviations utilisées.....	145
Tableau 24. Gammes de mesure et protocoles utilisés pour la mesure de la DCO.	146

Tableau 25. Principales caractéristiques des résines commerciales Purolite A-520E.....	151
Tableau 26. Gamme des valeurs (mg L^{-1}), des moyennes (mg L^{-1}) et des coefficients de variation (CV en %) des paramètres de l'eau retrouvés dans les rejets de 3 industriels.....	164
Tableau 27. Valeurs moyennes de la DCO et de l'azote total exprimés en flux (g j^{-1}) en fonction du débit moyen annuel ($\text{m}^3 \text{j}^{-1}$).....	167
Tableau 28. Gamme des valeurs (mg L^{-1}), des moyennes (mg L^{-1}) et des coefficients de variation (CV en %) des composés retrouvés dans les rejets de 3 industriels (les substances systématiquement détectées sont indiquées en bleu).....	169
Tableau 29. Gamme de valeurs ($\mu\text{g L}^{-1}$), moyennes ($\mu\text{g L}^{-1}$) et coefficients de variation (CV en %) des substances organiques retrouvées dans les rejets de 3 industriels (les substances systématiquement détectées sont indiquées en bleu).....	174
Tableau 30. Liste des 16 HAPs de l'Agence Américaine de l'Environnement.....	177
Tableau 31. Concentrations moyennes en HAPs (ng L^{-1}) pour les trois campagnes de prélèvements dans les effluents d'entrée ainsi que dans les effluents alcalins.	185
Tableau 32. Concentrations (ng L^{-1}) pour les 16 HAPs analysés sur les huiles provenant des ateliers de production.....	186
Tableau 33. Bilan des substances minérales et organiques retrouvées dans les rejets de Galvanoplast, Zindel et Silac (I : identifiée au moins une fois ; S : systématique).....	191
Tableau 34. Caractéristiques physico-chimiques des effluents entrant en station (valeurs, moyennes exprimées en mg L^{-1} ; coefficients de variation (CV) exprimés en % ; $n = 3$).....	196
Tableau 35. Caractéristiques physico-chimiques des rejets issus de la station avant modification (valeurs, moyennes et limite d'émission exprimés en mg L^{-1} ; flux moyen et flux maximal exprimés en g j^{-1} ; coefficient de variation (CV) exprimé en % ; données de 2012 et flux calculé sur la base de $70,7 \text{ m}^3 \text{j}^{-1}$).	197
Tableau 36. Concentrations moyennes (C en mg L^{-1}) et flux (F en g j^{-1}) moyens des différents paramètres et substances du rejet de Silac pour les années 2012, 2013, 2014 et 2015.	207
Tableau 37. Coûts financiers des travaux effectués dans la station de décontamination.	208
Tableau 38. Comparaison des quantités de réactifs utilisés et coûts financiers avant et après modification de la station pour les années 2012 et 2013.	208
Tableau 39. Éléments inorganiques ($\mu\text{g L}^{-1}$) relargués par les matériaux (dose : 2 g L^{-1}).....	212
Tableau 40. Abattement (%) des HAPs et APs en solution contenant soit une seule famille de substances, soit plusieurs familles en mélange, après traitement par le polyBTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1} ; $n = 3$). ...	223
Tableau 41. Substances organiques ($\mu\text{g L}^{-1}$) présentes dans des rejets industriels et traitées par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}).	224
Tableau 42. Évolution du pH en fonction du temps (min) durant les cinétiques d'adsorption contenant 5 métaux à 1 mg L^{-1} et 10 mg L^{-1} ($n = 3$).	232
Tableau 43. Concentrations des métaux (mg L^{-1}) présents dans les solutions synthétiques mimant les rejets industriels.	233
Tableau 44. Abattements (%) obtenus par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}) pour traiter diverses solutions synthétiques ($n = 3$).	233

Tableau 45. Concentrations (mg L^{-1}) des substances inorganiques présentes dans 5 rejets.	234
Tableau 46. Abattement (%) des substances inorganiques présentes dans un rejet en fonction de la concentration en polymère basique (g L^{-1}).....	235
Tableau 47. Analyse étendue de deux rejets industriels, bruts ($[\text{C}]_i$: concentration initiale) et traités ($[\text{C}]_f$: concentration finale) par polyBTCA-CD et PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}) et abattement en %.	236
Tableau 48. Abattement (%) des métaux en solution contenant l'une ou l'autre ou les deux familles de substances (parmi HAPs et APs), après traitement par le polyBTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1} ; $n = 3$).	237
Tableau 49. Concentrations (mg L^{-1}) des substances inorganiques présentes dans les solutions synthétiques. ..	237
Tableau 50. Abattements (%) obtenus par le polyBTCA-CD et le PET BTCA-CD basiques (dose : 2 g L^{-1}) pour traiter des solutions synthétiques contenant ou non du Ca^{2+} ($n = 3$).....	238
Tableau 51. Caractéristiques des 5 métaux utilisés.	244
Tableau 52. Quantité adsorbée/désorbée par le PET en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (10 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction du pH de désorption ajusté par HCl.....	250
Tableau 53. Quantités adsorbées/désorbées en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (25 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction de l'acide utilisé, à pH 2.	251
Tableau 54. Quantités adsorbées/désorbées en mg de métal par g de PET (q en mg g^{-1}) et pourcentage d'abattement / désorption pour des solutions synthétiques contenant cinq métaux (10 mg L^{-1}) traitées par le PET BTCA-CD basique (dose : 2 g L^{-1}) en fonction du pH de désorption ajusté par H_2SO_4	251
Tableau 55. Caractéristiques des filtres poche utilisés durant les essais industriels.....	253
Tableau 56. Caractérisation chimique des effluents reconstitués (concentrations en mg L^{-1}).....	254
Tableau 57. Activité catalytique des différents catalyseurs enregistrée pour un temps de réaction de 300 min ($[\text{NO}_3^-]_i = 300 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = 1 mL min^{-1} ; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).	265
Tableau 58. Influence de la pression partielle en H_2 sur la réduction catalytique des nitrates ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; $\text{pHi} = 6$).....	268
Tableau 59. Influence du pH sur la réduction catalytique des nitrates ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$).....	268
Tableau 60. Évaluation de la stabilité du catalyseur ($[\text{NO}_3^-]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$; débit de la solution = $0,5 \text{ mL min}^{-1}$; débit de $\text{H}_2 = 25 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{pHi} = 6,7$).....	269
Tableau 61. Évolution du COT (exprimé en concentration (mg L^{-1}) ou en abattement (%)) en fonction du traitement et du temps ($\text{COT}_{\text{initial}} = 8,16 \text{ mg L}^{-1}$).	274
Tableau 62. Sous-produits probables de dégradation du 4tOP par ozonation et principaux pics moléculaires (en gras) et fragments majeurs.....	276
Tableau 63. Isomères probables du 4NPs et principaux pics moléculaires (en gras) et fragments majeurs.....	278
Tableau 64. Éléments inorganiques relargués (mg L^{-1}) par le CAP Oxbow dans de l'eau osmosée (dose : 2 g L^{-1} ; temps de contact : 4 h).....	287

Tableau 65. HAPs relargués (ng L ⁻¹) par le CAP Oxbow dans de l'eau osmosée (dose : 2 g L ⁻¹ ; temps de contact : 4 h).	287
Tableau 66. Exemples de capacité d'adsorption maximale sur des substances inorganiques obtenues par le PET BTCA-CD et des CA commerciaux (charbon actif en poudre (CAP) et charbon actif en grain (CAG)). .	289
Tableau 67. Problématiques industrielles identifiées au cours des suivis analytiques chez Galvanoplast, Silac et Zindel.....	290
Tableau 68. Valeurs moyennes de CE ₅₀ (%) déterminées à partir du test Daphnie 24 h pour les rejets de Galvanoplast, Silac et Zindel.....	294
Tableau 69. Principales caractéristiques des hydrocarbures aromatiques polycycliques utilisés.....	325
Tableau 70. Principales caractéristiques des sels métalliques utilisés.....	326
Tableau 71. Principales caractéristiques des alkylphénols utilisés.....	326
Tableau 72. Normes à l'échelle internationale et nationale pour le test daphnie	330

Résumé

Le secteur industriel du traitement de surface (TS), secteur d'excellence en Bourgogne Franche-Comté, est contraint de recourir à de nouvelles méthodes d'épuration des eaux du fait d'une réglementation européenne de plus en plus stricte. En effet, notamment dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau, les industriels doivent sans cesse améliorer la qualité de leurs rejets et diminuer les impacts générés par ceux-ci. Ce travail de thèse s'inscrit dans cet objectif. Ainsi, trois grands types d'investigations ont été menés : le premier a permis de définir la composition qualitative et quantitative en substances dangereuses (SD) des rejets de TS et d'étudier leur variabilité temporelle ; le second a validé des modifications d'une station physico-chimique de traitement des eaux franc-comtoise pour diminuer le flux de SD ; le dernier a proposé des solutions innovantes par bioadsorption sur des matériaux de cyclodextrine et par procédé d'oxydation avancée (POA) soit par ozone/UV, soit par l'utilisation de catalyseurs Pd-Cu pour atteindre le même objectif.

Les analyses physico-chimiques, réalisées sur les rejets de trois industriels francs-comtois, ont mis en évidence une polycontamination minérale et organique importante et fortement variable dans le temps. Comme attendu, les métaux employés par cette filière (Al, Co, Cr, Ni, Zn...) sont les principales substances retrouvées dans ces rejets. D'autres substances comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les alkylphénols (APs), les fluorures ou encore les nitrates ont néanmoins été retrouvées et constituent également une problématique pour les industriels concernés. Toutefois, nous avons démontré que l'origine des HAPs n'est pas liée aux propres activités de production ou de traitement des eaux de l'industriel mais aux huiles amenées par les pièces à traiter. Nous avons également mis en évidence l'intérêt d'optimiser le fonctionnement d'une station physico-chimique de traitement pour éliminer les SD avant d'envisager la mise en place d'un traitement de finition.

Des matériaux synthétisés contenant des cyclodextrines (molécules cages dérivées de l'amidon), soit sous forme de poudre, soit sous forme de textile modifié, ont donné des résultats prometteurs, en particulier les textiles, utilisés sous forme de filtre poche « 3 en 1 ». En effet, ces derniers se comportent à la fois comme des filtres (élimination des particules), des adsorbants (abattement de la charge organique) et des résines complexantes (élimination de la pollution métallique). Les traitements par catalyse et POA ont également présenté des résultats intéressants pour l'élimination des nitrates et des APs. Les mécanismes d'élimination des SD par physisorption et chimisorption sont complexes et leur rôle respectif demande encore à être approfondi.

Mots-clés : traitement de surface, réglementation, rejet industriel, métaux, HAPs, alkylphénols, cyclodextrine, bioadsorption, catalyse, POA, abattement, mécanismes.

Abstract

The industrial sector of surface treatment (ST), sector of excellence in Bourgogne Franche-Comté, is forced to resort to new methods for water treatment due to European regulations increasingly strict. Indeed, particularly in the context of the Water Framework Directive, industries must continually improve the quality of their discharge waters and reduce the impacts generated by them. This work is part of this. Thus, three types of investigations were conducted: the first has defined qualitative and quantitative composition of hazardous substances (HS) in ST discharge waters and study their temporal variability; the second has approved changes in a physicochemical wastewater decontamination station to decrease HS water flow; the last proposed innovative solutions by biosorption on cyclodextrin materials and advanced oxidation process (AOP) by ozone / UV, or by the use of Pd-Cu catalysts to achieve the same objective.

The physicochemical analyzes, performed on the discharge waters of three industrials from Franche-Comté, have highlighted an important mineral and organic polycontamination and highly variable in time. As expected, the metals employed in this sector (Al, Co, Cr, Ni, Zn ...) are the main substances found in these discharge waters. Other substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylphenols (APs), fluorides or nitrates have nevertheless been found and are also a problem for the industries concerned. However, we have shown that the origin of PAHs is not related to the specific activities of production or water treatment of the industry but the oils brought by the metal parts. We also highlighted the interest of optimizing the different steps of a physicochemical wastewater decontamination station to remove the HS before considering the establishment of a finishing treatment.

Synthesized materials containing cyclodextrins (cage molecules derived from starch), either in powder form or as modified textile, have shown promising results, especially textiles, used as a filter bag "3 in 1". In fact, they behave both as filters (particle removal), adsorbents (reduction of the organic load) and chelating resins (removal of the metallic pollution). Catalysis and POA treatments also presented interesting results for nitrate removal and APs. The removal mechanisms of HS by physical adsorption and chemisorption are complex and their roles yet to be deepened.

Key-words: surface treatment, regulation, industrial discharge waters, metals, PAHs, alkylphenols, cyclodextrin, biosorption, catalysis, AOP, removal, mechanisms.

