

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement



Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

Présentée par :
M^{me} BOUAMRA FARIZA épouse BOUDJELLALI

THEME

**DEPHOSPHATATION DES EAUX PAR
DE NOUVEAUX PROCEDES**

Soutenue publiquement le 18/10/2018

Devant le jury :

AHMED ZAID TOUDERT	Professeur	ENP	Président
LOUNICI HAKIM	Professeur	U. Bouira	Directeur de thèse
ABDI NADIA	Professeur	ENP	Co-Directrice de thèse
MOHELLEBI FAROUDJA	Professeur	ENP	Examineur
SALEM ZINEB	Professeur	USTHB	Examineur
YEDDOU NACERA	Professeur	USTHB	Examineur
BOURAS OMAR	Professeur	U. Blida	Examineur

Année Universitaire 2018

ENP- 10 avenue Hacén Badi – El Harrach – ALGER

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement



Thèse de Doctorat
En Génie de l'Environnement

Présentée par :
M^{me} BOUAMRA FARIZA épouse BOUDJELLALI

THEME

**DEPHOSPHATATION DES EAUX PAR
DE NOUVEAUX PROCEDES**

Soutenue publiquement le 18/10/2018

Devant le jury :

AHMED ZAID TOUDERT	Professeur	ENP	Président
LOUNICI HAKIM	Professeur	U. Bouira	Directeur de thèse
ABDI NADIA	Professeur	ENP	Co-Directrice de thèse
MOHELLEBI FAROUDJA	Professeur	ENP	Examineur
SALEM ZINEB	Professeur	USTHB	Examineur
YEDDOU NACERA	Professeur	USTHB	Examineur
BOURAS OMAR	Professeur	U. Blida	Examineur

Année Universitaire 2018

ENP- 10 avenue Hacén Badi – El Harrach – ALGER

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au département de Génie de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'adresse mes remerciements aux Professeurs Nadia ABDI, Hocine GRIB, et Madani DROUICHE, Hakim LOUNICI et Nabil MAMERI, de m'avoir accueillie dans le laboratoire de Biotechnologies Environnementales et génie des procédés (Biogep), pour effectuer mes travaux de recherche dans le cadre de la préparation de ma thèse de Doctorat.

Je tiens vivement à remercier, mes Directeurs de thèse, le Professeur H.LOUNICI et le Professeur N.ABDI de m'avoir dirigés, je leur exprime toute ma gratitude pour leur soutien scientifique, leurs précieux conseils et leurs précieuses contributions à l'aboutissement de ma thèse.

Ma très grande reconnaissance va à Monsieur Toudert AHMED ZAID, Professeur à l'ENP pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury.

J'adresse également mes sincères remerciements aux membres du jury : à Madame Faroudja MOHELLEBI, Professeur à l'ENP, à Madame Nacera YEDDOU, et à Madame Zineb SALEM, Professeurs à USTHB et au Professeur Omar BOURAS de l'université de Blida, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche, en acceptant de juger ce travail, pour leur propositions enrichissantes et par leurs critiques constructives.

Mes meilleurs sentiments sont adressés à mes collègues chercheurs et amis du laboratoire, avec qui j'ai passé de bons moments durant ces années de thèse.

Mes remerciements vont également à mes amies, pour leur soutien constant et leur aide précieuse.

Aussi, je remercie très chaleureusement chacun des membres de ma famille, pour leur soutien, leurs prières et leurs encouragements, qui m'ont accompagné tout au long de la préparation de cette thèse, je leur témoigne toute ma gratitude et mon amour.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

تهدف هذه الدراسة الى نزع الفوسفات بواسطة ثلاثة طرائق.

تم تطبيق عملية التخنتر الكيميائي لنزع الفوسفات من محلول مائي مصطنع يحتوي على هذه المادة لإظهار تأثير بعض العوامل كتركيز المحلول ودرجة الحموضة وتركيز المادة المخنطرة على نزع الفوسفات، كما طبقت على محلول نفايات ملبنة. طبقنا أيضا الطريقة التي تعتمد على المخطط لتصميم النموذج.

طبقت عملية التخنتر الكهربائي على محلول مائي بصفة دائمة وبصفة مستمرة، أظهرت الدراسة، تأثير بعض العوامل كتركيز محتول الفوسفات، مدة التحليل الكهربائي، وشدة التيار الكهربائي ودرجة الحموضة ومعدل التدفق وأثرها على المردود. طبقنا أيضا الطريقة التي تعتمد على المخطط لتصميم النموذج.

تمت دراسة تثبيت الفوسفات من محلول مائي بواسطة الامتزاز على مسحوق الرخام. أظهرت الدراسة تأثير بعض المعاملات كالكثلة الممنزرة ودرجة الحموضة وأيضا التركيز الأولي لمحلول الفوسفات وأيضا درجة الحرارة، فضلا على أن حركية الامتزاز لشوارد الفوسفات تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية، وحسب الدراسة الحرارية فان عملية امتزاز الفوسفات على مسحوق الرخام عملية عفوية ماصة للحرارة.

كلمات مفاتيح: التخنتر الكيميائي، التخنتر الكهربائي، الامتزاز الفوسفات، مسحوق الرخام.

Abstract: We are proposing in this study, to evaluate the effectiveness of three processes for the dephosphatation of a phosphate release.

For the chemical coagulation, the coagulant agent is provided by the Al^{3+} ion, the method is effective for the dephosphatation of the studied releases. The composite centered plan, applied to the coagulation-flocculation, allowed evaluating the significant variables and their interactions.

For the electrocoagulation process, the coagulant ions are formed in the reaction medium by dissolving the aluminum anode, the process has shown a very high efficiency, for the dephosphatation, in serial bipolar mode conducted in batch and continuously, of more the modeling of the process by a centered composite plane made it possible to reach a mathematical model of the second degree which gives the rate of abatement according to the influential variables.

The adsorption process on marble powder is very effective for the dephosphatation. The adsorption isotherm is correctly described by the Langmuir equation, the kinetics of phosphate removal follows the pseudo-second-order model, as well as the model of intraparticle diffusion. The thermodynamic study showed that the adsorption is spontaneous and endothermic.

Key words: chemical coagulation, electrocoagulation, adsorption, powdered marble.

Résumé : L'objectif de ce travail, est l'étude de la déphosphatation par trois procédés.

La coagulation-flocculation chimique, a donné de très bons pourcentages d'élimination par le sulfate d'aluminium pour des pH neutres à basiques, pour des rejets phosphatés synthétiques et rejet laitier. L'application d'un plan composite centré, à la coagulation-flocculation, a permis d'évaluer les variables significatives affectant le procédé ainsi que leurs interactions.

L'électrocoagulation a été menée en batch et en continu, les paramètres tels que la densité de courant, la concentration initiale des phosphates, le temps d'électrolyse, le pH, et le débit sont les paramètres étudiés et qui influencent le rendement de déphosphatation. Le plan centré composite appliqué au procédé a mis en évidence, les facteurs significatifs, l'inexistence des interactions, il a permis d'établir un modèle mathématique qui donne le taux d'abattement en fonction des variables influentes.

La déphosphatation par adsorption a été étudiée sur de la poudre de marbre. Les paramètres tels que la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale des phosphates, ont été étudiés. L'isotherme d'adsorption est correctement décrite par l'équation de Langmuir, la cinétique d'élimination des phosphates suit le modèle du pseudo second ordre, ainsi que le modèle de la diffusion intraparticulaire. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est spontanée et endothermique.

Mots clés : coagulation-flocculation, Electrocoagulation, Adsorption, poudre de marbre

Table des matières

Table des matières	
Liste des tableaux.....	
Listes des figures	
Nomenclature.....	
Introduction et problématique.....	17
Chapitre I : Le Phosphore et la technique de la coagulation-floculation
I.1. Le phosphore :.....	20
I.1.1. Définition :.....	20
I.1.2. Formes du Phosphore :.....	20
I.1.3. Cycle du phosphore :.....	22
I.1.4. Eutrophisation :.....	22
I.1.5. Rejets de phosphore et réglementation :.....	23
I.1.6. Procédés d'élimination des phosphates :.....	25
I.1.6.1. Processus de suraccumulation du phosphore :.....	25
I.1.6.2. Procédés physico chimiques :	26
I.1.7. Coagulants conventionnels et non conventionnels pour l'élimination des polluants :	29
I.2. Coagulation-Floculation :.....	33
I.2.1. Nature des Colloïdes :.....	34
I.2.2. Potentiel électrocinétique et potentiel Zêta :	34
I.2.3. Théorie de la double couche :.....	35
I.2.4. Théorie DVLO et la stabilité des colloïdes :	36
I.2.5. Mécanismes de déstabilisation des colloïdes :	38
I.2.6. Les étapes de l'agrégation : La floculation :.....	39
I.2.7. Cinétique d'agrégation (La floculation) :.....	39
I.2.8. Facteurs influençant la coagulation :.....	40
Chapitre II : Electrocoagulation
II.1. Introduction :.....	43
II.2. Concept de base-Principe :.....	43
II.3. Mécanismes :.....	46
II.3.1. Dissolution anodique :.....	47

II.3.2.	Génération des coagulants:	48
II.3.3.	Adsorption des métaux :	48
II.3.4.	Flottation :	48
II.4.	Réacteur :	49
II.5.	Facteurs affectant l'électrocoagulation :	50
II.5.1.	Densité de courant :	50
II.5.2.	Le pH :	51
II.5.3.	Type d'Electrolyte et concentration :	52
II.5.4.	Type d'électrode et arrangement :	53
II.5.5.	Electrode passivation :	54
II.5.6.	La température :	55
II.5.7.	Source d'alimentation électrique :	55
II.5.8.	Temps d'électrolyse :	56
II.5.9.	Influence de la présence d'autres ions :	56
Chapitre III : Plans d'expériences		
III.1.	Optimisation classique:	58
III.2.	Méthodologie de surface de réponse (RSM) :	58
III.3.	Plan composite centré :	59
III.4.	Analyse statistique :	60
III.4.1.	Analyse de la variance :	61
III.4.2.	Analyse statistique des coefficients du modèle (test de Student) :	62
III.4.3.	Défaut d'ajustement :	63
Chapitre IV : Adsorption		
IV.1.	Définitions :	65
IV.1.1.	L'adsorbant :	65
IV.1.2.	Capacité d'adsorption (q) :	65
IV.2.	Les isothermes d'adsorption :	65
IV.2.1.	Classification des différents types d'isothermes :	66
IV.3.	Modélisation des isothermes concaves :	66
IV.3.1.	Le modèle de Freundlich :	67
IV.3.2.	Le modèle de Langmuir :	67
IV.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption :	68
IV.4.1.	Modèles basés sur la composition des milieux :	68

IV.4.1.1.	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :.....	68
IV.4.1.2.	Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :	69
IV.4.2.	Modèles basés sur la diffusion moléculaire :.....	69
IV.4.2.1.	Modèle de la diffusion intraparticulaire :.....	69
IV.4.2.2.	Modèle d'Elovich :.....	70
IV.4.2.3.	Modèle de Bangham :	70
IV.5.	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption :.....	70
IV.6.	Application de l'adsorption pour l'élimination des phosphates :.....	71
IV.6.1.	Produits naturels :.....	72
IV.6.2.	Les sous-produits industriels :.....	73
IV.6.3.	Les produits synthétisés:.....	75
IV.7.	Influence de la présence d'autres ions :	76
IV.8.	Influence du pH :.....	77
IV.9.	Récupération du phosphore :.....	78
Chapitre V : Matériel et Méthodes		
V.1.	Coagulation -Floculation :.....	80
V.2.	Electrocoagulation :.....	80
V.3.	Adsorption :.....	82
V.4.	Dosage des phosphates :.....	83
V.5.	Analyse de l'eau de robinet :.....	83
V.6.	Caractérisation du rejet laitier reconstitué :.....	84
Chapitre VI : Résultats et Discussions		
VI.1.	Coagulation chimique :	86
VI.1.1.	Influence du pH :.....	86
VI.1.2.	Influence de la concentration des phosphates :	87
VI.1.3.	Planification d'expérience appliquée à la coagulation chimique :	89
VI.1.3.1.	Résultats du plan centré composite(CCD) :.....	89
VI.2.	Electrocoagulation :.....	95
VI.2.1.	Influence de la concentration initiale en phosphates :.....	95
VI.2.2.	Influence de la densité de courant :	96
VI.2.3.	Influence du pH :.....	97
VI.2.4.	Influence de la charge électrique :.....	98
VI.2.5.	Caractérisation du précipité :.....	101
VI.2.6.	Planification d'expérience appliquée à l'électrocoagulation :.....	103

VI.3. Electrocoagulation en continu :.....	112
VI.3.1. Influence de la concentration initiale des phosphates :	112
VI.3.2. Influence de la densité de courant :	113
VI.3.3. Influence du pH :	114
VI.3.4. Influence du débit d'alimentation :	116
VI.3.5. Caractérisation du précipité :	118
VI.4. Déphosphatation par adsorption sur la poudre de marbre :.....	120
VI.4.1. Analyse de la poudre de marbre :	120
VI.4.2. Dissolution de la poudre de marbre :	122
VI.4.3. Etude paramétrique de l'adsorption :	122
VI.4.3.1. Influence de la concentration initiale des phosphates :	122
VI.4.3.2. Influence du pH :	123
VI.4.3.3. Influence de la quantité d'adsorbant :	125
VI.4.3.4. Effet combiné de la masse d'adsorbant, et de la concentration initiale des phosphates sur l'abattement des phosphates :	126
VI.4.3.5. Influence de la vitesse d'agitation :	126
VI.4.3.6. Caractérisation du précipité :	127
VI.4.4. Isothermes d'équilibre :	130
VI.4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption :	131
VI.4.6. Etude thermodynamique:	136
Conclusion	139
Références Bibliographiques	141

Liste des tableaux

Numéro du tableau	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Constantes des dissociations de l'acide phosphorique	21
Tableau I.2	Décomposition des rejets domestiques du phosphore par individu	24
Tableau II.1	Constantes d'équilibre à 25°C	44
Tableau III.1	Analyse de la variance ANOVA	61
Tableau III.2	Analyse de la variance du manque d'ajustement	63
Tableau V.1	Paramètres physiques et chimiques de l'eau de robinet	83
Tableau V.2	Caractéristiques du rejet laitier	84
Tableau VI.1	Facteurs étudiés et niveaux des variables indépendantes pour le traitement par Coagulation Chimique.	89
Tableau VI.2	Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par coagulation chimique obtenus par un plan central composite.	90
Tableau VI.3	Résumé de l'ajustement du modèle	91
Tableau VI.4	Analyse de la variance	91
Tableau VI.5	Analyse statistique des coefficients	92
Tableau VI.6	Résumé de l'ajustement du modèle après élimination des paramètres non influents	92
Tableau VI.7	Analyse de la variance après élimination des paramètres non influents	93
Tableau VI.8	Estimation des coefficients après élimination des facteurs non influents	93
Tableau VI.9	Tableau de la variance du Défaut d'ajustement	94
Tableau VI.10	Valeurs des coefficients A et B	97
Tableau VI.11	Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par EC.	103
Tableau VI.12	Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par (ECB) obtenus par un plan central composite.	104
Tableau VI.13	Tableau d'analyse de régression.	105

Tableau VI.14	Analyse de la variance	106
Tableau VI.15	Analyse statistique des coefficients pour l'électrocoagulation	107
Tableau VI.16	Analyse de la variance après exclusion des paramètres non influents.	108
Tableau VI.17	Tableau d'estimation des coefficients	108
Tableau VI.18	Défaut d'ajustement	108
Tableau VI.19	Paramètres du modèle de Freundlich	131
Tableau VI.20	Valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine, et des coefficients de corrélation du modèle du pseudo-premier ordre	133
Tableau VI.21	Valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine, et des coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre	133
Tableau VI.22	Valeurs de la constant k_1 et q_e	133
Tableau VI.23	Valeurs de la constant k_2 et q_e	133
Tableau VI.24	Valeurs de la pente et de l'ordonné à l' origine selon le modèle de Bangham	136
Tableau VI.25	Valeurs des paramètres thermodynamiques	137

Listes des figures

Numéro de la figure	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Les formes du phosphore et leurs interactions	20
Figure I.2	Diagramme de distribution des ions phosphate en fonction du pH	21
Figure I.3	Cycle du phosphore	22
Figure I.4	Sources de phosphore dans les eaux usées	25
Figure I.5	Modèle biochimique Simplifié des PAO sous les conditions anaérobies et aérobie/anoxie	26
Figure I.6	Diagramme de solubilité d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s) en considérant les espèces monomériques	30
Figure I.7	Diagramme de Distribution d' $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$, en considérant les espèces monomériques	30
Figure I.8	Double couche électrostatique et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère	37
Figure I.9	Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire.	37
Figure I.10	Mécanismes de coagulation des Colloïdes	39
Figure II.1	Différentes espèces de l'Aluminium en fonction du pH	46
Figure II.2	Schéma de principe de l'électrocoagulation	47
Figure V.1	Dispositif expérimental d'électrocoagulation en batch	81
Figure V.2	Dispositif expérimental d'électrocoagulation en continu	82
Figure VI.1	Evolution de l'abattement en phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale des phosphates de 30 mg.L^{-1} .	86
Figure VI.2	Evolution de l'abattement en phosphates en fonction de la concentration du coagulant et de la concentration des phosphates à $\text{pH}=7$	87
Figure VI.3	Evolution du pH final en fonction de la concentration du coagulant à différentes concentrations en P-PO_4^{3-} et à $\text{pH initial}=8$.	88

Figure VI.4	Evolution de la concentration résiduelle des phosphates en fonction de la concentration du coagulant d'un rejet laitier	88
Figure VI.5	Graphe d'adéquation du modèle	90
Figure VI.6	Diagramme de Pareto après le retrait des paramètres non influents	94
Figure VI.7	Temps nécessaire en fonction de la concentration initiale des phosphates, conc NaCl=17,1mM ; pH=7 ; DC=0,06 A.dm ⁻²	96
Figure VI.8	Temps nécessaire en fonction de la densité de courant à pH=7 ; conc en NaCl=17,1mM, 25mg.L ⁻¹ en P-PO ₄ ³⁻	97
Figure VI.9	Temps nécessaire en fonction du pH initial DC=0,06 A.dm ⁻² , 25mg.L ⁻¹ en P-PO ₄ ³⁻	98
Figure VI.10	Abattement en phosphates en fonction de la charge électrique.	99
Figure VI.11	Charge, et abattement en fonction de la concentration initiale en phosphates à pH=7, et densité de courant 0,06A.m ⁻² .	100
Figure VI.12	Concentration résiduelle des phosphates à pH= 7, 17,1mM.L ⁻¹ de NaCl, DC=0,06A.dm ⁻² , rejet laitier.	100
Figure VI.13	Diffractogramme RX du précipité	101
Figure VI.14	Spectre IR de l'échantillon 0,06A.dm ⁻² ;pH=7; 50mg.L ⁻¹	102
Figure VI.15	MEB du précipité EC à DC= 0,06A.dm ⁻²	103
Figure VI.16	Graphe d'adéquation.	105
Figure VI.17	Diagramme de Pareto après exclusion des paramètres non significatifs	109
Figure VI.18	Contours et surfaces des taux d'élimination des phosphates par électrocoagulation.	111
Figure VI.19	Concentration résiduelle des phosphates, à pH=7, 17,1mM.L ⁻¹ de NaCl, DC=0,06A.dm ⁻² , débit=3L.h ⁻¹	112
Figure VI.20	Concentration résiduelle des phosphates à 20mg.L ⁻¹ de phosphates, pH=7 17,1mM. de NaCl, débit=3L.h ⁻¹	113
Figure VI.21	Concentration résiduelle des phosphates, à 20mg.L ⁻¹ de phosphates, 17.1mM. de NaCl, DC=0.06A.dm ⁻² , débit=3L.h ⁻¹	114

Figure VI.22	Evolution du pH à pH initial =7, 17,1mM.L ⁻¹ de NaCl, DC=0,06A.dm ⁻² , débit=3L.h ⁻¹ , 10mg.L ⁻¹ en phosphates	115
Figure VI.23	Evolution de la conductivité, à pH initial =7, 17,1mM.L ⁻¹ de NaCl, DC=0,06A.dm ⁻² , débit=3L.h ⁻¹ , 20mg.L ⁻¹ et 50 mg.L ⁻¹ en phosphates	116
Figure VI.24	Concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps à 2, 3, 3,86, et 9 L/h	116
Figure VI.25	Concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps pour 3L.h ⁻¹ , DC=0,06A.dm ⁻² , pH=7, pour 20 mg.L ⁻¹ , et 50 mg.L ⁻¹ en phosphates	117
Figure VI.26	Concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps pour 2 valeurs de débit, DC=0,06A.dm ⁻² , pH=7, 50 mg.L ⁻¹	118
Figure VI.27	Diffractogramme du floc : Electrocoagulation continue, 50 mg.L ⁻¹ , 0,06A.dm ⁻² , pH de la solution 7, 2 L.h ⁻¹	118
Figure VI.28	Spectre Infra Rouge : Electrocoagulation continue, 50 mg.L ⁻¹ , DC = 0,06A.dm ⁻² , pH =7, débit = 2 L.h ⁻¹	119
Figure VI.29	La photo du MEB, Electrocoagulation continue ECC 50 mg.L ⁻¹ , DC=0,06A.dm ⁻² , pH = 7, débit = 2 L.h ⁻¹	120
Figure VI.30	Spectre infra rouge de la poudre de marbre	121
Figure VI.31	Diffractogramme Rayon X de la poudre de marbre	121
Figure VI.32	Evolution du pH de la solution d'eau de robinet à 0,6 g.L ⁻¹ et 1g.L ⁻¹ de poudre de marbre	122
Figure VI.33	Effet de concentration initiale en P-PO ₄ ³⁻ , sur l'enlèvement des phosphates à pH initial =7, dose de marbre 0,6g.L ⁻¹ , 100 tpm, T=20°C	123
Figure VI.34	Evolution de l'abattement en phosphates en fonction du pH initial, 0,6g.L ⁻¹ adsorbant, T=20°C, 30mg.L ⁻¹ en P-PO ₄ ³⁻ , 100 tpm à t=60minutes	124
Figure VI.35	Evolution du pH final en fonction du pH initial, 0,6g.L ⁻¹ adsorbant, T=20°C, 30mg.L ⁻¹ en P-PO ₄ ³⁻ , 100 tpm, t=60min	124
Figure VI.36	Effet de la quantité de marbre sur l'enlèvement des phosphates à pH initial =7, concentration initiale de 50 mg.L ⁻¹ de P-PO ₄ ³⁻ , 100 tpm, T=20°C	125
Figure VI.37	Effet de la quantité d'adsorbant, et la concentration initiale des phosphates sur l'abattement en phosphates à t=30min, 100 tpm, T=20°C, pH=7	126
Figure VI.38	Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des phosphates en fonction du temps, pH=7, de concentration initiale phosphates = 30 mg.L ⁻¹ , 0,6g.L ⁻¹ d'adsorbant	127

Figure VI.39	Diffractogramme Rayon X, du précipité phosphates 30 mg.L^{-1} , $0,6 \text{ g. L}^{-1}$ d'adsorbant et $\text{pH} = 7$, agitation à 100 rpm ,	128
Figure VI.40	Spectre d'absorption infra rouge du précipité 30 mg.L^{-1} de phosphates, $0,6 \text{ g. L}^{-1}$ d'adsorbant et $\text{pH} = 7$, agitation à 100 rpm .	129
Figure VI.41	Forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de phosphates $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, $t = 1 \text{ h}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 100 rpm ; $\text{pH} = 7$.	130
Figure VI.42	Forme linéarisée de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de phosphates $0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 1 \text{ h}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, $\text{pH} = 7$, 100 rpm	130
Figure VI.43	Modèle cinétique du Pseudo-premier ordre obtenu par l'adsorption des phosphates sur le marbre à différentes températures	132
Figure VI.44	Modèle cinétique du Pseudo-second ordre obtenu par l'adsorption des phosphates sur le marbre à différentes températures	132
Figure VI.45	Courbe de diffusion intra-particule pour l'adsorption de phosphate par la poudre de marbre, $\text{pH} = 7$, concentration initiale de 50 mg.L^{-1} , et de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant	135
Figure VI.46	Courbe de diffusion de Bangham pour l'adsorption de phosphate par la poudre de marbre, à $\text{pH} = 7$, la concentration initiale de 50 mg.L^{-1} , et de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant	136
Figure VI.47	Schéma représentant l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre à différentes températures	137
Figure VI.48	Schéma représentant la relation d'Arrhenius pour l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre à différentes températures.	138

Nomenclature

Abréviations

ACMC	Carbonate de calcium et de magnésium amorphe
ADN	Acide Désoxyribonucléique
AGV	Acide Gras Volatil
PE	Polyélectrolyte
Pers	Personnes
PFCI	Polychlorure de Fer
PFS	Polysulfate de Fer
AP	Anionique Polyacrylamide
ARN	Acide ribonucléique
BP	Bipolaire
CA	Courant alternatif
CCD	Central Composite Design
CP	Cationique polyacrylamide
CC	Coagulation chimique
DC	Densité de courant ($A.dm^{-2}$)
DCO	Demande chimique en oxygène
DVLO	Desjarguin Vermey Landau Overbeek
EC	Electrocoagulation
EU	Union européenne
RA	Résidus d'Aluminium
BP	Bipolaire
MP	Monopolaire
pH	Potentiel hydrogène
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PDADMAC	Polydiallyldimethylammonium
PVA	Polyvinylalccol
EBPR	Enhanced Biological Phosphorus Removal
PFCI	Polychlorure de Fer
PA	Acide Polyacrylique
PACI	Polychlorure d'Aluminium
AP	Polyacrylamide anionique
CP	Polyacrylamide cationique

NA	Nombre d'Avogadro = $6.02 \cdot 10^{23}$
ddl	Degrés de liberté
PAO	Organismes accumulant les phosphates
HA	Acide Humique
EDL	Forces répulsives électrostatiques
Hab	Habitants
tpm	Tours par minutes
j	Jours
STPP	Tripolyphosphates de sodium
V_A	Energie attractive de Van Der Waals
V_R	Energie répulsive électrostatique

Symboles

K_d	Coefficient de distribution
K_p	Coefficient de partage
K_f	Constante de Freundlich
K_a	Constante de dissociation
n	Constante de Freundlich
C_0	Concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
q_{\max}	Quantité maximale adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
C_e	Concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
q_e	Quantité adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
k_1	Constante de vitesse du premier ordre (min^{-1})
k_2	Constante de vitesse du premier ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
k_d	Constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)
G	Gradient de vitesse en (s^{-1})
tpm	Tours par minute
USA	Etats unis d'Amérique
VDW	Van der Waals

Lettres Grecques

ϕ	Fraction volumique des particules
ϵ_0	Permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
ϵ_r	Permittivité relative ou constante diélectrique du milieu
κ^{-1}	Epaisseur de la double couche (paramètre de Debye-Hückel)
α	Points en étoiles pour le plan centré composite
ξ	Potentiel zêta (V)
u_e	Vitesse électrophorétique de la particule ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)
ΔG°	Energie libre standard ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH°	Enthalpie standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS°	Entropie standard ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ψ	Potentiel en fonction de la surface de la particule (V)
Ψ_0	Potentiel de surface chargée (V)

Introduction et problématique

Le phosphore est un élément chimique présent dans la nature, il est extrait à partir de minerais de phosphates. Plus de 90% de ces minerais, selon **(Mehta *et al.*, 2015)**, sont destinés essentiellement à la fabrication de l'acide phosphorique, ce dernier servant d'intermédiaire pour la synthèse des engrais phosphatés indispensables à la fertilisation des sols. Le phosphore sert également comme additif pour l'alimentation du bétail, pour la fabrication des détergents à usage commercial. Il se trouve sous forme de LiFePO_4 dans les batteries des véhicules électriques, il est également utilisé comme retardateur de flammes **(Akinola, 2013)**. Le phosphore sous forme de solution d'orthophosphates est la forme de phosphore assimilée par les plantes, conjugué à l'azote, le phosphore est un facteur de croissance essentiel aux plantes.

Le phosphore est aussi présent à l'état naturel dans l'écosystème, mais l'activité humaine a contribué à l'augmentation de la quantité de phosphore libérée dans l'environnement. Les sources domestiques et industrielles constituent les rejets ponctuels de phosphore. Les sources agricoles et naturelles sont de nature diffuse **(Lemercier, 2003)**. Les quantités de phosphore émises par l'une ou l'autre des sources sont responsables d'un phénomène qui est l'eutrophisation; elle est la conséquence d'un excès de phosphore rejeté dans les eaux douces (lacs, rivières), ou eaux salées.

Les eaux usées d'origine urbaine ou agro-industrielle renferment des quantités considérables de phosphates. La réduction des apports phosphorés des eaux usées est en général considérée comme le facteur clé de la lutte contre l'eutrophisation.

L'élimination du phosphore est possible soit par procédé biologique, soit par procédé physico-chimique. Cependant la déphosphatation biologique ne peut assurer qu'une réduction de 50 à 60 % au plus **(Legros & Villain, 1994)**. Pour obtenir des rendements d'élimination supérieurs, il faut envisager des solutions mixtes où la part de phosphore restante serait précipitée par l'ajout de réactifs chimiques.

Le procédé physico-chimique de déphosphatation consiste en une élimination chimique des phosphates par adjonction de réactifs chimiques qui donne naissance à un précipité complexe insoluble. Les principaux réactifs utilisés sont des sels métalliques d'Aluminium ou de Fer. L'inconvénient de ce procédé inclut son coût, l'augmentation de la salinité de l'effluent, et l'augmentation de la production de boues de 35% **(De Haas *et al.*, 2000)**.

L'électrocoagulation est également un procédé alternatif pour le traitement des eaux usées, il combine les avantages de la coagulation chimique conventionnelle, la flottation et l'électrochimie. Elle est basée sur la dissolution « in situ » d'une anode métallique. Des électrodes en Al, Fer ou en acier inoxydable sont usuellement utilisées. Le système utilise une paire ou plus d'électrodes connectées en série ou en parallèle et ou en mode monopolaire ou bipolaire.

En adsorption, l'ion est transféré de la solution à la surface chargée d'un adsorbant insoluble en suspension dans un réacteur, ou sur un lit en mode continu, cette technologie a montré un grand potentiel pour l'élimination du phosphore.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la déphosphatation par application des procédés cités ci-dessus, à savoir la coagulation-floculation, l'électrocoagulation, et l'adsorption.

La coagulation chimique a fait l'objet de la première partie de notre travail, une étude paramétrique a été réalisée en s'intéressant aux paramètres opératoires tels que la charge initiale des ions phosphates, la concentration du coagulant, le pH, ainsi que leur influence sur l'abattement des phosphates. L'influence de la variation des paramètres opératoires et de l'interaction pouvant se manifester entre ces derniers, sur le rendement de déphosphatation, a été le résultat de l'étude faite par la planification d'expérience selon un plan centré composite (CCD).

Pour la deuxième partie de notre travail, l'électrocoagulation a été menée en batch, sur des solutions phosphatées synthétiques. Les paramètres opératoires, tels que la charge initiale des ions phosphates, la densité de courant appliquée, le pH, le temps d'électrolyse, la quantité de NaCl, ont été étudiés. Le choix des électrodes a porté sur des électrodes en Aluminium, le procédé a fonctionné en mode bipolaire.

Une autre série d'expériences menée en batch utilisant l'électrocoagulation a été planifiée selon le plan CCD, dans le but d'étudier l'influence des paramètres opératoires étudiés sur le rendement de déphosphatation, et d'évaluer l'effet de l'interaction de ces paramètres. Cette partie concernant l'électrocoagulation a été complétée par des expériences menées en continu.

La troisième partie qui constitue le point nodal de notre travail a un double objectif, celui de l'utilisation d'un déchet issu de l'industrie des marbreries, notamment la poudre de marbre, dans le traitement des eaux. En effet il nous a paru hautement intéressant d'utiliser ce dernier comme agent déphosphatant, et ce, en l'utilisant comme support d'adsorption.

Les expériences menées en variant les paramètres dont la charge initiale des ions phosphates, la masse d'adsorbant, le pH, la température, ont eu pour but, d'étudier l'efficacité d'élimination des phosphates par adsorption, en faisant cette étude paramétrique, puis en appliquant les modèles des isothermes classiques d'adsorption et les modèles de la cinétique.

Chapitre I : Le Phosphore et la technique de la coagulation- floculation

I.1. Le phosphore :

I.1.1. Définition :

Le phosphore est un élément chimique non métallique rare dans la nature. Il est le onzième constituant de la lithosphère (< 0,1%) (Slansky, 1974); (Nemery, 2017). Il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux, tels que les phosphates de calcium, de fer, et d'aluminium dans les roches volcaniques et sédimentaires.

Le phosphore, après le calcium, est le deuxième minéral le plus abondant dans le corps humain, il en contient 700 à 800g dont (85%) constituent les os et les dents (Tietz, 1999). Le phosphore est aussi présent dans les molécules d'ADN et d'ARN, et dans les composés membranaires (phospholipides), il est impliqué dans la majorité des réactions métaboliques et chimiques de notre organisme.

I.1.2. Formes du Phosphore :

Le phosphore se retrouve sous forme dissoute ou particulaire. Les formes habituelles du phosphore dissous (en solutions aqueuses) comprennent les formes minérales d'orthophosphates, les polyphosphates et le phosphore organique (phospholipides, phosphoprotéines) (Tchobanoglous et Burton, 1991); (Sincero, 2003). Le phosphore particulaire est soit sous forme organique, soit sous forme minérale. La fraction organique correspond à l'ensemble des phosphates de la matière organique animale et végétale, vivante ou en voie de minéralisation.

La fraction inorganique peut être présente sous deux configurations ; le phosphore combiné (sels de calcium, de fer ou d'aluminium) et le phosphore fixé ou adsorbé à la surface des particules et de ses constituants (carbonate de calcium, hydroxydes de Fer et d'Aluminium, argile, matière organique) (Figure I.1), le phosphore total équivaut à la somme du phosphore soluble et du phosphore particulaire (Nemery, 2017).

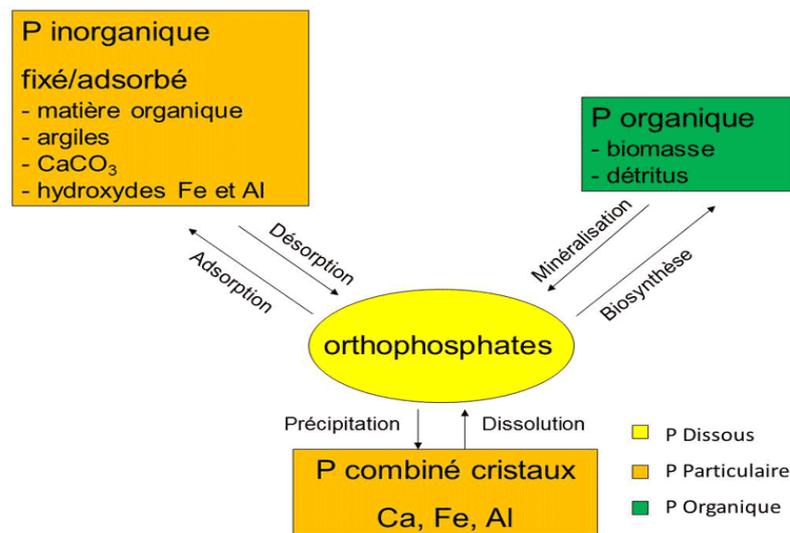


Figure I.1 : Les formes du phosphore et leurs interactions (Nemery, 2003)

Dans les eaux usées, plus des deux tiers du phosphore sont de composition inorganique, ce sont en majorité des particules d'orthophosphates et de polyphosphates, et en moindre quantité les composés phosphorés organiques (phospholipides) (Hauser, 1996) ; (Grubb *et al.*, 2000).

Les orthophosphates sont les sels de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 et s'ionisent en fonction du pH sous trois différentes configurations chimiques: PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$.

Les constantes de dissolution de l'acide phosphorique sont présentées dans le **tableau I.1** :

Tableau I.1 : Constantes des dissociations de l'acide phosphorique (Proux, 2008).

Réactions	$K_a(25^\circ C)$
$H_3PO_4 + H_2O \leftrightarrow H_2PO_4^- + H_3O^+$	$10^{-2,12}$
$H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_3O^+$	$10^{-7,2}$
$HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow PO_4^{3-} + H_3O^+$	$10^{-12,32}$

La connaissance de la distribution des différentes espèces d'orthophosphates et de phosphates en fonction du pH est importante, afin de déterminer la présence de solubilisation, la formation de complexe et les mécanismes de sorption du phosphore dans l'eau (Stumm, 1996). Le diagramme représenté par la **Figure I.2** permet de déterminer la spéciation du phosphore dissous à un pH donné.

La concentration de l'espèce $H_2PO_4^-$ est élevée pour des pH inférieurs à 7 alors que l'espèce HPO_4^{2-} y est prédominante pour un pH compris entre 7 et 10. Pour des valeurs de pH variant de 10 à 12, l'espèce HPO_4^{2-} prédomine l'espèce PO_4^{3-} . Pour des valeurs de pH supérieures à 12,5, la concentration de PO_4^{3-} devient significative et excède l'espèce HPO_4^{2-} . (Koby *et al.*, 2015a).

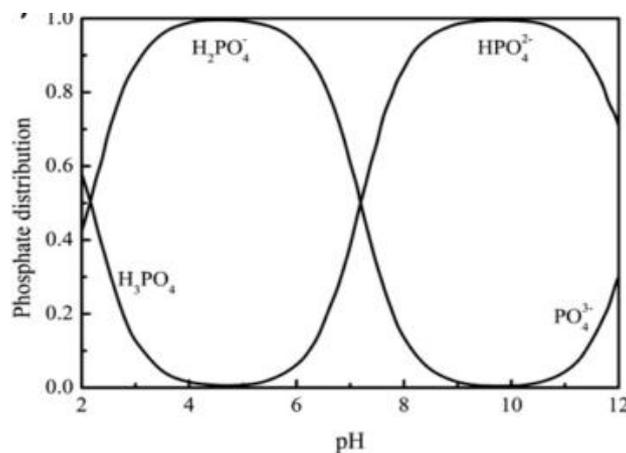


Figure I.2 : Diagramme de distribution des ions phosphate en fonction du pH. (Yang *et al.*, 2013)

I.1.3. Cycle du phosphore :

Le cycle du phosphore est unique, car il ne possède pas de phase gazeuse, il s'effectue principalement entre les océans et les continents. Ces échanges de phosphore sont des processus naturels qui sont longs, néanmoins ce cycle naturel a été modifié par l'homme. L'activité humaine a accru la quantité de phosphore libérée dans l'environnement (Sommariva *et al.*, 1996).

Le phosphore se trouve sur Terre dans cinq sources primaires : Les roches, les sols, la biosphère, les eaux continentales et océaniques (plus les sédiments). Le phosphore du sol, en l'absence d'apport anthropique, provient de l'altération des roches et notamment de la dissolution de l'apatite **Figure I.3 (a)**. Des gisements de phosphore sont exploités pour satisfaire les besoins industriels et agricoles dont l'exploitation **Figure I.3 (b)** a pour effet de mettre en jeu des quantités très augmentées de phosphore dans la biosphère et donc vers les sols et les eaux.

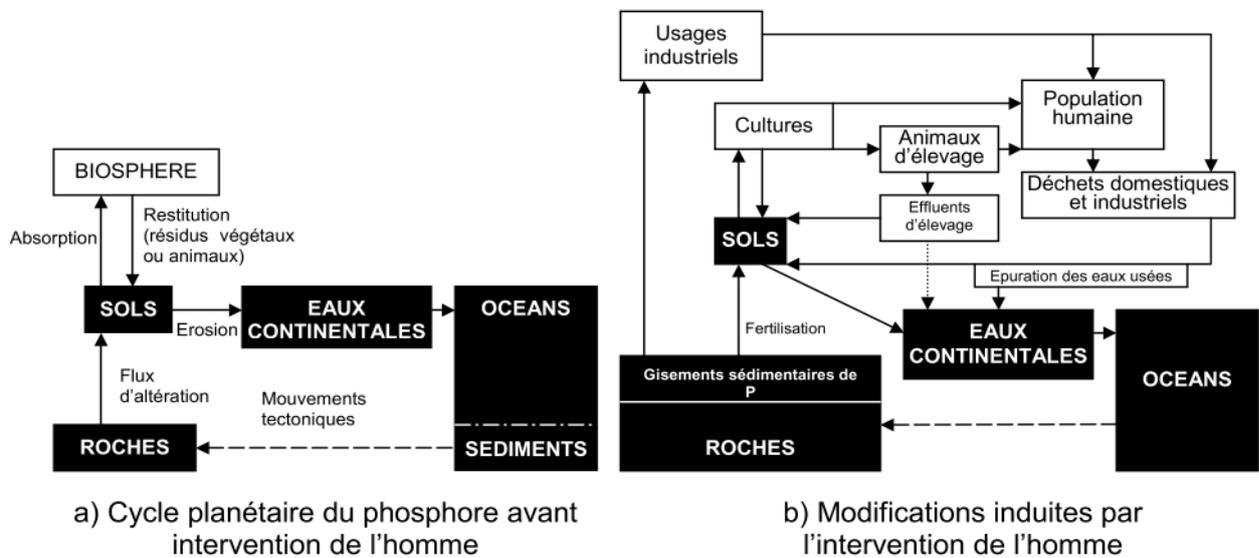


Figure I.3 : Cycle du phosphore (Lemerrier, 2003).

I.1.4. Eutrophisation :

Le phosphore présent dans les eaux de surface (rivières, lacs et océans) est apporté soit par des sources ponctuelles soit par des sources diffuses. Ces dernières représentent la proportion majeure des rejets de phosphore. La perte de phosphore peut être causée par l'érosion ou par lessivage des champs dont l'agriculture constitue la principale source. Les sédiments des fonds des lacs sont des réservoirs à phosphore, ils représentent eux aussi une source diffuse. L'eau usée des zones urbaines, les rejets des industries (usines) représentent une source ponctuelle de pollution des eaux par le phosphore. La présence du phosphore est normale et souhaitable dans l'environnement, mais une quantité excessive peut lui être dommageable (Lemerrier, 2003).

Le phosphore est un élément nutritif limitant qui, en quantité excessive dans un plan d'eau, peut entraîner de graves conséquences sur les écosystèmes aquatiques, telle l'eutrophisation. L'eutrophisation peut concerner à la fois les eaux douces (stagnantes et courantes), et les eaux salées (côtières) (**Sommariva *et al.*, 1996 ; Dodds *et al.*, 2008**).

L'eutrophisation a été définie (**Durrant *et al.*, 1999**) comme un enrichissement de l'eau en nutriments qui a pour conséquence, la prolifération excessive de plantes aquatiques et d'algues (efflorescence algale) au détriment de certaines autres espèces. Il en résulte une détérioration de la qualité de l'eau. D'autres symptômes de changement tout autant indésirables peuvent apparaître tels (mauvaises odeurs, eau trouble ...) qui nuisent à son utilisation, pour la production d'eau potable, pour les loisirs (pêche, baignade, sport nautique, lâcher d'eau), et pour les activités industrielles (transport, production d'énergie électrique) (**Deronzier *et Choubert*, 2002**).

La concentration critique en phosphates ($P-PO_4^{3-}$) à laquelle commence le phénomène d'eutrophisation est d'environ 0,1-0,2 mg.L⁻¹ en eau courante (**Huang, W-Y, 2013**) et de 5-10 µg.L⁻¹ en eau stagnante (**Lemercier, 2003**). Le phosphore est souvent désigné comme le principal facteur limitant du développement des algues. Sa responsabilité est clairement mise en évidence dans les milieux aquatiques d'eaux douces où l'azote est largement en excès. En revanche, pour les milieux marins côtiers, l'azote (sous forme de nitrates) est souvent désigné comme le principal facteur de l'eutrophisation (**Nemery, 2017**).

I.1.5. Rejets de phosphore et réglementation :

Les phosphates sont naturellement présents dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines, la concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0,01mg.L⁻¹ (**Akay *et al.*, 1998**). Cette concentration pourrait être augmentée par une provenance d'une source anthropique principalement de l'agriculture (**Sims *et al.*, 1998**), de l'industrie, ou des eaux usées (**Devey *et al.*, 1973**).

Les principales sources de phosphore dans les eaux usées brutes proviennent des déchets humains, domestiques et industriels, en particulier des effluents de transformation alimentaire et des écoulements provenant de terres fertilisées riches en phosphore (**Yeoman *et al.*, 1988**). Ces différentes sources de phosphore, citées par cet auteur, sont toujours d'actualité. En effet, dans une étude effectuée par (**Cemagref, 2004**), le phosphore est présent dans les eaux résiduaires urbaines composées d'eaux usées domestiques, il est également présent dans des rejets d'activités économiques (restaurants, cantines, laveries), dans des rejets provenant des institutions (hôpitaux, maisons de retraite), dans les petites unités ou ateliers de production (traiteurs) ou encore dans les rejets des industries de production.

Du phosphore est excrété par les animaux via le fumier, et leurs urines (**Rahman *et al.*, 2014**). Le phosphore provient aussi des détergents utilisés par les laves vaisselle, des déchets alimentaires, de blanchisseries, de produits de soin personnel (**Comber *et al.*, 2013**).

La contribution du phosphore dans les eaux usées domestiques évaluée par (Gilmour et al., 2008) est de 1.89 g par jour et par personne. Le **Tableau I.2** donne le détail de la composition des rejets domestiques.

Tableau I.2 : Composition des rejets domestiques du phosphore par individu (Stricker, et Hedit, 2010).

Origine P		Valeur retenue	Min	Max
Métabolisme humain	g P/(j.individu)	1,4	1,2	1,6
Détergents lessiviels ménagers	g P/(j.individu)	0,0	0,0	0,1
Détergents lave- vaisselle ménagers	g P/(j.individu)	0,2	0,0	0,4
Total rejets domestiques	g P/(j.individu)	1,6	1,2	2,1

L'impact de l'industrie des phosphates, qu'elle soit minière par l'extraction, ou encore issus des usines pour la fabrication des fertilisants, ou encore par les moyens servant pour l'exportation, sur l'environnement, est très important. L'étude effectuée sur cette industrie (en Syrie), a révélé la contamination de l'air, du sol, et de l'eau (rivière, lacs, mer) par les radionucléides (Radon, Uranium, Polonium, et Plomb) dues à la dispersion de la poudre de phosphates générée par toutes ces activités (Othman et al., 2007). Des concentrations d'uranium d'une centaine de ppm ont été retrouvées dans les urines de travailleurs dans les mines de phosphates par inhalation de la poudre de phosphates (Kharita et al., 2013).

L'industrie des fertilisants et de production de l'acide phosphorique produisent des effluents extrêmement acides (pH avoisinant 0,8) et très pollués contenant des acides très concentrés (H_3PO_4 , H_2SiF_6), et aussi des métaux, qui peuvent contaminer l'environnement et particulièrement les eaux souterraines (Al-Harashseh et al., 2014).

La concentration du phosphore rencontrée dans les rejets des eaux usées domestiques varie entre 3 et 15 $mg.L^{-1}$ selon (Akay et al., 1998 ; Sincero, 2003). Les eaux usées industrielles (telles que celles issues des procédés de fabrication de détergents et de revêtements métalliques) peuvent contenir des concentrations de phosphates pouvant être supérieures à 10 $mg.L^{-1}$ (Akay et al., 1998). Une valeur maximale de 1,0 $mg.L^{-1}$ de P_{total} est recommandée pour les effluents rejetés par les unités de traitement des eaux municipales, ou de traitement des eaux industrielles (Dartois, 1999). La ligne directrice de l'union européenne (EU Directive 91/271/EEC) spécifie une valeur limite pour les phosphates des effluents rejetés dans les eaux réceptrices, qui est fonction de la taille des stations. Une valeur limite de 2,0 $mg.L^{-1}$ en P_{total} est recommandée pour une population entre 10000 et 100000 équivalent-habitant, alors qu'une valeur de 1,0 $mg.L^{-1}$ en P_{total} est recommandée pour une population supérieure à 100000 équivalent-habitant (Commission Européenne, 1991).

Le schéma de la **Figure I.4** représente les différentes sources du phosphore dans les eaux usées.

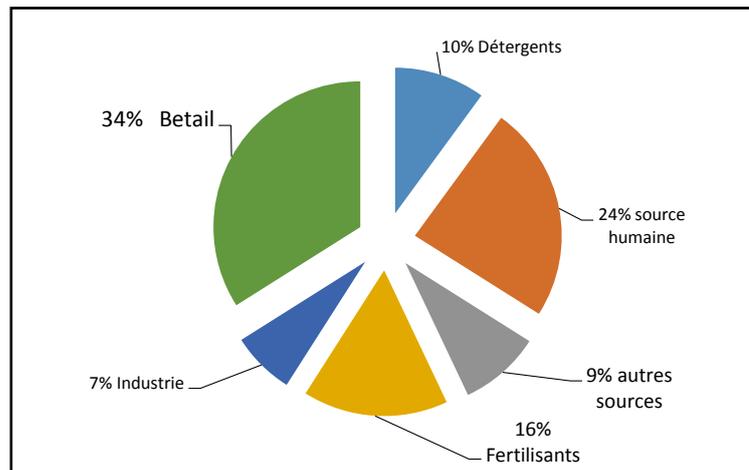


Figure I.4 : sources de phosphore dans les eaux usées (CEEP, 2003)

I.1.6. Procédés d'élimination des phosphates :

Dans les stations d'épuration classiques, le phosphore restant est éliminé par précipitation chimique avec des sels métalliques ou par élimination biologique améliorée du phosphore (EBPR pour *Enhanced Biological Phosphorus Removal*) (Tchobanoglous *et al.*, 2003) ou une combinaison des deux. Le traitement physico-chimique est basé sur la coagulation et la précipitation chimique. La coagulation utilise les sels de métaux FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le procédé se base sur l'agrégation des colloïdes pour former des floes facilement décantables.

La phase solide contenant les phosphates est séparée de la phase liquide par décantation et ou filtration. C'est un procédé coûteux, nécessitant l'achat, le transport, le stockage des produits chimiques précipitant, et générant une quantité élevée de boues chimiques (De Haas *et al.*, 2000). La catégorie du traitement biologique se base sur le principe de suraccumulation biologique. Ce procédé d'épuration biologique pour l'élimination du phosphore est un procédé dont l'efficacité dépend des paramètres de l'eau à traiter telle que la source de carbone, la température, (Oehmen *et al.*, 2007), (Panswad *et al.*, 2003).

I.1.6.1. Processus de suraccumulation du phosphore :

Dans le procédé d'élimination biologique du phosphore par boue activée, la biomasse est exposée à une alternance de conditions anaérobies et aérobies (figure I.5). Le processus d'élimination biologique du phosphore peut être décrit, de manière simplifiée comme suit :

- Dans le bassin d'anaérobiose, l'absence d'accepteur final d'électron tel que l'oxygène ou encore le nitrate, provoque un stress des bactéries. En réponse à ce stress, certaines bactéries hétérotrophes dites les bactéries déphosphatantes, stockent des polyhydroxyalcanoates (PHA) à partir des acides gras volatils (substrat facilement biodégradable des eaux usées), et de l'énergie libérée par l'hydrolyse intracellulaire de polyphosphates. Il en résulte un relargage des phosphates dans le milieu externe (Pambrun, 2005).

- Dans le bassin d'aération (donc dans les conditions favorables), ces mêmes bactéries se trouvent dotées d'une réserve de substrat qui leur évite d'entrer en compétition avec les autres bactéries aérobies qui se disputent les substrats carbonés restants. Elles dégradent donc leurs réserves carbonées et stockent davantage de polyphosphates qu'elles en avaient consommés.

La respiration (de l'oxygène) produit l'énergie nécessaire aux bactéries qui régénèrent leurs stocks de polyphosphates et croissent. L'élimination biologique du phosphore est liée à une réabsorption de phosphore plus importante que le relargage (**Pambrun, 2005**).

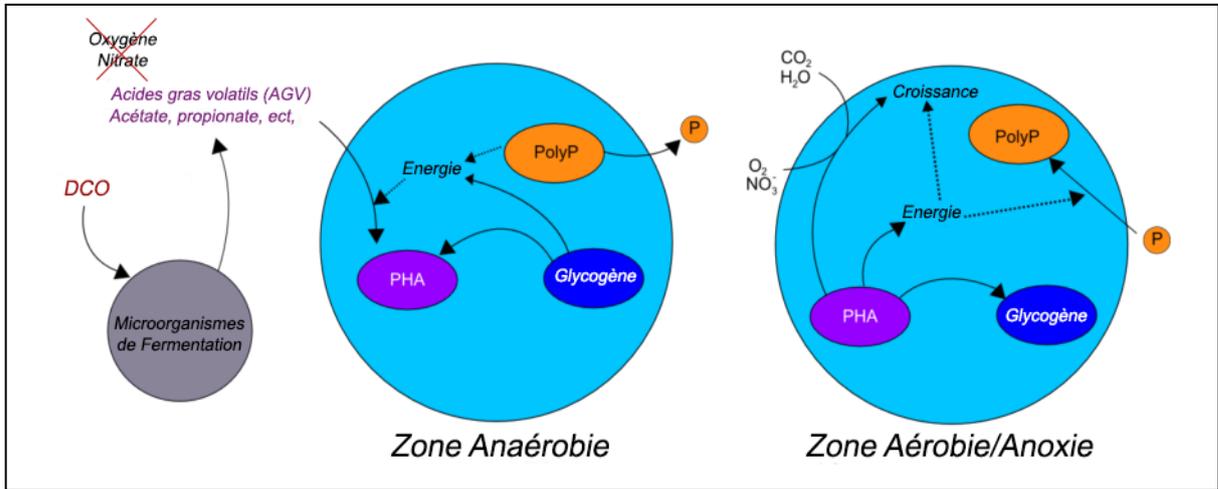
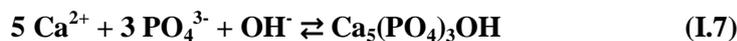


Figure I.5 : Modèle biochimique Simplifié des PAO sous les conditions anaérobie et aérobie/anoxie (**Henze et al., 2008**)

I.1.6.2. Procédés physico chimiques :

La précipitation à l'aide d'ajout de produits chimiques est le processus permettant l'élimination du phosphore dans les eaux usées. Le principe consiste en une transformation du phosphore des eaux d'une forme dissoute en une forme solide (**De Bashan et al., 2004**), puis celle-ci sera séparée des eaux par décantation, flottation ou encore filtration (**Metcalf et Eddy, 2003**).

Les applications de déphosphatation des eaux usées se basent sur l'utilisation des sels dissous des cations tels que Al^{3+} , Fe^{3+} et Ca^{2+} (**Jenkins, 1991**). Les réactions (I.1), (I.2), (I.3), sont celles ayant lieu avec Al^{3+} , les réactions (I.4), (I.5), (I.6), ont lieu avec Fe^{3+} et la réaction (I.7) avec Ca^{2+} .



La réaction (I.1) produisant AlPO_4 (variscite) a lieu directement entre les ions phosphates avec les cations Al^{3+} . Une partie des cations aluminium précipitent avec les ions hydroxydes et les ions hydrogénocarbonates de l'eau pour former des précipités d'hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$ (réaction (I.2) et (I.3)). Les réactions (I.4) et (I.5) et (I.6) concernent les réactions de précipitation des cations ferriques Fe^{3+} avec les ions phosphates, pour former FePO_4 (strengite) et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La précipitation des phosphates sous forme d'hydroxyapatite selon la réaction (I.7) se fait en présence de cation Ca^{2+} .

La solubilité des phosphates métalliques (variscite, et strengite) dépend du pH. Le diagramme de solubilité des phosphates de métaux, lorsque le Fer et l'aluminium sont présents, montre que (FePO_4) et (AlPO_4) sont des phases solides stables aux basses valeurs de pH (comprise entre 4,7 et 6), et aux valeurs de pH plus élevées (supérieur à 6,5), la chimie de l'aluminium et du fer, est gouvernée par la formation d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer **Oguz, 2004**), l'adsorption des phosphates sur les hydroxydes d'aluminium et de fer est favorisée. La formation des précipités de floes des métaux de phosphates dépendant du pH, de bons rendements de déphosphatation ont été obtenus à pH=5-6, car dans cette plage les phosphates de fer et d'aluminium présentent un minimum de solubilité (**Grzmil et al., 2006**).

Pour des eaux contenant de basses concentrations en phosphates, les ions phosphates peuvent être éliminés par adsorption sur les floes d'hydroxydes. Dans le cas de l'alun, et pour former suffisamment de floes $\text{Al}(\text{OH})_3$, un excès d'aluminium, pour un rapport molaire Al/P élevé, est nécessaire: cette concentration initiale élevée en Al^{3+} , conduit à une concentration élevée de floes formés $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'agrégation/sédimentation a lieu à une vitesse élevée. Pour des concentrations élevées de phosphates, un précipité de variscite (AlPO_4) peut se former, dans ces conditions, une grande efficacité d'élimination des phosphates est possible avec une faible quantité d'alun (**Sengil et al., 2003**).

Ces réactions permettent de déterminer les quantités de réactifs nécessaires, mais il faut tenir compte de réactions compétitrices, car les produits utilisés réagissent avec d'autres composés chimiques et matières colloïdales présents dans l'eau. Ainsi, pour le cas de l'aluminium, et dans le cas pratique, le rapport molaire Al/P est différent du coefficient stœchiométrique qui est de 1, il est préférable de considérer un rapport molaire de 2,3/1 pour un pourcentage de déphosphatation de 95%, des eaux usées municipales (**Deronzier et Choubert, 2004 ; Bernier, 2001**). Le dosage optimal est ensuite affiné, en fonction des conditions d'exploitation de la station, afin d'atteindre le rendement d'élimination visé.

I.1.6.2.1. Mise en œuvre :

Dans les eaux usées, environ 50% du phosphore est sous forme d'orthophosphate inorganique soluble, 35% sont des phosphates inorganiques complexes (polyphosphates), et 15% sont des phosphates organiques présents dans la matière organique (**Nieminen, 2010**).

Le phosphore lié dans les particules solides représente environ 11%-15% de la charge totale de phosphore. Dans les stations de traitement des eaux usées, le phosphore est éliminé par sédimentation lors du traitement primaire sans ajout de sel métallique (**Nieminen, 2010 ;**

(**Rybicki, 1997**). Dans le traitement biologique des eaux usées (boues activées, étape de traitement secondaire), environ 20 à 30% de la charge phosphorique entrante sont incorporés dans la biomasse et éliminés avec les boues excédentaires, sans processus spécifique d'élimination du phosphore (**Desmidt *et al.*, 2015**).

La Précipitation chimique des phosphates est réalisée par l'utilisation des composés chimiques (sels de fer, sels d'aluminium, lait de chaux). Selon (**Tran *et al.*, 2012**), les agents précipitants peuvent être ajoutés à deux différentes phases de l'épuration de l'eau, dans le bassin d'aération en co-précipitation, ou encore au niveau du traitement tertiaire en post-précipitation. En plus de ces points, d'autres auteurs (**Nieminen, 2010 ; Rybicki, 1997**) citent d'autres points d'injection qui peuvent avoir lieu soit en précipitation directe ou en pré-précipitation.

Dans la Précipitation directe, le précipitant est appliqué dans ce cas, avant le décanteur primaire, ce qui implique qu'aucun traitement biologique supplémentaire n'est nécessaire. Ce procédé, est utilisé pour le cas où le milieu récepteur est peu influencé par des concentrations relativement élevées en matières organiques et azotées, mais en raison du risque d'eutrophisation, une élimination très efficace du phosphore est nécessaire.

La Pré-précipitation est un procédé qui précède un traitement biologique ultérieur. Son schéma consiste en l'addition de sels de métaux, suivie d'un mélange rapide, d'une floculation puis d'une sédimentation primaire. La précipitation du phosphore s'accompagne d'une élimination non négligeable par coagulation de matière organique, le traitement biologique qui suit fonctionne avec une charge moins élevée. Par contre, comme le phosphore organique n'a pas été oxydé en phosphates dans le réacteur biologique, il n'est que peu éliminé au stade de cette précipitation. De plus, les colloïdes et autres espèces ioniques, présents dans les eaux brutes, consomment du réactif qui doit donc être introduit en excès pour en assurer une élimination correcte. Les volumes de boues sont de 50 à 100 % plus importants, que les volumes produits sans ajout de réactif. Un abattement de 90% est atteint pour l'élimination du phosphore, et la concentration en phosphore est inférieure à 1mg.L^{-1} .

La précipitation simultanée (co-précipitation) convient particulièrement aux installations à boues activées, où les sels précipitants sont directement introduits dans le bassin d'aération (bassin de boues activées) ou à l'entrée du bassin d'aération. La recirculation continue des boues, associée au processus de coagulation-floculation et d'adsorption par boues activées, permet une réduction de la consommation de produits chimiques de 30 à 50%, de plus, le procédé produit moins de boues qu'en prétraitement et il permet d'éliminer le phosphore organique oxydé en phosphates dans le réacteur biologique. La co-précipitation est la solution la plus largement utilisée en raison de son coût réduit. L'augmentation des volumes de boues peut atteindre 40 à 65% par rapport à une aération sans ajout de réactifs. Le procédé est simple, et peut assurer un pourcentage d'élimination au-delà de 95%.

La post précipitation est le traitement d'un effluent secondaire, c'est un traitement physico-chimique mis en œuvre après l'épuration biologique. De faibles quantités de réactifs métalliques sont ajoutées. Ce procédé permet une très bonne élimination du phosphore,

l'efficacité peut atteindre 95% et la concentration de P dans l'effluent peut être inférieure à 0,5 mg.L⁻¹. Le procédé permet de réduire les matières en suspension (colloïdales), ou des solides solubles qui échappent à la sédimentation finale du traitement secondaire. La déshydratation des boues minérales obtenues est aisée (**Daumer, 2007**).

Les produits chimiques doivent de préférence être injectés en un point de forte agitation pour en assurer une bonne dispersion et un mélange complet, suivi d'une zone d'agitation moyenne permettant la floculation en évitant un brassage excessif qui détruirait les floes. Selon (**Bernier, 2001**), les principales caractéristiques à considérer lors de l'application de cette technologie sont les produits chimiques utilisés, le dosage requis, le point d'injection, les conditions de mélange rapide et de floculation, les équipements requis, le mode de régulation, la séparation solide-liquide et les boues produites. L'ajout de l'Aluminium comme coagulant, provoque des effets secondaires, comme une diminution de pH et l'accroissement du volume de boues produit.

Ces procédés ont un effet sur les phosphates dissous, ils n'éliminent pas la forme particulaire. Ce type de phosphore est lié aux matières en suspension (particules de matières organiques) des eaux à traiter et peut représenter entre 4 et 5 % des matières en suspension de sortie.

I.1.7. Coagulants conventionnels et non conventionnels pour l'élimination des polluants :

Les sels d'Aluminium sont traditionnellement utilisés comme coagulant pour l'élimination des polluants. En milieu aqueux, le cation métallique Al³⁺ subit des réactions d'hydrolyse, la **Figure I.6** et la **Figure I.7** représentent respectivement le diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium et la distribution de l'aluminium total α , en considérant les espèces mononucléaires du métal Al. Les hydroxydes mononucléaires et polynucléaires qui peuvent se former, dépendent du pH de la solution, de l'agitation et du rapport molaire (OH/Al).

L'hydroxyde amorphe neutre Al(OH)₃ est l'espèce la plus faiblement soluble, c'est l'espèce la plus répandue dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, avec un maximum de 95 % pour un pH égal à 6,5. L'élimination des phosphates a fait l'objet de nombreuses études :

L'hydroxyde d'Aluminium, Al(OH)₃, est un excellent agent adsorbant pour les orthophosphates et les phosphates condensés, il les précipite presque immédiatement, par contre il précipite les phosphates organiques à des pH inférieurs à 3,6 (**De Bashan et al., 2004**). Des études théoriques ont montré que l'élimination des orthophosphates des eaux usées n'a pas lieu par la précipitation sous forme de AlPO₄ en utilisant l'Alun comme précipitant, mais via la précipitation en hydroxyde d'aluminium phosphate (**De Bashan et al., 2004**). L'élimination des orthophosphates des eaux usées réalisées sur des floes d'alun a montré que le pourcentage d'élimination diminue avec l'âge des floes étudiés (**Galarneau et al., 1997**).

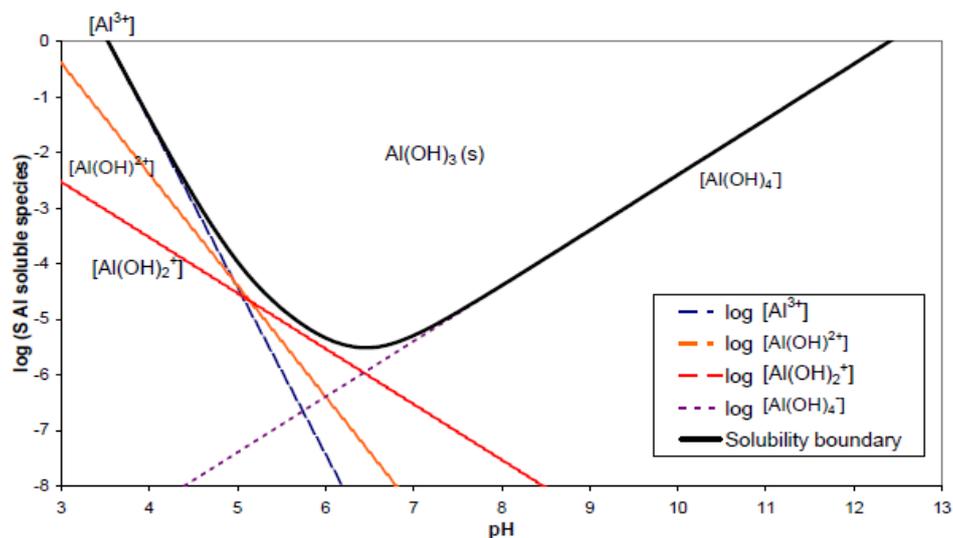


Figure I.6 : Diagramme de solubilité d'Al(OH)₃ (s) en considérant les espèces monomériques (Holt *et al.*, 2002).

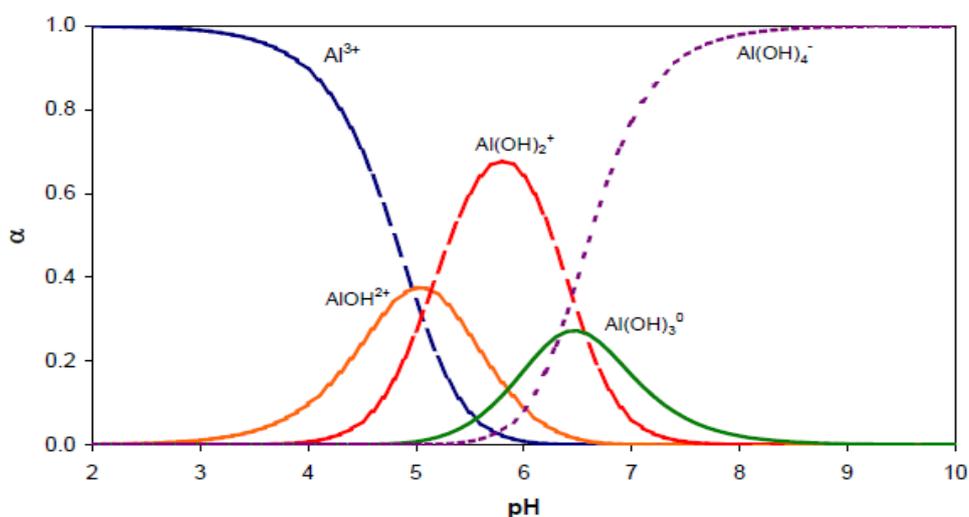


Figure I.7: Diagramme de Distribution d'Al-H₂O, en considérant les espèces monomériques (Holt *et al.*, 2002).

Les orthophosphates sont éliminés de l'effluent par précipitation directe avec les ions métalliques, alors que le phosphore total est éliminé par une combinaison d'interactions et d'adsorption sur les particules floculées (Aguilar *et al.*, 2002).

L'élimination des phosphates par l'alun, et par l'hydroxyde d'aluminium a été étudiée par (Georgantas *et al.*, 2007), les pourcentages d'élimination sont plus élevées avec l'utilisation de l'alun qu'avec l'hydroxyde d'aluminium, l'activité du précipité d'hydroxyde formée « in situ » est plus élevée, et ce pour un pH compris entre 5 et 6.

L'élimination du phosphore total par l'alun dépend fortement du pH, en effet, un pH optimal de 6 a permis d'atteindre 83% d'élimination avec 80 mg.L⁻¹ d'alun. Un meilleur

rendement d'élimination a été obtenu avec un pH contrôlé à 6, avec la même dose de coagulant. Les quantités résiduelles de phosphore atteintes lorsque l'expérience est menée à pH contrôlé sont inférieures à celles obtenues sans contrôle de pH (**Mohammed et al., 2009**).

L'élimination des phosphates, par coagulation chimique, étudiée par (**Fytianos et al., 1998**), des eaux phosphatées synthétiques par le $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a donné un rendement de 63% obtenu pour un rapport molaire de Fe/P égal à 1, pour un pH égal à 4,5. Un excès de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ augmentait l'abattement de 63% à 100% pour un excès en coagulant de 155%. Le pourcentage d'élimination a atteint, pour l'élimination des phosphates des eaux usées municipales, un pourcentage de 97,6% avec un rapport molaire Fe/P égal à 2.71.

La coagulation chimique appliquée à la déphosphatation de solutions synthétiques avec du chlorure de calcium (CaCl_2) étudiée par (**Hosni et al., 2007**), a montré, qu'à pH égal à 11,5, la variation du rapport Ca/P de 1 à 3, faisait augmenter le rendement d'élimination de 67% à 99%, mais un rapport Ca/P supérieur à 1,5 n'avait plus aucun effet sur le rendement d'élimination.

Le processus de coagulation-floculation réduit la teneur en nutriments présents dans l'effluent d'abattoirs. La concentration des orthophosphates et du phosphore total présents dans les rejets d'abattoirs (dans le cas d'une étude menée par (**Aguilar et al., 2002**) est respectivement égale à 25,78 mg P.L⁻¹ et 58,37 mg P.L⁻¹. Le rendement d'élimination du phosphore obtenu avec le sulfate d'Aluminium, le sulfate de fer, et le polychlorure d'aluminium, est très élevé, un abattement de 100% a été obtenu pour les orthophosphates, et un abattement compris entre 98,93% et 99,90% pour l'élimination du phosphore total, avec la contribution d'aide-coagulants tels que les polyélectrolytes synthétiques tels que le polyacrylamide cationique (CP), l'acide polyacrylique (PA) et le polyacrylamide anionique (AP) et les non-ioniques (polyvinyl alcohol, PVA). Le pourcentage d'azote éliminé correspondant principalement à l'azote albuminoïde, est compris entre 73,90% et 88,77%. Le volume des boues produites diminue de 41,6% avec l'utilisation d'aide coagulants (**Aguilar et al., 2002**).

Le traitement par la coagulation chimique des rejets issus de l'extraction de l'eau de rose, chargées en matières organiques, et en matières en suspension par $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a donné 29,2% d'abattement de la DCO et 43,5% de la turbidité (**Avsar et al., 2007**).

Les expériences sur Jar test ont montré que le procédé de coagulation avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, permettait une élimination suffisante de la DCO des eaux usées municipales avec une valeur d'abattement de DCO supérieure à 65% et de matière en suspension supérieure à 75% dans l'intervalle de valeurs de pH de 6,0 à 8,0. La concentration en résidus d'Aluminium (RA) augmente pour des pH < 5 (**Guida et al., 2007**).

Pour l'élimination maximale de la DCO d'échantillons d'eau brute provenant de réservoirs australiens, à l'aide d'alun, une combinaison d'un dosage élevé d'alun et d'un contrôle du pH à 5 était nécessaire. Cependant, cette valeur de pH pour l'élimination optimale

de la DCO avec l'alun a entraîné une concentration résiduelle en aluminium supérieure à 0,2 mg L⁻¹. Une combinaison d'un dosage élevé d'alun et de pH 6 a permis un abattement de la DCO autour de 60% et d'assurer une concentration en aluminium résiduelle inférieure à 0,2 mg. L⁻¹ (**Chow et al., 2009**).

L'élimination de la turbidité par coagulation chimique d'une suspension de quartz ultrafine a atteint un pourcentage d'abattement de plus de 90% à pH variant de 6 à 9 avec l'alun, et pour pH supérieure à 8,5, ce pourcentage d'élimination diminue (**Kiliç et al., 2009**).

Les coagulants polymériques est une catégorie de coagulants inorganiques, les chlorures d'Aluminium préhydrolysés « PACl », les chlorures de fer préhydrolysés « PFCI » font partie de cette catégorie. L'utilisation de PACl a pris de l'ampleur car la quantité de l'espèce polynucléaire $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ notée Al₁₃, libérée lors du procédé de coagulation, qui est l'espèce la plus efficace pour l'enlèvement des contaminants, est augmentée. Cette efficacité est attribuée à leurs grandes dimensions et à leur charge positive élevée. Ce tridécamère nommé structure de Keggin, présente d'autres avantages que les coagulants conventionnels, telle que la possibilité de travailler à basse température, une réduction de la masse de boues produite par unité de volume de rejet traité, une consommation d'alcalinité moindre (acidification moindre) et surtout une réduction des quantités requises de façon significative (**Bratby, 2006**) ; (**Matilainen et al., 2010**).

Les polychlorures d'Aluminium ont été étudiés par (**Shi et al., 2007**) pour l'élimination des acides humiques (AH), ce type de coagulant a certes, montré une efficacité pour les colloïdes minéraux, mais il est moins efficace pour l'élimination des matières organiques dissoutes, d'ailleurs, elle est très inférieure à celles obtenue par les sels d'alun. Les complexes formés Al-AH ne sont pas stables et peuvent se décomposer.

Les coagulants inorganiques prépolymérisés comme les PFS (sulfate polyferrique) ont été développés, ils présentent, tout comme les polymères à base d'aluminium, une charge cationique élevée. Les expériences effectuées ont porté sur des solutions modèles contenant 5g.L⁻¹ de kaolin dans de l'eau de robinet et d'une eau usée issue du prétraitement biologique. La présence des espèces polymériques dans un coagulant affecte de façon significative les performances de la coagulation, grâce à son haut degré de polymérisation, le rapport (OH/Me) est élevé (**Zouboulis et al., 2008**).

Le PFS a, en effet, donné de meilleurs résultats pour l'élimination de la turbidité et de matière organique que le coagulant conventionnel non polymérisé. L'élimination des phosphates de l'eau usée issue du prétraitement biologique a permis de diminuer la concentration résiduelle des phosphates à 1mg.L⁻¹ exigée par la réglementation pour un rejet dans une zone sensible, la dose requise en PFS pour atteindre ce seuil représente 50% de ce qu'aurait nécessité un sel de fer conventionnel (**Zouboulis et al., 2008**).

Le traitement des rejets issues de l'industrie des boissons de jus de fruits (orange, pamplemousse, goyave etc), a été effectué par coagulation chimique, (**Amuda et al., 2007**) a utilisé le FeCl₃ et des polyélectrolytes (polyacrilamide non ionique). La concentration en

orthophosphates de ces rejets varie de 40 à 70 mg.L⁻¹, le phosphore total varie de 90 à 100 mg.L⁻¹, les paramètres suivis sont le phosphore total, les matières en suspension et la matière organique exprimée en DCO. L'abattement en DCO, en phosphore total, et en matières en suspension obtenus sont respectivement de 73%, 95%, et 97% avec 300 mg.L⁻¹ de FeCl₃, 6H₂O à pH=9. Un mélange de coagulants constitué de 100mg.L⁻¹ de FeCl₃, 6H₂O et 25 mg.L⁻¹ de PE(polyélectrolyte) a permis d'améliorer les abattements, lesquels ont atteint respectivement 91%, 99% et 97% en DCO, en P_{total} et en matières en suspension(MES), de plus le volume de boue a été réduit de 60%.

Une étude comparative de l'efficacité d'élimination de cinq coagulants a été réalisée par **(Zhao.Y.X et al., 2011)**. Les sels d'aluminium Al₂(SO₄)₃, PACl (polychlorures d'aluminium), les chlorures de Fer (AlCl₃), les sulfates poly ferrique (PFS) et les chlorures de Titane (TiCl₄). L'élimination de la DCO et de la turbidité, par le tétrachlorure de titane TiCl₄, a donné le rendement le plus élevé, respectivement (84%) et (93%), comparé aux autres sels. La vitesse élevée de grossissement des floccs, a permis d'atteindre des dimensions de 801 µm avec TiCl₄, alors qu'elles atteignent 604 µm pour FeCl₃, 514 µm pour PFS, 405 µm pour l'alun et 332 µm pour PACl. La croissance rapide des floccs se traduit par un temps réduit pour les phases d'agitation rapide et lente (floculation). L'auteur rapporte également que des études précédentes réalisées par **(Shon et al., 2007)**, basées sur l'utilisation des sulfates de titane (Ti(SO₄)₂) comme coagulant, a été très efficace pour l'élimination du fluor que par l'alun, il a également prouvé son efficacité pour la décolorisation. La particularité de ce traitement par Ti(SO₄)₂ réside dans l'utilisation des boues produites, car elles peuvent être incinérées et le TiO₂ peut être récupéré, et peut trouver des applications en photocatalyse, en cosmétique et en peintures.

Le coagulant polyferriquechlorure (PFC) a été utilisé par **(Wei.J, et al., 2009)** pour l'élimination des acides humiques (HA), le pourcentage a atteint 85% à pH égal à 5.5, le coagulant PDADMAC (polydiallyldimethylammonium) a donné également un bon abattement de 80% à pH égal à 3.5, l'avantage de l'utilisation de ces types de coagulants réside dans le fait qu'ils présentent une sensibilité moindre à la température de l'eau à traiter, une concentration résiduelle en fer inférieure. L'auteur explique que le mécanisme d'élimination, ne se fait pas uniquement par la neutralisation de charge, mais aussi par l'adsorption des floccs PFC-HA sur les hydroxydes de fer formés ; l'auteur poursuit que le mécanisme de pontage ne joue pas une grande part lorsqu'une charge cationique élevée est utilisée comme coagulant, mais beaucoup plus par la neutralisation de charge, ce qui était le cas pour le PDADMAC.

I.2. Coagulation-Floculation :

La classification des particules en éléments solubles (< 1nm), colloïdes (1nm-1µm), fractions particulaires (>1µm) de l'eau est liée aux phases chimiques présentes, et en particulier en présence de solides inorganiques (argiles, silicates, hydroxyde de fer, ou de manganèse etc) en général responsable de la turbidité de l'eau, de molécules organiques (substances humiques, polysaccharides, protéines) responsable de sa couleur **(Desjardins,**

2010), surfaces biologiques (débris de cellules, phytoplanctons). De plus, chaque compartiment physico-chimique est dynamique, puisque un transfert de composés d'un compartiment à un autre est possible par adsorption, agrégation ou désagrégation des colloïdes (**Wilkinson, 1997**)

Le mot coagulation vient du Latin "coagulare" qui signifie "agglomérer". La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules de très faible diamètre appelées les colloïdes. Leur élimination ne peut se baser sur la simple décantation car leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible.

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation va les déstabiliser en neutralisant leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre, la floculation va permettre le grossissement des agrégats sous un mouvement d'agitation lent du fluide (**Tadros, 2013**), qui seront éliminés par décantation et/ou filtration.

I.2.1. Nature des Colloïdes :

Les particules colloïdales sont dans un état intermédiaire entre l'état dissous et l'état solide. Elles sont invisibles à l'œil nu et ont des charges électriques à leur surfaces qui se repoussent les unes les autres et qui permet d'expliquer la grande stabilité de ces particules en solution. Il existe deux types de colloïdes (**Cardot, 2010**):

- Les macromolécules organiques telles que les protéines constituent les particules hydrophiles, les groupements électronégatifs de type R-NH₂, R-OH, forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation.
- Les colloïdes hydrophobes sont en général de nature minérale (oxydes métalliques, minéraux argileux), la formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération.

I.2.2. Potentiel électrocinétique et potentiel Zêta :

Les colloïdes sont caractérisés par l'existence de deux potentiels:

- Un potentiel électrostatique ou potentiel de Nernst à la surface du colloïde qui est fonction de la quantité de charges positives et négatives présentes au niveau de la double couche. L'équation de Poisson-Boltzmann permet d'établir une relation entre ce potentiel électrostatique et la concentration en ions. Le potentiel décroît linéairement à l'intérieur de la gaine que constitue la couche fixe, alors que dans la couche diffuse, le potentiel décroît d'une manière non linéaire.
- Potentiel Zêta ou potentiel électrocinétique

Lorsqu'une particule est en mouvement, elle déplace solidairement sa couche de Helmholtz, et une partie de sa couche diffuse. Il existe alors un plan situé entre la couche de

Helmholtz et la couche diffuse qui marque une différence en termes de vitesse de fluide, ce plan est nommé plan de cisaillement (ou plan de glissement). La mesure de la vitesse de la particule permet de mesurer le potentiel du plan de cisaillement appelé potentiel Zêta noté ζ dont la mesure est basée sur la mobilité électrophorétique qui s'exprime en $(m^2.V^{-1}.s^{-1})$. La mobilité électrophorétique est défini comme le rapport de l'amplitude de la vitesse à laquelle se déplace la particule et l'amplitude du champ électrique. L'équation (I.8) citée par (Canseco, 2009), est connue sous le nom de l'équation de Helmholtz-Smoluchowski. Elle relie le potentiel Zêta à la vitesse électrophorétique de la particule.

$$u_e = \frac{v_e}{E} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (I.8)$$

Une valeur du potentiel Zêta proche de zéro permet aux particules colloïdales de se rapprocher. Le potentiel Zêta dépend de plusieurs paramètres, dont les paramètres clés sont la force ionique et le pH, sans oublier les caractéristiques des particules (taille forme, aspérités de surface). Quand le pH augmente, il y'a un moment où la polarité de la charge de surface s'inverse de part et d'autre du point isoélectrique où le potentiel est nul.

I.2.3. Théorie de la double couche :

Les colloïdes sont généralement chargés négativement, l'ensemble constitue la charge primaire. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Cet environnement électrique est bien décrit par le modèle de Stern, qui est une combinaison du modèle de Helmholtz et celui de Gouy-Chapman. Pour le modèle de Helmholtz, la double couche est compacte et rigide, elle est assimilée à un condensateur plan, dont la capacité ne dépend pas de la concentration des ions. Pour le modèle de Gouy-Chapman, la capacité de la double couche dépend de la concentration des ions, ce comportement résulte de l'agitation thermique des ions, cette distribution statistique des ions est appelée double couche diffuse.

L'équation de Poisson –Boltzmann exprime la distribution spatiale du potentiel électrostatique dans la double couche en fonction de la concentration en ions. L'approximation de Debye et Hückel permet d'écrire le potentiel électrique pour une sphère chargée (qui est le cas dans la majorité des colloïdes) selon l'équation (I.9):

$$\psi = \psi_0 \frac{R}{r} \exp(-\kappa(r - R)) \quad (I.9)$$

Où r étant la position radiale, R est le rayon de la sphère

Le paramètre κ ou plus précisément son inverse κ^{-1} représente l'épaisseur de la double couche et il est connu sous le nom de longueur de Debye. Il est fonction de la force ionique I qui est défini par l'équation (I.10)

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (I.10)$$

C_i : Concentration d'ions i exprimée en mol.L^{-1}

z_i : La charge

La longueur de Debye κ^{-1} s'écrit (**Adamczyk et al., 1996**),

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 N_A I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.11)$$

ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2 .\text{J}^{-1} .\text{m}^{-1}$)

ϵ_r la permittivité relative ou constante diélectrique relative du milieu

e est la charge de l'électron ($e = 1,602.10^{-19} \text{ C}$)

$N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Quand la force ionique augmente, la longueur de Debye diminue, c'est-à-dire l'épaisseur de la double couche diminue, et se trouve de plus en plus compressée à mesure que la concentration d'ions dans la solution augmente (**Luckham et al., 1999**). La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Le potentiel électrique vaut ψ_0 à la surface de la particule pour ($x=R$) et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de glissement(ou plan de cisaillement) est appelée « potentiel Zêta » ζ en [coulomb.m^{-2}] ; c'est la seule valeur accessible expérimentalement par Zêtamétrie. Souvent le potentiel localisé au plan externe de Helmholtz ψ_H est confondu au potentiel Zêta ζ . Le potentiel décroît dans la couche diffuse ψ_{DC} puis s'annule pour $x = \infty$. La double couche et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface de la particule sont représentées par **la Figure I.8**.

I.2.4. Théorie DVLO et la stabilité des colloïdes :

La distribution spatiale du potentiel électrique de l'ensemble des particules chargées est gouvernée par l'équation de Poisson Boltzmann. La description théorique de l'interaction entre les particules colloïdales est basée sur la théorie DLVO, qui porte le nom de ces auteurs (**Derjaguin-Landau, 1941**) et (**Verwey-Overbeek, 1948**), permet de quantifier l'énergie totale. Cette théorie est basée sur deux hypothèses, il n'y a que les forces d'attractions de Van Der Waals (VDW) et les forces répulsives électrostatiques (EDL) qui lient les nanoparticules, ces deux forces sont supposées additives (**Tourbin, 2006**). L'énergie totale d'interaction V_{TOT} est la somme d'un terme d'énergie attractive, V_A , et d'un terme d'énergie associée aux forces répulsives de la double couche électrique V_R .

$$V_{TOT} = V_A + V_R \quad (I.12)$$

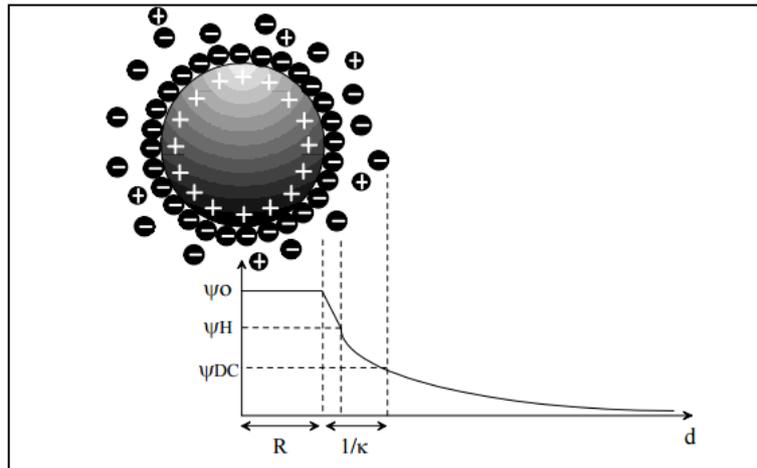


Figure I.8 : Double couche électrostatique et variation du potentiel électrostatique autour d'une sphère (Canseco, 2009)

Les forces de Van der Waals, qui sont des forces attractives entre atomes ou molécules, font parties des interactions interparticulaires les plus importantes. Ce sont des interactions dipolaires ; elles résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules (**Chabni, 2012**).

Les forces électrostatiques sont des forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (ψ_0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules (**Chabni, 2012**).

Le graphe de la **Figure I.9** représente le diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance inter-particulaire. La partie en bleu positive correspond à la répulsion et la partie en vert négative correspond à l'attraction. La courbe continue en noir est la résultante E des deux potentiels, elle traduit l'interaction énergétique entre les deux particules.

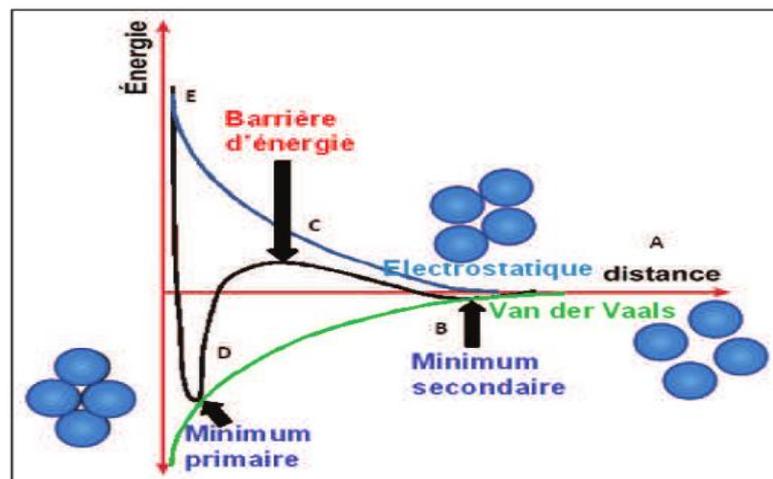


Figure I.9 : Diagramme d'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire (Bouhaik, 2014).

Si le potentiel de répulsion est plus élevé que le potentiel d'attraction, la particule est dite électro-statiquement stabilisée, c'est-à-dire que l'énergie répulsive conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules et doit donc subir un traitement pour être déstabilisée. La déstabilisation dans ce cas, se ferait en diminuant les forces de répulsion électrostatique. L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation, cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leur agglomération (**Bouhaik, 2014**). Plus le minimum sera important, plus les particules auront tendance à rester ensemble une fois agglomérées (**Amirtharajah et O'Melia, 1990**).

I.2.5. Mécanismes de déstabilisation des colloïdes :

Les mécanismes qui peuvent déstabiliser les particules colloïdales dans l'eau sont :

- Compression de la double couche électrique :
L'augmentation de la concentration des ions dans la solution comprime la double couche électrique, les particules se rapprochent facilement quand son épaisseur diminue. La déstabilisation optimale est atteinte quand le potentiel est proche de 0 mV. Un excès de concentration de sels ne conduit pas à la restabilisation des particules (**Assaad et al., 2006, 2007**). Ce mécanisme n'est pas employé pour le traitement des eaux car de grandes quantités en coagulants sont nécessaires pour la déstabilisation.
- Adsorption et neutralisation de charge :
Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut donner lieu à une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive, les particules seraient ainsi stabilisées de nouveau (**Chabni, 2012**).
- Emprisonnement des particules dans un précipité :
La déstabilisation s'effectue selon un processus d'emprisonnement dans un précipité. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation.
- Adsorption de polymère et pontage entre les particules :
Un polymère qu'il soit cationique ou anionique est caractérisé par ces propriétés coagulantes et par une masse moléculaire élevée. Un polymère solide peut s'adsorber sur une particule à une de ses extrémités à l'aide d'un de ses groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent s'adsorber sur d'autres particules. Ce mécanisme permet l'agglomération des particules par « pontage intraparticulaire » des polymères. La restabilisation peut avoir lieu quand toute la surface de la particule est recouverte par le polymère.

La **Figure I.10** suivante permet de schématiser toutes les étapes décrites ci-dessus.

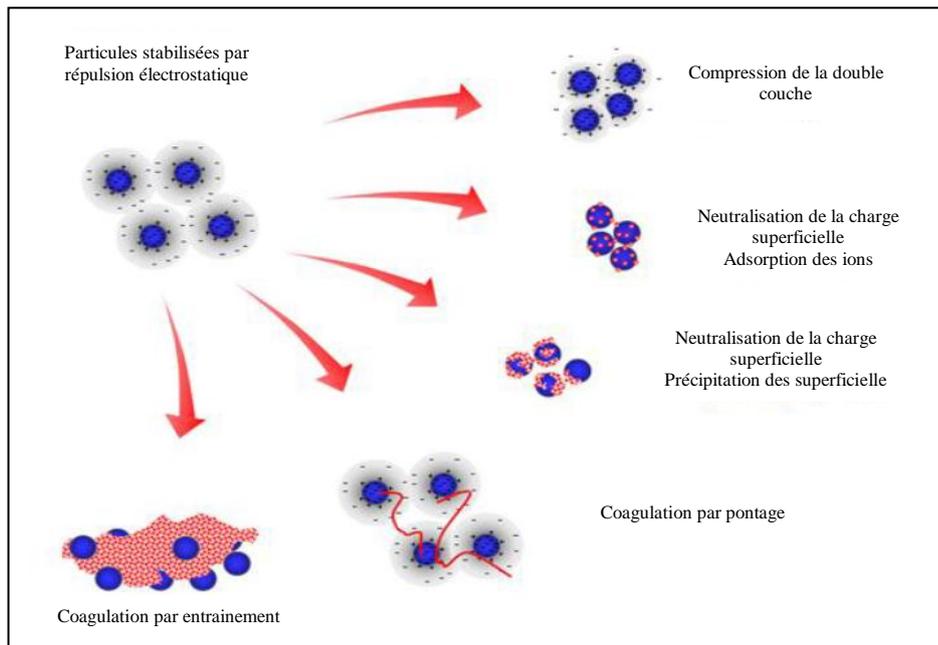


Figure I.10 : Mécanismes de coagulation des Colloïdes (Cabrales, 2014).

I.2.6. Les étapes de l'agrégation : La floculation :

Après avoir été déstabilisées, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles sont surtout en contact les unes avec les autres. Des études portant sur la cinétique de croissance des agrégats sont basées sur les concepts développés par les travaux de Smoluchowski (1917) (**Tourbin, 2006**). Selon lui, c'est la fréquence à laquelle se produisent les collisions qui contrôlent la vitesse d'agrégation. L'évolution des distributions de taille des agrégats dépend de la nature des particules et de la manière dont les collisions ont lieu.

I.2.7. Cinétique d'agrégation (La floculation) :

Il y a trois façons dont les particules et les floes peuvent entrer en collision (**Tadros, 2013**) :

- Le mouvement brownien, conduisant à l'agrégation péricinétique;
- Le mouvement de cisaillement du fluide, conduisant à l'agrégation orthocinétique ;
- La sédimentation différentielle.

La floculation péricinétique est liée à l'agitation brownienne, où les contacts ont lieu de façon aléatoire dans les trois directions de l'espace. En général, les collisions dues au mouvement brownien, ne forment pas rapidement de très gros agrégats, particulièrement en milieu dilué. En pratique, l'agrégation a souvent lieu dans des conditions où la suspension est soumise à une certaine forme de cisaillement, soit par agitation, soit par écoulement (**Tourbin, 2006**). Le transport des particules dû au mouvement du fluide peut significativement augmenter le taux de collision entre les particules, et l'agrégation se produisant dans ces conditions est appelée agrégation orthocinétique. L'équation (I.13) est la forme intégrée.

$$\frac{n_T}{n_0} = \exp\left(\frac{-4 G \Phi t}{\pi}\right) \quad (I.13)$$

Φ : Fraction volumique des particules, c'est le volume total des particules par unité de volume de suspension.

G : Gradient de vitesse en s^{-1} .

t : Temps de contact.

n_T et n_0 : Nombre de particules libres respectivement, au temps t et au temps t_0 .

Le gradient de vitesse (G) agit sur la probabilité de rencontre des microflocs. Pour des valeurs élevées de G , les flocs subissent un cisaillement mécanique qui les détruit. En coagulation, on admet une valeur de G comprise entre 400 et 1000 s^{-1} mais en floculation le gradient ne peut excéder 100 s^{-1} (Zongo *et al.*, 2009).

L'agrégation par sédimentation différentielle résulte du fait que les particules de tailles ou de densités différentes placées dans un fluide sédimentent à des vitesses différentes et ont de ce fait la possibilité d'entrer en collision (Tourbin, 2006).

I.2.8. Facteurs influençant la coagulation :

L'efficacité du traitement par coagulation dépend de plusieurs variables, comme le pH, les sels dissous, la température de l'eau, le coagulant utilisé, les conditions d'agitation, la turbidité et la couleur (Desjardins, 2010).

Le paramètre le plus important à prendre en compte lors de la coagulation est le pH. Pour chaque eau, il existe un intervalle de pH pour lequel, la coagulation a lieu rapidement, qui est fonction du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter. Pour les sels de fer et d'aluminium, les plages de pH optimales s'étendent respectivement de 4 à 6 et de 5 à 7, pour certaines eaux, il faut parfois corriger le pH à l'aide de divers produits (acides, chaux ou soude).

Les sels dissous modifient l'intervalle de pH optimal, la durée de la floculation, la quantité de coagulant utilisée, mais aussi la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent. La coagulation par les sels d'aluminium ou de fer est beaucoup plus affectée par la présence d'anions que de cations ; ainsi le pH optimal de coagulation se trouve déplacé vers l'acidité en présence par exemple de sulfates (Desjardins, 1990).

La température du milieu a une influence sur la coagulation, il a été établi que lorsque la température diminue, la viscosité du milieu augmente, les flocs décantent difficilement.

Le choix du coagulant peut influencer les caractérisations de la coagulation, c'est pour cela qu'il faut d'abord faire des essais en laboratoire pour pouvoir déterminer quel coagulant utiliser et sa concentration optimale, pour une eau donnée (Desjardins, 1990).

Si en règle générale, la dose des sels de métaux augmente avec la turbidité, il est bien connu que les eaux très turbides floculent rapidement, on peut par ailleurs faire les constatations suivantes : Il faut ajouter une concentration minimale de coagulant pour obtenir

une quantité de boues minimale. Lorsque la turbidité augmente, il faut augmenter la concentration du coagulant. Cette dernière ne varie toutefois pas de façon linéaire en fonction de l'augmentation de la turbidité.

La coagulation des eaux très chargées, telles que les lixiviats de décharges, est toujours difficile car elles exigent des concentrations de coagulant plus importantes que des eaux moins chargées telles que les eaux usées urbaines. La coagulation d'une faible concentration de particules de glaise dépend principalement du coagulant et de la composition chimique de l'eau.

L'injection du coagulant doit être extrêmement énergique pour qu'il se disperse rapidement et uniformément, une fois la solution homogène, la vitesse d'agitation doit être diminuée. Les coagulants préhydrolysés (polyaluminium chlorure, « PACl », et le polyferrique chlorure « PFCl », ont été utilisés par (Zhan *et al.*, 2011) pour étudier l'effet de gradient de vitesse G sur les performances de floculation, les valeurs de G variaient de $4,4 \text{ s}^{-1}$ à $28,3 \text{ s}^{-1}$. La taille des floccs augmentait d'abord puis diminuait avec l'augmentation du G dans le processus de floculation, ce qui suggère qu'il y a trois gammes différentes pour la formation des floccs. Un faible gradient de vitesse (G inférieur à $7,6 \text{ s}^{-1}$), qui est la gamme dominée par l'agrégation; Un gradient de vitesse moyen (G compris entre $7,6$ et $15,1 \text{ s}^{-1}$ pour PFCl; et G compris entre $7,6 \text{ s}^{-1} < G < 11,2 \text{ s}^{-1}$ pour PACl), où les taux de coagulation ont été maximisés et réduits au minimum; et gradient de vitesse élevé ($G > 15,1 \text{ s}^{-1}$ pour PFC; $G > 11,2 \text{ s}^{-1}$ pour PAC), où la fragmentation des floccs dominait.

Chapitre II : Electrocoagulation

II.1. Introduction :

Le premier concept de traitement électrochimique pour purifier l'eau a été proposé en fin du 19^{ème} siècle. Le premier réacteur opérationnel, en utilisant des électrodes, a été construit en 1889 à Londres pour traiter les eaux usées mélangées à l'eau de mer (pour augmenter la conductivité et du chlore (désinfectant). En 1909, le procédé d'électrocoagulation a été breveté aux états unis, pour la purification des eaux usées par voie électrochimique avec des électrodes en Aluminium et de fer. En 1912, aux Etats-Unis, deux stations de traitements des eaux usées ont été construites sur ce principe, cependant, dès l'année (1930), leur fonctionnement fut stoppé, en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique. En 1946, le procédé a été repris et appliqué aux USA pour la purification de l'eau potable (ViK *et al.*, 1984 ; Matteson *et al.*, 1995 ; Sahu *et al.*, 2014). En 1956 et en Angleterre, Holden a traité les eaux des rivières en utilisant des électrodes en fer (Moreno *et al.*, 2007).

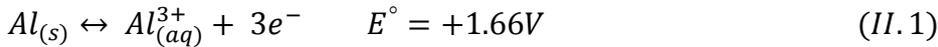
Depuis ces dates, et malgré des résultats prometteurs, ce procédé n'a pas eu le succès souhaité et ce, pour des raisons de coût élevé qu'elle nécessite comparativement au procédé chimique. Dès 1972, vu les restrictions environnementales concernant les rejets des eaux usées, le procédé a eu un regain d'intérêt et a trouvé des applications pour l'industrie agroalimentaire, il a été appliqué pour l'enlèvement des protéines, des microorganismes, des substances solubles des eaux usées. Des scientifiques russes en 1980 l'ont utilisé pour une variété d'eaux usées et en particulier pour l'enlèvement des huiles et des émulsions huile et eau.

Le développement des procédés propres de traitement des eaux ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance ces dernières années. Ce procédé a été utilisé pour la clarification, la désinfection, l'élimination des composés inorganiques (métaux, nitrates), (Koparal *et al.*, 2002 ; Sincero, 2003) et l'élimination des composés organiques (huiles, graisses hydrocarbures) (El-Naas *et al.*, 2009 ; Drogui *et al.*, 2008) et aussi des lixiviats stabilisés (Labanowski *et al.*, 2010). L'électrocoagulation offre des coûts d'investissement et de traitement compétitifs et une efficacité d'élimination très élevée pour la plupart des polluants.

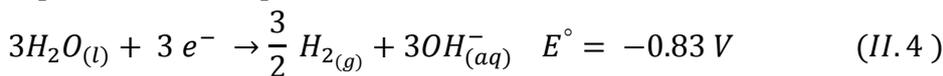
II.2. Concept de base-Principe :

L'électrocoagulation consiste en la formation *in situ* d'ions par électrolyse. En général, l'anode métallique produit continuellement des ions métalliques par électro-dissolution suite au passage du courant. Cette génération d'ions est suivie d'un mouvement électrophorétique des particules colloïdales dans la région proche de l'anode. Ces ions vont être attirés par les particules, dont la conséquence est la neutralisation de leur charge puis leur coagulation (Matteson *et al.*, 1995). Il y a en plus génération de microbulles de gaz (hydrogène) par réduction à la cathode. Les principales réactions électrochimiques dans le procédé d'électrocoagulation avec des électrodes en Al, sont représentées par les équations des réactions (II.1), (II.2), (II.3) (Kuokkanen *et al.*, 2014).

Lors du processus d'oxydation, nous avons la réaction principale qui a lieu à l'anode, celle qui provoque la dissolution de l'Aluminium selon la réaction (II.1). Deux autres réactions secondaires selon (II.2) et (II.3), entraînent la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau, elles dépendent du pH (acide ou basique) du milieu aqueux :



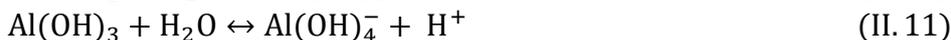
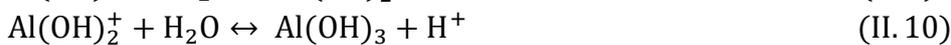
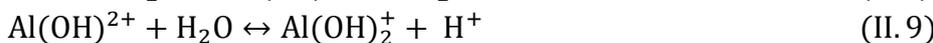
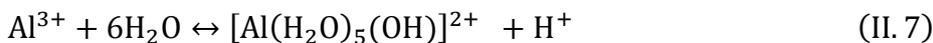
Les réactions (II.4) et (II.5) qui ont lieu à la cathode sont des réactions de réduction, elles permettent la formation de microbulles d'hydrogène par réduction de l'eau. Elles dépendent aussi du pH du milieu.



La spéciation des hydroxydes d'Aluminium formés durant l'électrocoagulation est variée, elle est fortement influencée par le pH, la réaction générale peut s'écrire comme suit selon la réaction (II.6) (Koby et al., 2015 a):



L'hydrolyse est le phénomène qui intervient au cours du processus. Les molécules d'eau entourant l'ion Al^{3+} se fragmentent provoquant ainsi la diminution de la charge (Tadros, 2013). Les ions Al^{3+} et ions hydroxydes (OH^{-}) produits, forment en premier lieu les espèces monomériques, qui sont prépondérants entre pH égal à 5 et pH égal à 6, ces espèces sont de formules $Al(OH)^{2+}$, et $Al(OH)_2^{+}$. Les réactions d'hydrolyse numérotées de (II.7) à (II.11) sont comme suit :



Les valeurs des constantes d'équilibres de l'Al à 25°C, K_1, K_2, K_3, K_4 correspondant respectivement aux réactions (II.8) à (II.11) figurent sur le Tableau II.1:

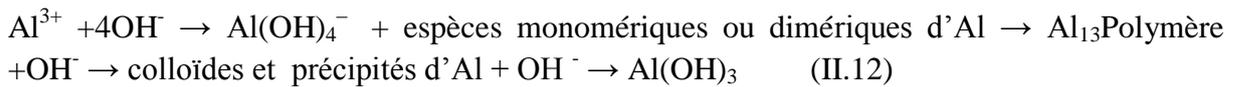
Tableau II.1 : Constantes d'équilibre à 25°C (Tadros, 2013).

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
Al ³⁺	4,95	5,6	6,7	5,6

Sous certaines conditions, les espèces polynucléaires peuvent se former. Des espèces dimérique et trimérique telles que respectivement $Al_2(OH)_2^{4+}$ et $Al_3(OH)_4^{5+}$ peuvent s'en

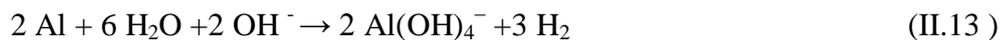
suivre, les espèces polymériques telles que $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ peuvent également se former (**Koby et al., 2015a**).

Dans l'étude effectuée par (**Hu et al., 2016**), il a été rapporté qu'une partie des ions Al^{3+} formés, libérés par l'anode se déplacent jusqu'à l'interface métal solution de la cathode sous l'effet du champ électrique, forme les ions $Al(OH)_4^-$ avec les ions OH^- libérés à la cathode. Les ions $Al(OH)_4^-$ interagissent avec les monomères et les dimères précédents pour former le polymère Al_{13} . La formation de Al_{13} nécessite donc la présence de $Al(OH)_4^-$ comme précurseur, le polymère Al_{13} constitue l'espèce intermédiaire résultant de l'hydrolyse, de la polymérisation, de la gélification et de la précipitation de l'ion Al^{3+} en solution selon la réaction (II.12).



L'ion aluminium est l'espèce prédominante aux valeurs de pH inférieures à 3,5. Aux valeurs de pH comprises entre 4,0 et 9,5, l'espèce prédominante est $Al(OH)_3$. Le pH correspondant au minimum de solubilité du solide $Al(OH)_3(s)$ se situe autour de 6,5. L'espèce $Al(OH)_4^-$ (appelé aluminate) peut se former à pH supérieur à 10, dans ces conditions, la cathode peut être attaquée par l'ion hydroxyde selon la réaction (II.13) :

Le caractère amphotère de l'aluminium, a été rapporté par (**Mouedhen et al., 2008**), ce dernier peut être corrodé, en effet, en dessous de pH égal à 4 et au-dessus de pH égal à 8,5. Cette corrosion chimique prend la forme de la réaction suivante :



Cette espèce soluble, peut donc affecter le procédé d'élimination des polluants (**Koby et al., 2015 a**). L'aluminate peut se former aussi par l'équation (II.14) selon (**Vepsäläinen et al., 2009, 2012a, 2012b**).



La présence des différentes espèces de l'Aluminium en fonction du pH sont représentées par la **Figure II.1**.

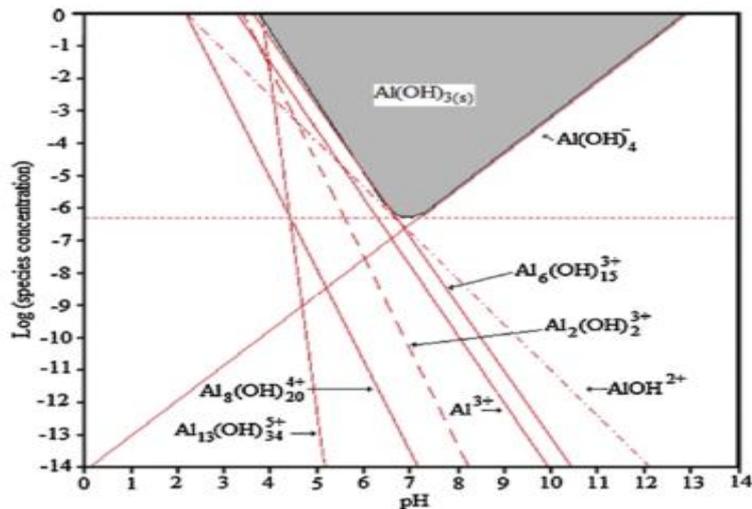


Figure II.1 : Différentes espèces de l'aluminium en fonction du pH (Kobyia et al., 2015 a).

Les complexes polymériques chargés positivement tels que $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ sont des flocculants efficaces dans la plage de pH allant de 4 à 7. Le précipité amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ offre une grande surface sur laquelle s'adsorbent les particules organiques et inorganiques, il contribue au piégeage de particules colloïdales (Bazrafshan *et al.*, 2013), (Kobyia *et al.*, 2015 a).

L'effet de la spéciation de Al a été montré dans l'étude de (Hu, 2016) pour l'élimination de la turbidité et la DCO, l'efficacité d'élimination est positivement corrélée à la présence de Al_{13} (complexe de Keggin de formule $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$). L'optimum de la quantité formée lors du procédé d'électrocoagulation est obtenu pour un temps d'électrolyse compris entre (5-15minutes), un pH (5-7), une densité de courant qui devrait être basse, en mode bipolaire alors que lors du procédé monopolaire, la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$ est privilégiée.

II.3. Mécanismes :

Durant l'électrocoagulation, quatre principales étapes sont mises en œuvre dont (Zaroual *et al.*, 2009):

- Réactions électrolytiques à la surface des électrodes.
- Formation des coagulants dans la phase aqueuse.
- Adsorption des polluants solubles ou colloïdaux sur le coagulant.
- L'enlèvement par sédimentation ou par flottation.

Les différentes étapes sont représentées par la **Figure II.2** :

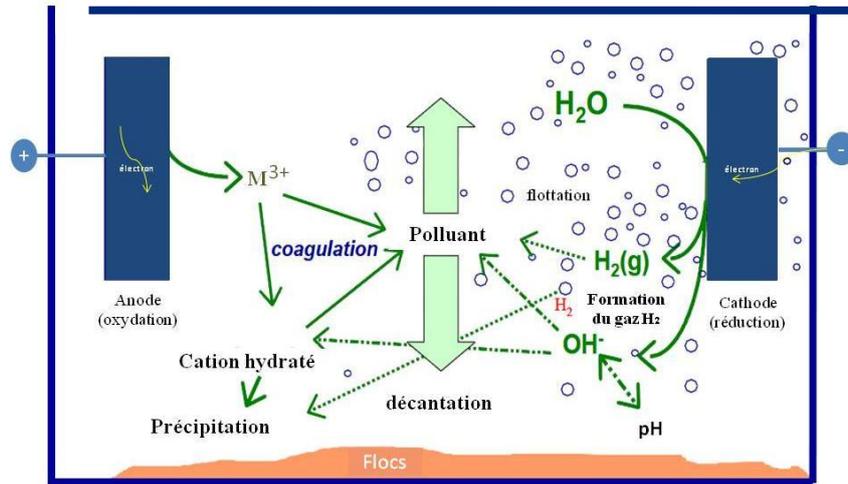


Figure II.2 Schéma du principe de l'électrocoagulation (Mollah *et al.*, 2001).

II.3.1. Dissolution anodique :

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (Vik *et al.*, 1984). Elle s'exprime comme suit.

$$[Al]_{\text{théorique}} = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F \cdot V} \quad (\text{II. 15})$$

Ou :

$[Al]_{\text{théorique}}$: Concentration en Aluminium théorique ($g \cdot L^{-1}$), M : Masse molaire de l'ion considéré ($g \cdot mol^{-1}$), Z : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée, I : Intensité imposée aux bornes des électrodes (A), t : Durée d'électrolyse (s), F : Constante de Faraday = $96485 \text{ C} \cdot mol^{-1}$. V : Volume de la solution (L).

Il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire le rendement anodique.

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentalement dissoute(g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday(g)}} \cdot 100 \quad (\text{II. 16})$$

La masse perdue par des électrodes d'Aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday. (Mameri *et al.*, 1998) et (Kobyia *et al.*, 2015a) ont imputé cela au fait que la cathode d'aluminium peut être attaquée par les ions hydroxyles produits lors de l'électrocoagulation.

A la cathode, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit la seconde loi de Faraday (Vik *et al.*, 1984)

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentalement formée(g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday(g)}} \cdot 100 \quad (\text{II. 17})$$

La notion de rendement Faradique R_F qui se définit comme la quantité d'électricité nécessaire pour produire n_p moles d'un produit P rapportée à la quantité d'électricité effectivement consommée pendant l'électrolyse.

$$R_F = \frac{\text{Quantité d'électricité pour produire } n_p \text{ moles de produit P}}{\text{quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (\text{II. 18})$$

La quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion. Suivant le mode bipolaire série, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de $(p-1)$ anodes. Dans ces conditions, la masse du métal dissous s'exprime en (en g.h^{-1}) selon l'équation (II.19) :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} (p - 1) \quad (\text{II. 19})$$

II.3.2. Génération des coagulants:

Les cations métalliques réagissent avec les ions hydroxyles (OH^-) générant des espèces hydroxylées, des ions complexes positivement chargés. Ces ions complexes formés dépendent du pH de la solution. Quand le pH est acide, le métal cation et les ions-complexes peuvent déstabiliser les particules colloïdales par neutralisations de charge superficielles. Aux valeurs de pH élevées, les complexes ioniques sont complètement hydrolysés pour générer des espèces amorphes et insolubles tels que des oxydes, des hydroxydes, des oxyhydroxydes qui provoquent une coagulation par entrainement.

II.3.3. Adsorption des métaux :

L'hydroxyde d'aluminium a une forte affinité pour les ions métalliques chargés (De Mello *et al.*, 2013 ; Gomes *et al.*, 2007 ; Van Genuchten *et al.*, 2014). Les cations métalliques dissous forment des complexes avec les ligands tels que OH^- et précipitent (De Mello *et al.*, 2013). Les ions contaminants et les hydroxydes peuvent également co-précipiter en remplaçant les ions dans la matrice de floc (Arroyo *et al.*, 2009 ; Moreno *et al.*, 2007). La formation d'hydroxyde métallique est la plus fréquente à pH élevé, de sorte que la région de pH élevé près de la cathode peut jouer un rôle important (De Mello *et al.*, 2013 ; Fernandes *et al.*, 2014)

II.3.4. Flottation :

Des bulles gazeuses d'hydrogène libérées à la cathode et dans certains cas des bulles gazeuses d'oxygène dégagées à l'anode peuvent entrainer les particules coagulées lors de leur ascension à la surface entraînées par la mousse, de ce fait peuvent être facilement éliminées.

II.4. Réacteur :

La connaissance du potentiel d'un couple redox (E_{eq}) et du potentiel appliqué aux électrodes ne suffit pas à déterminer si une réaction peut exister puisque ces paramètres ne prennent pas en compte l'aspect cinétique des réactions (**Vargel, 2002**). Ce potentiel appliqué est la somme de plusieurs composantes (**Scott, 1995**):

$$E = E_{eq} + \eta_K + \eta_{Mt} + \eta_{IR} \quad (II.20)$$

Le terme E_{eq} représente le potentiel de réduction des demi-réactions à l'équilibre calculé par l'équation (II.21) :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_r} \quad (II.21)$$

E : Potentiel de réduction à l'équilibre (V), E° : Potentiel standard (V), R : Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T : Température en Kelvin, F : Constante de Faraday ($96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$), n est le nombre d'électrons transférés par les demi-réactions et C_o et C_r : Concentrations (mol.L^{-1}) des formes oxydées et réduites du couple redox.

Le terme η représente la surtension en (volt) avec η_K : Surtension cinétique (V), η_{Mt} : Surtension de concentration (V) et η_{IR} : Surtension causée par la résistance de la solution (V).

La chute de tension causée par la résistance de la solution η_{IR} est en relation avec la distance entre électrodes d (cm), la surface de la cathode A (m^2), de la conductivité de la solution κ (mS.m^{-1}), et du courant I (A) et s'écrit selon (**Vik et al., 1984**):

$$\eta_{IR} = \frac{I \cdot d}{A \cdot \kappa} \quad (II.22)$$

Elle peut être donc minimisée en augmentant la surface, en diminuant la distance entre électrodes, ou en augmentant la conductivité de la solution. La surtension de concentration est aussi connue par la surtension de transfert de matière ou de diffusion et est causée par le gradient de concentration entre les espèces à la surface des électrodes et la solution. Elle peut être réduite en augmentant la masse des ions métalliques transportés de la surface de l'électrode jusqu'au milieu réactionnel, et peut être réalisé en augmentant la turbulence de la solution.

La surtension cinétique ou encore appelée surtension d'activation est fonction de la densité de courant, et est associé à l'énergie d'activation nécessaire pour enclencher la réaction à la surface de l'électrode.

La surtension anodique inclus la surtension d'activation, la surtension de concentration et la surtension provoquée par le film de passivation à la surface de l'électrode. La surtension cathodique est, quant à elle, formée des surtensions d'activation et de concentration (**Chen.G et al., 2004, 2007**).

La tension d'électrolyse entre les électrodes est constituée donc de tous les termes suivants :

$$E = E_{eq} + \eta_{a_a} + \eta_{a_c} + \eta_{a_p} + |\eta_{c_a}| + |\eta_{c_c}| + \frac{d}{\kappa} j \quad (II.23)$$

E_{eq} : Différence de potentiel à l'équilibre (V), η_{a_a} : Surtension d'activation à l'anode, η_{a_c} : Surtension de concentration à l'anode, η_{a_p} : Surtension de passivation à l'anode, η_{c_a} : Surtension d'activation à la cathode, η_{c_c} : Surtension de concentration à la cathode, j : Densité de courant ($A.m^{-2}$), d : Distance entre électrodes (m), et κ : Conductivité de la solution ($\Omega^{-1}.m^{-1}$).

II.5. Facteurs affectant l'électrocoagulation :

II.5.1. Densité de courant :

La densité de courant est l'un des paramètres fondamentaux en électrocoagulation. C'est le paramètre pouvant être directement contrôlé, (**Chen.G, 2004**), (**Linares-Hernandez et al., 2009**). Dans ce système, l'espace entre électrodes est fixé, et l'alimentation en courant est continue. La densité de courant établit directement la quantité de coagulant qui sera produite ainsi que la vitesse de génération des bulles de gaz, elle influence fortement l'agitation de la solution ainsi que le transfert de masse aux électrodes (**Holt et al., 2005**). Les différentes sources de la littérature donnent un intervalle d'application de densités de courant variant entre 1–100 mA.cm⁻² adapté et optimisé pour chaque cas étudié (**Rincon, 2011**).

Il a été constaté que l'augmentation de la densité de courant au-delà de 200 A.m⁻² avait augmenté l'efficacité de l'élimination des colorants, avec des électrodes en Aluminium (**Zodi et al., 2013**). L'étude de (**Brahmi et al., 2015**) montre qu'une densité de courant élevée réduit la passivation de la cathode et augmente le potentiel entre les deux électrodes, ce qui augmente la consommation d'énergie.

L'électrocoagulation effectuée pour le traitement des eaux usées de fabrication de canettes (**Kobyia et al., 2015a**), confirme que l'augmentation de la densité de courant faisait augmenter le rendement d'abattement de la DCO de 50 à 81% avec des électrodes en Al, de plus, le taux de génération de bulles a augmenté et la taille des bulles a diminué en augmentant les densités de courant. Néanmoins, l'étude de (**Bayar et al., 2011**) citée dans (**Bazrafshan et al., 2013**) a rapporté que l'augmentation de la densité de courant n'entraîne pas une augmentation attendue de l'efficacité de l'élimination, au contraire, il peut provoquer un effet négatif.

Dans l'étude de (**Zodi et al., 2013**), l'auteur a observé une diminution de la consommation d'énergie électrique lorsque le débit d'entrée augmente, il poursuit en indiquant que ces paramètres doivent être maintenus à leurs valeurs les plus basses pour obtenir un traitement à faible coût. Pour cette raison, un compromis entre la densité de courant et le débit d'entrée était nécessaire pour optimiser l'efficacité du traitement avec le coût le plus bas.

(**Kuokkanen et al., 2014**) a traité les phosphates contenus dans une eau synthétique, les expériences ont été effectuées pendant une durée de 30 minutes, avec des électrodes Al/Fe, à différentes valeurs de densité de courant de 25 A.m^{-2} , 50 A.m^{-2} , 75 A.m^{-2} , et 100 A. m^{-2} , les phosphates ont été complètement éliminés, et ce à toutes ces valeurs de densité de courant.

La densité de courant optimale implique un compromis entre les coûts d'exploitation et l'utilisation efficace du pH de la solution, et de la température (**Sahu et al., 2014**).

II.5.2. Le pH :

Le pH est un paramètre clé pour le traitement par électrocoagulation, il a un effet sur la conductivité de la solution, sur la dissolution des électrodes, sur la spéciation des hydroxydes, sur le potentiel Zêta des particules colloïdales. Les cations d'aluminium, et de fer, et leurs hydroxydes assurent la déstabilisation des colloïdes, et forment les espèces coagulantes actives formées en milieu alcalin, neutre, ou acide.

Le pH durant l'électrocoagulation, est constamment en évolution pendant l'opération, il augmente quand le pH initial des eaux se situe dans un intervalle entre 4-9, alors que ce pH tend à diminuer quand le pH initial des eaux est supérieur à 9 (**Chen.X et al., 2000 ; Attour et al., 2014**).

Le pH augmente au cours de l'électrocoagulation à pH initial acide, le pH final du milieu devient plus basique dans le cas d'une configuration MP (monopolaire) que dans le cas du BP (bipolaire). L'auteur a observé aussi que le pH final basique augmente avec l'augmentation de la densité de courant à pH initial acide (**Kobyta et al., 2015 a**). Des études similaires, concernant l'évolution du pH avec la densité de courant, réalisées par (**Attour et al., 2014**), dans le cas de l'élimination des phosphates, à pH initial 7, montraient que tous les pH finaux sont basiques et augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Un pH acide égal à 3 favorise une cinétique rapide par formation de AlPO_4 qui prédomine, c'est le cas également quand le pH est inférieur à 3, alors que l'adsorption sur AlOH_3 prédomine quand le pH augmente.

Dans l'étude effectuée par (**Lu.J et al., 2015**), l'auteur montre que l'efficacité d'élimination de Ni^{2+} augmente avec l'augmentation du pH et que l'efficacité d'élimination maximale se produit à une valeur de pH de 6 à 8. Il indique que le pH initial détermine la génération et le transport des floccs, à un pH initial de 3 à 4, le rapport Ni / Al est faible, la plupart des ions Al électro-générés se présentent sous la forme d'hydroxydes d'aluminium solubles, tels que $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_7^+$ et $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ alors que ce rapport est maximal à un pH initial neutre (6-7), ceci est dû à l'abondance des groupes hydroxyles sur la surface de ces floccs, qui ont une forte capacité d'adsorption de Ni^{2+} .

Dans l'étude qui suit, le pH influence l'efficacité d'élimination des phosphates, en effet, elle augmente avec l'augmentation du pH, le pourcentage d'élimination de 99,0% est obtenu à pH 7,0 pour une concentration de 100 mg.L^{-1} en phosphates, alors que le

pourcentage le moins élevé (61%) a été obtenu pour un pH=10, avec des électrodes en alliage d'aluminium (**Vasudevan et al., 2009**).

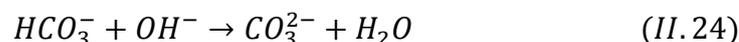
L'efficacité d'élimination d'un certain nombre de polluants tels Ni, Cu, Cr, Pb, Zn, Mn, augmente quand le pH des eaux à traiter augmente ; par contre l'efficacité n'est pas influencée de façon significative sur une plage de pH allant de 3 à 7 pour l'élimination du Hg (**Nanseu-Njiki et al., 2009**).

Pour le cas des eaux contenant du fluor, une grande efficacité d'élimination est obtenue pour un pH compris entre 5,5–6,5, avec concentration initiale de 5 mg.L⁻¹ (**Zhu et al., 2007**).

II.5.3. Type d'Electrolyte et concentration :

Quand la conductivité électrolytique de l'effluent est basse, l'efficacité du courant diminue, ce qui nécessite l'application d'un potentiel plus élevé. La conductivité du milieu affecte donc le rendement faradique, le voltage, la consommation d'énergie, et par conséquent, a un effet sur le prix de l'opération de traitement (**Kuokkanen et al., 2016**). Il est bien connu que l'efficacité d'élimination des polluants est améliorée lorsque la conductivité est plus élevée.

Le chlorure de sodium (NaCl) est généralement utilisé pour augmenter la conductivité de la solution devant être traitée, en plus de ce rôle, il présente d'autres avantages, les ions Cl⁻ contribuent à la désinfection de l'eau à traiter. L'addition des ions chlorures diminuent l'effet négatif des ions carbonates et sulfates. La présence de ces derniers conduit à la formation de précipités de Ca²⁺ selon les réactions (II.24) et (II.25). Cette couche d'oxyde isolante se dépose sur la surface de la cathode et cause ainsi une augmentation de la résistance ohmique et par la même, diminue l'efficacité du courant. D'après les auteurs (**Holt et al., 2005**) ; (**Sahu et al., 2014**), il est recommandé d'avoir au moins 200 mg.L⁻¹ de Cl⁻ pour assurer une bonne efficacité du procédé d'électrocoagulation.



Il a été suggéré que ceci était dû au fait que les anions Cl⁻ détruisaient la couche de passivation formée sur l'électrode en aluminium (**Behbahani et al., 2011**), ce qui entraînerait une plus grande vitesse de dissolution anodique (**Kuokkanen et al., 2013**).

Quand les ions chlorures sont présents dans la solution et que le potentiel est suffisamment élevé, les réactions suivantes peuvent également intervenir (**Kabdaşlı et al., 2012**) :



Cette oxydation « indirecte » qui a lieu à l'anode forme des espèces chlorées (Cl_2 , $HClO$, OCl^-). L'hypochlorite étant un oxydant puissant oxyde le polluant et augmente les performances de l'électrocoagulation à travers les réactions d'oxydation citées ci-dessus (**Kuokkanen et al., 2013**).

Quand la concentration de NaCl augmente au-delà de la valeur optimale, cette quantité additionnelle pourrait conduire à la diminution de l'efficacité d'enlèvement des polluants par électrocoagulation (**Aoudj et al., 2015**).

II.5.4. Type d'électrode et arrangement :

Les électrodes constituant la cellule électrochimique sont variées, dans un grand nombre d'articles cités dans la littérature, l'Aluminium (Al), le Fer (Fe), l'acier doux, l'acier inoxydable, et d'autres matériaux, ont été utilisés pour constituer des électrodes (**Kabdasli et al., 2012**). Le matériau constituant les électrodes influence la performance des réacteurs. Nous pouvons trouver que le traitement, par ce procédé, d'une eau potable contenant de faibles concentrations d'arsenic, a été réalisé par des électrodes Fe-Al (**Koby et al., 2011**). Des rejets contenant du cadmium sont traités avec des électrodes en Zinc (**Vasudevan et al., 2009**). Des électrodes en Aluminium ont été utilisées pour dépolluer des rejets de papeteries (**Katal et al., 2011**). De même, des électrodes en acier doux pour traiter des solutions contenant de l'arsenic (**Lakshminathiraj et al., 2010**).

Des chercheurs ont examiné la relation entre la nature des électrodes et l'efficacité d'élimination. Dans l'étude de (**Heidmann et al., 2010**), l'élimination de Ni, Cu, et Cr réalisée avec des électrodes en Al/Al a permis d'avoir les pourcentages d'abattement respectivement de 23%, 54% et 85% à pH égal à 4, alors qu'avec des électrodes en Al/Fe, les pourcentages ont atteint respectivement 52%, 90% et 99% et ce, à pH initial 4.

Dans l'étude de (**Katal et al., 2011**), Il a été constaté que le suivi de l'abattement de la couleur, de la DCO, et du phénol des rejets de papeterie, a montré qu'avec des électrodes Fe/Fe, l'abattement de la DCO est de 90% à une densité de courant égale à $70\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et à pH égal à 7, alors que ce pourcentage est de 80% avec des électrodes Al/Al. Les électrodes en Fe/Fe ont donné de meilleurs abattements de phénol qu'avec des électrodes Al/Al. Pour la décoloration à pH égal à 7, la densité de courant est égale à $70\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, les électrodes en Al/Al ont donné 96% de décoloration contre 63% pour des électrodes en Fe/Fe.

(**Chen.G, 2004**) et (**Mollah et al., 2001**) décrivent six configurations types pour les cuves d'électrocoagulation industrielles et précisent pour chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Les sources récentes de la littérature se concentrent sur deux aspects dont la conception des électrodes, le matériau des électrodes et le mode de connexion (**Koby et al., 2011**). Des électrodes en mode parallèle bipolaires, ont été utilisées par certains auteurs, dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre les deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique. Seules, la cathode et l'anode sont connectées à la source d'énergie électrique sans interconnexion entre les électrodes sacrificielles, cette configuration

est simple, facile d'entretien pendant l'utilisation. Quand le courant électrique passe à travers les deux électrodes, les côtés neutres de la plaque conductrice se chargent, chaque face aura une charge opposée par rapport à l'autre. Les électrodes sacrificielles se chargent également de part et d'autres de façon opposées (**Mollah *et al.*, 2004**).

Le traitement des rejets agroalimentaires par électrocoagulation avec utilisation des électrodes en Fe en mode monopolaire, a fait l'objet de l'étude faite par (**Drogui *et al.*, 2008**), l'auteur a suivi l'abattement de la DCO des rejets, des eaux de boissons, de céréales, de viandes et d'abattoirs, les pourcentages d'abattement de la DCO obtenus sont respectivement de 40,2, 23,3, 20,3 et 85%, avec une densité de courant appliquée de 5 mA.cm^{-2} . Les rendements d'élimination obtenus sont faibles, avec cette configuration, à l'exception des rejets de l'abattoir. L'auteur a également mené les traitements avec la configuration bipolaire (BP), les résultats obtenus lui ont permis de conclure que la meilleure configuration est la configuration bipolaire (BP) avec des électrodes en Fer pour l'abattement de la DCO des rejets agroalimentaires avec une densité de courant de $1,9 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$.

Le pourcentage d'enlèvement d'As a été le plus élevé pour la configuration en mode MP-S (monopolaire en série) qui était de 99,3% pour le Fe à pH_i égal à 6,5 et de 98,9% pour l'électrode en Al à pH_i égal à 7 (**Kobya *et al.*, 2011**).

L'élimination des phosphates de l'eau a fait l'objet de l'étude de (**Irdemez *et al.*, 2006a**), l'auteur a utilisé des électrodes de fer et d'aluminium. Un abattement de 100% avec des électrodes en aluminium a été atteint quelle que soit la concentration initiale des phosphates, un abattement décroissant avec l'augmentation de la concentration initiale de phosphate a été obtenu avec des électrodes de fer. Ces deux cas de déphosphatation par électrocoagulation, ont été menés à $\text{pH} = 3$.

II.5.5. Electrode passivation :

L'un des problèmes pouvant être rencontrés en électrocoagulation est la passivation d'électrodes. Cette passivation est une sérieuse préoccupation puisqu'elle est liée à la longévité du procédé. Ce phénomène a été cité par de nombreux auteurs, pour des électrodes en Fer, ou en Aluminium. La passivation agit comme un isolant au niveau de la surface de l'électrode et fait augmenter ainsi le potentiel nécessaire, et la consommation d'énergie (**Mouedhen *et al.*, 2008**).

Ce sont des dépôts de carbonates de calcium, d'hydroxyde de Mg qui se forment à la cathode et une couche d'oxyde à l'anode. Plusieurs techniques pour prévenir ou minimiser la passivation d'électrodes, il s'agit du changement de polarité des électrodes, le nettoyage mécanique des électrodes et aussi l'introduction d'inhibiteurs (**Lacasa *et al.*, 2011**).

Les chlorures empêchent la formation de la couche de passivation (d'oxyde) sur les électrodes d'aluminium. La présence des chlorures accélère la dissolution par le phénomène de corrosion par attaque (**Mouedhen *et al.*, 2008**). (**Lakshminathiraj *et al.*, 2010**) a montré

qu'un abattement 98% est atteint en présence de NaCl alors que des abattements de 80% et 75% sont obtenus en présence de Na_2SO_4 and NaNO_3 respectivement, c'est la conséquence de la formation d'un film de passivation dû à la présence de SO_4^{2-} and NO_3^- .

La densité de courant accrue réduit la passivation de la cathode et augmente le potentiel entre les deux électrodes, ce qui augmente la consommation d'énergie, une consommation d'énergie plus élevée qui est provoquée aussi par effet Joule (**Brahmi et al., 2015**).

II.5.6. La température :

La température de la solution a une influence sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation. La dissolution de l'anode a été étudiée pour des températures allant de 2 à 90°C. L'efficacité augmente rapidement quand la température augmente de 2 à 30°C (**Liu .H et al., 2010**). L'augmentation de la température fait accélérer la réaction de destruction du film d'oxyde et fait accroître le passage du courant. Néanmoins, quand la température est supérieure à 60°C, le rendement en courant diminue, dans ce cas, le volume d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ colloïdal diminue et les pores produits sur l'anode Al seront fermés, ces facteurs sont responsables de la diminution du passage du courant (**Rincon, 2011**).

L'effet de la température sur le procédé d'électrocoagulation a été évalué par (**Mameri et al., 1998**), les expériences d'électrocoagulation ont concerné les eaux souterraines du Sahara étudiées à des températures entre 20–55°C, l'efficacité du procédé diminue pour l'enlèvement du fluor quand la température augmente, ce résultat est expliqué par la désorption du Fluor de la surface de l'hydroxyde d'aluminium et aussi à cause de la destruction du complexe fluoro-aluminium à haute température.

Dans une autre étude, (**Yilmaz et al., 2007**) a montré que l'efficacité d'élimination du Bore augmente avec l'augmentation de la température, les expériences ayant été menées à 10, 20, 30, 40°C. L'étude de (**Katal et al., 2011**) sur des rejets de papeterie a montré que le pourcentage d'abattement de la couleur diminue quand la température augmente de 20° C à 60°C avec des électrodes Al/Al ou F/Fe. L'abattement en phénol diminue de 97% à 91% pour les électrodes Fe/Fe et de 93% à 81% avec des électrodes en Al/Al quand la température augmente de 20 à 60°C.

II.5.7. Source d'alimentation électrique :

Les facteurs qui ont une grande influence sur l'efficacité du procédé de l'EC sont la nature de l'électrode, la densité de courant appliquée, temps de traitement, pH et composition chimique de la solution qui va être traitée. La température de la solution, le type de sels utilisés pour augmenter la conductivité, la présence du chlore, la distance entre électrode, la passivation de l'anode, et le débit ont également un impact sur l'efficacité de l'élimination. Cette efficacité peut être augmentée par optimisation de tous ces facteurs (**Kuokkanen et al., 2013**), (**Zodi et al., 2010**).

En général, le courant continu est utilisé dans le procédé d'électrocoagulation. Dans ce cas une couche d'oxyde imperméable peut se former à la cathode, de même, il se manifeste une corrosion à l'anode due à l'oxydation. Ceci empêche le transport du courant entre l'anode et la cathode et, de ce fait, l'efficacité de l'électrocoagulation décline. Cet inconvénient a été surmonté en adoptant un courant alternatif (CA) dans le procédé d'électrocoagulation. De meilleurs résultats, pour l'élimination du cadmium ont été obtenus, l'énergie consommée est plus basse dans le cas de l'utilisation du courant alternatif que dans le cas de l'utilisation du courant continu (**Vasudevan et al., 2011**).

II.5.8. Temps d'électrolyse :

Le temps d'électrocoagulation est un paramètre important qui influe sur le processus d'électrocoagulation. La formation ainsi que la concentration des hydroxydes métalliques jouent un grand rôle dans l'élimination des polluants (DCO, turbidité et phosphore) durant le temps d'électrolyse. Si la quantité d'ions métalliques formée pendant ce temps n'était pas suffisante pour déstabiliser toutes les particules colloïdales en suspension, alors l'élimination des polluants ne sera pas élevée.

Un autre aspect de l'importance du temps d'électrolyse est son influence sur la consommation d'énergie et la consommation d'électrode. Le temps d'électrocoagulation est un paramètre important pour le processus car il affecte l'applicabilité économique (**Ozyonar et al., 2011**).

II.5.9. Influence de la présence d'autres ions :

La présence des anions concurrents (compétiteurs) dans la solution a un effet sur l'optimum de pH de coagulation, et donc peut influencer le pourcentage d'abattement du polluant. Dans le cas de l'enlèvement des phosphates, (**Vasudevan et al., 2009**) a étudié trois anions, l'arsenic, le fluor et les carbonates. Les ions carbonates font diminuer le pourcentage d'abattement d'une solution à 100mg.L^{-1} de phosphates, de 99% à 55%, ceci serait due à la formation de film de carbonates à la cathode (passivation d'électrode), la présence des ions arsenic fait diminuer l'abattement en phosphates de 99% à 88%, ces ions sont en compétitions avec les ions phosphates pour les sites d'adsorption. De plus des ions fluor présents font diminuer le pourcentage d'abattement des phosphates de 99% à 77%, l'adsorption du fluor est préférentielle lorsque la quantité du fluor augmente dans la solution.

Chapitre III : Plans d'expériences

III.1. Optimisation classique:

L'utilisation des méthodes conventionnelles ou classiques dans l'optimisation d'un procédé, consiste à faire varier un facteur à la fois et de fixer les autres, cette méthode nécessite beaucoup de temps et implique un grand nombre d'expériences pour déterminer les niveaux optimaux qui ne sont pas forcément fiables. Cette méthode d'optimisation classique consomme beaucoup de temps, car elle nécessite beaucoup d'expériences et probablement dans certains cas, l'optimum recherché n'est pas atteint du fait que les interactions entre les variables n'ont pas été prises en compte. La limitation présentée par la méthode classique peut être surmontée par l'utilisation de la modélisation expérimentale statistique qui étudie les paramètres de façon collective, telle que la méthodologie de surface de réponse (**Ravikumar et al., 2005, 2007**); (**Zaroual et al., 2009**).

III.2. Méthodologie de surface de réponse (RSM) :

La méthodologie de surface de réponse est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques pour développer, améliorer, évaluer la significativité des facteurs affectant le procédé même en présence d'interactions complexes, et optimiser un procédé. Plusieurs auteurs ont appliqué cette méthode pour l'optimisation de la coagulation/flocculation (**Prasad, 2009** ; **Anouzla et al., 2009** ; **Moghaddam et al., 2010, 2011**) et l'électrocoagulation (**Aleboye et al., 2008** ; **Bhatti et al., 2011** ; **Behbahani et al., 2011**).

Les plans d'expériences associés aux surfaces de réponses se caractérisent par le choix de l'emplacement des points expérimentaux et par le choix de la fonction qui lie la réponse aux facteurs. La construction d'un plan d'expériences nécessite la connaissance des paramètres d'entrée qui sont influents pour les réponses que nous souhaitons optimiser, ces paramètres sont appelés, d'un point de vue méthodologique, des facteurs. Les facteurs dans un plan à surfaces de réponses doivent être quantitatifs et continus. Les facteurs sont codés (centrés et réduits) pour les rendre comparables et sans unité. Une réponse Y correspond à un paramètre de sortie mesurable que l'on observe lorsqu'on fait varier les facteurs du système étudié. Le domaine expérimental est l'espace défini par la variation des facteurs, il peut être un domaine expérimental cubique, ou sphérique. Le plan d'expériences se présente sous forme d'une matrice comportant autant de colonnes que de facteurs et autant de lignes que d'expériences.

La réponse Y peut être exprimée sous la forme $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k)$ où f est la relation fonctionnelle qui lie la réponse au nombre k de facteurs $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$. Pour l'étude des surfaces de réponses, la fonction approchée f est un modèle de premier ordre lorsque la réponse est une fonction linéaire (équation (III.1)) de variables indépendantes. L'équation (III.1) représente la fonction du premier ordre, k étant le nombre de facteurs.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i \quad (III.1)$$

$i=1, 2, \dots, k,$

Nous trouvons pour ce cas, une application des plans factoriels complets du type 2^k ou une fraction de ces plans $2^{(k-m)}$ pour lesquels, il est suffisant de ne considérer que deux niveaux par facteur. Ce modèle ne convient pas s'il y'a une courbure dans la surface de réponse (maximum, minimum). Dans ce cas, la fonction d'approximation du second ordre se compose de tous les termes du modèle de premier ordre, et des termes quadratiques, et ceux des interactions.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} X_i X_j \quad (III.2)$$

Dans l'équation (III.2), Y représente la réponse à modéliser, b_0 représente la constante du modèle qui sert à estimer la réponse Y lorsque les valeurs de tous les facteurs sont fixées à zéro en variable codée (centre du domaine). Les constantes b_i , b_{ii} , b_{ij} sont les coefficients du polynôme à estimer. Les coefficients linéaire et quadratique sont représentés respectivement par b_i et b_{ii} , les coefficients b_{ij} représentent les coefficients d'interaction.

Box et Wilson (1951) ont proposé de nouveaux plans spécialement adaptés à l'ajustement des modèles du second ordre, ils sont appelés les plans composites (**Moghaddem et al., 2010**), leur construction consiste à ajouter des points en étoile à un plan factoriel complet. Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions (**Balasubramanian et al., 2009**) ; **Tak et al., 2015**). Les plans de Doehlert (1970) sont des plans d'expériences où les points expérimentaux se répartissent de manière uniforme dans l'espace expérimental.

III.3. Plan composite centré :

Les plans composites sont de différentes classes. Si les points en étoile sont sur les faces du cube (ou hypercube), ($\alpha = \pm 1$), le plan est dit plan composite à faces centrées.

Si les points en étoile sont à l'intérieur du domaine cubique ($\alpha < 1$), le plan est composite centré intérieur (CCI). Si les points en étoile sont à l'extérieur du domaine cubique ($\alpha > 1$), le plan est un plan composite centré extérieur (CCE).

Le nombre d'expériences dans un plan composite centré est donné par la relation (III.3).

$$n = n_0 + n_\alpha + n_f \quad (III.3)$$

Un plan composite centré se décompose en une somme de trois quantités:

- Le nombre de points du plan factoriel n_f ,
- Le nombre de points du plan en étoile n_α ; les points en étoile sont positionnés sur les axes de chacun de ceux-ci à une distance α du centre du domaine. Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial, c'est-à-dire qu'ils donnent des informations sur la courbure de la surface de réponse ;
- n_0 répétitions au centre du domaine expérimental, dédiées à l'analyse statistique.

Dans ce type de plan composite centré, chaque facteur prend 5 niveaux $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$.

Les critères d'optimalité d'un plan d'expériences sont variés, on peut vouloir que les coefficients répondent au critère de presque-orthogonalité, la valeur de α est fonction du nombre de points au centre n_0 , du nombre de points du plan factoriel n_f et du nombre de points du plan en étoile n_α , il est donné par l'équation (III.4), dans ce cas la sous-matrice obtenue en retirant la première ligne et la première colonne de la matrice est diagonale, le critère de presque-orthogonalité est respecté (**Goupy et Creighton, 2006**).

$$\alpha = \left(\frac{n_f (\sqrt{n} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{III.4})$$

L'application du plan composite avec le critère d'isovariance par rotation indique que les points sont placés en étoile à une distance égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel, α est donné par l'expression (III.5), dans ce cas les réponses calculées avec le modèle auraient une erreur de prévision identique pour des points situés à la même distance du centre du domaine d'étude (ne dépend pas de sa direction) (**Goupy et Creighton, 2006**).

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (\text{III.5})$$

k est le nombre de facteurs.

Certains de ces critères d'optimalité privilégient une bonne précision sur les coefficients du modèle, d'autres assurent une répartition homogène de l'erreur de prévision (**Goupy et al, 2006**).

La résolution par la méthode de régression des moindres carrés du système de « n » équations pour « n » essais à « p » inconnues (coefficients), en notation matricielle, permet l'estimation des coefficients.

III.4. Analyse statistique :

L'analyse mathématique consiste à estimer, les coefficients du modèle et les résidus, à savoir les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs prévues par le modèle. Le tracé du graphe d'adéquation du modèle en portant les réponses mesurées (expérimentales) en abscisse et les réponses estimées (calculées par le modèle) en ordonnée permet de conclure à la qualité descriptive du modèle, qui sera par la suite confirmé par l'analyse statistique Cette dernière

consiste en l'analyse de la variance, l'analyse des coefficients du modèle de régression et l'analyse du défaut d'ajustement.

III.4.1. Analyse de la variance :

Les techniques d'analyse de la variance permettent de déterminer à partir de quel seuil, un effet peut être considéré comme significatif et avoir une influence sur la réponse Y. Il suffit pour cela de comparer la valeur du rapport F_{obs} (carré moyen du facteur au carré moyen résiduel) au fractile de la loi de Fischer- Snedecor $F_{1-\alpha}$.

L'analyse de variance (ANOVA : analyse of variance), se fait sur la connaissance de grandeurs telles que :

- **SCT** : somme des carrés totale, c'est-à-dire la somme des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne,

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (III.6)$$

- **SCR** est la somme des carrés de la régression, c'est une grandeur qui traduit la variation des réponses calculées autour de leur moyenne,

$$SCR = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (III.7)$$

- Le terme **SCE** traduit la somme des carrés des résidus (erreurs), plus il est petit, plus le modèle de régression est bon, il est donné par l'équation (III.8):

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (III.8)$$

$$SCT = SCR + SCE \quad (III.9)$$

Les résultats de l'analyse de la variance peuvent être regroupés sous forme de Tableau III.1 :

Tableau III.1: Analyse de la variance ANOVA

Source de variation	Somme des Carrés	Degrés de Liberté	Carré moyen	Fisher (F_{obs})
Régression	SCR	p-1	$\frac{SCR}{p-1} = \text{CMR}$	$\frac{\text{CMR}}{\text{CME}}$
Résidus ou erreurs	SCE	N-p	$\frac{SCE}{N-p} = \text{CME}$	
Total	SCT	N-1	$\frac{SCT}{N-1} = \text{CMT}$	

N représente le nombre d'observations, et p représente le nombre de variables indépendantes.

Certains tests basés sur des hypothèses, autour des paramètres du modèle, peuvent aider l'expérimentateur à évaluer la validité du modèle. Nous effectuons le test de Fisher, la

valeur observée F_{obs} de Fisher à $(p-1)$ et $(N-p)$ degré de liberté est calculée par l'équation suivante :

$$F_{obs} = \frac{CMR}{CME} \quad (III.10)$$

Le test de la significativité de la régression peut être appliqué pour déterminer si la relation entre la variable dépendante y et les variables indépendantes x_1, x_2, \dots, x_q , existe. Les deux hypothèses sont les suivantes:

- Acceptation de l'hypothèse nulle H_0 ($b_1 = b_2 = \dots = b_q = 0$) et rejet de H_1 pour laquelle, les coefficients ont la valeur obtenue après estimation, ou
- Rejet de l'hypothèse nulle H_0 et acceptation de H_1 .

Ainsi, l'hypothèse (H_0) est rejetée avec une probabilité α si :

$$F_{obs} > F_{(\alpha, p-1, N-p)} \quad (III.11)$$

Dans cette équation, $F_{(\alpha, p-1, N-p)}$ est la valeur critique au seuil α , il représente le $(1-\alpha)$ quantile d'une loi de Fisher avec $(p-1)$ et $(N-p)$ degrés de liberté.

Le tableau d'analyse de régression permet d'établir le coefficient de détermination R^2 à partir de la relation (III.12) suivante :

$$R^2 = \frac{SCR}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (III.12)$$

Ce coefficient traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Pour estimer la qualité descriptive du modèle, il faut recourir à l'utilisation du coefficient de détermination ajusté $R^2_{ajusté}$ donné par l'expression (III.13) suivante :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{CME}{CMT} \quad (III.13)$$

III.4.2. Analyse statistique des coefficients du modèle (test de Student) :

Pour chacun des coefficients du modèle, le calcul de t_{obs} qui dépend de l'estimation de l'écart type a_i et de $\sigma(a_i)$ est alors calculé :

$$t_{obs} = \frac{|a_i|}{\sigma(a_i)} \quad (III.14)$$

La valeur de t_{obs} est comparée à la valeur de t -critique (obtenue des tables de Student). L'hypothèse H_0 pour laquelle les coefficients sont nuls est rejetée, au seuil $\alpha = 5\%$, si la valeur de :

$$|t_{obs}| > t_{\frac{\alpha}{2}, N-p} \quad (III.15)$$

III.4.3. Défaut d'ajustement :

Le Tableau III.2 rassemble les données nécessaires pour évaluer un défaut d'ajustement. Les essais répliqués au centre du domaine sont utilisés pour évaluer l'erreur pure. La somme des carrés des résidus ($SC_{\text{résid}}$) est décomposée en deux termes, la somme des carrés de l'erreur pure (SC_{EP}) et la somme des carrés du défaut d'ajustement (SC_{DAj}). Elle permet de tester l'hypothèse H_0 : « le modèle est bien ajusté ».

Tableau III.2 : Analyse de la variance du manque d'ajustement

	Somme des carrés	Carré moyen	Degrés de libertés	F_0
Résidus	$SC_{\text{résid}}$	$CM_{\text{résidus}}$	$N-p$	
Défaut d'ajustement	SC_{DAj}	CM_{DAj}	$N_d - q$	CM_{DAj} / CM_{EP}
Erreur Pure	SC_{EP}	CM_{EP}	$N - N_d$	

N est le nombre d'observations ; q est le nombre de variables ; N_d est le nombre de points du plan.

Chapitre IV : Adsorption

IV.1. Définitions :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (**Lian-Ming *et al.*, 2016**).

Il existe deux types de processus d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. La physisorption, est caractérisée par des interactions interatomiques (liaison d'hydrogène), intermoléculaires (interaction de type Van Der Waals) entraînant la fixation de l'adsorbat sur l'adsorbant sans modification des structures moléculaires. Ces interactions, sont d'une intensité modérée, la nature de la chaleur d'adsorption est exothermique (de 1 à 10 kcal.mol⁻¹) et le phénomène d'adsorption réversible (**Chitour, 1992**).

Le processus de chimisorption résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques généralement de type covalent entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est irréversible (**Lian-Ming *et al.*, 2016**).

Avant d'établir un modèle de l'adsorption, la connaissance des principaux adsorbants, de l'équilibre et la cinétique d'adsorption doivent être définis :

IV.1.1. L'adsorbant :

Le phénomène d'adsorption est issu de l'attraction exercée par la surface du solide sur toutes les molécules situées dans la structure poreuse de l'adsorbant, un adsorbant doit avoir une grande capacité d'adsorption, cette capacité est déterminée par la surface interne de l'adsorbant.

IV.1.2. Capacité d'adsorption (q) :

La capacité d'adsorption q (mg.g⁻¹) représente la quantité de polluant fixée (mg) par unité de masse de l'adsorbant (g). Cette capacité q dépend de la nature du polluant, de l'adsorbant, de la concentration initiale du polluant, de la durée d'agitation, du rapport adsorbat/adsorbant, de la composition ionique du milieu et de la température. Pour évaluer cette capacité d'adsorption q , des expériences en batch sont nécessaires, elles permettent la connaissance de l'évolution de la concentration du polluant en contact avec l'adsorbant sous agitation pendant un temps déterminé.

IV.2. Les isothermes d'adsorption :

La connaissance des propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant est importante, les isothermes d'adsorption relient la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbat, à une température donnée, à la quantité (à la concentration) de celle-ci dans la phase liquide ou gazeuse à l'équilibre.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{ads}} \quad (IV.1)$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mol ou g par g).

C_{eq} : Concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹).

C_0 : Concentration initiale de l'espèce mol.L⁻¹ ou g.L⁻¹.

V : Volume de la solution introduit (L).

m_{ads} : Masse de l'adsorbant.

IV.2.1. Classification des différents types d'isothermes :

Il existe plusieurs modèles d'isothermes, la forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, les isothermes ont été classées en quatre formes principales (Giles *et al.*, 1974) cité dans (Limousin *et al.*, 2007) :

- Les isothermes en « C » : Ces courbes ont une forme linéaire qui passent par l'origine, cela signifie que le ratio entre la concentration du constituant restant en solution et adsorbé sur le solide est constant, il est appelé coefficient de distribution K_d (L.Kg⁻¹) ou coefficient de partage K_p . Ce type d'isotherme peut être appliqué pour des cas de concentrations très faibles (polluants à l'état de trace).
- Les isothermes en « L » : Pour ce type d'isothermes, le ratio entre la concentration du constituant restant en solution et adsorbé par le solide diminue lorsque la concentration du soluté augmente, la courbe ainsi obtenue est concave, suggère une saturation progressive de l'adsorbant (Limousin). Nous pouvons rencontrer des courbes avec plateau strict asymptotique, et des courbes qui ne montrent pas clairement une capacité limite d'adsorption (courbes sans plateau).
- Les isothermes en « H » : Ce groupe d'isothermes représente un cas particulier des isothermes en « L », ils présentent une pente très élevée, le constituant présente une grande affinité envers le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique.
- Les isothermes en « S » : Ce type de courbe est sigmoïde et présente un point d'inflexion. Ce type est obtenu pour le cas de composés organiques non polaires qui présentent une faible affinité pour les argiles, mais une fois cette surface couverte par ces composés, d'autres molécules organiques viennent s'adsorber plus facilement, c'est l'adsorption coopérative (Limousin *et al.*, 2007).

IV.3. Modélisation des isothermes concaves :

L'adsorption est le transfert de molécules de solutés présentes dans la solution, suivi d'une accumulation à la surface d'un solide, en considérant que la concentration du soluté dans la solution est en équilibre dynamique avec celle accumulée dans le solide. La modélisation fournit une relation entre la concentration de soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse.

Un certain nombre d'informations peuvent être obtenues, dont le type d'interaction (mécanismes d'adsorption, mono ou multicouches, sites d'adsorptions, phénomènes de saturation (quantité maximale), ou chaleur d'adsorption (**Reffas, 2010**). Il existe un nombre important de modèles mathématiques, nous citerons :

IV.3.1. Le modèle de Freundlich :

Ce type d'isotherme se rencontre dans le cas d'adsorbant macroporeux ou mésoporeux important. Le premier modèle est empirique, il met en relation la quantité adsorbée q_e , et la concentration restante du soluté dans la solution aqueuse C_e :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (IV.2)$$

K_F : Constante d'affinité de Freundlich exprimé en $mg^{(1-\frac{1}{n})} g^{-1} L^{\frac{1}{n}}$

n : Constante de capacité de Freundlich sans dimension.

C_e : Concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$),

Le paramètre « n » est un indicateur de l'affinité de chaque couple adsorbant-adsorbant, et K_F est un paramètre lié à la capacité maximale. Pour $n > 1$, l'adsorption est importante, et pour $n < 1$, elle est plus faible.

IV.3.2. Le modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est caractérisé par une adsorption qui se fait en une seule couche, dans des sites énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Le modèle est représenté par l'équation (IV.3) :

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (IV.3)$$

Cette équation peut être linéarisée sous forme :

$$\frac{q_e}{C_e} = q_{max} \cdot K_L - K_L \cdot q_e \quad (IV.4)$$

q_e : Quantité adsorbée par masse d'adsorbant en ($mol.kg^{-1}$) ou ($mg.g^{-1}$).

C_e : Concentration à l'équilibre dans la solution en $mol.m^{-3}$ ou $mg.L^{-1}$

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide ($mol.kg^{-1}$).

K_L : Constante de Langmuir ($m^3.mol^{-1}$) décrit l'énergie d'adsorption, elle dépend de la température. Plus elle est élevée, et plus l'affinité du solide pour le soluté est grande.

Le graphe représentant $\frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e donne une droite de pente ($-K_L$) et d'ordonnée à l'origine $q_{max} \cdot K_L$.

IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés. Le transfert de masse se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant et s'opère en quatre étapes (**Baup, 2014**) :

- ✓ Transfert du soluté du cœur de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant solide. Ce transfert se fait par diffusion et/ou par convection.
- ✓ Le transfert de matière externe : les molécules doivent traverser la couche limite (film) de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ; (On parle de résistance de surface au transfert vers la particule, cette étape est caractérisée par le coefficient de transfert de masse externe global k_f et est purement diffusionnelle. Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamique et physico-chimique du milieu
- ✓ Les transferts de matière internes (intragranulaire): transfert de masse interne macroporeux et transfert interne microporeux. Dans le premier cas, les molécules se propagent des grains vers le centre à travers les macropores, ils s'effectuent en général en phase fluide, Le coefficient de diffusion poreuse D_p caractérise cette migration. Dans la phase de transfert de masse interne microporeux, les molécules adsorbées diffusent à travers les réseaux de micropores. Le coefficient de diffusion superficielle D_s est spécifique de cette étape (**Krou, 2010**), des auteurs les regroupent parfois sous un seul coefficient de diffusion effectif D_{eff} .
- ✓ Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie, cette étape est très rapide.

Il est admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport, à savoir le transfert de masse externe et la diffusion intragranulaire.

IV.4.1. Modèles basés sur la composition des milieux :

IV.4.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Il est le plus ancien des modèles cinétiques, et a été proposé par (**Lagergren, 1898**) cité dans (**Ho, 2004**), il repose sur l'hypothèse que l'adsorption est limitée par la formation d'une liaison entre le soluté et le site actif, et que l'adsorption est réversible, la constante de vitesse s'obtient à partir de la loi de vitesse qui s'écrit selon l'équation (IV.5) (**Ho et al., 2000**):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t)) \quad (IV.5)$$

$q(t)$: Quantité de soluté adsorbé au temps t ,

q_{eq} : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (en $mg \cdot g^{-1}$),

t : Temps de contact en minutes,

k_1 : Constante de vitesse pour le premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites :

$q = 0$ à $t = 0$ et $q = q$ à $t = t$ donnent l'expression (IV.6) :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = k_1 t \quad (IV.6)$$

Le tracé de $\ln \frac{q_e - q}{q_e}$ en fonction de t permet la détermination de k_1 .

IV.4.1.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre :

L'équation est utilisée pour décrire la cinétique de réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho, 2004). Ce modèle suggère une chimie-sorption, il suppose une hétérogénéité des sites de fixation, une énergie d'adsorption constante et une indépendance du taux de recouvrement des sites, et aucune interaction entre les molécules adsorbées (Errais, 2011). Ce modèle prend en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Le modèle s'écrit selon l'expression (IV.7):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2 \quad (IV.7)$$

$q(t)$: Quantité de soluté adsorbée au temps t .

q_{eq} : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (en $mg.g^{-1}$).

t : Temps de contact en minutes.

k_2 : Constante de vitesse pour le second ordre ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

La linéarisation de l'équation donne l'expression (IV.8):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} . t \quad (IV.8)$$

IV.4.2. Modèles basés sur la diffusion moléculaire :

IV.4.2.1. Modèle de la diffusion intraparticulaire :

Ce modèle a été développé par (Weber-Morris, 1963) et (McKay, 1980) cités dans (Yeddou-Mezenner *et al.*, 2009). La molécule migre par diffusion dans le liquide, et pénètre dans les pores selon l'axe de ceux-ci, elle s'équilibre le long de la paroi par adsorption. L'équation (IV.10) permet la détermination de la constante de diffusion intraparticulaire qui dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée ainsi que de la taille et du nombre de pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

$$q(t) = k_d t^{1/2} + C \quad (IV.9)$$

k_d : Constante de diffusion intraparticulaire en $mg.g^{-1}.h^{-1/2}$

C : Constante représentative de l'épaisseur de la couche limite de diffusion en ($mg.g^{-1}$).

IV.4.2.2. Modèle d'Elovich :

Le modèle d'Elovich est utilisé avec succès pour décrire la cinétique du second ordre, il suppose que la surface du solide est énergétiquement hétérogène, et ne propose aucun mécanisme d'interaction adsorbat-adsorbant (**Chien, 1980**) cité dans (**Yeddou-Mezenner et al., 2009**), ce modèle semi-empirique peut décrire une chimisorption (**Yu et al., 2010**) selon l'équation (IV.10):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp.(-\beta q_t) \quad (IV.10)$$

α est une constante qui représente le taux initial d'adsorption et β est une constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimie-sorption en g.mg^{-1} et à la chaleur d'adsorption. La forme linéaire peut s'écrire selon l'équation (IV.11):

$$q_t = b + k_e \ln q_t \quad (IV.11)$$

k_e est la constante de vitesse d'Elovich en mg.g^{-1} .

IV.4.2.3. Modèle de Bangham :

L'équation de Bangham représentée par l'équation (IV.12), étudiée par (**Chakrapani et al., 2010**), permet de décrire si la diffusion dans les pores est la seule étape qui contrôle la vitesse lors du procédé d'adsorption.

$$\log \log \frac{C_i}{(C_i - C_s q_t)} = \log \frac{k_b C_s}{2.303 V} + \alpha \log t \quad (IV.12)$$

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg.L^{-1})

V : Volume de la solution (mL)

C_s : Concentration massique (masse d'adsorbant par litre de solution) (g.L^{-1})

q_t : Quantité d'adsorbat retenue au temps t (mg.g^{-1}).

Dans l'expression (IV.12), k_b et $\alpha < 1$ sont des constantes qui peuvent être déduites de la représentation graphique de $\log \log \frac{C_i}{(C_i - C_s q_t)}$ en fonction de $\log t$.

IV.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption :

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau, la variation globale d'énergie libre ΔG° qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (IV.13)$$

ΔG° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : l'énergie libre standard

ΔH° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) : l'enthalpie standard

ΔS° ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) : l'entropie standard

Le terme enthalpique exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante ; le terme entropique exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et la surface. L'adsorption peut se dérouler de façon exothermique, ou endothermique (**Ramesh et al., 2005**), et la détermination de la chaleur d'adsorption est le critère permettant de différencier la chimie-sorption de la physi-sorption.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de l'équation (IV.14). L'équation (IV.13) associée à l'équation de Vant'Hoff (**Khan et al., 1995**), permet d'aboutir à l'équation(IV.14) d'Eyring (**Laidler et al., 1999**).

$$\ln K_d = + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{IV. 14})$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{IV. 15})$$

Le coefficient de distribution de sorption K_d , est défini comme le rapport de la quantité d'adsorption fixée sur la quantité restante en solution (**Khan et al., 1995**).

IV.6. Application de l'adsorption pour l'élimination des phosphates :

L'adsorption désigne le transfert de solutés en phase liquide à des adsorbants en phase solide. La séparation du phosphore par adsorption pendant la coagulation, suivie de l'élimination par sédimentation et filtration, a été utilisée pour la première fois dans les années 1950 et a depuis été utilisée pour traiter l'eau et les eaux usées (**Rittmann et al., 2001**).

L'élimination des phosphates des eaux usées par adsorption à l'aide de différents matériaux a été explorée. L'enlèvement des phosphates, par adsorption, a intéressé beaucoup d'auteurs, la littérature en est abondante et des auteurs proposent des adsorbants qui présentent un intérêt économique pour leur application. L'élimination du phosphate a été réalisée sur de hematite (**Huang, 2004**), dolomite (**Karaca et al., 2004**), cendres volantes (**Oguz, 2005 a**), Calcite (**Karageorgiou et al., 2007**), laitier des hauts fourneaux (**Oguz, 2004, 2005 b**), bauxite (**Altundogan et al., 2001**), boehmite (**Tang et al., 1997**), boues rouges (**Zhao et al., 2009**), hydroxydes générés de l'électrocoagulation (**Golder et al., 2006**), goethite (**Hongshao et al., 2001**), pyrrhotite (**Li.R et al., 2013**), cendres volantes et les boues rouges (**Li.Y et al., 2006**), adsorbants inorganiques de carbonate de calcium et de magnésium amorphe (**Xu.N et al., 2014**), et la diatomite par (**Xie et al., 2014**).

Des adsorbants présentant un intérêt pour des applications économiques, dénommés adsorbants « *bon marché = low-cost* » issus d'industries productrices de métaux, des mines,

ont été proposés et étudiés pour l'élimination des phosphates par adsorption. Une catégorie d'adsorbants dits naturels pour l'adsorption des phosphates a également fait l'objet de nombreuses études. De multiples travaux publiés concernant l'adsorption des phosphates sur différents types de matériaux ont montré des capacités d'adsorption intéressantes, ces derniers peuvent être classés en produits naturels, en sous-produits industriels issus de l'industrie minière, et en produits synthétisés.

IV.6.1. Produits naturels :

Dans cette catégorie nous pouvons citer :

- **L'apatite naturelle** : L'apatite naturelle est un matériau calcaire qui présente un potentiel certain pour l'élimination des phosphates. Il a permis de relever une forte affinité chimique entre les apatites et le phosphore, c'est un matériau constitué d'un pourcentage massique de 37% en Calcium et 17% en Phosphore. Les valeurs expérimentales modélisées par l'équation de Langmuir ont donné, à T égale à 25°C, une la constante de Langmuir $K=0,15 \text{ L.mg}^{-1}$ et $q=4,76 \text{ mg.g}^{-1}$ avec $R^2=0,97$. Le tracé de la variation du coefficient de distribution K_d n'a pas donné une évolution linéaire mais plutôt une courbe convexe, cela a conduit les auteurs à supposer qu'il y'a au moins deux mécanismes dans la sorption des phosphates sur l'apatite. Ils suggèrent que l'adsorption prédomine tant que la surface est loin de l'état saturé, il est par contre inhibé quand le degré de saturation est atteint conduisant ainsi à la précipitation qui devient ainsi le mécanisme qui prévaut (**Molle et al., 2005**).
- Le pH est l'un des paramètres étudiés pour l'adsorption des orthophosphates sur la **calcite naturelle**. Les résultats obtenus ont montré que le procédé est plus effectif dans les régions de pH très basiques conduisant ainsi à une élimination complète de tous les phosphates. Les mesures électrocinétiques indiquent que l'adsorption a lieu sur la surface de la calcite et que des quantités très significatives en phosphates peuvent être adsorbées sur des masses très réduites de calcite (**Karageorgiou et al., 2007**).
- Les expériences d'adsorption des phosphates sur la **calcite** ont été conduites en batch, les paramètres étudiés comprennent le pH, l'activité des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} and HCO_3^- , ainsi que résultats obtenus ont montré une forte sorption des phosphates. La quantité de phosphates adsorbée varie selon la composition du milieu, en particulier, elle augmente lorsque l'activité des ions carbonates diminue à pH constant, et lorsque le pH augmente à activité des ions carbonates constant (**Sø et al., 2011**).
- La **sciure de bois du pin d'Alep chimiquement modifiée**, a été étudiée comme biomasse pour l'enlèvement des ions phosphates. Elle a montré un large potentiel pour l'adsorption, cette possibilité d'application est due à la disponibilité de groupes fonctionnels tels que les alcools, les aldéhydes présents dans la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, qui peuvent être le siège de réactions chimiques telles que la condensation, l'estérification et la copolymérisation. Les résultats expérimentaux

suivent avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,96, l'isotherme de Freundlich (**Benyoucef et al., 2011**).

- La déphosphatation par adsorption sur les hydroxydes de fer des coquilles d'œuf a été étudiée par (**Yeddou-Mezenner et al., 2009**), les résultats obtenus ont montré un potentiel élevé pour la déphosphatation qui a atteint une capacité d'adsorption de $14,5 \text{ mg.g}^{-1}$.
- La **Kappaphycus Alverezii**, est une algue rouge, elle est l'une des plus importantes sources de la Kappa-Carrageenan qui est utilisée pour des usages médicaux, elle intervient en tant qu'homogénéiseur dans les produits laitiers, ou ajoutée aux pâtes de dentifrice. Des études récentes réalisées par (**Rathod et al., 2014**), ont montré que la K. Alverezii est une biomasse qui a présenté des capacités d'élimination des métaux lourds des eaux. L'auteur l'a testé comme biosorbant naturel pour l'élimination des phosphates. La capacité d'adsorption est optimale à $\text{pH} = 6$ puis diminue pour un pH supérieur à 6,0 pour une concentration initiale de 40 mg.L^{-1} et pour $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, la capacité d'adsorption atteinte est de 23 mg.g^{-1} . Les isothermes de Langmuir et celles de Freundlich ont modélisé les données expérimentales. A $T=298\text{K}$, et avec un coefficient de corrélation $R^2=0,943$ pour Langmuir la constante $K=0,013 \text{ L.mg}^{-1}$ et la capacité d'adsorption de $72,6 \text{ mg.g}^{-1}$; alors que pour Freundlich et avec un coefficient de corrélation $R^2=0,918$, la constante $K_f(\text{L.g}^{-1})=2,036$, $n=1,398$. Ces résultats suggèrent une distribution des sites actifs homogène et hétérogène, les propriétés de biosorption sont complexes et font intervenir plusieurs mécanismes dont la diffusion qui est contrôlée par le film.
- Le **lait de soja** 'okara' a été modifié avec du FeCl_3 0,25 M (okara chargé en fer, 'ILO') pour améliorer la capacité d'adsorption du phosphore. La sorption des phosphates sur l'ILO a été réalisée par (**Nguyen et al., 2013**) dans des conditions de $\text{pH}=3$, une concentration initiale en phosphore de 25 mg.L^{-1} , une dose de biosorbant de 20 mg.L^{-1} et un temps de contact de 7 h. Sur la base du modèle de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption du phosphate par l'ILO était de $4,785 \text{ mg.g}^{-1}$.
- La **pyrrhothite** est un sulfure de fer présent sur terre, il représente une matière première pour fabriquer l'acide sulfurique. L'abattement obtenu sur une eau phosphatée synthétique de $17,1 \text{ mg.L}^{-1}$ a atteint un rendement de 99,1%. L'isotherme d'adsorption suit le modèle de Langmuir avec $q_{\text{max}} = 0,92 \text{ mg.g}^{-1}$ et un coefficient $K(\text{L.mg}^{-1})=0,24$ et un $R^2=0,98$, La cinétique suit le pseudo-ordre 2 avec $q_e=434,78 \mu\text{g.g}^{-1}$ à $\text{pH}=6$ et avec $R^2=0,993$ (**Li.R et al., 2013**).

IV.6.2. Les sous-produits industriels :

- Le résidu de l'industrie métallurgique pour la fabrication de l'acier, a été étudié par (**Oguz, 2005 b**). C'est le laitier des hauts fourneaux, dont la composition est la suivante (40% de SiO_2 , 11%, de Al_2O_3 , 38% de CaO). Il a été un excellent adsorbant

pour les métaux lourds présents dans les eaux usées. La richesse de ce matériau en alumine et en silicates a poussé l'auteur à l'utiliser pour l'adsorption des phosphates. L'adsorption est favorable à une augmentation de température. La cinétique suit le modèle du pseudo-second ordre à $\text{pH} = 4,5$, $q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 3,00$ pour $R^2 = 0,99$. Les isothermes de Freundlich et de Langmuir sont adaptées pour représenter les points expérimentaux, les résultats sont $K = 0,79\text{L.g}^{-1}$ et $n = 2,2$ obtenus avec un $R^2 = 0,97$ pour Freundlich. Pour Langmuir, $q_{\text{max}} = 3,560 \text{ mg.g}^{-1}$ et $K \text{ (L.mg}^{-1}\text{)} = 0,037$ et avec un coefficient $R^2 = 0,968$.

- Parmi les sous-produits industriels étudiés pour la déphosphatation, figurent les **cendres volantes et les boues rouges**. (Li.Y *et al.*, 2006) ont travaillé sur les boues rouges (BR) qui sont un sous-produit de fabrication de l'Aluminium à partir de la bauxite par le procédé Bayer. Ces boues rouges constituent un énorme problème environnemental vu leur alcalinité et les quantités générées élevées. L'auteur cite qu'elles ont des capacités d'élimination intéressantes du Fluor, du chrome hexavalent, des phosphates, du Cu, Zn, du Ni. Les cendres volantes sont des déchets solides considérés également comme des sous-produits. Ces adsorbants ont été testés sans et avec activation thermique et chimique, les résultats ont montré une augmentation significative de leur capacité d'adsorption après activation. Le modèle de Langmuir a mieux modélisé les points expérimentaux pour les deux adsorbants qui sont en fait, un mélange hétérogène de plusieurs minéraux.
- Les **boues rouges (BR)** utilisées par (Liu.C *et al.*, 2007) contiennent une forte teneur en TiO_2 et Fe_2O_3 . Elles ont été étudiées sans et avec traitement chimique et thermique. L'effet de l'activation qu'il soit chimique ou thermique est significatif. La BR traitée pendant deux heures à 80°C et avec une solution acide de HCl à 0.25M a présenté les rendements de déphosphatation les plus élevés. L'isotherme de Langmuir a correctement simulé les valeurs expérimentales, la capacité d'adsorption maximale de la BR sans activation a atteint $95,5\text{mg.g}^{-1}$, $155,2\text{mg.g}^{-1}$ pour une BR activée à 700°C pendant 2h, et $202,93 \text{ mg.g}^{-1}$ pour une BR activée avec HCl à 0,25M à 80°C .
- Les **scories d'aciérie** des hauts fourneaux, sont un résidu de l'industrie métallurgique pour la fabrication de l'acier, ils ont l'avantage d'avoir une forte teneur en Alumine et en silicates de chaux. (Oguz, 2005 b) a étudié la cinétique d'adsorption des phosphates sur les scories, il a montré que le modèle de second ordre a bien modélisé les valeurs expérimentales conduites à différents pH et à différentes températures. La valeur de $q_e = 2,79 \text{ mg.g}^{-1}$ à $T = 298\text{K}$ et $q_e = 3 \text{ mg.g}^{-1}$ pour un $\text{pH} = 4,5$.
- Les **boues des mines de phosphates** sont des déchets générés en très grandes quantités par l'industrie minière qui sont déversés dans l'environnement sans qu'aucun procédé de réutilisation n'ait été proposé, ils ont été étudiés par (Jellali *et al.*, 2011) pour l'élimination des phosphates. Des études récentes, sur son utilisation comme un adsorbant à bas coût pour l'élimination des phosphates sous des conditions

dynamiques, ont donné des résultats satisfaisants. La cinétique suit un modèle de pseudo-second-ordre qui a donné un coefficient de corrélation de 0,989.

IV.6.3. Les produits synthétisés:

- L'électrocoagulation génère des boues contenant des hydroxydes métalliques, qui ont été calcinés à 600°C. Elles ont été utilisées par (**Golder *et al.*, 2006**), l'adsorption de phosphates est due à l'échange de ligands entre le groupe OH⁻ sur la surface d'oxyde et les phosphates du milieu aqueux avec la formation du complexe. L'élimination des PO₄³⁻ est élevée à des valeurs de pH plus basses et des températures plus élevées indiquant la nature endothermique de l'adsorption. Les résultats expérimentaux suivent l'isotherme de Langmuir et suggère une couverture monocouche des molécules adsorbées. Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre fournit le meilleur ajustement aux résultats expérimentaux à différentes doses d'adsorbant et température d'adsorption. L'énergie d'activation (10,33 kJ.mol⁻¹) est calculée sur la base des constantes de vitesse de pseudo-deuxième ordre de l'équation d'Arrhenius, ce qui indique que l'élimination de phosphates correspond à une chimie-sorption activée.
- Les **hydrogels de chitosane microsphériques** (HCM) ont été utilisés par (**Leduc, 2015**) comme adsorbant pour éliminer les phosphates (PO₄³⁻) en solution aqueuse. Des expériences ont été réalisées pour étudier la cinétique d'adsorption du phosphate par le HCM. Ils ont atteint l'équilibre d'adsorption en 30 minutes. Le modèle de cinétique d'adsorption qui convient le mieux est le pseudo second ordre ($R^2 > 0,999$). Le modèle d'adsorption de Freundlich a donné un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,975$). Les valeurs moyennes d'énergie libre indiquent que la sorption était de nature physique. Les valeurs d'énergie libre (ΔG°) et d'enthalpie (ΔH°) ont démontré le caractère spontané et exothermique de la réaction et la valeur négative de (ΔS°) indique une diminution de l'entropie.
- Les **déchets de coquilles d'œuf calcinés** à 800°C ont été utilisés par (**Köse *et al.*, 2011**). comme adsorbant pour l'élimination des phosphates. Le pourcentage d'abattement atteint plus de 99% sur l'intervalle de pH allant de 2 à 10, avec une capacité d'adsorption de 23 mg.g⁻¹. L'isotherme suit Freundlich avec un coefficient n= 0,79 et un R² de 0,96. La cinétique suit le modèle du second ordre, dont k_e (g/mg.min) = 0,689 et q_e (mg.g⁻¹) = 9,97 à 25°C.
- Des **adsorbants inorganiques de carbonate de calcium et de magnésium** amorphes ont été synthétisés par (**Xu.N *et al.*, 2014**), avec une taille, une orientation et une morphologie spécifiques et leur application a été étendue à l'environnement. L'espèce Mg a été introduite dans l'aragonite (CaCO₃) avec variation du rapport Mg / Ca. Si le rapport (Mg / Ca > 0,5), le carbonate de calcium et de magnésium amorphe (ACMC) est synthétisé. La quantité de phosphate absorbée en monocouche atteint le maximum à 2,0 mmol.g⁻¹ pour l'ACMC, qui est 10 fois plus forte que celle de la calcite à 0,19 mmol.g⁻¹. Cette étude a donc indiqué que le matériau ACMC (Mg / Ca = 4:6) peut être

utilisé comme un adsorbant idéal et efficace pour l'élimination des hautes concentrations des phosphates des eaux usées.

- Les **cendres volantes** ont été modifiées par l'acide sulfurique par (**Xu.K et al., 2010**) pour l'élimination des phosphates. Cette modification chimique améliore de manière significative la capacité de sorption des phosphates par les cendres volantes. La surface spécifique des cendres volantes a augmenté 8,8 à 32,5 m².g⁻¹ après traitement à l'acide sulfurique. L'adsorption des phosphates par les cendres volantes modifiées est bien décrite par l'équation isotherme de Langmuir, la capacité d'absorption est de 9,15 mg.g⁻¹.
- L'étude de (**Georgantas et al., 2007**) a montré que, lorsque les **ortho phosphates** et les **métaphosphates** sont présents simultanément en solution, ils présentent des affinités différentes pour les sites de surface de Al(OH)₃, les rendements d'élimination des orthophosphates sont meilleurs que ceux obtenus pour les métaphosphates. L'âge de Al(OH)₃ est également un paramètre important qui fait décroître la capacité d'adsorption des phosphates. L'augmentation de la température a un effet positif sur la capacité d'adsorption des phosphates. L'isotherme d'adsorption des orthophosphates sur Al(OH)₃ a été mieux modélisée selon Freundlich, la constante $K_f=0,049$ (m³.kg⁻¹), et $(1/n) = 0,19$ avec un coefficient $R^2 = 0,976$.

IV.7. Influence de la présence d'autres ions :

La présence de certains ions peut influencer sur l'efficacité de déphosphatation, ainsi la présence de Mg²⁺ et de Ca²⁺ peut augmenter l'adsorption du phosphate par la calcite car ces cations peuvent former des liaisons CO₃-Mg-PO₄, et CO₃-Ca-PO₄ avec les sites carbonates présents sur la surface de la calcite (**Millero et al., 2001 ; Liu et al., 2012**).

En plus de la présence du magnésium qui favorise l'élimination des phosphates, la présence des ions sulfates, n'affecte pas l'élimination des phosphates, par contre que les ions carbonates diminuent l'élimination des phosphates par la kaolinite (**Kamiyango et al., 2009**).

L'élimination du phosphate n'a pas été significativement modifiée par adsorption sur la coquille d'œuf calcinée, en présence de 10 à 50 mg.L⁻¹ d'ions sulfate, nitrate et ammonium (**Köse et al., 2011**).

Dans des conditions basiques fortes, l'élimination des phosphates augmente avec l'augmentation des sulfates sur la calcite (**Liu.Y et al., 2012**).

Le fluor peut diminuer l'élimination des phosphates, quel que soit le pH, car le fluor entre en compétition avec les phosphates, pour la formation de CaF₂ (**Turner et al., 2010**), (**Liu.Y et al., 2012**).

(Georgantas *et al.*, 2007) a montré dans son étude, que la présence des ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Chlorures, et à $\text{pH} = 6$, n'a aucune influence sur l'adsorption des orthophosphates et des métaphosphates sur l'hydroxyde d'Aluminium.

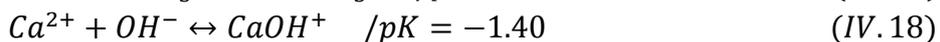
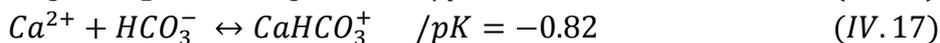
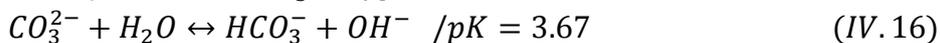
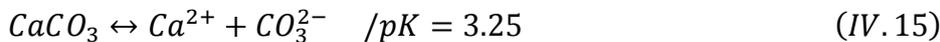
IV.8. Influence du pH :

L'étude effectuée par (Castaldi *et al.*, 2010) sur l'influence du pH, a montré que la quantité de phosphates adsorbée par les boues rouges (bauxite) augmente à mesure que le pH diminue, elle est égale à $4,871 \text{ mmol}^{-1}$ à pH égal à 4, elle est égale à $0,924 \text{ mmol}^{-1}$ à pH égal à 7,0 et puis à $0,266 \text{ mmol}^{-1}$ à pH égal à 10,0. Ces résultats sont en accord avec d'autres auteurs qui ont travaillé sur les boues rouges activées ou non.

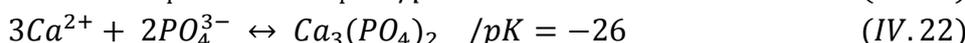
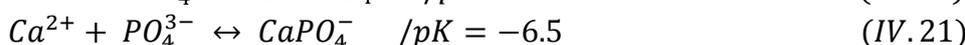
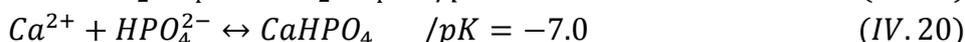
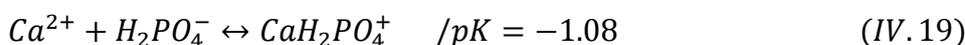
Dans l'étude de (Xie.F *et al.*, 2014) sur l'adsorption des phosphates sur la diatomite, et dans la plage de pH de 5,0 à 10,0, les ions phosphates présentent une faible adsorption sur la diatomite brute. La capacité de sorption a diminué de $4,52 \text{ mg.g}^{-1}$ à $1,09 \text{ mg.g}^{-1}$ quand le pH augmente de 5,0 à 10,0. Le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ déposé sur de la diatomite a donné des capacités de sorption supplémentaires qui ont fait augmenter la capacité d'adsorption dans la gamme de pH de 5,0-10,0. Après calcination, la surface spécifique et la capacité de sorption de l'adsorbant sont devenues plus élevées. La capacité de sorption peut atteindre $45,72 \text{ mg.g}^{-1}$ avec un pH initial de 5,0, ce qui est 42 fois plus élevé que celui de la diatomite brute.

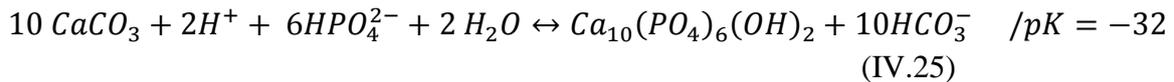
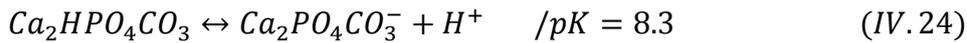
L'adsorption des orthophosphates et des métaphosphates sur l'hydroxyde d'aluminium, a été étudié par (Georgantas *et al.*, 2007), les 2 ions ont eu un comportement similaire en adsorption, pour l'effet de la variation de pH, en effet un maximum d'élimination a été obtenu pour les deux espèces à $\text{pH} = 5-6$.

Les réactions d'hydrolyse de la calcite proposées par (Karageorgiou *et al.*, 2007), à des valeurs de pH inférieur à 8, conférant au minéral une surface positive, sont représentées par les réactions (IV.15), (IV.16), (IV.17), (IV.18):



Pour une valeur de $\text{pH} > 8$, des espèces négatives pouvant se former dans cette plage, sont prépondérantes, mais les espèces positives sont encore présentes. Le procédé d'adsorption sur la surface de l'adsorbant peut être décrit selon les réactions suivantes (Karageorgiou *et al.*, 2007) :





IV.9. Récupération du phosphore :

Le phosphore étant une ressource limitée, sa récupération pourrait être une source prometteuse à partir des eaux usées. L'auteur (**Egle et al., 2016**) dans son étude a développé une approche méthodologique pour une évaluation technique, environnementale et économique comparative des technologies de récupération du phosphore à partir des différents effluents d'eaux usées.

Les précipités de $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (sturvite) formés, lorsque de grandes concentrations en phosphates et ammonium sont présentes (nécessitant un ajout de quantités de Mg si les eaux usées n'en contiennent pas) représentent des opportunités pour la récupération de Phosphore des eaux usées et constitue une matière première pour l'industrie des fertilisants. Il en est de même pour les précipités d'hydroxyapatites à condition qu'il n'y ait pas une présence de contaminant tel que les métaux lourds (**De-Bashan et al., 2004**) ; (**Rittman et al., 2011**).

Dans une approche magnétique, les nutriments solubles sont adsorbés sur des matériaux possédant des propriétés magnétiques telles que la magnétite, le Zirconium Ferrate, les polluants séquestrés peuvent être par la suite récupérés par séparation et capture des particules grâce à un générateur électrique magnétique. Ce procédé peut s'appliquer pour la récupération de P, N et K et c'est une technologie qui peut être intégrée dans les procédés classiques (**Mehta et al., 2015**).

Chapitre V : Matériel et Méthodes

Dans cette partie, nous donnerons les différents produits et les dispositifs utilisés (montage expérimental), les méthodes analytiques normées de dosages des paramètres suivis :

V.1. Coagulation -Floculation :

Les expériences du procédé de coagulation floculation ont été réalisées avec le Jar Test. Les pales en acier inoxydable de dimension 7,5 cm×2,5 cm peuvent tourner avec une vitesse de rotation variant entre 0 et 300 tpm. Cet appareil permet de travailler simultanément avec 6 béchers de 1L. Les conditions de coagulation floculation choisies sont les suivantes (Ösacar, 2003):

- ✓ Une agitation rapide à 200 tpm pendant 1 minute.
- ✓ Une agitation lente à 45 tpm pendant 30 minutes.
- ✓ Une décantation sans agitation pendant 30 minutes pour séparer la phase floculée de la phase liquide.

L'étude est basée sur le suivi de l'abattement des phosphates pour des concentrations initiales en orthophosphates de 10, 20, 30, 40 et 50 mg.L⁻¹

Nous avons optimisé les paramètres suivants :

- Le pH du milieu : quatre valeurs de pH ont été testés 5, 6,7 et 8. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude 0,1 N et de l'acide chlorhydrique à 0,1 N.
- La concentration du sulfate d'Aluminium Al₂(SO₄)₃, 18H₂O, préparées à partir d'une solution mère à (5 g.L⁻¹) : 10, 20, 30, 40 et 50 mg.L⁻¹.
- Des échantillons de surnageant ont été prélevés, filtrés puis analysés.

V.2. Electrocoagulation :

Nous avons déposé dans un réacteur quatre électrodes parallèles en aluminium que nous avons placé verticalement, elles sont connectées à un générateur de courant continu.

Le dispositif représenté par la **Figure V.1** de l'électrocoagulation bipolaire en série, menée en batch est constitué de :

- ✓ Un Bécher de 500 mL avec une section de 10 cm.
- ✓ Un générateur de courant électrique type « MCP Lab electronics »
- ✓ Un agitateur magnétique
- ✓ Quartes (04) électrodes rectangulaires en aluminium
- ✓ Fils de connexion

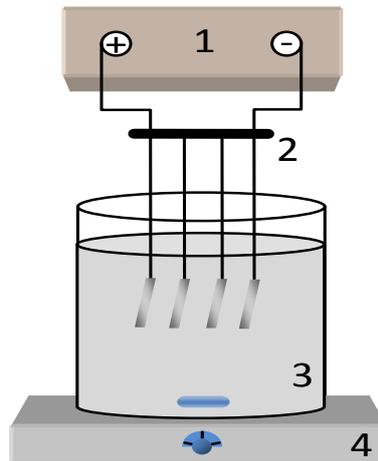


Figure V.1 : Dispositif expérimental d'électrocoagulation en batch

1: Générateur de courant ; 2: Système à 4 électrodes en Aluminium en mode série bipolaire ; 3: Réacteur d'électrocoagulation ; 4: Plaque d'agitation

Les paramètres suivis pour les expériences en batch sont les suivantes :

- Le pH du milieu : Cinq pH ont été testés 4, 5, 6, 7 et 8. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude 0.1 N et de l'acide chlorhydrique à 0.1 N.
- La concentration de NaCl de 8,55 à 25,64 (mM). La conductivité de la solution est ajustée avec du NaCl.
- La densité de courant : Cinq valeurs de densité de courant ont été étudiées de 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, et 0,15 A.dm⁻².
- La concentration initiale en phosphates : cinq valeurs de concentrations étudiées de 10, 20, 30 40 et 50 mg.L⁻¹.
- Durée de traitement : Les échantillons ont été prélevés à intervalles d'une minute pendant les cinq premières minutes, ensuite chaque cinq minutes pendant 50 min. Ils sont ensuite filtrés et analysés.

Les paramètres étudiés, pour les expériences menées en continue, dont le dispositif expérimental est représenté par la **Figure V.2**, sont le pH, la concentration initiale des phosphates, la densité de courant, et le débit d'alimentation qui varie de 2 à 9 L.h⁻¹.

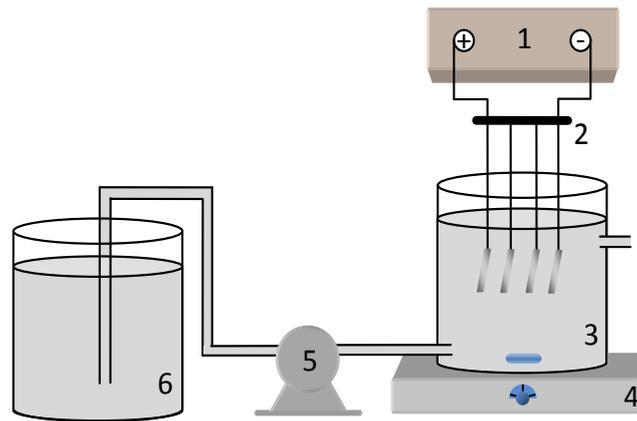


Figure V.2 : Dispositif expérimental d'électrocoagulation en continu

1: Générateur de courant ; 2: Système à 4 électrodes en Aluminium en mode série bipolaire ; 3: Réacteur d'électrocoagulation ; 4: Plaque d'agitation ; 5 : Pompe péristaltique ; 6 : Bac d'alimentation

V.3. Adsorption :

Les échantillons de marbre en poudre utilisés dans cette étude ont été obtenus, à partir de la poussière de certains ateliers de traitement de marbre privés situés dans la ville de Bejaia, en Algérie. Avant d'effectuer des expériences en batch, le marbre en poudre a été tamisé et la fraction avec une taille (25-65 μm) a été retenue.

Les groupes fonctionnels de la poudre de marbre ont été caractérisés par l'analyse infrarouge. Les spectres infrarouges transformés de Fourier (FT-IR) ont été enregistrés par la technique des pastilles de KBr en utilisant un instrument SHIMADSU FT-IR (modèle 84005).

Les composants chimiques de la poudre de marbre ont été définis en utilisant la spectroscopie par diffraction des rayons X. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO à 25 ° C, avec un rayonnement Cu $K\alpha$. Les motifs XRD ont été enregistrés dans la gamme θ compris entre 2 et 70 °, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, la puissance du générateur à Rayon X est alimenté par une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. Le tube à rayons X absorbe la raie de longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre 1,5418 = [\AA], la vitesse de balayage = 0,024757 [$^{\circ} / \text{s}$].

La surface et la porosité de la poudre de marbre ont été mesurées en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett, Teller (BET). Les échantillons de la poudre de marbre ont un volume poreux total de 0,443 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les pores de moins de 99,2 \AA (rayon) à $P / P_0 = 0,89515$ et sa surface spécifique mesurée est de 36,16 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Pour les essais d'adsorption, un volume de 500 mL de solution de phosphates où ont été variés les paramètres suivants :

- ✓ La concentration initiale des phosphates de 10, 20, 30 40 et 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ✓ Le pH de 4 à 8

- ✓ Les masses de poudre de marbre 0,25 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 1 et 5 g.L⁻¹.
- ✓ La vitesse d'agitation 50, 100, 150 et 200 tpm.
- ✓ La température 15, 20, 30 et 40°C.

Des échantillons de floes récupérés après filtration ont été séchés puis calcinés dans un four pendant une heure, puis ont été caractérisés par la spectroscopie infra rouge et par diffraction RX.

V.4. Dosage des phosphates :

Le dosage des phosphates se fait en milieu acide et en présence d'heptamolybdate d'ammonium, ils donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développent une coloration bleue pouvant être dosée colorimétriquement à une longueur d'onde de 880 nm selon la norme NF EN 1189.

Une courbe d'étalonnage a été tracée afin de pouvoir déterminer sa concentration en solution.

Le taux d'abattement des phosphates est calculé selon la relation (V.1)

$$\%E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} 100 \quad (V.1)$$

%E : Pourcentage d'élimination des phosphates.

C_i : Concentration initiale en phosphates

C_f : Concentration finale en phosphates

V.5. Analyse de l'eau de robinet :

La procédure expérimentale est la suivante: un volume défini de la solution mère de phosphates avec une concentration de 5g L⁻¹ de P-PO₄³⁻ a été dilué à la concentration expérimentale avec de l'eau de robinet dont les paramètres physiques et chimiques figurent sur le Tableau V.1 :

Tableau V.1 : Paramètres physiques et chimiques de l'eau de robinet

Paramètres	Valeurs
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	0,103
Dureté Ca ²⁺ (°F)	17
Dureté totale (Ca ²⁺ , Mg ²⁺) °F	34,6
Chlorure Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	92,17
TAC (meqg.L ⁻¹)	5,25
pH	7,5

V.6. Caractérisation du rejet laitier reconstitué :

Afin d'obtenir un effluent ayant une composition constante au cours des expériences, nous avons dissous 5 g de poudre de lait dans 1 L d'eau de robinet, afin d'obtenir un rejet laitier avec une concentration moyenne en phosphates, équivalente à celle des eaux blanches (eaux de rinçage et de nettoyage) rejetées par une laiterie. Les caractéristiques du rejet figurent sur le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Caractéristiques du rejet laitier.

Paramètres	Valeurs
DCO (mg d'O ₂ .L ⁻¹)	5500 – 7000
Phosphates (mg. L ⁻¹)	22 – 28
Nitrates (mg. L ⁻¹)	40 – 45
MES (g. L ⁻¹)	4 – 4,5
pH	6,5 – 7,5
Protéines (g. L ⁻¹)	2,4 – 2,6
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	0,800

Chapitre VI : Résultats et Discussions

VI.1. Coagulation chimique :

La déphosphatation par la coagulation chimique a été menée dans un jar-test, le pH, la quantité de coagulant et la concentration initiale des phosphates ont été étudiés, ces variables peuvent affecter le traitement chimique, d'autres variables peuvent influencer, il s'agit de la durée et la vitesse de l'agitation rapide, la durée de l'agitation lente et de la décantation (**Clark et Stephenson, 1999**) indique une vitesse variant de 100 à 400 tpm pour une durée de 60 à 120 s suivi d'une agitation lente de 30 minutes à une vitesse de 30 tpm. Cette vitesse influence fortement le processus de floculation, elle conditionne le grossissement des floccs par agrégation (**Zhan et al., 2011**).

VI.1.1. Influence du pH :

Nous étudions l'effet du pH initial à une concentration fixe en phosphates, sur l'élimination des phosphates. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure VI.1**.

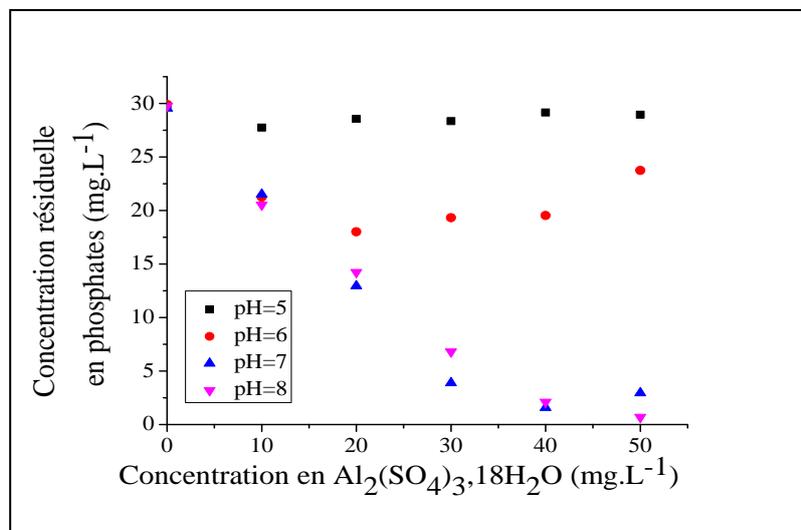


Figure VI.1: Evolution de l'abattement en phosphates en fonction de la concentration du coagulant et du pH à une concentration initiale de phosphate de 30 mg.L^{-1} .

La **Figure VI.1** montre que pour un pH de 5 et 6, le pourcentage d'abattement atteint 40 et 65% respectivement, puis diminue au fur et à mesure que la quantité de coagulant augmente, il est connu que les eaux les plus difficiles à traiter par coagulation sont celles dont la concentration de colloïdes est faible et qui sont peu alcalines. Pour un pH de 7 et 8, l'abattement atteint 92% et 98% respectivement, les milieux neutres et basiques favorisent un meilleur abattement en phosphates.

En effet, dans cette plage de pH, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium avec des petites concentrations d'espèces monomérique et polymérique (**Georgantas et al., 2007**), les ions phosphates s'adsorbent sur l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'efficacité de déphosphatation obtenue est élevée à ces valeurs de pH. Le meilleur effet de floculation par les sels Al^{3+} est généralement observé dans la plage de pH 6,0-8,0. Le

point isoélectrique de l'Aluminium sous forme d'hydroxyde est à pH égal à 7,4, ce qui correspond au pont de solubilité minimale selon (Katz *et al.*, 2008).

VI.1.2. Influence de la concentration des phosphates :

L'effet de la dose du coagulant sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations initiales des phosphates allant de 10 à 50 mg.L^{-1} , est représenté par la **Figure VI.2**.

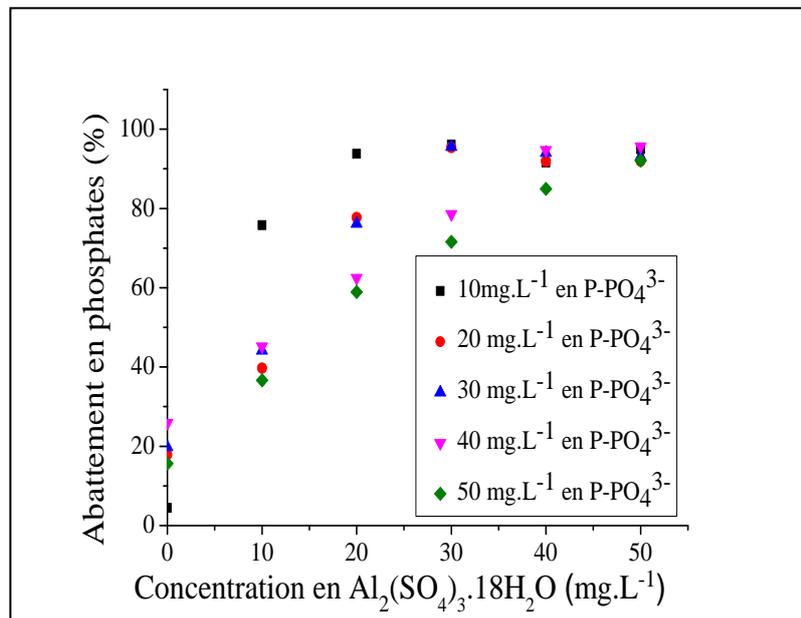


Figure VI.2: Evolution de l'abattement en phosphates en fonction de la concentration du coagulant et de la concentration des phosphates à pH=7.

Pour un pH fixé = 7, nous remarquons sur la **Figure VI.2**, que la quantité du coagulant augmente avec des concentrations croissantes en phosphates (Fytianos *et al.*, 1998). Toutefois, nous observons que la quantité de coagulant nécessitant l'élimination des phosphates d'une solution de 50 mg.L^{-1} est la même que pour celle d'une solution de concentration de 10 mg.L^{-1} .

Aux faibles valeurs de concentrations initiales en phosphates, les phosphates sont éliminés par adsorption sur les particules colloïdales $\text{Al}(\text{OH})_3$ formées lors du processus de coagulation, un excès d'alun est requis pour un enlèvement maximal des phosphates, et plus particulièrement aux faibles teneurs en phosphates. Aux valeurs élevées de charges initiales, les phosphates précipitent sous forme d' AlPO_4 (Özacar *et al.*, 2003). Il est à noter que le seuil de 1 mg.L^{-1} de phosphates résiduels est atteint pour toutes les concentrations étudiées.

La **Figure VI.3** montre l'évolution des pH finaux des solutions, et ce pour un pH initial basique égal à 8, nous constatons que les valeurs du pH atteignent 4,5 pour des valeurs de 10 et 20 mg.L^{-1} de concentration en phosphates et pH = 5,5 pour 30 et 40 mg.L^{-1} , le milieu s'acidifie au fur et à mesure de l'ajout du coagulant, les propriétés acides du sulfate d'Aluminium ajouté font baisser le pH du milieu (Cañizares *et al.*, 2009).

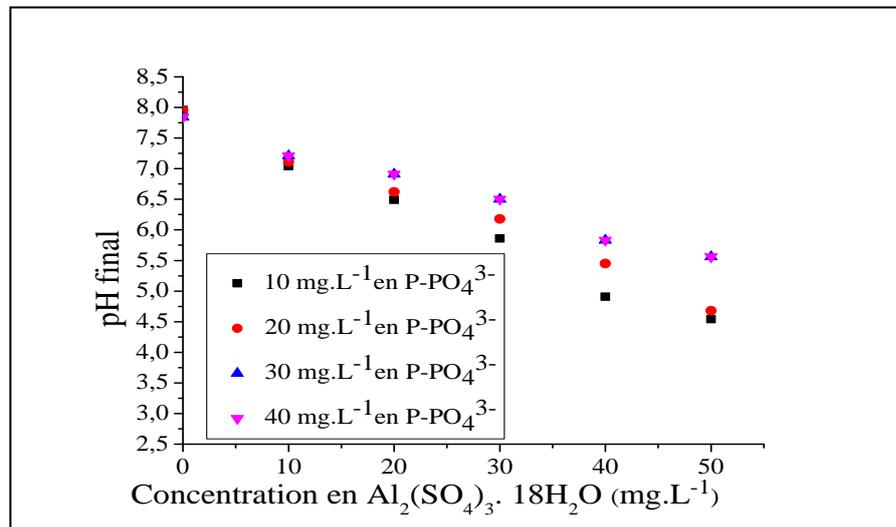


Figure VI.3 : Evolution du pH final en fonction de la concentration du coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations en phosphates

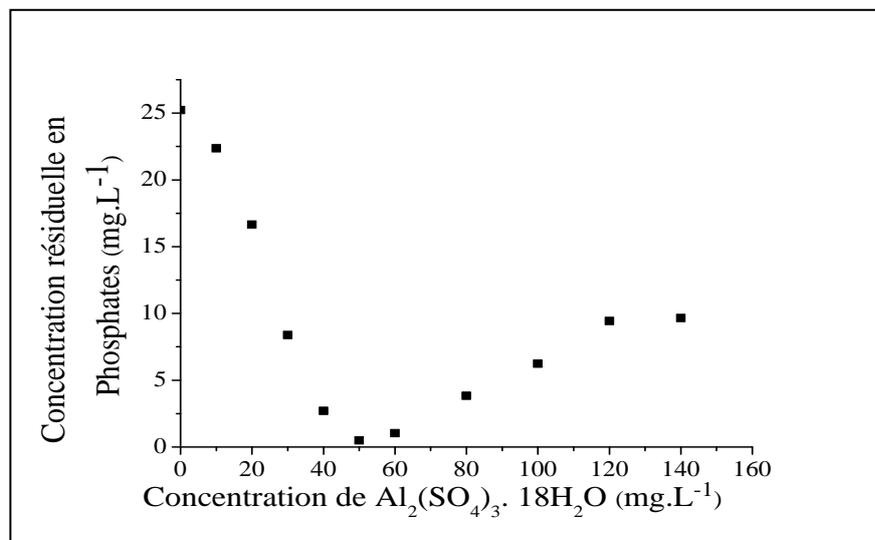


Figure VI.4: Evolution de la concentration résiduelle des phosphates en fonction de la concentration du ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) dans le cas d'un rejet laitier.

A titre d'exemple nous présentons sur la **figure VI.4** la courbe représentant les concentrations résiduelles obtenues sur un rejet laitier ayant un pH de 7,96 et une concentration égale à 25,2 mg.L^{-1} en phosphates. L'abattement maximal obtenu est de 98% atteint avec une teneur de 50 mg.L^{-1} en coagulant, correspondant à une valeur résiduelle en phosphates de 0,50 mg.L^{-1} .

Pour des concentrations en coagulant supérieures, la concentration résiduelle en phosphate augmente, le phénomène s'inverse, le pH atteint n'y assure plus le minimum de solubilité de l'hydroxyde d'Aluminium, les ions Al^{3+} sont libérés en solution, les ions phosphates se stabilisent à nouveau.

VI.1.3. Planification d'expérience appliquée à la coagulation chimique :

VI.1.3.1. Résultats du plan centré composite(CCD) :

Pour le procédé de Coagulation Chimique, quatre variables ont été étudiées X_1 ($\text{pH}_{\text{initial}}$), X_2 (concentration initiale en phosphates en mg.L^{-1}), X_3 (concentration du coagulant en mg.L^{-1}), un plan constitué d'un total de 18 expériences a été réalisé selon un plan CCD composé de 8 expériences factorielles, de 6 expériences axiales et 4 expériences au centre du domaine expérimental.

Le **Tableau VI.1** regroupe à la fois le plan d'expérience avec les facteurs codés et le plan d'expérience avec les facteurs exprimés dans leurs unités initiales.

Tableau VI.1 : Facteurs étudiés et niveaux des variables indépendantes pour le traitement par Coagulation Chimique.

Facteurs	Sym	Niveaux				
		bole	-1,682	-1	0	+1
Concentration en P-PO_4^{3-} (mg.L^{-1})	X_1	3,06	15	32,5	50	61,93
pH	X_2	5,31	6	7	8	8,68
Concentration en Coagulant (mg de Al.L^{-1})	X_3	6,13	30	65	100	123,86

Pour les calculs statistiques, les variables X_i (la valeur réelle d'une variable indépendante) sont codées en x_i (valeur sans dimension de la variable indépendante) selon l'équation (VI.1) suivante:

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta X} \quad (\text{VI.1})$$

Le **Tableau VI.2** représente le plan d'expériences avec les facteurs exprimés dans leurs unités réelles ainsi que les taux d'élimination des phosphates obtenus, exprimés en pourcent pour les expériences de coagulation chimique.

Les résultats obtenus peuvent être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle. Nous avons tracé le graphe (**Figure VI.5**) d'adéquation du modèle, les réponses mesurées (valeurs du pourcentage d'abattement en P-PO_4^{3-} expérimentales) en fonction des réponses estimées (valeurs du pourcentage d'abattement en P-PO_4^{3-} calculées par le modèle).

Nous présentons dans le **Tableau VI.3**, le résumé de l'ajustement du modèle.

Tableau VI.3 : Résumé de l'ajustement du modèle.

R²	0,880
R² ajusté	0,746
Moyenne de la réponse	80,83
Observations (ou sommes pondérées)	18

Le coefficient de corrélation multiple de ce modèle, R^2 est égal à 0,880 et R^2 ajusté est égal à 0,746, ce qui peut signifier qu'il existe une corrélation assez moyenne entre la réponse expérimentale et la réponse prédite. Des valeurs de coefficient de corrélation $R^2=0,886$ et de $R^2_{ajusté}$ égal à 0,819, ont été obtenus par (Zularisam *et al.*, 2009), nous ont encouragés à poursuivre l'étude, l'auteur indiquait l'existence d'une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

Il est nécessaire de poursuivre l'analyse du modèle de régression multiple avant de le juger adéquat ou non grâce à l'emploi de la méthode d'ANOVA. La mise en œuvre de tests statistiques nous permet de porter un jugement sur les résultats obtenus. L'emploi de la méthode d'ANOVA, pour déterminer la significativité globale du modèle de régression est nécessaire.

Nous avons porté sur le **Tableau VI.4** les résultats d'analyse de régression pour le taux d'élimination des phosphates exprimé en (%).

La régression quadratique montre que le modèle est significatif car la valeur de F_{obs} qui est égale à 6,5597 est supérieure à $F_{0,05,9,8}$ égal à 3,39 déterminé par les tables de Fisher. Ce qui signifie que le rapport des variances est supérieur à la valeur du critère de rejet, de plus la p value ($p=0,0072$) est inférieure à 5%.

Tableau VI.4: Analyse de la Variance.

Source	Degrés de libertés	Somme des carrés	Carrés moyens	F Ratio	Prob > F
Modèle	9	7075,865	786,207	6,5597	0,0072
Erreur	8	958,8324	119,854		
Total	17	8034,6974	472,63		

L'emploi de la méthode d'ANOVA par le test de Fisher ayant confirmé la significativité globale du modèle de régression, il faut effectuer par la suite un test de significativité partielle, à l'aide du *test-t* de Student. Ce test permet de déterminer si chaque coefficient est significativement différent de zéro et de savoir ainsi s'il contribue à expliquer la réponse.

Les résultats de l'analyse statistique des coefficients du modèle sont représentés dans le **Tableau VI.5**

Tableau VI.5 : Analyse statistique des coefficients.

Termes	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Conc phos (mg.L ⁻¹)	15,477	2,962	5,22	0,0008
Conc Coag (mg.L ⁻¹) × conc coag (mg.L ⁻¹)	-9,893	3,078	-3,21	0,0124
Conc phos (mg.L ⁻¹) × conc phos (mg.L ⁻¹)	-9,281	3,078	-3,02	0,0167
pH	-7,504	2,962	-2,53	0,0351
conc coag (mg.L ⁻¹)	6,903	2,962	2,33	0,0481
Conc phos (mg.L ⁻¹) × conc coag (mg.L ⁻¹)	4,607	3,870	1,19	0,268
pH×conc coag (mg.L ⁻¹)	3,84	3,870	0,99	0,3502
Phos conc (mg.L ⁻¹) × pH	2,647	3,870	0,68	0,5133
pH ²	-0,418	3,078	-0,14	0,8953

Pour un intervalle de confiance de 95% et pour (08) degrés de libertés, la valeur de *t-critic* est égale à 2,3. Des valeurs de $|t| > 2,3$ permettent de conclure que les coefficients, auxquels ces valeurs sont associées, sont significativement différents de zéro. Les coefficients affectés à pH², à l'interaction (concentration en phosphate×pH), à l'interaction (pH×concentration en coagulant), et à l'interaction (concentration en phosphate × concentration en coagulant) ne sont pas significatifs.

Le **Tableau VI.6** résume l'ajustement du modèle obtenu, après avoir repris l'analyse du plan factoriel d'expériences en excluant les paramètres non influents.

Tableau VI.6 : Résumé de l'ajustement du modèle après élimination des paramètres non influents

R ²	0,837
R ² ajusté	0,769
Moyenne de la réponse	80,83
Observations (ou sommes pondérées)	18

L'analyse de l'ANOVA figure sur le **Tableau VI.7**.

Le calcul du coefficient de Fisher $F_{(0.05,5,12)} = 3,11$, valeur qui est inférieure à celle calculée par le modèle qui est de 12,377, donc la significativité globale du modèle est acceptée. L'estimation des coefficients après élimination des coefficients non significatifs figure sur le **Tableau VI.8**

Tableau VI.7 : Analyse de la Variance après élimination des paramètres non influents

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	6729,7830	1345,96	12,3774
Résidus	12	1304,9144	108,74	Prob. > F
Total	17	8034,6974	472.63	0,0002*

Table VI.8 : Estimation des coefficients après élimination des facteurs non influents

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	95,245	4,140	23	<,0001
Conc phos (mg.L ⁻¹)	15,477	2,821	5,49	0,0001
pH	-7,504	2,821	-2,66	0,0208
Conc coag (mg.L ⁻¹)	6,9030	2,821	2,45	0,0308
Conc phos (mg.L ⁻¹) × conc phos (mg.L ⁻¹)	-9,194	2,867	-3,21	0,0075
Conc coag (mg.L⁻¹) × conc coag (mg.L⁻¹)	-9,805	2,867	-3,42	0,0051

Nous procédons de la même manière que précédemment en comparant le coefficient de Student critique à ceux observés. Des valeurs de $|t| > 2,179$, pour un pourcentage de confiance de 95% et pour 12 degrés de liberté, permettent de conclure que les coefficients, auxquels ces valeurs sont associées, sont significatifs.

Dans le domaine expérimental étudié, les résultats de l'analyse statistique montrent que le coefficient du pH initial, et des interactions $[\text{conc phos}]^2$, $[\text{conc coag}]^2$ sont significatifs et négatifs. Par conséquent, ces facteurs et interactions influent négativement sur le taux d'élimination des phosphates.

La concentration initiale en phosphate et la concentration en coagulant ont des coefficients significatifs et positifs, leurs influence sur le taux d'élimination des phosphates est par conséquent positif. Tous les termes du modèle cités sont significatifs car la valeur de la p-value des termes linéaires, ceux des termes quadratiques, et ceux des interactions sont inférieurs à 5%.

Nous retenons que la concentration en phosphates, le pH, la concentration en coagulant, et les interactions $[\text{conc phos}]^2$, $[\text{conc coag}]^2$ influent donc de façon significative sur le taux d'abattement des phosphates.

Le classement de ces facteurs et de ces interactions suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est représenté par le graphe de Pareto (**Figure VI.6**).

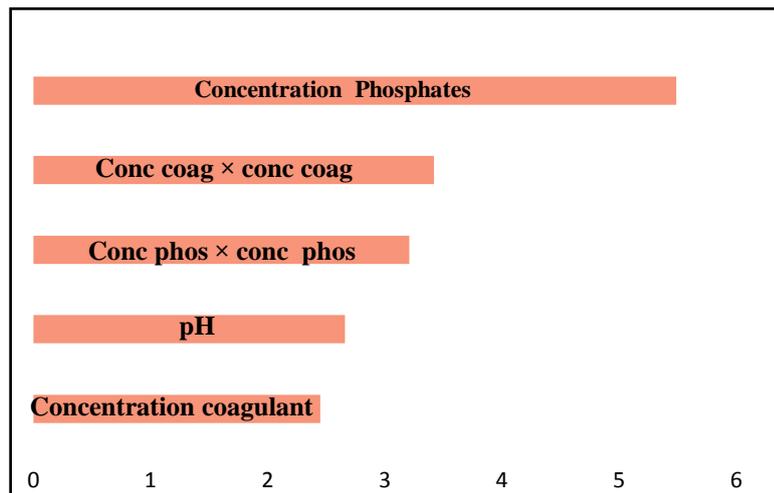


Figure VI.6 : Diagramme de Pareto après le retrait des paramètres non influents

Les résultats de modélisation par la méthode RSM appliquée au procédé de coagulation chimique pour l'élimination des colorants obtenus par (Moghaddam *et al.*, 2010) montrent que l'effet du pH est significatif et négatif, celui de la concentration initiale est significatif et négatif, l'effet de la concentration du coagulant est significatif et positif, par contre, les effets des interactions et celui des termes quadratiques sont non significatifs pour la réponse.

La validité du modèle doit néanmoins être complétée par l'étude de la variance du défaut d'ajustement, dont les résultats sont portés sur le **Tableau VI.9**.

Tableau VI.9 : Tableau de la variance du défaut d'ajustement.

Défaut d'ajustement					
Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	Prob. > F
Défaut d'ajustement	9	1302,6795	144,742	194,29	0,0005
Erreur pure	3	2,2349	0,745		R ² =
Erreur totale	12	1304,9144	108,74		0,998

Pour un intervalle de confiance de 95%, la valeur de Fischer $F_{(0,95,9,3)}$ déduite des tables est égale à 8,8 qui est une valeur inférieure à la valeur de Fisher, calculée par le modèle (**Tableau VI.9**), qui est égale à 194,29. Ce résultat nous permet de dire que le modèle

présente un défaut d'ajustement, il est significatif, la probabilité est de 0,05, le modèle doit être rejeté. Une valeur de Fischer correspondant au manque d'ajustement, égale à 22469,34 a été obtenue par (Moghaddam *et al.*, 2010).

VI.2. Electrocoagulation :

Nous avons travaillé avec quatre électrodes parallèles en aluminium que nous avons placées verticalement. La distance inter-électrode a été fixée à 1,5 cm.

Les électrodes sont connectées à un générateur de courant continu. Les expériences ont été menées en batch, nous avons suivi l'abatement des phosphates en fonction de temps, en faisant varier la concentration initiale en P-PO₄³⁻, le pH, la densité de courant, ainsi que la conductivité exprimée en concentration de NaCl.

- Quatre pH ont été testés 4, 5, 6,7 et 8.
- La conductivité de la solution est fixée avec une solution de NaCl de concentration variant de 8,55 à 25,64 (mM).
- La densité de courant pour laquelle cinq valeurs ont été étudiées allant de 0,03 à 0,15 (A.dm⁻²).
- Les concentrations en P-PO₄³⁻ varient de 10, 20, 30, 40 et 50 mg.L⁻¹.

VI.2.1. Influence de la concentration initiale en phosphates :

Pour les différentes teneurs initiales en phosphates étudiées (à pH=7, DC=0,06A.dm⁻², et 7,17mM en NaCl), des abatements atteignant 99%, ont été obtenus et ce, pour toutes les concentrations étudiées. Ces excellents résultats obtenus confirment ceux obtenus par d'autres auteurs, ayant travaillé sur des eaux phosphatées contenant 27 mg.L⁻¹ en phosphates, la concentration résiduelle atteinte est de 0,1mg.L⁻¹ (Lacasa *et al.*, 2011).

Dans l'étude de (Irdemez *et al.*, 2006 b), on observe que l'auteur a obtenu 100% d'abatement pour 50 mg.L⁻¹ de concentration en phosphates initiale, à pH=4, et 0,1A.dm⁻² et à 20 minutes avec des électrodes en Al. (Mameri *et al.*, 2001) a défini une relation entre t_N qui représente le temps nécessaire pour atteindre la concentration seuil en fluor recommandée par l'organisation mondiale de la santé (OMS), et l'intensité de courant notée « i » par la relation (VI.2) suivante :

$$t_N = \frac{B}{i} \quad (\text{VI.2})$$

B est une constante qui dépend du nombre d'électrodes de la cellule électrochimique. La relation a été établie en se basant sur l'expérience en batch en utilisant la loi de Faraday pour une efficacité de 100%. Nous avons appliqué cette notion, et nous avons représenté, le temps de traitement nécessaire d'électrocoagulation au bout duquel la concentration résiduelle des P-PO₄³⁻ diminue à un seuil de 1 mg.L⁻¹.

La **Figure VI.7** montre l'évolution du temps nécessaire exprimé en minutes en fonction de la concentration initiale en P-PO_4^{3-} , les autres paramètres, tels que le pH, la concentration de NaCl égale à 17,1 mM, la densité de courant appliquée de $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$ sont maintenus constants. Ce temps nécessaire s'accroît en augmentant la concentration initiale des phosphates.

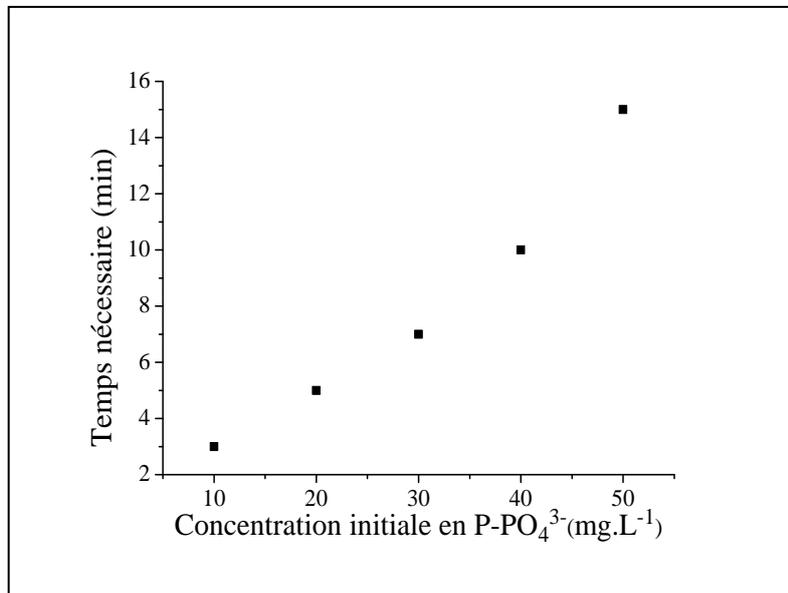


Figure VI.7 : Temps nécessaire en fonction de la concentration initiale des phosphates, pH = 7 ; conc en NaCl = 17,1 mM, DC = $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$

Pour les valeurs de concentrations entre 10 et 50 mg.L^{-1} étudiées, la quantité d'hydroxyde d'aluminium générée pendant ce temps de traitement, à la condition de pH initial égale à 7, et à la densité de courant de $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$ fixées, est suffisante pour éliminer les phosphates de la solution. Il est connu que l'élimination des phosphates est gouvernée par le temps de génération de l'hydroxyde d'aluminium (**Lakshmiathiraj et al., 2010**).

VI.2.2. Influence de la densité de courant :

La **Figure VI.8** représente le temps nécessaire exprimé en minutes en fonction de la densité de courant pour diminuer la concentration résiduelle des P-PO_4^{3-} à un seuil de 1 mg.L^{-1} et ce pour une concentration initiale fixée à 25 mg.L^{-1} de P-PO_4^{3-} , la concentration de NaCl à 17,1mM et à un pH initial égal à 7. Le temps de traitement est de seulement 4 minutes quand la densité de courant appliquée est de $0,15 \text{ A.dm}^{-2}$, alors qu'elle en est plus de 22 minutes pour une densité appliquée de $0,03 \text{ A.dm}^{-2}$.

L'efficacité d'élimination des phosphates et la vitesse de leur élimination augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, l'augmentation de la densité de courant accélère la vitesse de libération des ions Al^{3+} et des ions OH^- . Le seuil d'élimination des phosphates est atteint car la quantité d'aluminium générée pendant un temps court et une densité de courant appliquée élevée est suffisante, de même pour un temps prolongé associé

à une densité de courant faible. L'efficacité d'élimination dépend de la quantité d'aluminium produite, qui est liée au temps de traitement et à la densité de courant (Zaroual *et al.*, 2006) et (Irdemez *et al.*, 2006a).

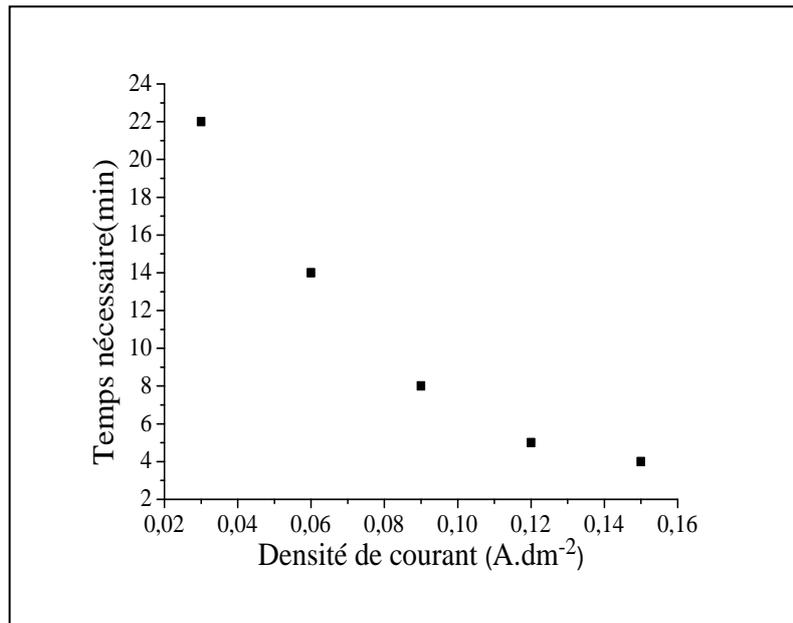


Figure VI.8 : Temps nécessaire en fonction de la densité de courant à pH = 7 ; concentration en NaCl = 17,1mM, 25 mg.L⁻¹ en P-PO₄³⁻

Le **Tableau VI.10** regroupe les valeurs des coefficients A et B des deux expressions mathématiques du temps nécessaire t_N . L'ajustement a abouti à l'équation (VI.3) :

$$t_N = A e^{B x} \quad (\text{VI.3})$$

Tableau VI.10: valeurs des coefficients A et B.

<i>X</i>	A	B	Coefficient de corrélation R²
Concentration en phosphates	2,1368	0,0391	0,995
Densité de courant	32,878	- 14,8	0,983

VI.2.3. Influence du pH :

Les expériences conduites à différents pH, pour une concentration fixée en phosphates, a donné des taux d'élimination très élevés. Les espèces prédominantes de l'Aluminium avec un pH variant de 4,0 à 9,0, sont variées, la formation de l'espèce

polymérique $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ qui se forme et qui précipite sous forme de $Al(OH)_3(s)$ insoluble, serait à l'origine de cette efficacité d'élimination.

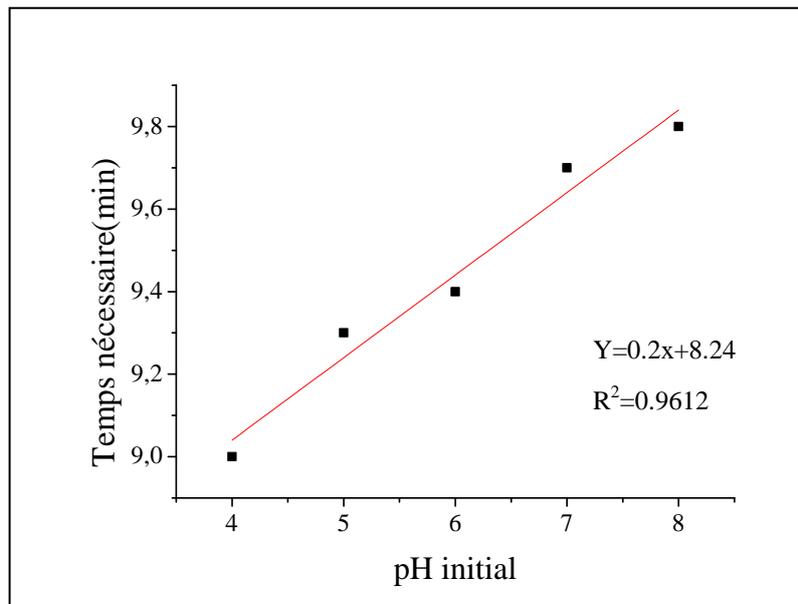


Figure VI.9 : Temps nécessaire en fonction du pH initial DC=0,06 A.dm⁻², 25 mg.L⁻¹ en P-PO₄³⁻

La **Figure VI.9** montre, que le temps nécessaire pour atteindre un seuil de phosphates résiduels de 1 mg.L⁻¹, est compris entre 9 et 10 minutes, pour une concentration et une densité de courant fixes. Les résultats obtenus concordent bien avec les résultats présentés dans la littérature, la quantité maximale d'élimination des phosphates a eu lieu à un pH compris entre 4,0 et 8,0 (**Vasudevan et al., 2009**). Des abattements variant entre 95% et 98% concernant le phénol ainsi que de la DCO et ce, quel que soit le pH variant de 4 à 8, ont été obtenus par (**Katal et al., 2011**).

VI.2.4. Influence de la charge électrique :

Les mécanismes dépendent fortement de la charge électrique (**Chen et al., 2000**). La charge électrique Q_e (F.m⁻³) est calculée comme étant le courant appliqué dans le procédé d'électrocoagulation multiplié par le temps de fonctionnement, elle est donnée par l'expression (VI.4):

$$Q_e = \frac{n_h I t}{Fv} \quad (VI.4)$$

Où :

n_h est le nombre de cellules. I est le courant (A), t le temps de réaction (sec) et v est le volume du réacteur (m³), $F=96500$ Coulomb.

Dans le procédé d'électrocoagulation, le coagulant Al^{3+} est produit par dissolution électrochimique de l'anode Al. Cette quantité produite est déterminée par la charge électrique. La qualité de l'effluent dépend de la quantité de coagulant produite (mg) donc de la charge électrique appliquée (Koby et al., 2011).

La **Figure VI.10** illustre l'effet de la charge électrique sur l'élimination des phosphates. Nous observons que le rendement de l'élimination augmente rapidement avec l'augmentation de la charge électrique. L'optimum de la charge correspond à $7,46 \text{ F.m}^{-3}$, et pour des valeurs supérieures à cette dernière, l'abattement atteint un plateau de 95%, la même tendance a été observée par (Zhu et al., 2007).

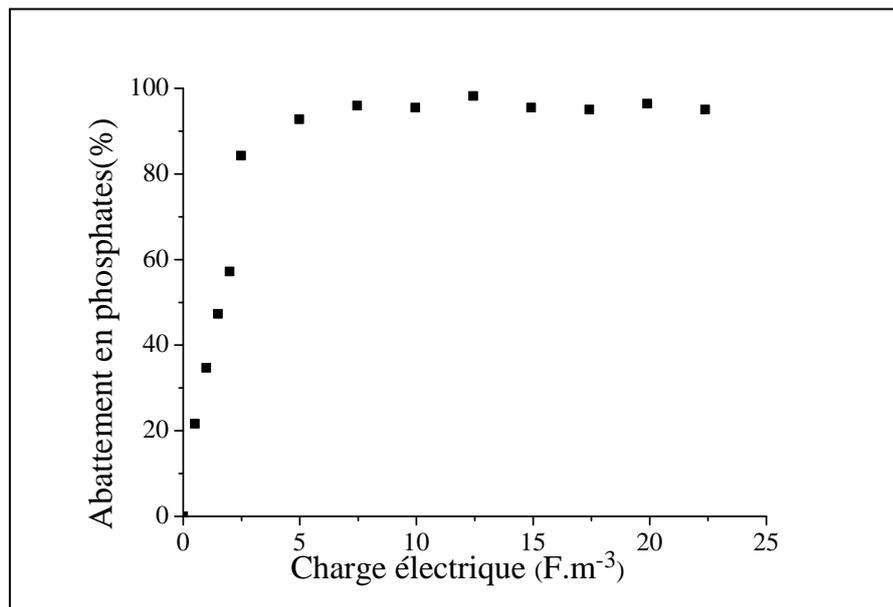


Figure VI.10 : Abattement en phosphates en fonction de la charge électrique, pour une DC = $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$

Pour atteindre une concentration résiduelle en phosphates de 1 mg.L^{-1} , il est possible d'obtenir les valeurs des charges à appliquer, elles sont représentées par la **Figure VI.11**, nous pouvons déterminer également le pourcentage d'abattement correspondant à partir de cette figure.

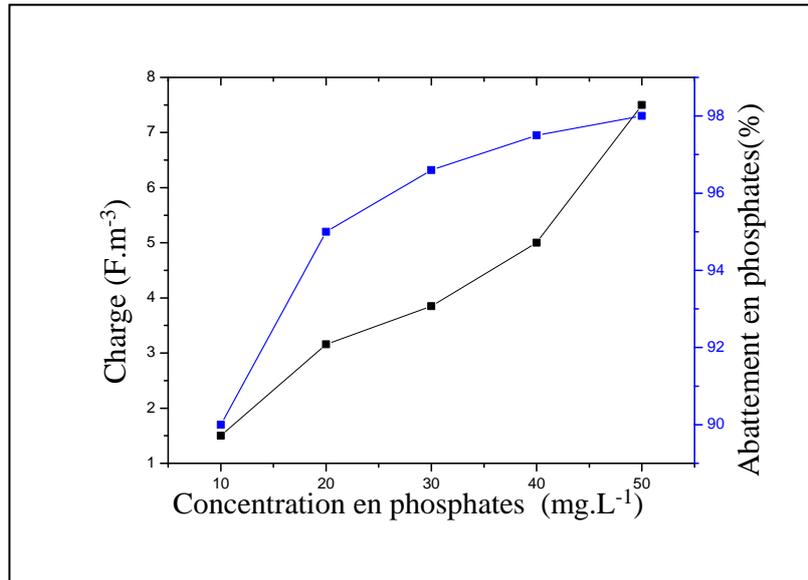


Figure VI.11 : Charge, et abatement en fonction de la concentration initiale en phosphates à pH = 7, et densité de courant 0,06 A.m⁻².

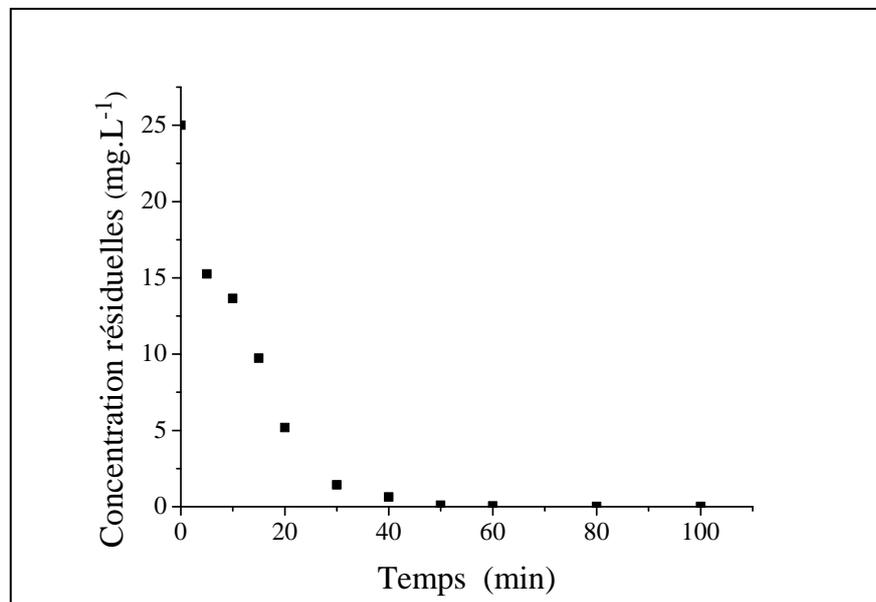


Figure VI.12: Concentration résiduelle des phosphates à pH = 7, 17,1mM.L⁻¹ de NaCl, DC = 0,06A.dm⁻², rejet laitier.

A partir de la **Figure VI.12**, nous observons une diminution progressive de la concentration résiduelle des phosphates du rejet laitier, jusqu'à atteindre un pallier nul à 50 minutes de traitement. Pour une concentration initiale similaire d'une eau phosphatée synthétique, ce pallier est atteint en moins de dix minutes. Cela est dû à la présence de diverses molécules qui s'éliminent en même temps que les phosphates, ce qui ralentit le processus.

VI.2.5. Caractérisation du précipité :

Pour caractériser le précipité obtenu après filtration des floccs obtenus, un échantillon séché à l'étuve à 100°C, a été soumis à la diffraction rayons X. Les résultats du diffractogramme aux rayons X du précipité obtenu à partir des expériences menées avec 50 mg.L⁻¹ de P-PO₄³⁻ sont représentés par la **Figure VI.13**. Au cours de toutes les expériences, nous avons remarqué que le précipité blanc qui se forme au départ devient grisonnant avec le temps.

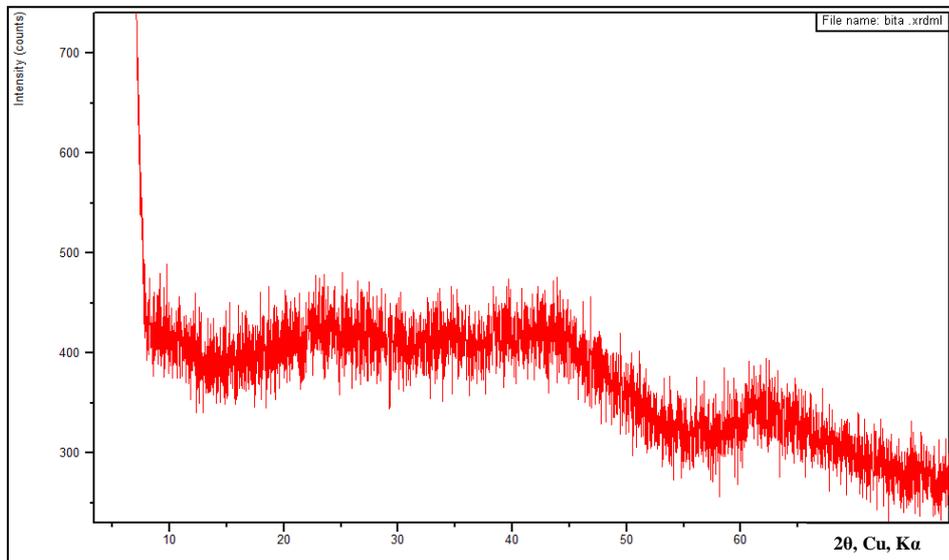


Figure VI.13 : Diffractogramme RX du précipité

Le diffractogramme montre que le précipité de phosphates formé reflète une nature amorphe. L'échantillon a été soumis à la spectroscopie infra rouge, le spectre est représenté par la **Figure VI.14**.

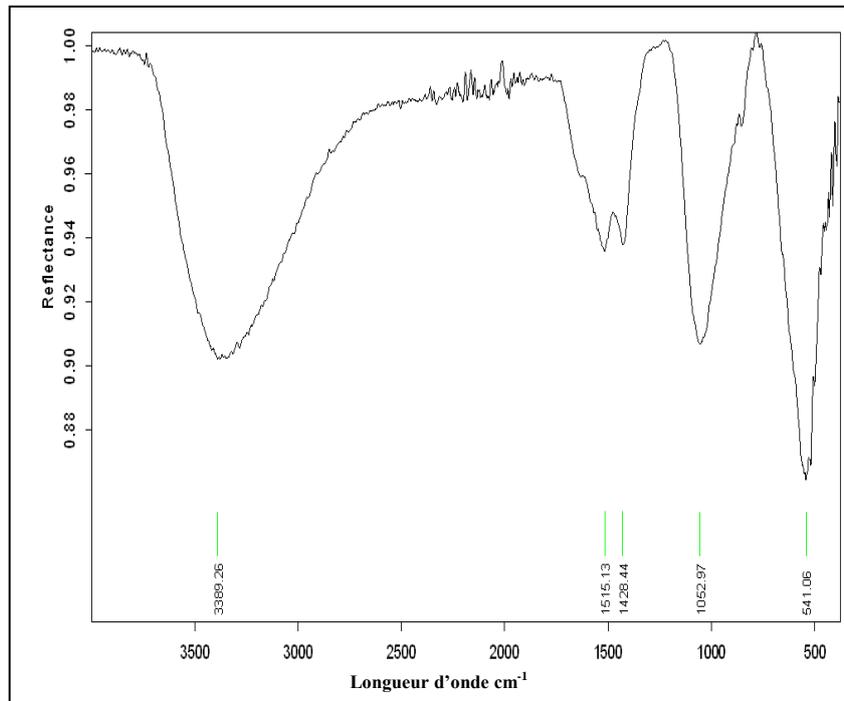


Figure VI.14 : Spectre IR de l'échantillon $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$; $\text{pH} = 7$; 50 mg.L^{-1}

Le spectre de la **Figure VI.14** nous indique:

- Une bande forte à 3389 cm^{-1} , est présente dans la région d'étirement d'hydroxyle à $3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$, elle serait due à la présence de H_2O dans le précipité (**Castaldi et al., 2010**).
- La présence d'une bande, à 1053 cm^{-1} pourrait être dûe au mode d'étirement (P-O H) ν_3 de PO_4^{3-} , associé à des complexes de phosphates sur Al (**Castaldi et al., 2010**).
- Une bande d'absorption à $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ a été observée. Ces deux bandes à 1428 et à 1515 cm^{-1} pourraient être affectées au mode de vibration d'étirement C-O, ν_3 des ions CO_3^{2-} , qui pourraient provenir de l'eau du robinet selon (**Sasaki et al., 2013**).
- Le spectre d'absorption IR entre $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ est dominé par la bande à 541 cm^{-1} , l'interprétation de la présence de cette bande, en se basant sur une comparaison avec d'autres données publiées (**Bogdan et al., 2004**) pourrait être due à O-P-O. D'après le même auteur, elle correspond au mode de vibration intervenant dans M-OH_2 .

Le précipité a été analysé en utilisant l'imagerie par Microscope électronique à balayage. L'image MEB que nous apercevons sur la **Figure VI.15**, avec un grossissement de $\times 1500$, indique la présence d'une structure principalement amorphe. Le précipité semble être un gâteau relativement uniforme montrant des fissures dues au séchage.

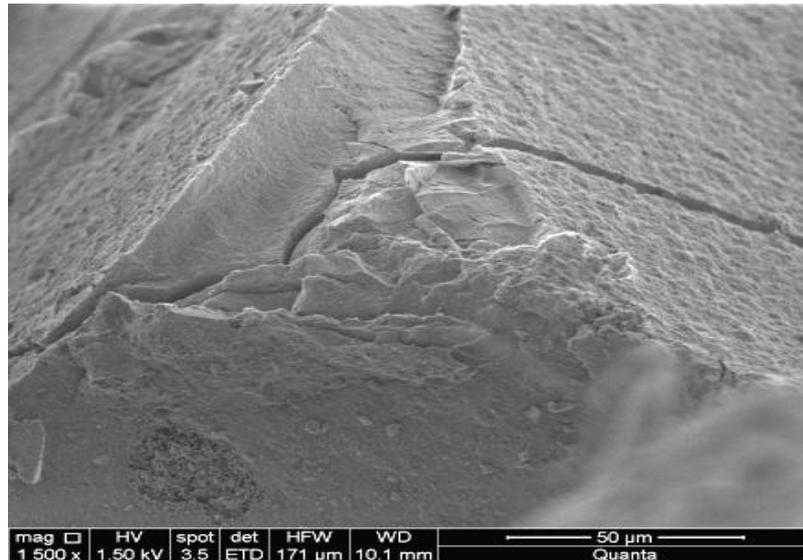


Figure VI.15: MEB du précipité EC à une DC = 0.06A.dm⁻²

VI.2.6. Planification d'expérience appliquée à l'électrocoagulation :

Cinq variables influençant la déphosphatation par le procédé d' Electrocoagulation Chimique ont été étudiées, X_1 : la densité de courant pour les valeurs minimales et maximales suivantes (0,006-0,09A.dm⁻²); X_2 :pH initial de 2,56 à 9,43; X_3 : la conductivité exprimée en concentration molaire de NaCl variant de (2,39 à 31,79 mM); X_4 :concentration initiale en phosphates pour les valeurs variant de (2,42 à 62,57mg.L⁻¹); X_5 :temps de l'électrolyse variant de 2,81à 37,19 minutes.

Les facteurs étudiés accompagnés de leur domaine de variation sont donnés dans le **Tableau VI.11**.

Tableau VI.11 : Facteurs étudiés et domaines de variation pour le traitement par EC.

Facteurs	Symboles	Niveaux				
		-1.719	-1	0	+1	1.719
Densité de courant (Adm ⁻²)	X_1	0,006	0,024	0,048	0,072	0,09
pH	X_2	2,56	4	6	8	9,43
Concentration en NaCl (mM)	X_3	2,39	8,55	17,09	25,64	31,79
Concentration en P-PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	X_4	2,42	15	32,5	50	62,57
Temps (min)	X_5	2,81	10	20	30	37,19

Le Tableau VI.12 représente le plan d'expérimentation ainsi que les taux d'abattement des phosphates obtenus pour l'électrocoagulation chimique.

Tableau VI.12 : Résultats expérimentaux de l'abattement des phosphates par électrocoagulation, obtenus par un plan central composite.

N°	Densité de courant (A.dm ⁻²)	pH	Concentration en NaCl (mM)	Concentration initiale en phosphates (mg.L ⁻¹)	Temps (min)	Abattement des phosphates (%)
1	0,006	6	17,1	32,5	20	78,45
2	0,024	4	8,55	15	10	84,19
3	0,024	4	8,55	50	30	83,85
4	0,024	4	25,65	15	30	98,68
5	0,024	4	25,65	50	10	67,02
6	0,024	8	8,55	15	30	98,31
7	0,024	8	8,55	50	10	84,07
8	0,024	8	25,65	15	10	85,13
9	0,024	8	25,65	50	30	90,12
10	0,048	2,56	17,1	32,5	20	99,91
11	0,048	6	2,40	32,5	20	99,83
12	0,048	6	17,1	2,42	20	97,42
13	0,048	6	17,1	32,5	2,81	74,45
14	0,048	6	17,1	32,5	20	99,83
15	0,048	6	17,1	32,5	20	99,91
16	0,048	6	17,1	32,5	20	99,74
17	0,048	6	17,1	32,5	20	99,65
18	0,048	6	17,1	32,5	37,18	99,57
19	0,048	6	17,1	62,57	20	99,86
20	0,048	6	31,79	32,5	20	99,74
21	0,048	9,44	17,1	32,5	20	99,04
22	0,072	4	8,55	15	30	99,06
23	0,072	4	8,55	50	10	87,01
24	0,072	4	25,65	15	10	98,87
25	0,072	4	25,65	50	30	99,94
26	0,072	8	8,55	15	10	99,81
27	0,072	8	8,55	50	30	99,66
28	0,072	8	25,65	15	30	98,31
29	0,072	8	25,65	50	10	96,39
30	0,089	6	17,1	32,5	20	99,3

La **Figure VI.16** représente le graphe d'adéquation du modèle, la réponse R(%) représente l'abattement des phosphates correspondant à chaque ligne du plan d'expériences. Le nuage de points est presque aligné sur la droite d'adéquation, les valeurs calculées par le modèle sont très proches des valeurs mesurées, de ce fait le modèle à une bonne qualité descriptive dans le domaine étudié, mais c'est insuffisant pour valider, ou non le modèle.

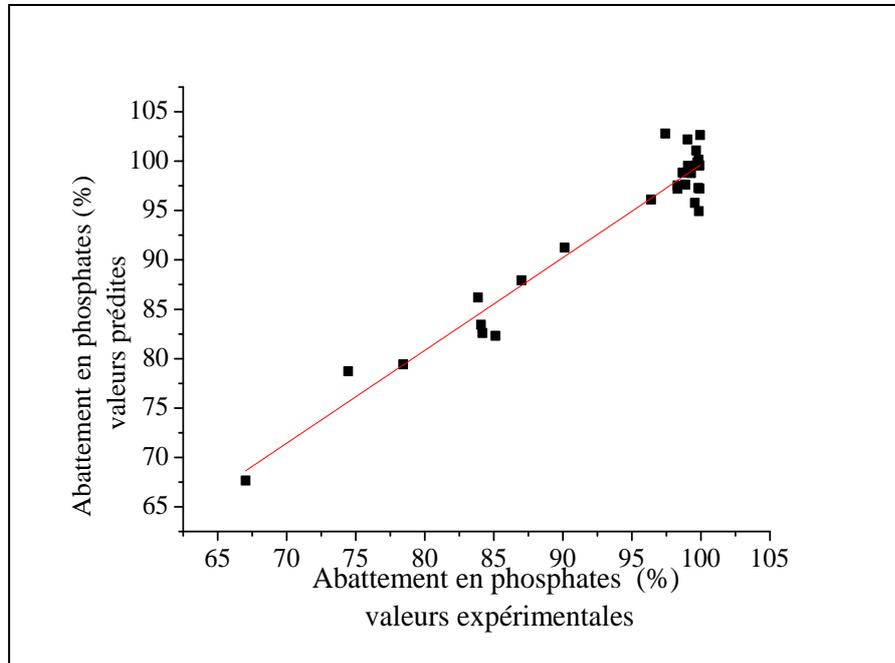


Figure VI.16: Graphe d'adéquation

Nous présentons dans le **Tableau IV.13**, l'analyse de régression pour le pourcentage d'abattement des phosphates par électrocoagulation.

Tableau VI.13 : Tableau d'analyse de régression

Résumé de la régression	
R²	0,926
R² ajusté	0,822
Moyenne de la réponse	93,90
Observations	30

.Les résultats de l'analyse de variance ANOVA, sont résumés dans le **Tableau VI.14**.

Tableau VI.14 : Analyse de la variance

Source	Degrés de libertés	Somme des carrés	Carrés moyens	F ratio
Modèle	17	2198,8697	129,35	8,8897
Erreur	12	174,6008	14,55	Prob. > F
C.Total	29	2373,4705	81.84	0,0002

D'après le critère de rejet de Fisher, la valeur $F_{(0,95,17,12)}$ lue sur les tables, donne une valeur égale à 2,583, cette dernière est inférieure à la valeur $F_{\text{modèle}}$ qui est égale à 8,88, donc nous pouvons conclure que la significativité globale du modèle de régression est acceptée. Nous poursuivons l'étude par l'analyse statistique des coefficients.

L'analyse statistique des résultats comprend, les coefficients du modèle, les valeurs de l'erreur standard, la t-value et celle de la p-value de (Prob> |t|) de chaque facteur et interaction. Le **Tableau VI.15** résume les résultats de l'analyse statistique.

Pour un pourcentage de confiance de 95%, les paramètres qui présentent des valeurs de $|t| > t_c$, les coefficients, auquel un facteur est associé, ont un effet significatif pour le taux d'abatement des phosphates, sachant que $t_c = t\left(\frac{\alpha}{2}, N - p\right) = t(0,025, 9)$, déterminé pour 9 degrés de libertés, la valeur de t_c est égale 2,262.

Les coefficients des facteurs suivant : intensité de courant, le temps de l'électrolyse ainsi que la concentration initiale en phosphate ont un effet significatif positif, les termes quadratiques temps² et densité de courant², ont un effet significatif négatif. Des effets d'interactions existent mais ne satisfont pas à la condition citée ci-dessus, ont par conséquent tous un effet non significatifs.

L'analyse a été reprise en excluant le facteur concentration en NaCl et le facteur pH initial de la solution ainsi que toutes les interactions intervenant dans le modèle. Les résultats, de l'analyse de la variance figurent en **Tableau VI.16**, l'estimation des nouveaux coefficients du modèle figure dans le **Tableau VI.17**, et les résultats du défaut d'ajustement sur le **Tableau VI.18**.

Tableau VI.15 : Analyse statistique des coefficients pour l'électrocoagulation

Estimation des paramètres triés				
Termes	Estimations	Erreur standard	tRatio	Prob> t
Densité de courant (A.dm⁻²)	5,637	0,8517	6,62	<,0001
Temps (min)	4,957	0,8517	5,82	0,0003
Temps² (min)²	-4,168	0,9542	-4,37	0,0018
Densité de courant² (A.dm⁻²)²	-3,537	0,9542	-3,71	0,0049
Conc phosphate (mg.L⁻¹)	-2,287	0,8517	-2,69	0,025
Densité de courant (A. dm⁻²) × time (min)	-2,228	0,9967	-2,24	0,0522
pH×conc phosphate (mg. L⁻¹)	1,978	0,9967	1,99	0,0784
Densité de courant (A.dm⁻²) ×conc phosphate (mg. L⁻¹)	1,762	0,9967	1,77	0,1108
pH	1,446	0,8517	1,7	0,1238
pH×time (min)	-1,465	0,996	-1,47	0,1757
pH×concentration NaCl (mM)	-1,393	0,9967	-1,4	0,1955
Densité de courant (A. dm⁻²) × concentration NaCl (mM)	1,09	0,9967	1,09	0,3025
Densité de courant (A. dm⁻²) ×pH	-0,9125	0,9967	-0,92	0,3838
concentration NaCl (mM) × time (min)	0,865	0,9967	0,87	0,408
Conc phosphate (mg.L⁻¹) × time (min)	0,795	0,9967	0,8	0,4456
Conc phosphate² (mg.L⁻¹)²	-0,232	0,9542	-0,24	0,8129
Concentration NaCl²(mM)²	0,155	0,9542	0,16	0,8745
Concentration NaCl (mM)	-0,075	0,8517	-0,09	0,9313
pH×pH	0,050	0,9542	0,05	0,9593
Concentration NaCl (mM)×concentration phosphate(mg. L⁻¹)	-0,04625	0,9967	-0,05	0,964

Tableau VI.16: Analyse de la variance après exclusion des paramètres non influents.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	1871,3617	374,272	17,8896
Résidus	24	502,1088	20,921	Prob. > F
Total	29	2373,4705	81.84	<,0001

Tableau VI.17 : Tableau d'estimation des coefficients

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	99,532163	1,405585	70,81	<,0001
DC (A.dm ⁻²)	5,6378022	0,977199	5,77	<,0001
Concentration phosphate (mg.L ⁻¹)	-2,287016	0,977199	-2,34	0,0279
Temps (min)	4,9576904	0,977199	5,07	<,0001
DC ² (A.dm ⁻²) ²	-3,537714	1,094716	-3,23	0,0036
Temps ² (min) ²	-4,168965	1,094716	-3,81	0,0009

Tableau VI.18: Défaut d'ajustement

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Défaut d'ajustement	9	291,2734	32,3637	2,3025
Erreur pure	15	210,83539	14,0557	0,0738
Erreur totale	24	502,10879		R ² =0,9112

L'étude se poursuit par l'analyse de la variance, la valeur du facteur de Fisher déduite des tables $F_{(0,05,5,24)} = 2,62$ est inférieure à celle du modèle = 17,88, ce qui nous permet de dire que le modèle global de régression peut être accepté.

L'analyse statistique des coefficients montre la significativité des facteurs linéaires et quadratiques, en effet elle est vérifiée car la comparaison des valeurs du coefficient de Student affecté à chaque coefficient est supérieure à la valeur du test de Student critique $t_c = 2,064$ déterminé pour 24 degrés de liberté et pour un intervalle de confiance de 95%. De plus, les coefficients affichent tous une probabilité inférieure à 0,05.

Nous envisageons de compléter la validité du modèle, par l'étude du défaut d'ajustement. Le coefficient de Fisher $F_{(0,05,9,15)} = 2,59$, déduit des tables, est supérieur cette

fois ci au coefficient de Fisher donné par le modèle et qui est égal à 2,30, ce qui nous permet de conclure qu'il n'y a pas de défaut d'ajustement, et que le modèle pourrait être accepté.

Le classement de ces facteurs et de ces interactions suivant l'ordre décroissant de leur effet sur le rendement est représenté par le diagramme de Pareto (**Figure VI.17**).

Le modèle mathématique représentant le taux d'abattement des phosphates (R%) en fonction des facteurs significatifs en variables codées s'écrit :

$$R(\%) = 99,53 + 5,637 DC - 2,287[PO_4^{3-}] + 4,957t - 3,537DC^2 - 4,168t^2 \quad (VI.5)$$

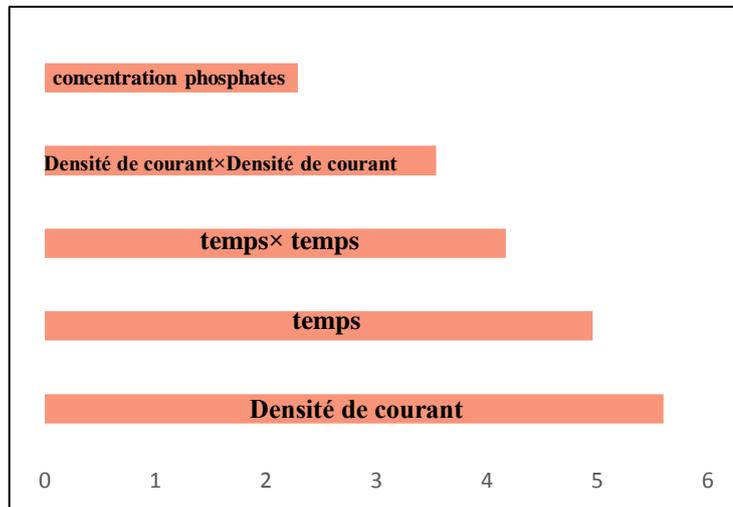


Figure VI.17: Diagramme de Pareto après exclusion des paramètres non significatifs

L'équation du modèle donnant le pourcentage d'abattement des phosphates contient des termes linéaires et quadratiques en densité de courant et en temps. Elle est très similaire à celle obtenue par (**Bhatti et al., 2011**) concernant l'élimination du Chrome par électrocoagulation en appliquant un CCD. Notre modèle et celui de l'auteur donnent le pourcentage d'élimination, exprimé en pourcent, font intervenir le facteur densité de courant qui a un effet positif plus élevé que celui du facteur temps. Les deux modèles comportent également un effet quadratique négatif du facteur densité de courant et du facteur temps. Une différence existe, en effet notre modèle contient un facteur à effet négatif représenté par la concentration initiale en phosphates, alors que l'auteur dans son étude n'avait pas étudié la concentration du chrome, comme facteur indépendant lors de la construction de son plan.

Le facteur pH a un effet non significatif et n'intervient pas dans notre modèle sur la plage étudiée. Effectivement, pour une concentration en phosphates fixée à 32,5 mg.L⁻¹ et pour un temps égal à 20 minutes, nous avons, à partir des résultats figurant sur le **Tableau VI.12**, le pourcentage d'élimination des phosphates à 1% d'erreur qui sont similaires :

- pH égal à 2,56, DC égale à 0,048A.dm⁻², % d'abattement égal à 99,91
- pH égal à 6, DC égale à 0,048A.dm⁻², % d'abattement égal à 99,74
- pH égal à 9,44, DC égale à 0,048A.dm⁻², % d'abattement égal à 99,04

Un résultat similaire a été obtenu par (**Behbahani et al., 2011**) concernant l'effet du pH. Ainsi, le modèle mathématique d'élimination du fluor par la RSM a permis de constater les résultats suivants :

- ✓ L'effet de la densité de courant, le temps d'électrolyse ainsi que la concentration initiale en fluor sont hautement significatifs. Les termes quadratiques en densité de courant et en concentration initiale en Fluor le sont également.
- ✓ L'effet du pH est non significatif sur la plage étudiée [4-8], l'auteur l'interprète par la capacité tampon de l'hydroxyde d'aluminium, ainsi le pH final et la concentration résiduelle en fluor du milieu, ne changent pas, dans la plage de pH allant de 4 à 8.

La concentration de NaCl a un effet non significatif, c'est un résultat qui a été aussi obtenu par (**İrdemez et al., 2006b**). L'auteur a appliqué la méthode « Taguchi », qui consiste en un plan d'expériences établi pour 5 facteurs évoluant sur 4 niveaux, il a constaté que la nature de l'électrolyte a un effet significatif mais que la concentration du sel utilisé n'a pas d'effet significatif, et ce pour une plage de concentration variant de 0 à 10 mM.

Le domaine expérimental étant défini à partir de la variation de trois facteurs, la densité de courant, concentration initiale en phosphates et le temps, l'analyse graphique permet d'étudier les effets de ces trois facteurs deux par deux sur le taux d'abattement des phosphates.

Les effets des facteurs densité de courant, temps et concentration initiale en phosphates sur le taux d'abattement des phosphates sont donnés par des graphiques en trois dimensions appelées surfaces de réponses accompagnés des graphes iso-réponse représentés par la figure (**Figure VI.18**).

Les **Figures VI.18 (a), (b), (c)**, permettent de constater que:

- Pour un temps d'électrolyse fixe, et quand la concentration initiale en phosphates est en augmentation, une forte intensité de courant est nécessaire pour un meilleur abattement en phosphates **Figure VI.18 (a)**.
- Pour une concentration en phosphates fixe, le taux d'abattement augmente, quand l'intensité de courant et le temps d'électrolyse augmentent **Figure VI.18 (b)**.
- Il est nécessaire de prolonger le temps d'électrolyse, quand la concentration des phosphates augmente, pour une densité de courant fixe, afin d'obtenir de meilleurs taux d'enlèvement des phosphates **Figure VI.18 (c)**.

Cette évolution du taux d'abattement que l'on observe sur les trois **Figures VI.18(a), (b) et (c)** est un résultat qui est en accord avec la littérature. L'auteur (**İrdemez et al., 2006a**), explique que l'efficacité d'élimination des phosphates augmente avec l'augmentation de la densité de courant, cette efficacité dépend de la quantité d'aluminium générée, qui elle-même dépend du temps et de la densité de courant.

Le pH, dans la plage étudiée de 4 à 8 n'a pas d'effet significatif, les pourcentages d'enlèvement sont de l'ordre de 99%. L'efficacité de l'élimination est très élevée, et particulièrement quand le pH initial est égal à 7. Le pH est un paramètre très important car il affecte l'applicabilité économique du procédé d'électrocoagulation (consommation d'électrodes et d'énergie (Koby *et al.*, 2010).

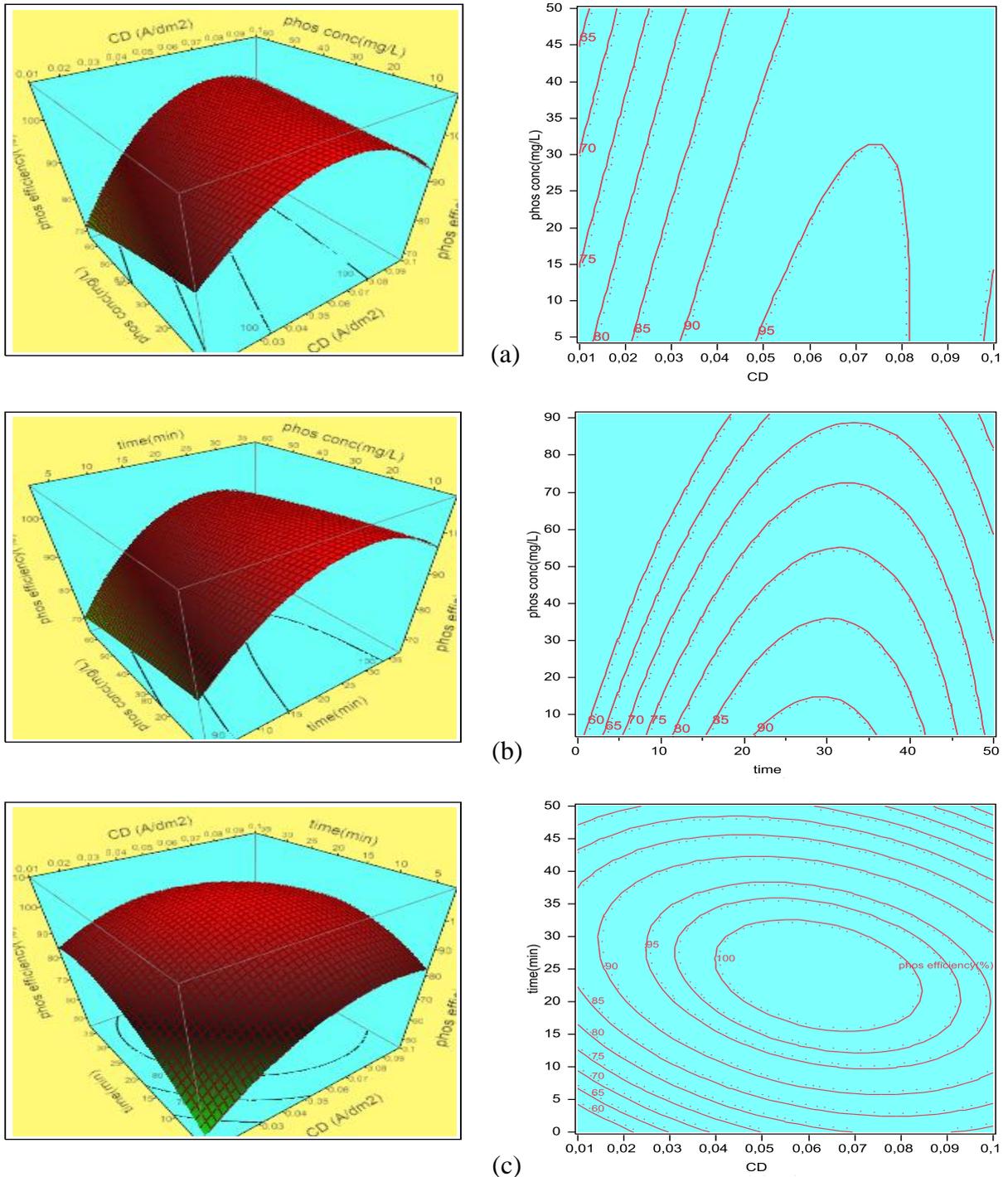


Figure VI.18 : Contours et surface des taux d'élimination des phosphates par électrocoagulation. (a) Effet de la densité de courant et de concentration initiale des phosphates. (b) : Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse. (c) : Effet du temps d'électrolyse et de la concentration initiale en phosphates.

VI.3. Electrocoagulation en continu :

Nous nous sommes intéressés, dans cette partie, à l'élimination des phosphates en utilisant l'aluminium comme électrodes par le procédé d'électrocoagulation en continu. Les conditions opératoires étudiées sont, la concentration initiale en phosphates, le pH (4,0-8,0), la densité de courant (0,03-0,15A.dm⁻²), à différentes valeurs de débit de liquide variant entre 2-9 L.h⁻¹, une pompe péristaltique assure l'alimentation en continu du réacteur à partir d'un bac contenant le rejet phosphaté synthétique.

VI.3.1. Influence de la concentration initiale des phosphates :

L'effet de la concentration initiale sur l'élimination des phosphates par électrocoagulation utilisant des électrodes d'aluminium a été étudiée en utilisant les conditions suivantes: pH = 7, DC = 0,06 A.dm⁻², NaCl = 17,1 mM, et un débit de 3L.h⁻¹. L'évolution de la concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps à différentes valeurs de concentrations de phosphates est illustrée par la **Figure VI.19**. Les différentes concentrations de phosphates envisagées varient de 10-50 mg.L⁻¹.

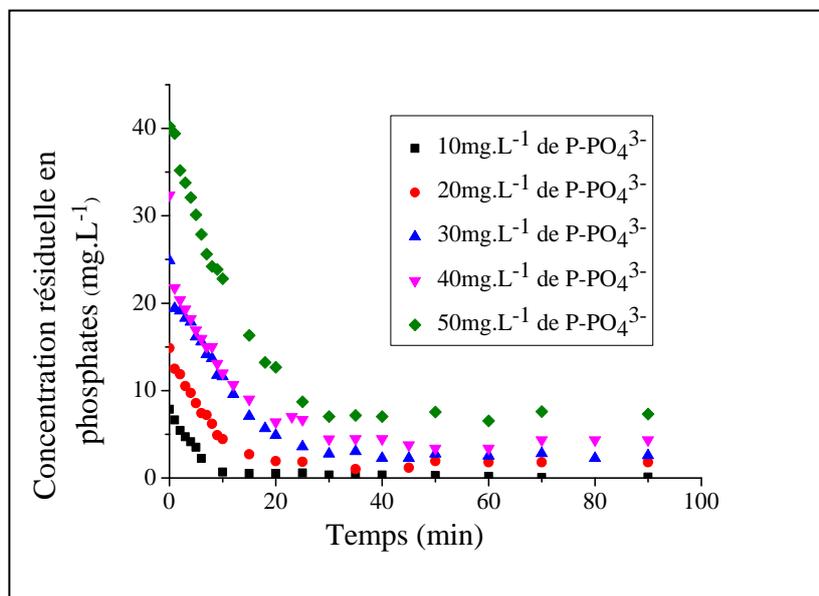


Figure VI.19: Concentration résiduelle des phosphates, pour pH = 7, 17.1mM.L⁻¹ de NaCl, DC = 0.06A.dm⁻², débit = 3L.h⁻¹

Les résultats montrent que le procédé d'électrocoagulation en continu a donné des résultats satisfaisants pour toutes les concentrations étudiées. La **Figure VI.19** montre qu'après établissement de l'état stationnaire, les valeurs des concentrations résiduelles ont toutes atteint un plateau, les concentrations résiduelles augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale des phosphates. Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans la littérature (**Merzouk et al., 2009**).

VI.3.2. Influence de la densité de courant :

Pour étudier l'effet de la densité de courant DC sur la concentration des phosphates résiduels, nous avons varié la densité de courant pour une concentration initiale fixe de 20mg.L^{-1} avec un pH initial de 7 et un débit de 3L.h^{-1} . Les concentrations résiduelles sont représentées par la **Figure VI.20**.

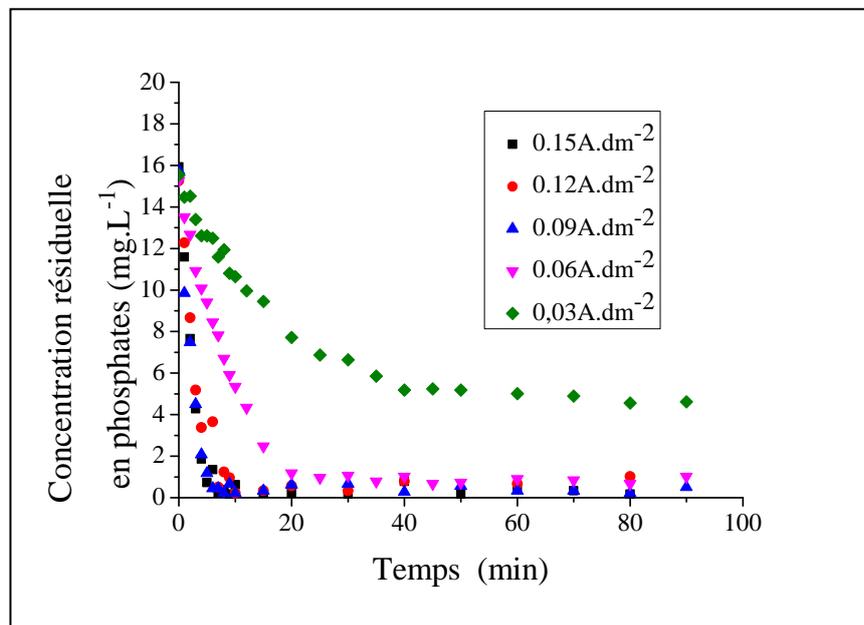


Figure VI.20 : Concentration résiduelle des phosphates, pour 20 mg.L^{-1} de phosphates à pH = 7, $17,1\text{mM.L}^{-1}$ de NaCl, débit = 3L.h^{-1}

La **Figure VI.20** montre que le temps requis pour atteindre les conditions d'équilibre, c'est-à-dire pour atteindre la région du plateau, diminue lorsque la densité de courant augmente de $0,03$ à $0,06\text{ A.dm}^{-2}$ (40 min et 20 min) respectivement. Une augmentation de la densité de courant de $0,03$ à $0,15\text{ A.dm}^{-2}$ a contribué à une diminution de la concentration résiduelle en phosphates correspondant à une augmentation de l'efficacité de l'élimination des phosphates de 77,20 à 99,5%.

Nous remarquons aussi que les courbes deviennent plus proches les unes des autres lorsque la densité de courant est supérieure à $0,06\text{ A.dm}^{-2}$. A des valeurs élevées de densité de courant correspond une dissolution élevée de l'aluminium à l'anode, qui va conduire à une production élevée de précipité de Al(OH)_3 , il s'ensuit un plus grand pourcentage d'élimination de phosphates. Nous constatons également que le seuil de 1 mg.L^{-1} de concentration résiduelle en phosphates a été atteint par les différentes densités de courant à l'exception de la densité correspondant à $0,03\text{ A.dm}^{-2}$. L'application d'une densité de courant plus élevée que la valeur de $0,15\text{ A.dm}^{-2}$ contribuait à atteindre l'état stationnaire, plus rapidement, c'est ce qu'a rapporté (**Pallier et al., 2011**) dans son étude.

VI.3.3. Influence du pH :

Les expériences ont été menées pour évaluer l'effet du pH. Les valeurs de pH ont été variées de pH = 4 à pH = 8 à une densité de courant de $0,06 \text{ A.dm}^{-2}$, et une concentration initiale de 20 mg.L^{-1} , avec un débit de 3 L.h^{-1} . L'évolution des concentrations résiduelles est représentée par la **Figure VI.21**.

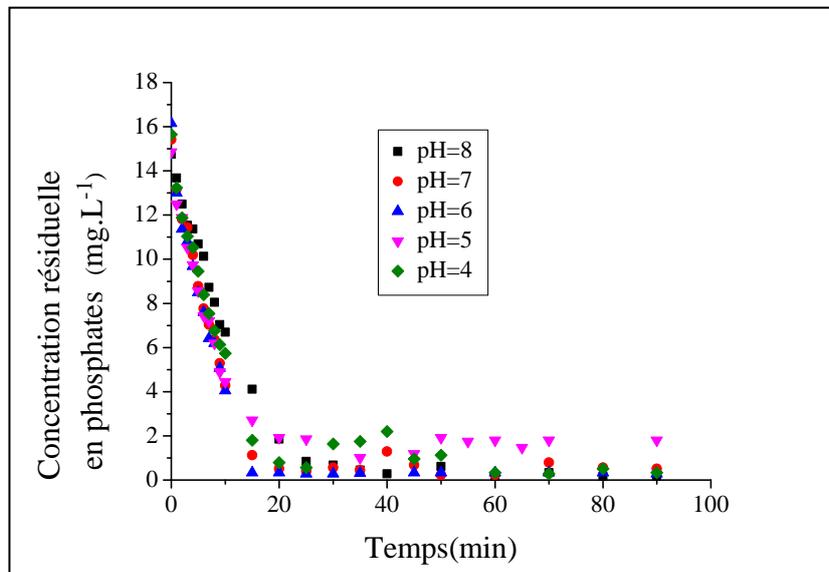


Figure VI.21: Concentration résiduelle des phosphates, pour 20 mg.L^{-1} de phosphates, $17,1 \text{ mM}$ de NaCl , $\text{DC} = 0,06 \text{ A.dm}^{-2}$, débit = 3 L.h^{-1}

A partir de la **Figure VI.21**, nous observons une même évolution de la concentration résiduelle en phosphates, pour tous les pH étudiés, les courbes présentent toutes des pentes décroissantes superposées, cette décroissance dure vingt minutes en moyenne et au-delà de ce temps, toutes les concentrations résiduelles ont atteint un plateau (inférieur à 1 mg.L^{-1}), quel que soit le pH étudié.

Dans les conditions de pH étudié, et pour une concentration initiale en phosphates ainsi que de densité de courant appliquée choisie, la variation du pH, n'a que très peu d'influence sur l'abattement en phosphates, durant le procédé d'EC en mode continu. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés dans la littérature, ou un abattement maximal des phosphates a lieu à pH compris entre 4.0 et 8.0 (**Vasudevan et al., 2009**).

Deux mécanismes principaux sont généralement considérés: la précipitation pour un pH inférieur à 4 et l'adsorption pour un pH plus élevé. L'adsorption sur Al(OH)_3 , s'effectue de façon optimale, dans la gamme de pH 4-9, ce qui correspond à une élimination significative des phosphates dans cette plage, avec des électrodes en Aluminium. Le pH néanmoins est un paramètre très important car il influence la consommation d'énergie et la consommation des électrodes, et par voie de conséquence, il affecte l'applicabilité économique du procédé d'électrocoagulation (**Koby et al., 2010**).

L'évolution du pH, en fonction du temps pour une concentration en phosphates de 10mg.L^{-1} et à un débit de 3L.h^{-1} est donnée par la **Figure VI.22**. Le pH augmente brutalement dès les premiers instants puis diminue progressivement pour se stabiliser autour d'une valeur de $\text{pH}=8.3$. Cette augmentation de pH en fonction du temps, est due à la formation des ions OH^- produits durant le procédé. En effet, l'augmentation de la valeur du pH final avec la densité de courant est expliquée par la production d'ions hydroxyle à la cathode, tandis que la production d'ions aluminium est en concurrence avec la production de protons à l'anode. Par conséquent, une production nette d'anions hydroxydes est obtenue dans le procédé et devient plus importante à des densités de courant plus élevées (**Lacasa et al., 2011**).

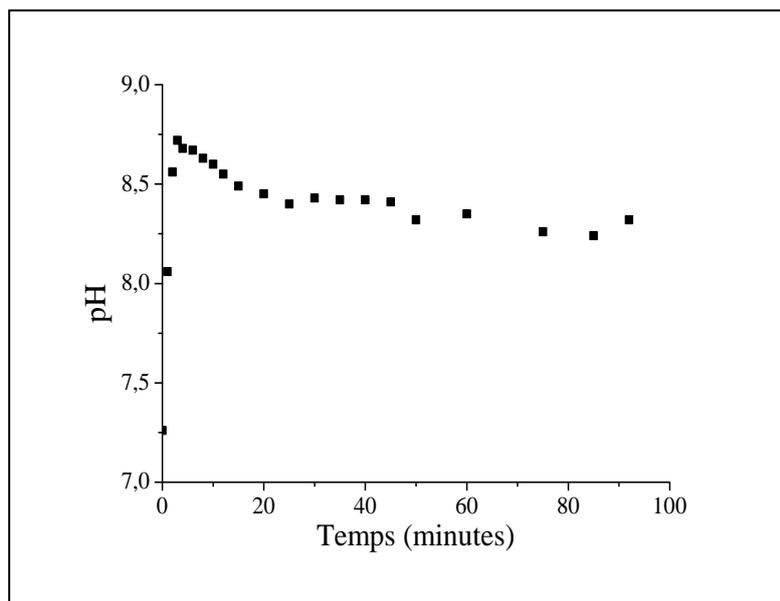


Figure VI.22: Evolution du pH à pH initial = 7, 17,1mM.L⁻¹ de NaCl,

DC = 0,06A.dm⁻², débit = 3L.h⁻¹, 10 mg.L⁻¹ en phosphates

L'évolution de la conductivité en fonction du temps est représentée par la **Figure VI.23**, nous observons une diminution assez rapide de la conductivité durant les quinze premières minutes, pour atteindre ensuite un pallier à $850\ \mu\text{S.cm}^{-1}$ pour la courbe à une concentration initiale de $20\ \text{mg.L}^{-1}$, puis un pallier à $1200\ \mu\text{S.cm}^{-1}$ pour la courbe correspondant à $50\ \text{mg.L}^{-1}$. Cette diminution de conductivité provoque une augmentation du potentiel afin de garder la même intensité de courant appliquée durant l'expérience (**İrdemez et al., 2006a**), (**Sahu et al., 2014**).

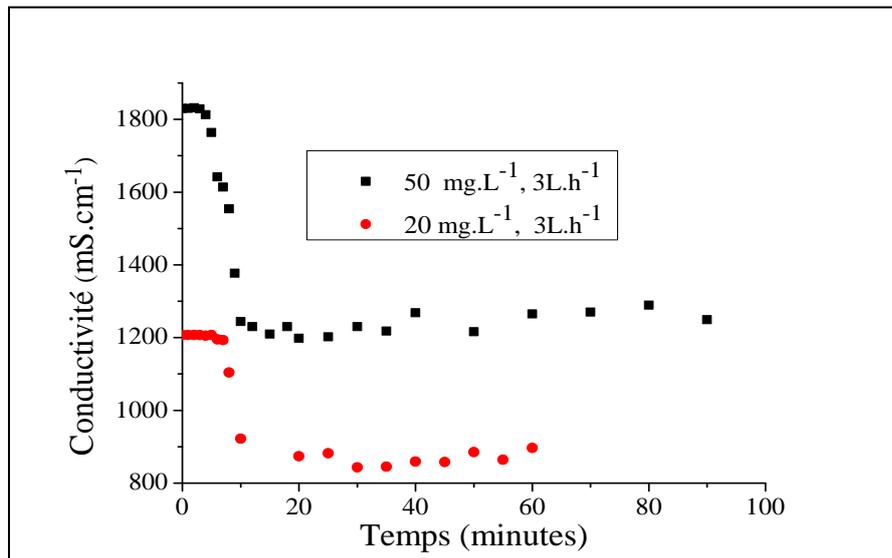


Figure VI.23 : Evolution de la conductivité, à pH initial = 7, $17,1\text{mM.L}^{-1}$ de NaCl, $\text{DC} = 0,06\text{A.dm}^{-2}$, débit = 3L.h^{-1} , 20 mg.L^{-1} et 50 mg.L^{-1} en phosphates

VI.3.4. Influence du débit d'alimentation :

L'évolution de la concentration résiduelle en phosphates en fonction du temps, en mode continu, pour quatre valeurs de débit d'entrée 2 ; 3 ; 3,86 et 9 L.h^{-1} , est illustrée par la **Figure VI.24**. L'étude a été menée, pour une densité de courant égale à $0,06\text{ A.dm}^{-2}$ et un pH initial égal à 7, et pour une concentration de 20 mg.L^{-1} . Nous pouvons constater, que le procédé d'électrocoagulation en mode continu a fourni un rendement d'élimination des phosphates supérieur à 90% pour tous les débits étudiés, et a atteint un pourcentage de 99% pour 2 L.h^{-1} .

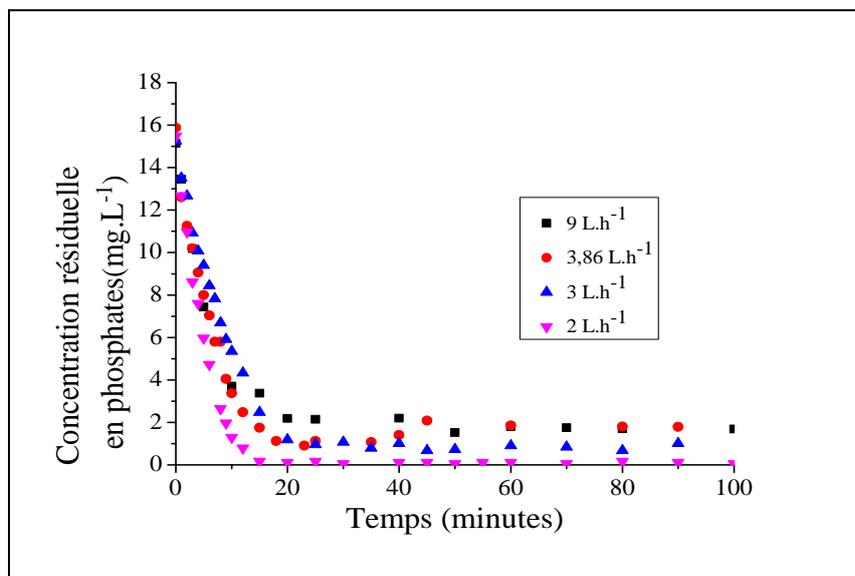


Figure VI.24 : Concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps à 2 ; 3 ; 3,86, et 9 L.h^{-1} .

La concentration résiduelle des phosphates augmente avec l'augmentation du débit. Des résultats similaires ont déjà été rapportés dans la littérature pour l'abattement du fluor en continu (**Hu et al., 2008**)

La diminution de l'efficacité d'élimination avec un débit croissant est tout à fait prévisible, étant donné que, pour un volume de réacteur fixe, plus le débit est lent, plus long sera le temps de résidence des espèces présentes dans le réacteur (**Koby et al., 2015 b**).

L'élimination des phosphates menée à un débit de 3L.h^{-1} a été favorisée, c'est ce que l'on constate en observant **la Figure VI.25**. En effet la concentration résiduelle en phosphates a atteint très largement une valeur inférieure à 1 mg.L^{-1} , et ce pour les deux concentrations initiales en phosphates, à savoir 20 mg.L^{-1} et 50 mg.L^{-1} . Le débit plus lent a permis au coagulant généré par l'oxydation électrochimique de l'anode et les ions phosphates de se mélanger correctement et ainsi améliorer la vitesse de coagulation (**Koby et al., 2010**), (**Zodi et al., 2013**).

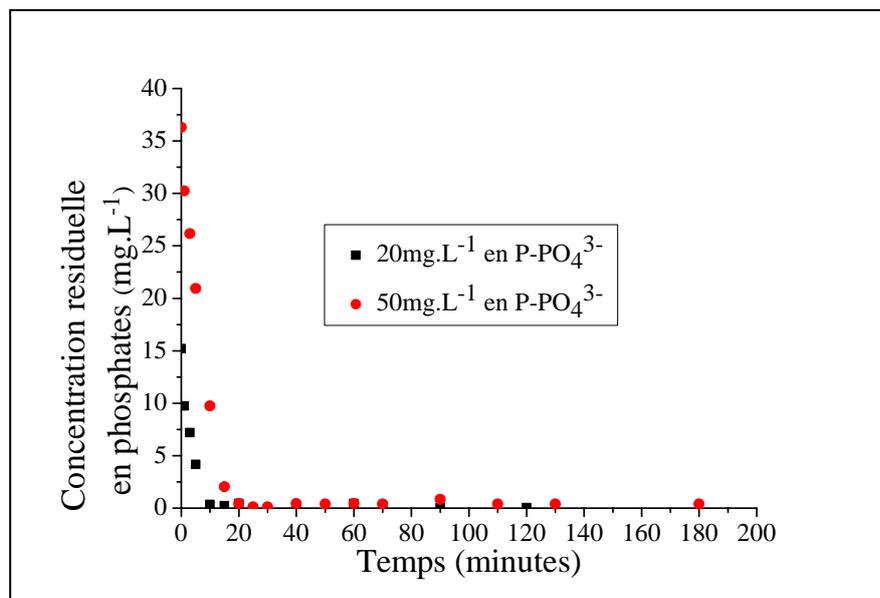


Figure VI.25 : concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps pour 3L.h^{-1} , $\text{DC} = 0,06\text{A.dm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, pour 20 mg.L^{-1} , et 50 mg.L^{-1} en phosphates

La **Figure VI.26** représente la concentration résiduelle en phosphates pour une concentration de 50 mg.L^{-1} à deux valeurs de débits 2 et 9 L.h^{-1} . La concentration résiduelle des phosphates augmente avec l'augmentation du débit. La courbe noire correspondant à 2 L.h^{-1} a atteint le seuil de 1 mg.L^{-1} en 20 minutes. Au contraire, la courbe rouge présente un palier à 18 mg.L^{-1} , ces conditions de débit, et de densité de courant, pour cette concentration étudiée, ne constituent pas les valeurs optimales pour diminuer la concentration résiduelle à un seuil de 1 mg.L^{-1} .

Le procédé d'électrocoagulation en continu est efficace pour la déphosphatation, les facteurs tels que la densité de courant, la concentration initiale des phosphates, le pH, affectent le rendement de déphosphatation, comme en électrocoagulation menée en batch, mais aussi par le débit d'alimentation, ces résultats corroborent ceux de (**Merzouk et al.,**

2009), qui indiquent que le temps de résidence en continu joue le même rôle que le temps d'électrolyse en mode batch.

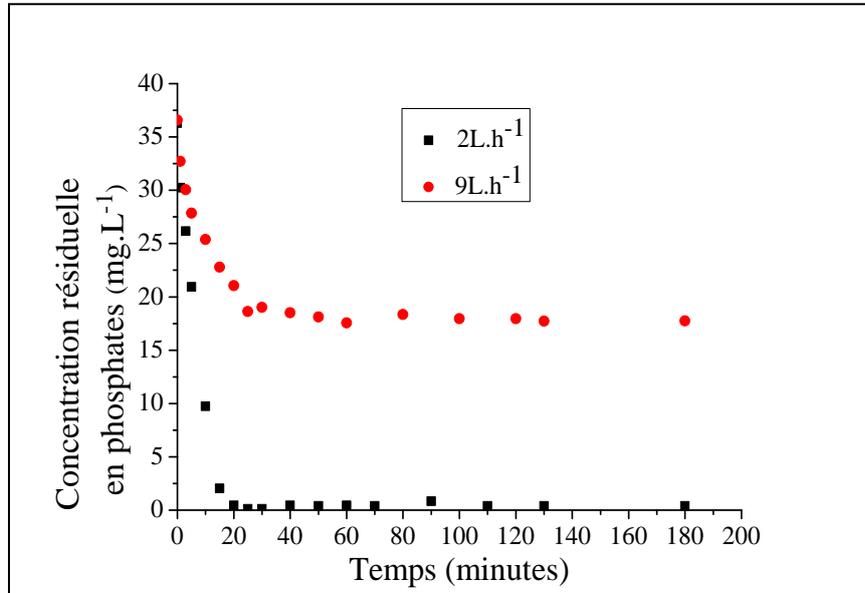


Figure VI.26: Concentration résiduelle des phosphates en fonction du temps

$$DC = 0,06A.dm^{-2}, pH = 7, 50 mg.L^{-1}$$

VI.3.5. Caractérisation du précipité :

Pour caractériser le précipité obtenu après filtration des floes obtenus, un échantillon est soumis à la diffraction rayons X. Le diffractogramme obtenu représenté par la **Figure VI.27**, montre que le précipité est constitué d'une phase amorphe.

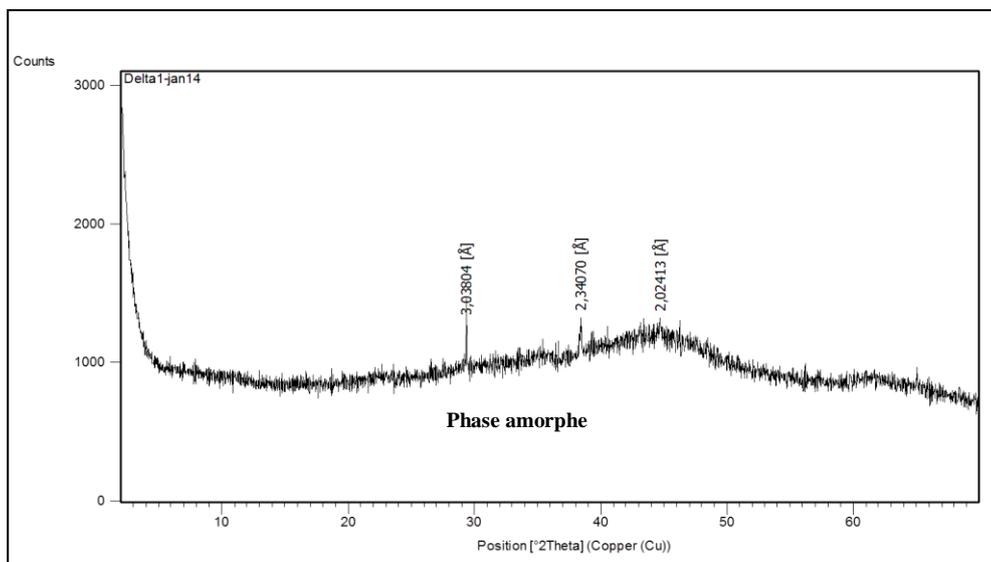


Figure VI.27 : Diffractogramme du floe ; Electrocoagulation continue 50 mg.L⁻¹, 0,06A.dm⁻², pH = 7, 2 L.h⁻¹

Le précipité a été soumis à la spectroscopie infra rouge, le spectrogramme est donné par la **Figure VI.28**.

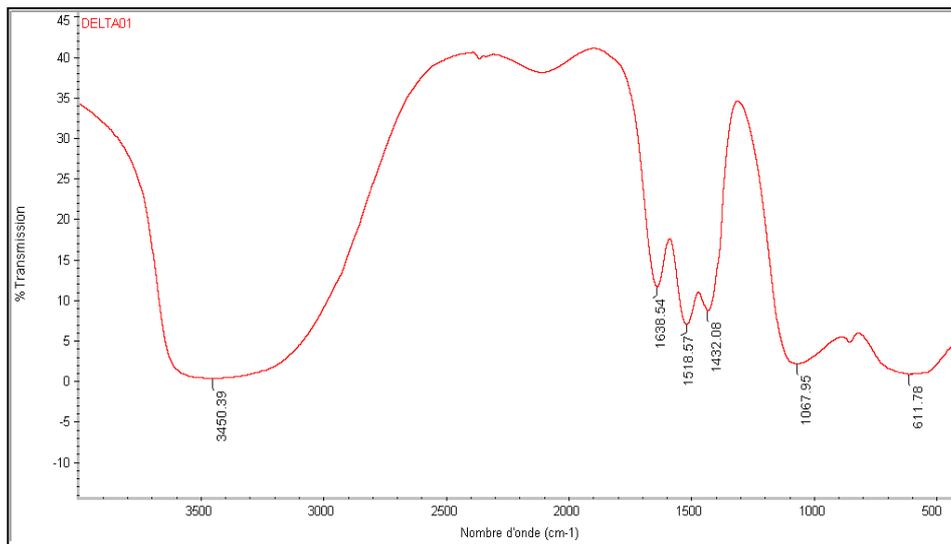


Figure VI.28: Spectre IR Electrocoagulation continue, 50mg.L^{-1} , $\text{DC} = 0.06\text{A.dm}^{-2}$, $\text{pH} = 7$, débit = 2 L.h^{-1}

- La présence d'une bande de longueur d'onde, à approximativement 1067 cm^{-1} . Une large bande IR identifiée pourrait être attribuée aux étirements P-O en mode ν_3 des PO_4^{3-} , associé aux complexes des phosphates sur Al à une longueur d'onde de 1053 cm^{-1} , selon (Castaldi *et al.*, 2010). La bande à 1056 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations de la liaison P-O de l'orthophosphate inorganique selon (Özacar *et al.*, 2003).
- Une bande d'absorption qui se situe entre $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ est observée. Ces deux bandes (à 1432 et 1518 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations d'étirement des C-O en mode ν_3 (CO_3^{2-}) d'après (Sasaki *et al.*, 2013). Ces ions carbonates dériveraient probablement de l'eau du robinet.
- Le spectre infrarouge des aluminiums phosphates (Al-P) selon (Özacar *et al.*, 2003) donne une vibration autour de 1638 cm^{-1} .
- Une forte bande à 3450 cm^{-1} , présente dans la région à $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, est due à l'étirement de l'ion hydroxyle, qui correspondrait à la présence de l'eau dans le précipité (Castaldi *et al.*, 2010).
- Le spectre d'absorption IR entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ est dominé par la bande à 611 cm^{-1} et pourrait être attribué, en se basant (et aussi par comparaison aux données publiées) aux vibrations O-P-O du tétraèdre PO_4 .

La photo de la microscopie électronique à balayage est donnée par la **Figure VI.29**. L'image révèle la structure amorphe du précipité obtenu.

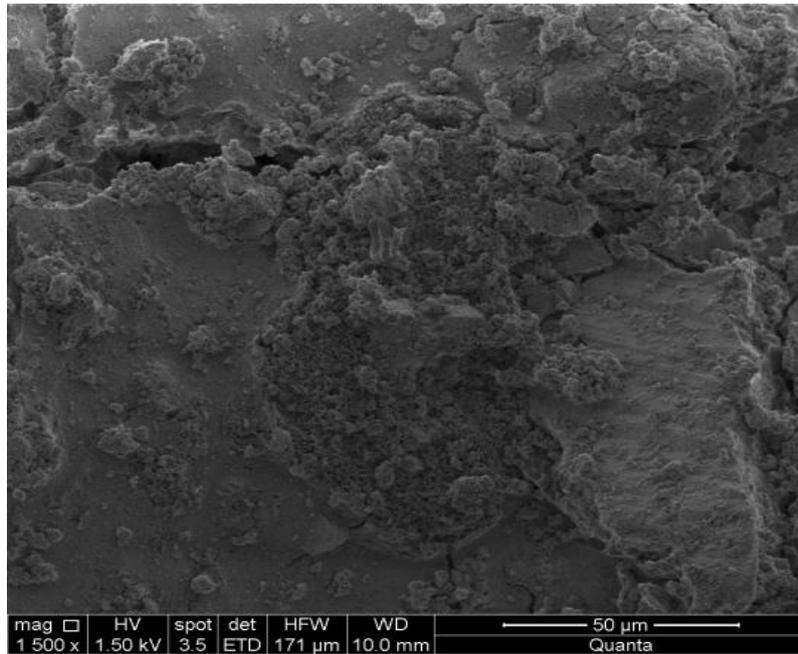


Figure VI .29: La photo du MEB, électrocoagulation continue ECC 50 mg.L⁻¹, DC = 0.06A.dm⁻², pH = 7, débit = 2 L.h⁻¹

VI.4. Déphosphatation par adsorption sur la poudre de marbre :

VI.4.1. Analyse de la poudre de marbre :

Nous avons mené une étude paramétrique, pour étudier l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre qui présente une surface spécifique de **36.16 m².g⁻¹**. Un échantillon de cette poudre a été analysé par spectroscopie infra rouge et par diffraction aux rayons X, les résultats de ces deux analyses sont représentés respectivement par la **Figure VI.30** et la **Figure VI.31**.

La **Figure VI.30** montre le spectre infra rouge de la poudre de marbre.

- ✓ Les pics à 712, 874, 1418 cm⁻¹, 1797 cm⁻¹, et un pic à 2513 cm⁻¹ coïncident avec le spectre de la calcite "CaCO₃" (**Ghazy et al., 2010**).
- ✓ Le pic de vibration d'élongation OH⁻ qui apparait à 3643 cm⁻¹ peut être attribué à la chaux hydratée Ca(OH)₂ (**Hadioui, 2007**).

Nous observons à partir de la **Figure VI.31**, que la poudre de marbre est un mélange de Calcite (CaCO₃), de Dolomite (CaMg(CO₃)₂), de Portlandite Ca(OH)₂, et l'illite KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂. Le Calcium représente le plus grand pourcentage (96.3% en Ca déterminé par fluorescence X).

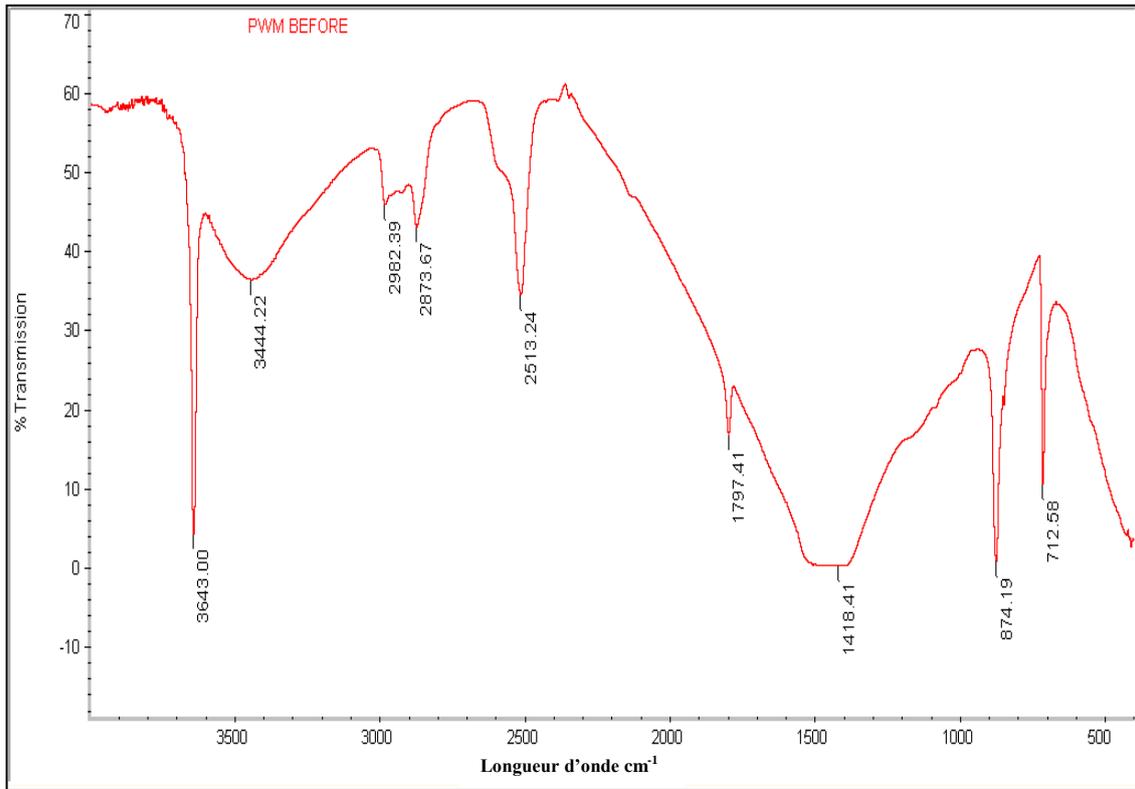


Figure VI.30: Spectre infra rouge de la poudre de marbre

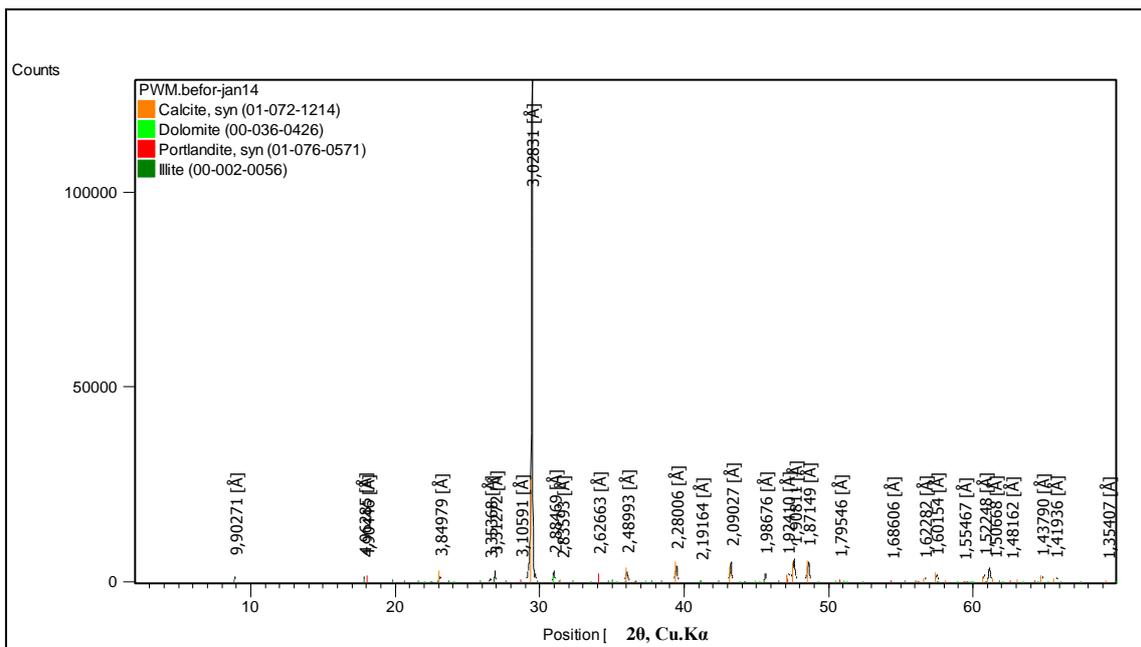


Figure VI.31 : Diffractogramme Rayon X de la poudre de marbre

VI.4.2. Dissolution de la poudre de marbre :

Nous avons préparé deux suspensions à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ et 1 g.L^{-1} de marbre avec de l'eau de robinet, elles ont été agitées pendant une heure, et nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps qui est représentée par la **Figure VI.32**.

Pour la courbe à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$, le pH augmente jusqu'à $\text{pH} = 8,40$ puis diminue pour atteindre un palier à $\text{pH} = 8,30$, le pH de la courbe à 1 g.L^{-1} augmente également très rapidement jusqu'à $\text{pH} = 9,1$ pour diminuer et atteindre un palier à $\text{pH} = 9$. Ces expériences montrent que la dissolution du marbre est rapide, l'augmentation du pH à 9, confirmerait la charge négative de la surface (**Karageorgiou et al., 2007**).

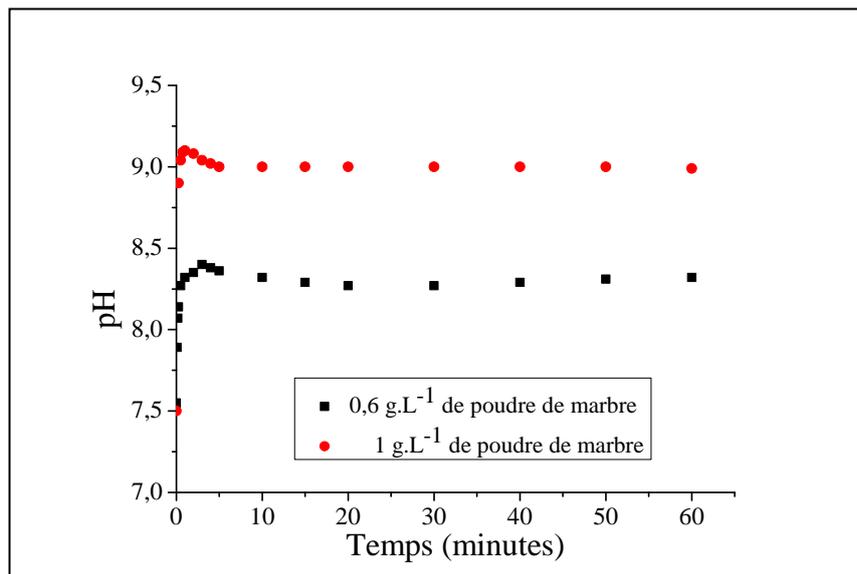


Figure VI.32 : Evolution du pH de la suspension à $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ et 1 g.L^{-1} de poudre de marbre

VI.4.3. Etude paramétrique de l'adsorption :

VI.4.3.1. Influence de la concentration initiale des phosphates :

Pour étudier l'effet de la concentration initiale des phosphates, des expériences ont été réalisées avec une quantité de marbre de 600 mg.L^{-1} qui a été ajoutée à des concentrations en phosphates de (10, 20, 30, 40 and 50 mg.L^{-1}), puis agités à 100 tpm, et le pH ajusté à 7, les solutions ont été filtrées, et le surnageant analysé. Les courbes représentant les abattements en fonction du temps sont représentées par la **Figure VI.33**.

Nous observons à partir de la **Figure VI.33**, que lorsque la concentration initiale des phosphates augmente, le pourcentage d'abattement des phosphates diminue, et ce pour une dose de marbre donnée fixée. Le nombre de sites disponibles relatifs à une quantité de phosphates adsorbées est constant pour une quantité fixe de marbre, il s'en suit que des

quantités non adsorbées de phosphates dans la solution augmentent avec l'augmentation des concentrations initiales des phosphates (Nguyen *et al.*, 2013).

Le taux d'élimination des phosphates est plus faible à des concentrations initiales plus élevées, en raison de l'augmentation des rapports entre les moles de phosphates et les sites d'adsorption disponibles (Yeddou-Mezenner *et al.*, 2009).

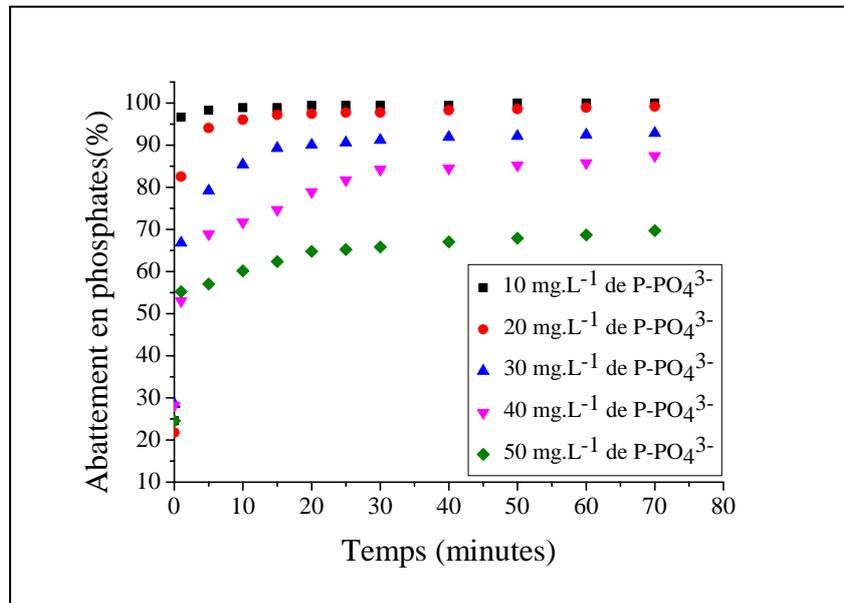


Figure VI.33: Effet de concentration initiale en P-PO₄³⁻, sur l'enlèvement des phosphates à pH initial = 7, dose de marbre 0,6g.L⁻¹, 100 tpm, T = 20°C

VI.4.3.2. Influence du pH :

Des solutions contenant 0,6 g.L⁻¹ de poudre de marbre ont été ajustées à diverses valeurs de pH allant de 3,0 à 8,0, pour une solution phosphatée à 30 mg.L⁻¹, et un temps de 60 minutes de traitement. L'effet du pH_i initial sur le pourcentage d'élimination du phosphate et sur le pH final est représenté respectivement sur la **Figure VI.34** et la **Figure VI.35**.

Le pH est un facteur important, il a une très grande influence, car il détermine la nature et la concentration de l'espèce « phosphate » dans le milieu. La solution contient également des espèces ioniques issues des réactions d'hydrolyse de la poudre de marbre. Lorsque le pH initial a été augmenté de 3,0 à 8,0, le pH final augmente de 6,81 à 8,44, le pourcentage d'élimination des phosphates a augmenté de 34,68% à 97,87%.

Des ions de Ca²⁺ sont libérés dans la solution à différentes valeurs de pH. Le pH est suffisamment élevé pour former le composé phosphate insoluble à pH_i variant de 3 à 8,0, mais une élimination des phosphates moins efficace a été observée à un pH initial variant de 3,0 à 5,0. Nous savons que les conditions acides (pH <6) sont défavorables à la formation de précipités de Ca-P (Chen *et al.*, 2007).

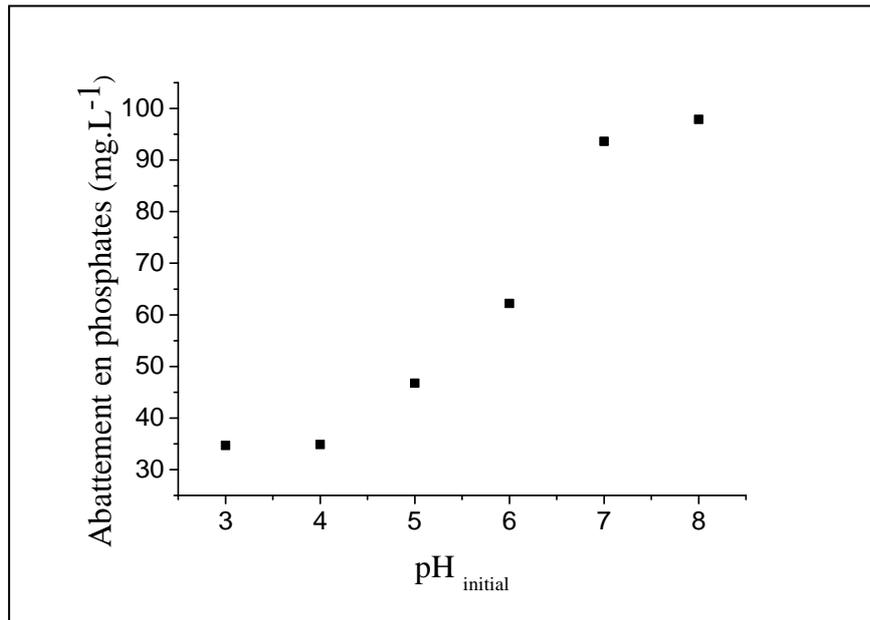


Figure VI.34 : Evolution de l'abattement en phosphates en fonction du pH initial, T = 20°C, 0,6 g.L⁻¹ adsorbant, 30 mg.L⁻¹ en P-PO₄³⁻, 100 tpm à T = 60 minutes

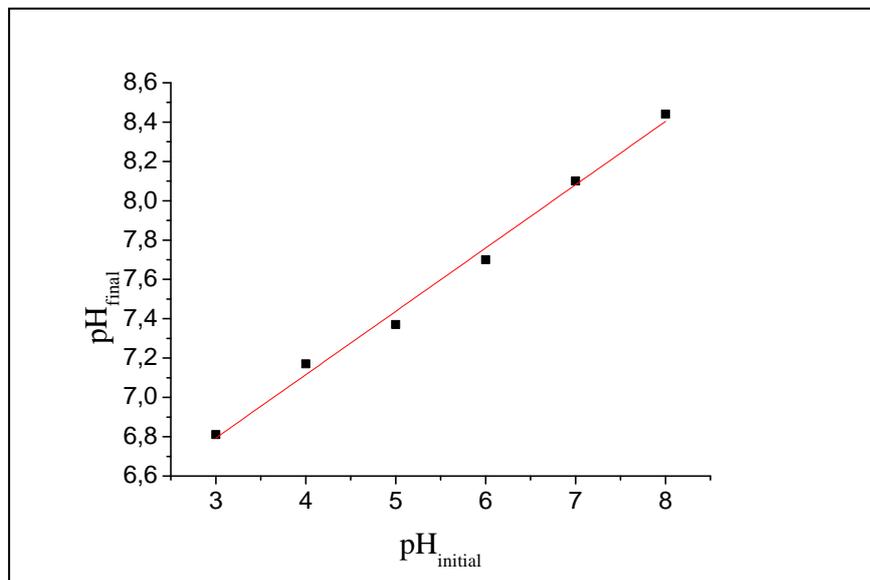
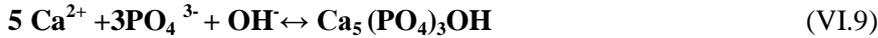


Figure VI.35 : Evolution du pH final en fonction du pH initial, 0,6 g.L⁻¹ adsorbant, T = 20°C, 30 mg.L⁻¹ en P-PO₄³⁻, 100 tpm, T = 60min

Aux valeurs de pH initiaux variant 5,0 à 10,0 correspondent des valeurs de pH finaux variant de pH = 7 à pH = 9, dans cette plage les espèces HPO₄²⁻, Ca²⁺, and CO₃²⁻ sont les formes prédominantes citées par (Liu.Y *et al.*, 2012). Dans l'étude de l'adsorption des phosphates sur la calcite, (Karageorgiou *et al.*, 2007) considèrent les réactions d'hydrolyse de son adsorbant, il en résulte que les espèces cationiques, telles que Ca²⁺, CaHCO₃⁺ et CaOH⁺, prédominent pour un pH inférieur à 8, rendant la surface minérale chargée

positivement, les auteurs proposent les réactions suivantes, sur la surface de son adsorbant, qui peuvent décrire le processus d'adsorption :



En présence de phosphates, la dissolution de la calcite est suivie de la précipitation de la brushite (phosphate de calcium hydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sous des conditions acides, ou de la précipitation de l'hydroxylapatite (HAP) sous des conditions basiques (Liu.Y *et al.*, 2012).

VI.4.3.3. Influence de la quantité d'adsorbant :

Pour montrer l'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des phosphates, des expériences ont été menées pour une concentration initiale de 50 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 7$, avec 0,25, 0,4 ; 0,5; 1,0 et 5,0 g.L^{-1} de poudre de marbre, à une vitesse d'agitation de 100 tpm et à $T = 20^\circ\text{C}$. La courbe représentant l'abattement en phosphates est représentée par la **Figure VI.36**.

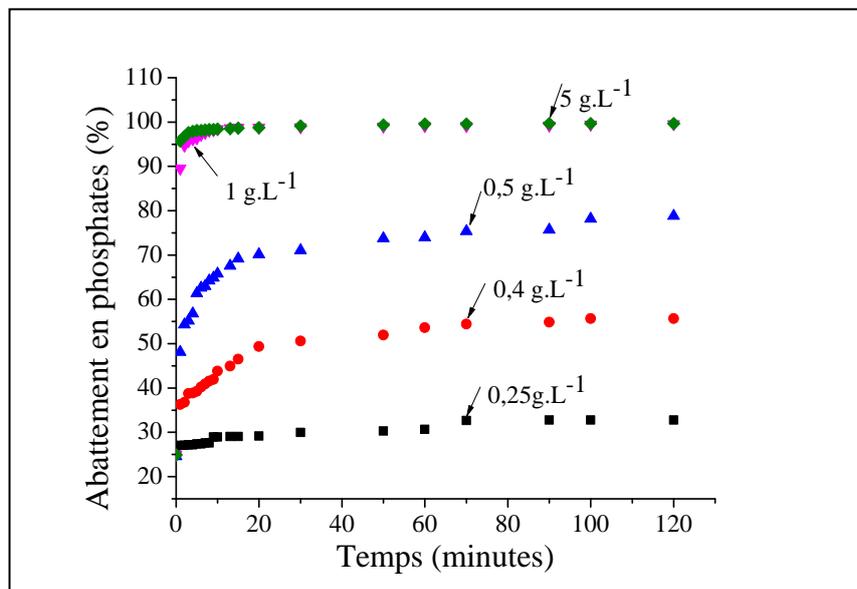


Figure VI.36 : Effet de la quantité de marbre sur l'enlèvement des phosphates à pH initial = 7, concentration initiale de 50 mg.L^{-1} de P-PO_4^{3-} , 100 tpm, $T = 20^\circ\text{C}$

A partir de la **Figure VI.36**, nous constatons qu'avec l'augmentation de la quantité de poudre de marbre ajoutée, le pourcentage d'élimination des phosphates augmente. Un plateau à 100% est atteint pour 1 mg.L^{-1} et 5 mg.L^{-1} d'adsorbant. Nous pouvons attribuer cette augmentation à une plus grande surface offerte par l'adsorbant et donc à un nombre plus grand de sites disponibles.

Lorsque la quantité de Ca^{2+} diminue à une concentration élevée en phosphate, l'efficacité d'élimination des phosphates diminue, des quantités plus élevées sont nécessaires pour une élimination satisfaisante des phosphates. C'est ce qu'expliquent (Kaminyango *et al.*,

2009), (Song *et al.*, 2002a ; 2002b) dans leurs études ou ils montrent que l'augmentation de l'élimination des phosphates avec une augmentation de la concentration en calcium est justifiée davantage par la précipitation du phosphate de calcium en tant que mécanisme de réaction dominant dans des conditions de pH final élevé.

VI.4.3.4. Effet combiné de la masse d'adsorbant, et de la concentration initiale des phosphates sur l'abattement des phosphates :

L'influence de la concentration initiale des phosphates à 10, 20, 30, 40, 50 mg.L⁻¹ à T= 20 °C a été étudiée avec des quantités de poudre de marbre de 0,4, 0,6, et 1 g.L⁻¹ à pH initial = 7, et sous agitation de 100 tpm et au temps t = 30 minutes. Les résultats sont illustrés par la **Figure VI.37**.

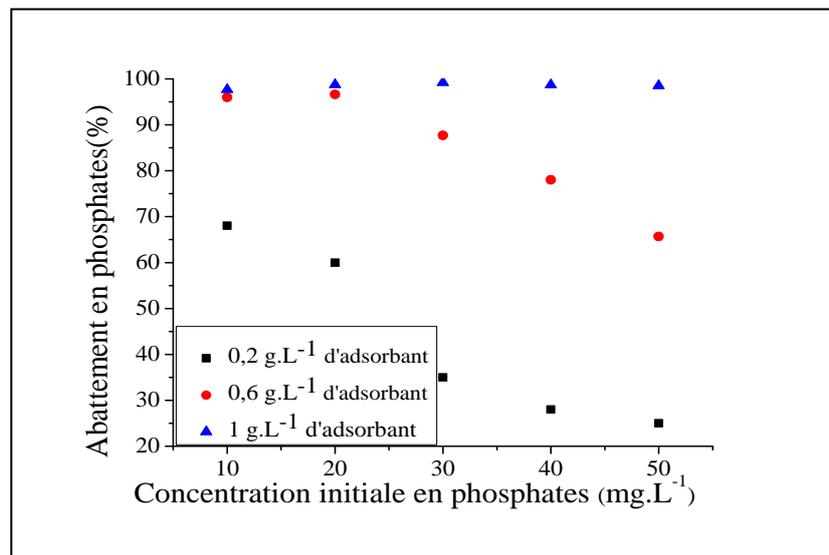


Figure VI.37 : Effet de la quantité d'adsorbant, et la concentration initiale des phosphates sur l'abattement en phosphates à t = 30min, 100 tpm, T = 20°C, pH = 7

D'après la **Figure VI.37** nous pouvons remarquer très clairement que l'efficacité d'élimination du phosphate augmente avec l'augmentation de la quantité de poudre de marbre pour une concentration initiale en phosphate donnée. Lorsque la concentration initiale en phosphate augmente, pour une dose fixe de poudre de marbre, l'abattement diminue. Une quantité plus élevée de poudre de marbre est nécessaire pour la formation des composés phosphatés insolubles. Dans une solution aqueuse chimiquement définie contenant du calcium et des phosphates, les espèces présentes Ca^{2+} , PO_4^{3-} et H^+ peuvent être le siège de réactions d'association et de dissociation en se combinant avec d'autres espèces, un optimum du rapport molaire Ca/P est nécessaire, au-dessus duquel, il n'aura aucun effet sur l'élimination des phosphates selon l'auteur (Hosni *et al.*, 2007).

VI.4.3.5. Influence de la vitesse d'agitation :

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des phosphates a été étudié. Nous avons opté de travailler avec quatre valeurs 50, 100, 150 et 200 tpm. Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale de 30 mg.L⁻¹, avec 0,6 g.L⁻¹ de poudre de marbre à

pH initial = 7 et à $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. La **Figure VI.38** montre que la vitesse d'agitation a affecté la quantité adsorbée. A $t = 60$ minutes, une augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 200 tpm, faisait augmenter de 3,71%, l'élimination des phosphates. Par contre ce pourcentage est de 21% lorsque l'agitation passe de 50 à 100 tpm.

L'augmentation de la vitesse d'agitation affecte positivement l'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant, par conséquent, la quantité de phosphates adsorbée augmente. La diffusion des ions phosphates de la solution à la surface de l'adsorbant et dans les pores augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, c'est ce qu'a suggéré (**Oguz, 2004**). Dans notre cas, à $t = 60$ minutes, et à 100 tpm, le taux d'abattement a atteint 94,5%.

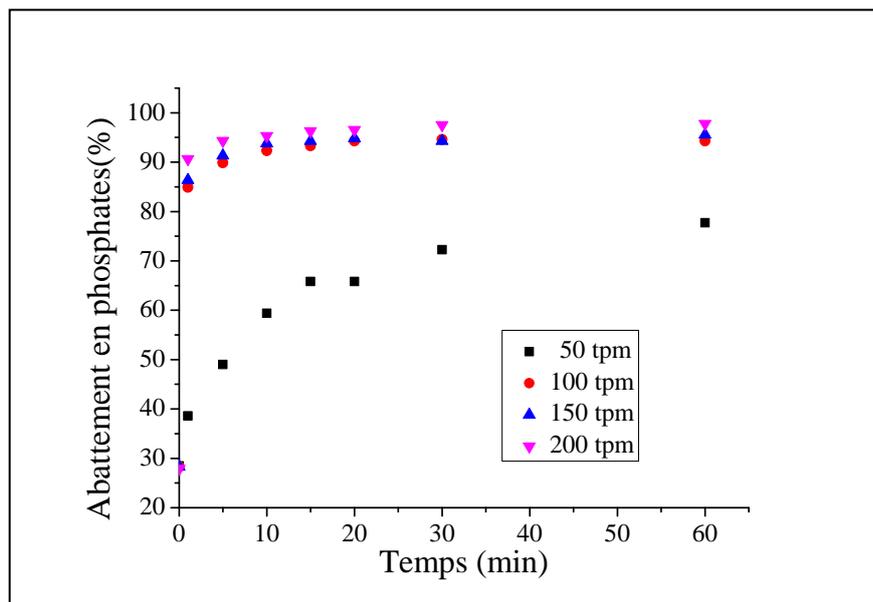


Figure VI.38 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination des phosphates en fonction du temps, pH = 7, de concentration initiale phosphates = 30 mg.L^{-1} , $0,6\text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant

VI.4.3.6. Caractérisation du précipité :

Afin de déterminer les espèces qui se sont formées, le précipité obtenu après la phase de filtration, dans les conditions de concentration en phosphates de 30 mg.L^{-1} , une masse d'adsorbant de $0,6\text{ g.L}^{-1}$, à pH égal à 7, et sous une agitation de 100 tpm, a subi une calcination pendant 1 heure à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les résultats du diffractogramme aux rayons X du précipité obtenu sont donnés par la **Figure VI.39**.

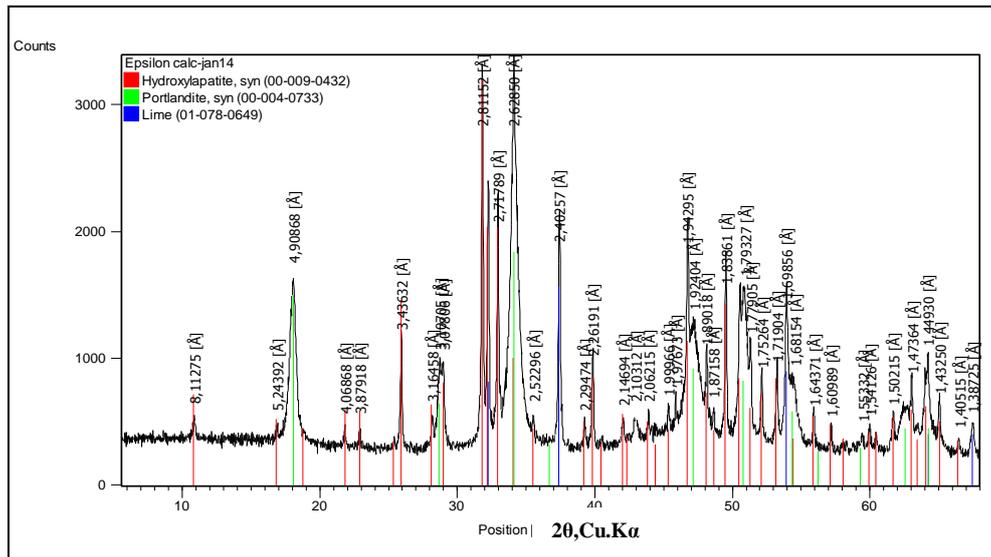


Figure VI.39 : Diffractogramme Rayon X, du précipité phosphates 30 mg.L⁻¹, 0,6 g. L⁻¹ d'adsorbant et pH = 7, agitation à 100 tpm.

A partir de la **Figure VI.39**, nous pouvons constater que le précipité est constitué d'Hydroxylapatite Ca₅(PO₄)₃(OH), de la Portlandite Ca(OH)₂ et de la lime CaO. A partir du spectre infrarouge représenté par la **figure VI.40**, nous observons :

- Le pic à 3571 cm⁻¹ attribué à la vibration OH⁻ apatitique signalé dans les travaux de (Obadia *et al.*, 2004), et (Picard, 2015).
- Le pic 3641 cm⁻¹ est attribué à une faible élévation de la chaux hydratée Ca(OH)₂ (Hadioui, 2007).
- Pic à 600 cm⁻¹ serait dû à la vibration ν_4 des PO₄³⁻ selon (Mourabet *et al.*, 2012), et (Casalbou *et al.*, 2004).
- Le pic à 632 cm⁻¹ correspondrait au mode de vibration des OH⁻ de l'hydroxylapatite (Hadioui, 2007).
- Pic à 962 cm⁻¹ (vibration ν_1 des PO₄³⁻ de l'hydroxyapatite), (Obadia *et al.*, 2004).
- Pic à 1058 cm⁻¹ (vibration d'élévation P-O) selon (Castaldi *et al.*, 2010).
- Pic à 874,35cm⁻¹ attribué à la vibration ν_2 des carbonates. (Obadia *et al.*, 2004).
- Pic fin à 1420,45 cm⁻¹ représente la vibration ν_3 des CO₃²⁻ (Obadia *et al.*, 2004).

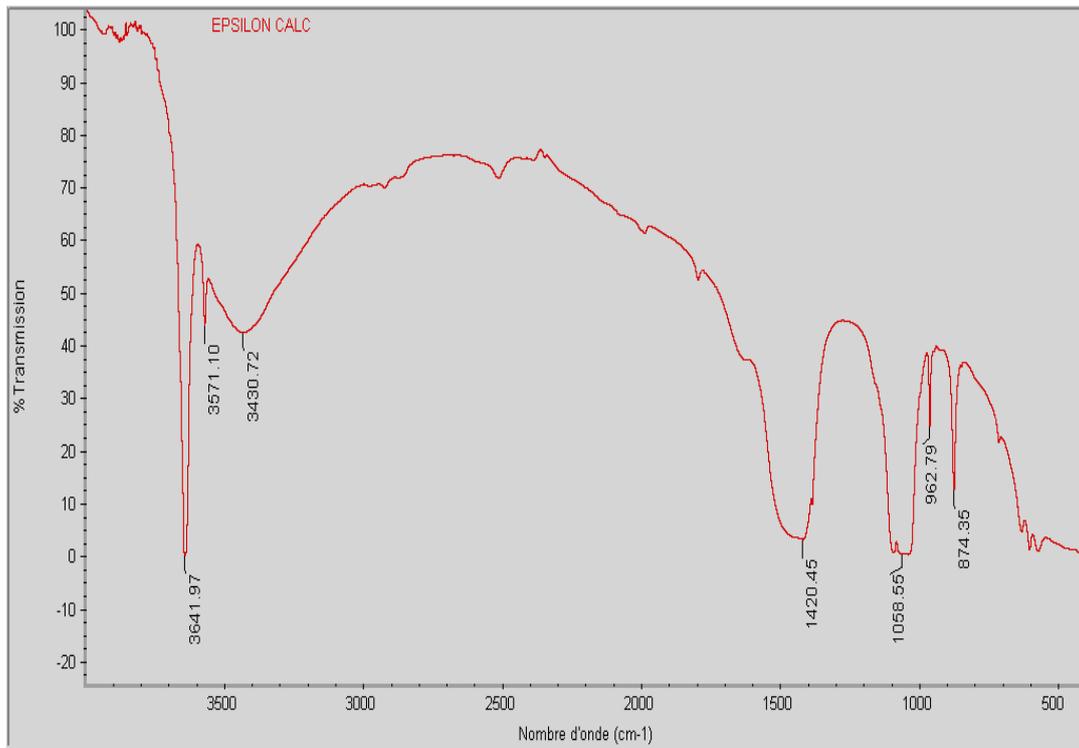


Figure VI.40 : Spectre d'absorption Infra rouge, du précipité concentration des phosphates 30 mg.L^{-1} , $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant et pH égal à 7, agitation à 100 tpm.

Le calcium et les phosphates peuvent former des précipités, dans l'ordre de leur solubilité décroissante, sous forme HAP (hydroxyapatite) : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \text{OH}$; TCP (phosphate tricalcique: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; OCP (octacalciumphosphate): $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4,5\text{H}_2\text{O}$; monétite: CaHPO_4 ; Brushite: $\text{CaHPO}_4,2\text{H}_2\text{O}$ et le phosphate de calcium amorphe, qui dépendent du pH et du rapport molaire Ca/P selon (Liu.J.C *et al.*, 2009).

Les travaux de (Freeman *et al.*, 1981) et (Gunawan *et al.*, 2010) cités par (Liu.Y *et al.*, 2012), ont montré qu'à des concentrations élevées de phosphates, la réaction entre les surfaces de phosphates et d'adsorbant (calcite) commence par de petites quantités d'adsorption de phosphates suivie de précipitation sous forme de dicalcium, de brushite, de phosphate octacalcique et de HAP.

Selon (Liu.Y *et al.*, 2012), l'hydroxylapatite, la (HAP) peut précipiter à partir de la solution saturée. Thermodynamiquement, la HAP est la forme la plus stable. L'auteur a montré dans son étude que l'élimination des phosphates s'est produite principalement par un processus commençant avec la dissolution de la calcite suivie de la précipitation de type brushite dans des conditions acides et de l'hydroxyapatite (HAP) dans des conditions alcalines.

VI.4.4. Isothermes d'équilibre :

Les isothermes d'équilibre, représentés par les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés, pour décrire l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre.

L'étude cinétique menée à différentes concentrations de phosphates, 10, 20, 30, 40 et 50 mg.L^{-1} , à $\text{pH} = 7$ et $T = 25^\circ\text{C}$, sur $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ de poudre de marbre, a montré qu'un temps de contact de 60 min était suffisant pour atteindre l'équilibre. Nous avons tracé la forme linéarisée de l'équation de Langmuir et l'isotherme de Freundlich, elles sont représentées respectivement par la **Figure VI.41** et la **Figure VI.42**.

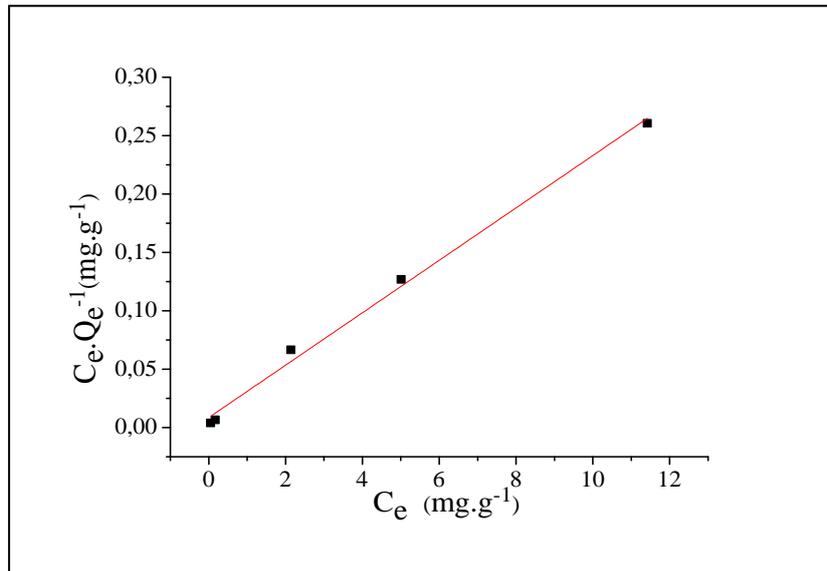


Figure VI.41 : Forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de phosphates $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, $t = 1 \text{ h}$, $T = 25^\circ\text{C}$, 100 tpm ; $\text{pH} = 7$.

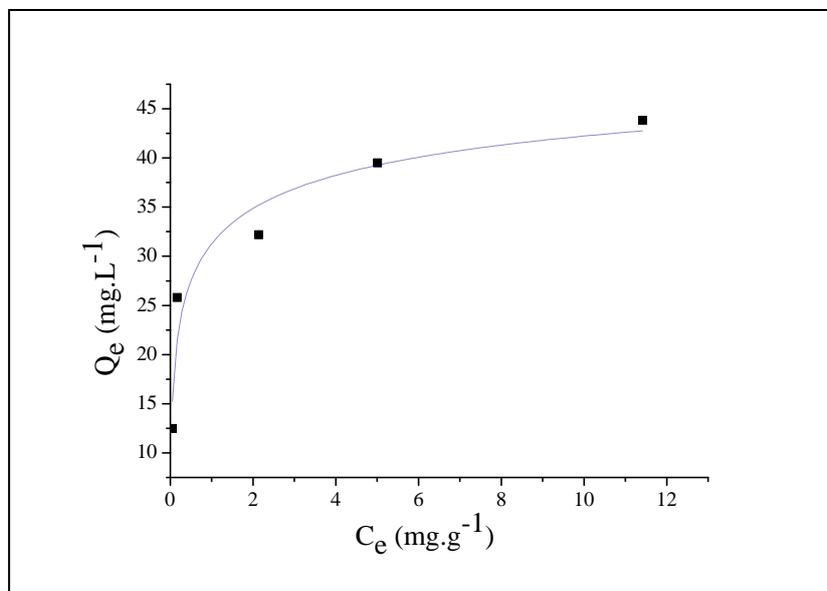


Figure VI.42 : Isotherme de Freundlich de l'adsorption de phosphates, $t = 1 \text{ h}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant, $\text{pH} = 7$, 100 tpm

A partir de la forme linéarisée de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des phosphates, nous remarquons un excellent coefficient de corrélation $R^2 = 0.995$. Les paramètres du modèle de Langmuir indiquent que la poudre de marbre peut efficacement adsorber les phosphates, l'équation de Langmuir simule bien les données d'équilibre de sorption et indique qu'une chimie-sorption a lieu, la capacité d'adsorption maximale est de $44,64 \text{ mg.g}^{-1}$, ce qui indique que l'adsorption des phosphates par la poudre de marbre est probablement monocouche.

Nous présentons, les paramètres et les constantes du modèle de Freundlich pour l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre, dans le **Tableau VI.19**.

Tableau VI.19: Paramètres du modèle de Freundlich.

	$k_f(\text{mg}^{(1-\frac{1}{n})} \text{g}^{-1} \text{L}^{\frac{1}{n}})$	n	R^2
Poudre de Marbre	28,203	4.92	0,8787

La valeur de $n = 4,92$ est comprise entre 1 et 10, ce qui représente une adsorption favorable, la capacité d'adsorption k_f est élevée, ces résultats sont très proches de ceux obtenus par (Yan.Y *et al.*, 2014). Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,8787$ obtenu à partir du modèle de Freundlich est inférieur à 0,9.

L'adsorption des phosphates effectuée par (Yang *et al.*, 2013) sur la TPM (matériau adsorbant poreux constitué d'argile, de fécule de maïs, de fer en poudre), a donné une capacité d'adsorption de $3,61 \text{ mg.g}^{-1}$, les données expérimentales suivent le modèle de Freundlich (R^2 égal à 0,973), l'adsorption des phosphates sur ce matériau s'effectue selon un mécanisme multicouche avec plusieurs répartitions énergétiques d'adsorption des sites fonctionnels.

VI.4.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés. La constante de vitesse d'adsorption peut être calculée à partir du modèle cinétique de (Lagergren, 1898). Pour étudier le mécanisme de contrôle du processus d'adsorption tel que le transfert de masse, le contrôle de la diffusion et la réaction chimique, plusieurs modèles ont été utilisés pour tester les données expérimentales.

Les cinétiques ont été menées à quatre températures, 15°C , 20°C , 30°C , et 40°C , pour un pH égal à 7, et une concentration en phosphates de 50 mg.L^{-1} , 100 ppm et avec $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant.

La constante k_1 et q_e du modèle du pseudo-premier ordre, peuvent être calculés à partir de la courbe représentant $\log(q_e - q_t)$ en fonction de t (Figure VI.43).

La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e , et la constante du second ordre k_2 sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t (Figure VI.44).

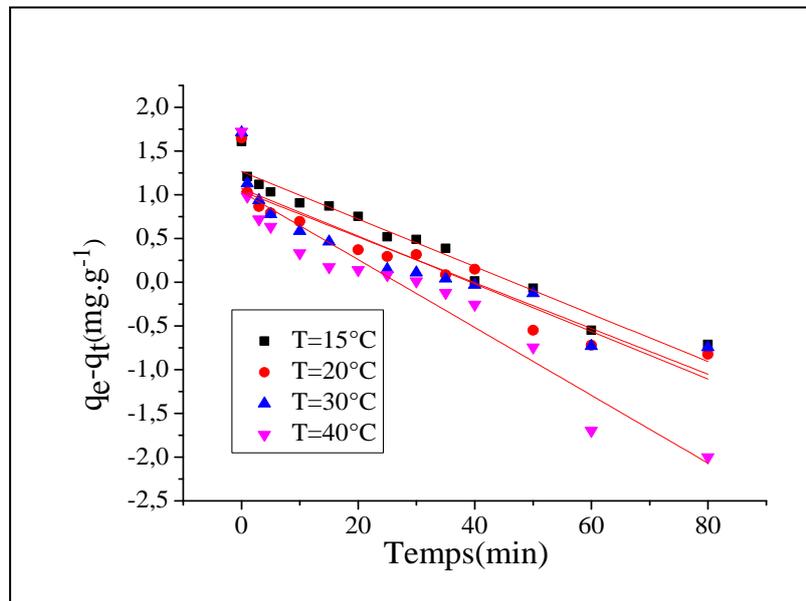


Figure VI.43: Modèle cinétique du Pseudo-premier ordre obtenu par l'adsorption des phosphates sur le marbre à différentes températures

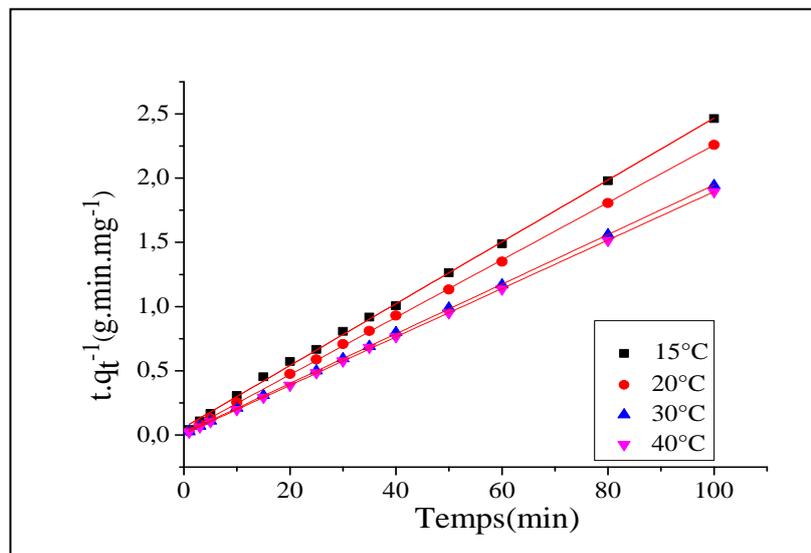


Figure VI.44: Modèle cinétique du Pseudo-second ordre obtenu par l'adsorption des phosphates sur le marbre à différentes températures

Les valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine, les coefficients de corrélation du modèle du pseudo-premier ordre, ainsi que ceux du modèle du second ordre correspondant aux différentes températures étudiées, figurent respectivement sur le **Tableau VI.20** et le **Tableau VI.21**.

Tableau VI.20 : Valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine, et des coefficients de corrélation du modèle du pseudo-premier ordre

Y = ax+b	T=15°C	T=20°C	T=30°C	T=40°C
Pente	0,024	0,022	0,019	0,018
Ordonnée à l'origine	0,059	0,022	0,015	0,009
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999

Tableau VI.21 : Valeurs des pentes, des ordonnées à l'origine, et des coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre

Y = ax+b	T=15°C	T=20°C	T=30°C	T=40°C
Pente	-0,027	-0,027	-0,026	-0,039
Ordonnée à l'origine	1,26	1,07	1,04	1,03
R ²	0,953	0,890	0,855	0,907

Les valeurs des constantes d'adsorption de chacun des deux modèles k_1 and k_2 , les coefficients de corrélation R^2 , et les valeurs prédites q_e pour chaque température étudiée figurent respectivement sur le **Tableau VI.22**, et le **Tableau VI.23** :

Tableau VI.22: Valeurs de la constant k_1 et q_e

T(°C)	15	20	30	40
q_e (mg/g)	18,20	11,74	10,96	10,71
k_1 (min ⁻¹)	0,0626	0,0626	0,0603	0,0893
R ²	0,957	0,899	0,867	0,914

Tableau VI.23 : Valeurs de la constant k_2 et q_e

T(°C)	15	20	30	40
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999
q_e (mg.g ⁻¹)	41,49	44,44	51,81	52,91
k_2 (g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	0,009	0,022	0,024	0,037

Du **Tableau VI.23**, nous remarquons que la capacité d'adsorption a augmenté de près de 7,59%, 25% et 27,52 %, respectivement, quand la température passe de 15 à 20°C, puis de 15°C à 30°C et enfin de 15 °C à 40°C.

En examinant les **Tableaux VI.22** et **VI.23**, nous constatons que les valeurs R^2 du modèle pseudo- premier ordre sont inférieures aux coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre. Les valeurs de q_e théoriques calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre sont de 18,2; 11,74; 10,96 et 10,71 mg.g⁻¹ respectivement pour T = 15 °C, 20 °C, 30 °C et 40 °C. Elles sont inférieures à celles déterminées expérimentalement (40,59, 44,26, 51,48, et 52,8 mg .g⁻¹). Par conséquent, la réaction impliquée dans le présent système d'adsorption n'est pas de premier ordre, ce résultat est comparable à celui obtenu par (**Jellali et al., 2011**) et (**Köse et al., 2011**).

Les valeurs de q_e théoriques (41,49; 44,44; 51,81 et 52,91 mg.g⁻¹) déduites modèle de pseudo-deuxième ordre, sont en bon accord avec les données expérimentales. Ces résultats suggèrent la bonne applicabilité du modèle de pseudo-second ordre pour l'élimination du phosphate en utilisant la poudre de marbre dans les conditions expérimentales. Le taux global d'élimination du phosphate par la poudre de marbre est contrôlé par un processus chimique, ce qui était en accord avec les résultats obtenus par de nombreuses autres études (**Yan.Y et al., 2014**), (**Köse et al., 2011**).

Des résultats antérieurs de cinétique d'adsorption du phosphore concordent avec l'équation du pseudo-deuxième ordre et suggèrent un processus de chimisorption. L'adsorption du phosphore se produit sur les sites actifs à la surface du marbre, par conséquent, l'adsorption du phosphore peut avoir deux étapes: (1) transfert du phosphore de la solution aqueuse aux sites sur l'adsorbant; (2) complexation chimique / échange d'ions au niveau des sites actifs et précipitation sur la surface d'adsorbant (**Yan.L et al., 2010**), (**Jellali et al., 2011**).

Les modèles cinétiques de premier ordre, de pseudo-second ordre **de Lagergren** ne peuvent pas identifier les mécanismes de diffusion, les valeurs expérimentales des cinétiques obtenues à différentes températures ont été analysées par le modèle de diffusion intraparticulaire de (**Weber-Morris, 1963**). Nous avons tracé la forme linéarisée (Equation VI.10) représentant la quantité adsorbée q_t en fonction de $t^{1/2}$.

La pente de la droite obtenue représente la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire k_i .

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (VI.10)$$

La **Figure VI.45** montre que le processus d'adsorption de 50mg.L⁻¹ de phosphates en présence de 0,6 g.L⁻¹ et à pH= 7, présente une multi linéarité pour toutes les températures étudiées, indiquant que plus d'un phénomène régit le processus d'adsorption. Ce type de non-linéarité a été rapporté par des chercheurs antérieurs (**Bhattacharya et al., 2007**).

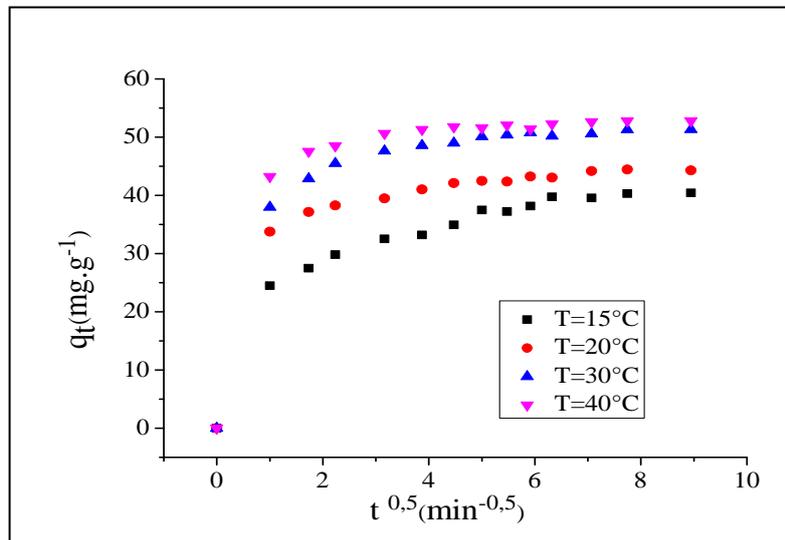


Figure VI.45 : Courbe de diffusion intra-particule pour l'adsorption de phosphate par la poudre de marbre, pH =7, la concentration initiale de 50 mg.L⁻¹, et de 0,6 g.L⁻¹ d'adsorbant

Dans les travaux de (Bhattacharya *et al.*, 2007), nous pouvons observer des courbes de diffusion intra-particulaire présentant une multilinéarité, et indiquant que deux étapes ou plus ont lieu. La partie incurvée semble être due à la diffusion dans la couche limite, la partie linéaire à la diffusion intra-particulaire, le plateau correspondant à l'équilibre (Gök *et al.*, 2008), (Agarry *et al.*, 2012). Les valeurs de constante de vitesse de diffusion intra-particulaire k_i déterminées sur les portions linéaires, diminuent de 2,36 à 0,55 mg.g⁻¹.min^{-0,5}, lorsque la température augmente de 15 à 40°C.

La constante C (mg.g⁻¹) est l'ordonnée à l'origine de l'équation de diffusion intra-particulaire, elle est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite, il a été rapporté que la capacité d'adsorption diminue lorsque l'épaisseur de la couche limite diminue (Aksu *et al.*, 2001). Dans le cas de notre étude, la constante C augmente avec l'augmentation de la température, elle varie de 24,66 à 49,07 mg.g⁻¹; cette évolution pour k_i et C , avait déjà été obtenue par (Yeddou-Mezenner *et al.*, 2009), (Benyoucef *et al.*, 2011), ces auteurs indiquent que la capacité d'adsorption augmente quand l'épaisseur de la couche limite augmente.

Dans ce modèle, la courbe devrait être linéaire si la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Si cette droite passe par l'origine, alors la diffusion intra-particulaire serait le seul processus limitant la vitesse. Lorsque le tracé ne passe pas par l'origine, cela indique une certaine contribution de la couche limite, ce qui montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante, mais que d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler le taux d'adsorption, qui peuvent avoir lieu simultanément (Weber et Morris 1963), (Yeddou-Mezenner *et al.*, 2009).

La courbe représentant $\log \log \frac{C_i}{(C_i - C_s q_t)}$ tracée en fonction de $\log t$ est représenté par la Figure VI.46, c'est la représentation du modèle de Bangham. La linéarité des droites obtenues confirme l'applicabilité de l'équation de Bangham.

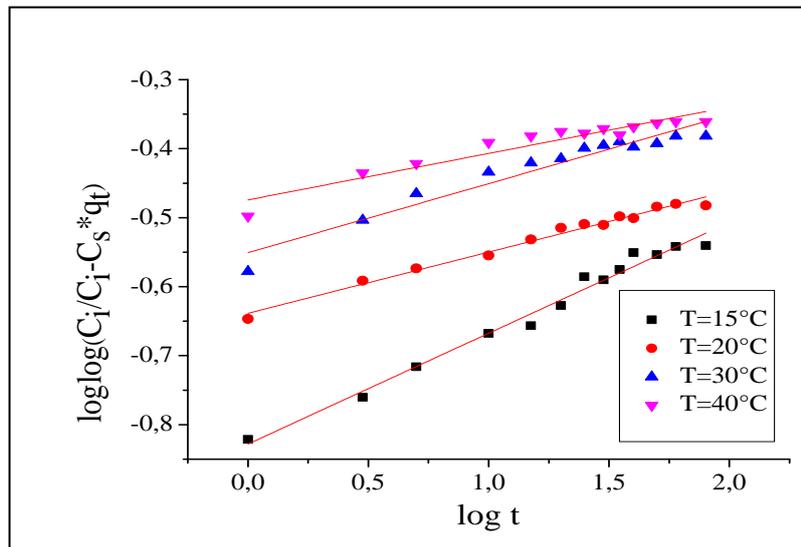


Figure VI.46 : Courbe de diffusion de Bangham pour l'adsorption de phosphate par la poudre de marbre, à pH =7, la concentration initiale de 50 mg.L^{-1} , et de $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ d'adsorbant

Ces résultats, qui sont similaires à ceux décrits par (Ghazy *et al.*, 2010), montrent que la diffusion des ions phosphates dans les pores de la poudre de marbre a joué un rôle dans le processus d'adsorption. En augmentant la température de 15°C à 40°C , la valeur de α , représentant la pente de la droite, diminue de 0,160 à 0,067 (Tableau VI.24). Les données expérimentales donnent de bons coefficients de corrélation pour toutes les températures.

Tableau VI.24: Valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine selon le modèle de Bangham.

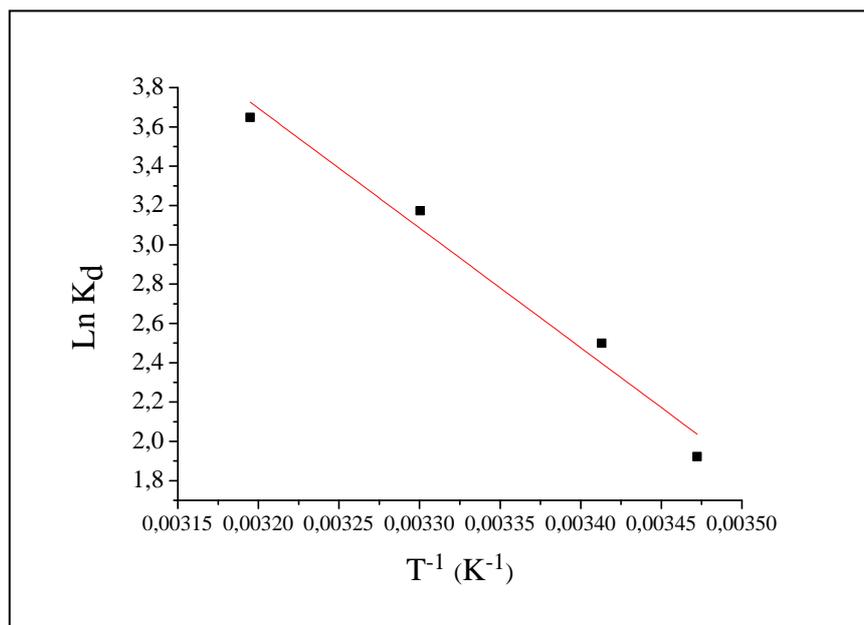
	T=15°C	T=20°C	T=30°C	T=40°C
Pente	0,160	0,088	0,100	0,067
Ordonnée à l'origine	-0,828	-0,638	-0,550	-0,474
R²	0,982	0,983	0,933	0,906

VI.4.6. Etude thermodynamique:

L'étude thermodynamique réalisée, pour le procédé d'adsorption des phosphates à différentes températures permet la détermination de l'enthalpie libre standard ΔG° (kJ.mol^{-1}), de la constante de distribution K_d , de l'enthalpie standard ΔH° (kJ.mol^{-1}) et de l'entropie standard ΔS° ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ou ΔH° et ΔS° sont la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe de régression linéaire du graphe représentant $\text{Ln}K_d$ en fonction de T^{-1} (Figure VI.47). En effet, cette dernière montre que la capacité d'adsorption ou K_d augmente avec l'augmentation de la température indiquant la nature endothermique de l'adsorption (Gao *et al.*, 2013). Le Tableau VI.25 rassemble les valeurs obtenues de ΔH° , ΔS° and ΔG° .

Tableau VI.25: Valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔS° et ΔG° .

T(K)	ΔH° (J.mol ⁻¹)	T. ΔS° (J.mol ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
288	50667,96	55547,78	- 4,879
293		56512,15	-5,844
303		58440,89	-7,772
313		60369,63	-9,702

**Figure VI.47 :** Schéma représentant l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre à différentes températures

- ΔH° est positif, l'adsorption est de nature endothermique, ce qui montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température (**Gao et al., 2013**).
- Les valeurs d'énergie libre ΔG° pour toutes les températures sont négatives, et diminuent lorsque la température augmente, ce qui montre que la réaction est plus facile à haute température, et montrent que l'adsorption est spontanée.
- L'entropie ΔS° est positive, les ions phosphates en solution aqueuse sont des sels de phosphate inorganique, lorsque les ions sont adsorbés sur la surface de l'adsorbant, les molécules d'eau préalablement liées à l'ion, se libèrent et se dispersent dans la solution; ceci entraîne une augmentation de l'entropie (**Oguz et al., 2005**).

Le calcul de l'énergie d'activation de l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre, s'est appuyé sur la connaissance de la constante de vitesse du pseudo-second-ordre. Elle s'exprime selon la relation d'Arrhenius:

$$k_2 = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{VI. 11})$$

k_0 : Constante de l'équation ($\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$),

E_a : Energie d'activation (J.mol^{-1}),

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et

T : Température (K).

L'énergie d'activation d'une valeur de $E_a = 34,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été calculée à partir de la connaissance de la valeur de la pente de l'équation linéarisée (**Figure VI.48**). Cette valeur de E_a indique que l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre est due à une chimisorption, un résultat similaire a été obtenu par (**Golder et al., 2006**) pour le cas de l'adsorption des phosphates sur les floccs, issus du procédé d'électrocoagulation, calcinés à 600° C .

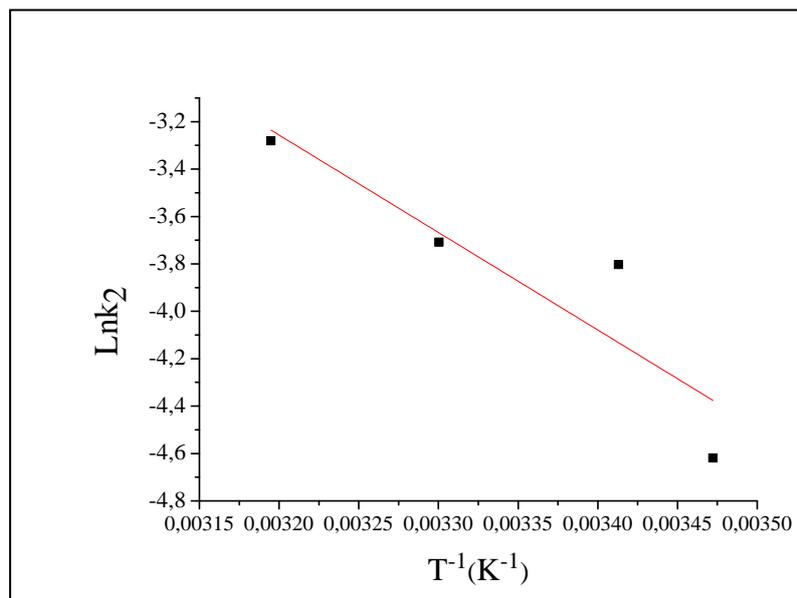


Figure VI.48 : Schéma représentant la relation d'Arrhenius pour l'adsorption des phosphates sur la poudre de marbre à différentes températures

Conclusion

Nous nous sommes intéressés à l'application des trois procédés pour la déphosphatation d'un effluent phosphaté synthétique. La coagulation-floculation menée à différentes concentrations en phosphates à pH neutre fixé, a donné d'excellents abattements à toutes les concentrations étudiées, la quantité de coagulant sulfate d'Aluminium ajoutée augmente avec l'augmentation de la concentration, le pH du milieu s'acidifie au fur et à mesure de l'ajout de l'alun, les manipulations à différentes valeurs de pH a montré qu'à pH acide, les abattements sont faibles contrairement à ceux obtenus à pH neutre ou basique. L'application du procédé à un rejet laitier a montré une excellente efficacité de déphosphatation, la quantité optimale d'alun ne doit pas être dépassée sous peine de voir se produire le phénomène de restabilisation.

L'étude de l'effet des paramètres étudiés et de leur possible interaction a été menée selon un plan composite centré qui a nécessité 18 expériences, les résultats nous ont permis de constater que les trois paramètres, pH, concentration en coagulant, et concentration en phosphates sont significatifs, et qu'il ya des interactions significatives positive et négative, mais que l'équation du modèle n'a pas été validée car elle présente un défaut d'ajustement.

L'électrocoagulation a été appliquée à un rejet phosphaté synthétique selon deux modes en batch et en continu. Les principaux paramètres opératoires que nous avons fait varier pour les essais menés en batch sont la densité de courant, le pH, la concentration initiale des phosphates, la quantité de NaCl, et le temps d'électrolyse. L'augmentation de la densité de courant fait augmenter le taux d'abattement, la variation du pH dans la plage étudiée n'a pas d'influence sur l'efficacité du procédé. La variation de la quantité de NaCl dans la plage étudiée, et ce dans le but d'augmenter la conductivité de la solution, n'a pas eu d'influence sur les pourcentages d'élimination obtenus. L'augmentation de la concentration en phosphates a montré une diminution de l'abattement à densité de courant fixe. L'application de l'électrocoagulation à un rejet laitier a permis de montrer une grande efficacité du procédé pour l'élimination des phosphates (100% d'élimination), l'abattement de la DCO a atteint 77% (figure non montrée).

Les données expérimentales de l'électrocoagulation menée en batch, ont permis d'aboutir à une relation entre le temps nécessaire d'électrolyse et la densité de courant, puis le temps nécessaire d'électrolyse et la concentration initiale en phosphates, les deux équations mathématiques modélisées, qui expriment le temps nécessaire, pour atteindre une concentration résiduelle de 1 mg.L^{-1} en fin de traitement, affichent d'excellents coefficients de corrélation.

Un plan composite centré a été construit pour modéliser la déphosphatation par électrocoagulation, il a permis d'étudier l'effet des paramètres ainsi que leur possible interaction, il a nécessité 30 expériences. Il en ressort que la densité de courant et le temps d'électrolyse et la concentration en phosphates sont des facteurs qui ont un effet significatif,

l'effet quadratique du temps d'électrolyse et l'effet quadratique de la densité de courant sont significatifs négatifs, par contre l'effet des interactions n'est pas significatif. Ces résultats ont été validés par les tests statistiques de Fisher et de Student. Le modèle mathématique du second ordre obtenu, donnant le pourcentage d'abattement en fonction des variables qui ont un effet significatif, est validé.

L'électrocoagulation menée en continu a montré des évolutions similaires, vis-à-vis du pH, de la densité de courant, de variation de la concentration en phosphates, à ceux obtenus en batch, de plus la variation du débit d'alimentation a permis de constater que l'augmentation du débit à concentration en phosphate fixe fait augmenter la concentration résiduelle des phosphates. Il est nécessaire d'opérer à un débit correspondant à un temps de passage suffisant pour que les réactions de coagulation aient lieu dans le réacteur.

La poudre de marbre est un produit naturel, à bas coût, et disponible, nous l'avons utilisé en tant qu'adsorbant pour évaluer ses performances vis-à-vis de l'élimination des phosphates. L'étude paramétrique a montré que l'augmentation de la quantité de marbre, fait augmenter le pourcentage d'élimination, l'augmentation de la concentration des phosphates à une dose fixe de marbre, fait augmenter les quantités résiduelles. Nous avons également mis en évidence les processus d'adsorption tels que l'isotherme, la cinétique, et la thermodynamique. Il en ressort que le modèle de Langmuir concorde avec un excellent coefficient de corrélation aux valeurs expérimentales, les valeurs expérimentales suivent le modèle cinétique du pseudo-second ordre. La diffusion intraparticulaire et la diffusion à travers la couche limite contrôlent l'adsorption. Les valeurs de l'enthalpie libre et de l'enthalpie montrent que l'adsorption est spontanée et endothermique.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être proposées :

1. Traitement des rejets phosphatés réels par fixation sur la poudre de marbre à l'échelle pilote en mode batch et en continu.
2. Utilisation de la poudre de marbre pour la fixation d'autres polluants.
3. Utilisation de la poudre de marbre comme base pour l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides ou composites.
4. L'étude technico-économique pour les deux procédés : l'électrocoagulation et l'adsorption.

Références Bibliographiques

Adamczyk, Z, Warszynski, P, (1996), Role of electrostatic interactions particle adsorption. *Adv Colloid Interface Sci.*63, 41-149.

Agarry, S. E., & Aremu, M. O. (2012). Batch Equilibrium and Kinetic Studies of Simultaneous Adsorption and Biodegradation of Phenol by Pineapple Peels Immobilized *Pseudomonas aeruginosa* NCIB 950, 2(1), 26–48.

Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, Ortuño, J. F. (2002). Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research*, 36(11), 2910–9.

Akay. G., B. Keskinler, A. Cakici and U. Danis, *Water Res.*, 32 (1998) 717–726.

Akinola, O. (2013). Overview of Phosphorus Recovery and Recycling From Selected Waste Streams - Protecting Phosphorus as a Resource, (September).

Aksu, Z, (2001), Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature, *Sep. Purif. Technol.* 21 (3), 285–294.

Aleboye, A, N. Daneshvar, M.B. Kasiri, (2008), Optimization of C.I. Acid red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, *Chem. Eng. Process.* 47 827–832.

Al-Harashsheh Mohammad (2014), Marwan Batiha, Sami Kraishan, Habis Al-Zoubi: Precipitation treatment of effluent acidic wastewater from phosphate-containing fertilizer industry: Characterization of solid and liquid products; Separation and Purification Technology 123, 190-199.

Altundogan H.S., F. Tümen, (2001) Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: effect of pH on the adsorption of various phosphates, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 77–85.

Amirtharajah, A., O'Melia, C.R., (1990), Coagulation processes: destabilization mixing and flocculation. In: *Water Quality and Treatment*, American Water Works Association, 4th Edition. McGraw-Hill, New York, NY 10020-1095 pp. 269-365.

Amuda, O. S, Amoo, I. A. (2007). Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 778–783.

Anouzla, A, Y. Abrouki, S. Souabi, M. Safi, H. Rhabal, ((2009), Color and COD removal of disperse dye solution by a novel coagulant: application of statistical design for the optimization and regression analysis, *J. Hazard. Mater.* 166 1302–1306.

Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Belkada, R., Miroud, D. (2015). Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode. *Chemical Engineering Journal*, 267, 153–162.

Arroyo, M. G., Perez-Herranz, V., Montañes, M. T., Garc' n'ia-Ant' on, J., & Guiñon, J. L. (2009). Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 1127–33.

Assaad Elias (2006), Etude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du Québec Montréal.

Assaad, E., A. Azzouz, D. Nistor, A. V. Ursu, T. Sajin, D. N. Miron, F. Monette, P. Niquette et R. Hausler, (2007). « Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system ». *Applied Clay Science*, vol. 37, no 3-4, p. 258-274.

Attour, A., Touati, M., Tlili, M., Ben Amor, M., Lopicque, F., & Leclerc, J.-P. (2014). Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 123, 124–129.

Avsar, Y., Kurt, U., Gonullu, T. (2007). Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 340–345.

Balasubramanian, N., Kojima, T., Srinivasakannan, C. (2009). Arsenic removal through electrocoagulation: Kinetic and statistical modeling. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 76–82.

Bhattacharya, Naiya, T., Mandal, S., Das, S. (2007). Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr (VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, 137, 529–541.

Baup Stéphane, (2014), Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle ; thèse de Doctorat, université de Poitiers.

Bayar.S, Y. Y. Sevki, A. E. Yilmaz, and S. İrdemez, (2011), effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method, *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 103–107.

Bazrafshan, E., Moein, H., Kord Mostafapour, F., Nakhaie, S. (2013). Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. *Journal of Chemistry*, 2013, 7–10.

Behbahani, M., Moghaddam, M. R. A., Arami, M. (2011). Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Desalination*, 271(1–3), 209–218.

Benyoucef, S. Amrani, M. (2011). Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent. *Desalination*, 275(1-3), 231–236.

Bernier, B. (2001) Guide pour l'étude des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées d'origine domestique [en ligne]. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs. <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eauxusees/domestique/chapitre8>.

Bhatti, M. S., Reddy, A. S., Kalia, R. K., & Thukral, A. K. (2011). Modeling and optimization of voltage and treatment time for electrocoagulation removal of hexavalent chromium. *Desalination*, 269(1–3), 157–162.

Bogdan p. onac , joe kearns, radu breban , simona cîntă pânzaru, (2004), Variscite (AlPO₄·2H₂O) from cioclovina cave (şureanu mountains, Romania): A tale of a missing phosphate, *studia universitatis babeş-bolyai, Geologia*, XLIX, 1, 3-14.

Bouhaik. S. I. (2014). Modélisation multiéchelles du transport réactif des nanoparticules dans l'Environnement. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.

Brahmi, K., Bouguerra, W., Belhsan, H., Elaloui, E., Loungou, M., Tlili, Z., & Hamrouni, B. (2015). Use of Electrocoagulation with Aluminum Electrodes to Reduce Hardness in Tunisian Phosphate Mining Process Water. *Mine Water and the Environment*.

Bratby, J. (2006), *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, Published by IWA Publishing, London.

Cabrales, Marriaga-N., & Machuca-martínez, F. (2014). Fundamentals of electrocoagulation, *661(2)*, 1–16.

Cañizares, P., Jiménez, C., Martínez, F., Rodrigo, M. A., & Sáez, C. (2009). The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 158–164.

Canseco. R.V. (2009). Transport de colloïdes en milieu poreux: étude expérimentale. 151. Thèse de doctorat, université de Bordeaux.

Cardot. C. (2010). Traitement de l'eau pour l'ingénieur. Génie de l'environnement. Edition Ellipses.

Casalbou.S, Eichert.Diane, Drouet.Christophe, Combes.Christèle, Rey. Christian (2004), Biological mineralizations based on calcium phosphates. *Comptes Rendus Palevol*, vol. 3 (n° 6-7). pp. 563-572.

Castaldi, P., Silvetti, M., Garau, G., & Deiana, S. (2010). Influence of the pH on the accumulation of phosphate by red mud (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 266–72.

CEEP, (2003), Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates, The European chemical Industry Council.

Chabni.M, (2012). Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés. Thèse de Doctorat. Université de Tizi Ouzou

Chakrapani.CH, Suresh Babu.CH, Vani.K.N.K, Somasekhara.K (2010), Adsorption Kinetics for the removal of fluoride from aqueous solution by activated carbon adsorbent, *E-journal of chemistry*, 7, 419-427.

Chen, G. and Y.-T. Hung, (2007), *Electrochemical Wastewater Treatment Processes*, in *Handbook of Environmental Engineering, Volume 5: Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, L.K. Wang, Y.-T. Hung, and N.K. Shamma, Editors. The Humana Press Inc.Totowa, NJ. p. 57-105.

Chen, G., (2004), *Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology*, 38: p. 11-41.

Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, *19*, 65–76.

Chien.S.H. W.R. Clayton, (1980), Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 , 265– 268.

Chitour.C, (1992) *Physico-chimie des surfaces*. Office de Publications Universitaires.Alger

Chow, C. W. K., van Leeuwen, J. A., Fabris, R., & Drikas, M. (2009). Optimised coagulation using aluminium sulfate for the removal of dissolved organic carbon. *Desalination*, 245(1–3), 120–134.

Clark. T., & Stephenson, T. (1999). Development of a jar testing protocol for chemical phosphorus removal in activated sludge using statistical experimental design. *Water Research*, 33(7), 1730–1734.

Comber.S; Gardner.M, Georges.K; Blackwood.D; Gilmour.D,(2013), Domestic source of phosphorus to sewage treatment works, *Environment Technology* 34 (9-12) 1349-1358.

Commission Européenne (1991), Council directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment, *Off. J. Eur. Union* L135, 40– 52.

Dartois J., B. Daboval, (1999), 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec: un bilan, Gouvernement du Québec, Service de l'assainissement des eaux, Direction des politiques du secteur industriel, Canada.

Daumer.M.L(2007), Analyse des transformations du phosphore lors du stockage et du traitement biologique et physico-chimique des lisiers de porc en vue d'un recyclage.Thèse de Doctorat, université de Toulouse.

De Bashan L.E. Y. Bashana, (2004), Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), *Water Res.* 38, 4222–4246.

De Haas D.W., M.C.Wentzel, G.A. Ekama, (2000) The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal : part 1 : literature review, *Water SA* 26, 439-452.

De Mello Ferreira, A., Marchesiello, M., & Thivel, P.-X. (2013). Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and ions by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 107, 109–117.

Derjaguin, B. V. and Landau, D. *Acta. Physicochim. URSS* (1941). 733.

Deronzier G.Choubert J.M. (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration en boues activées. Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Document technique FNDAE no. 29, 1er éd., Cemagref Éditions, Paris.

Deronzier.G, Choubert .J.M, (2002), traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Coordination .FNDAE. Cemagref.

Desjardins. R. *Le traitement des eaux* (1990). Deuxième édition, Ecole polytechnique de Montréal.

Desjardins. R. *Le traitement des eaux* (2010). Deuxième édition, Ecole polytechnique de Montréal.

- Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Der, B. Van, Verstraete, W., Meesschaert, B. (2015). Technology Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques.
- Devey. D.G., Harkness N., (1973), The significance of man-made sources of phosphorus: detergents and sewage, *water research*. 7, 35-54.
- Dodds. W, w.Bouska, J.L.Eitzmann, T.J.Pilger, K.L.Pitts, A.J.Riley, J.T.Schloesser, D.J.Thornbrugh, (2008), eutrophication of US. fresh waters : Analysis of potentiel economic damages, *environ.Science.Technology*, 4312-19.
- Drogui P., M. Asselin, S.K. Brar, H. Benmoussa, J.F. Blais, (2008), Electrochemical removal of organics and oils from sawmill and ship effluents, *J. Environ. Eng. Sci.* 36 529–539.
- Durrant, A.E., Scrimshaw, M.D., Stratful, I., Lester, J.N., (1999). Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environ. Technol.* 20, 749–758.
- Egle.L; Rechberger.H; Krampe.J; Zessner.M (2016); phosphorus recovery, science of the total environment, vol 571, page 522-542.
- El-Naas M.H., Al-Zuhair S., Al-Lobaney A., Makhlof S., (2009), Assessment of electro-coagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Journal of Environmental Management* 91, 180–185.
- Errais, Emna. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 1–210.Thèse de Doctorat.Université de Strasbourg.
- Fernandes. A, Spranger, P., Fonseca, A., Pacheco, M., Cir'íaco, L., & Lopes, A. (2014). Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(0), 514 – 520.
- Freeman.J.S, D.L.J. Rowell, (1981), The sorption and precipitation of phosphate onto calcite, *Soil Sci.* 32, 75–84.
- Fytianos, K., Voudrias, E., & Raikos, N. (1998). Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 101(1), 123–30.
- Galarneau. E, Gehr. R, (1997). Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms,*J.Water Res*, 31(2): 328–338.
- Gao, S., Wang, C., & Pei, Y. (2013). Comparison of different phosphate species adsorption by ferric and alum water treatment residuals. *Journal of Environmental Sciences*, 25(5), 986–992.
- Georgantas D.A., H.P. Grigoropoulou, (2007), Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 315 70–79.
- Ghazy, S. E., & Gad, A. H. M. (2010). Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arabian Journal of Chemistry*.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.* 47, 755–765.

Gilmour.D, Blackwood, Comber.S, Thornell.A, (2008) 11th International conference on Urban Drainage , Edinburgh, Scotland, UK.

Gök. Ö, Özcan, a. S., & Özcan, A. (2008). Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions. *Desalination*, 220(1–3), 96–107.

Golder.K., Samanta. N., & Ray, S. (2006). Removal of phosphate from aqueous solutions using calcined metal hydroxides sludge waste generated from electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 102–109.

Gomes, J. A. G., Daida, P., Kesmez, M., Weir, M., Moreno, H., Parga, J. R. Cocke, D. L. (2007). Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 220–231.

Goupy. J, L. Creighton,(2006). Introduction aux plans d'expériences, Dunod.

Grubb.D.G., Guimaraes .M.S, Valencia R., (2000), Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash, *J. Hazard. Mater.* 76 217– 236.

Grzmil, B., & Wronkowski, J. (2006). Removal of phosphates and fluorides from industrial wastewater. *Desalination*, 189(1–3), 261–268.

Guida, M., Mattei, M., Della Rocca, C., Melluso, G., & Meriç, S. (2007). Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. *Desalination*, 211(1–3), 113–127.

Gunawan.E.K., Warmadewanthi, J.C. Liu, (2010),Removal of phosphate and fluoride from optoelectronic wastewater by calcite, *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 12 308–321.

Hadioui M., (2007), Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse (France).

Hauser B.A. (1996) *Practical Manual of Wastewater Chemistry*, Chelsea, Michigan, Ann Arbor.

Heidmann, I., & Calmano, W. (2010). Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. *Separation and Purification Technology*, 71(3), 308–314.

Henze.M.C.M. Van Loosdrecht, G.A.Ekma&D.Brdjanovic(2008), *Biological wastewater treatment: principles, modeling and design*, IWA.Publishing

Ho.Y. S, (2004) Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59 (1), 171–177.

Ho. Y.S, Mc Kay. G, (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat *Water Research* 34 (3).735-742.

Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59(3), 355–367.

Holt.P.K, G. W. Barton, M. Wark, and C. A. Mitchell, (2002), A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation,” *Colloids and Surfaces A*, vol. 211, no. 2-3, pp. 233–248,.

Hongshao Z., Stanforth R., (2001), Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4753–4757.

Hosni, K., Ben Moussa. S, Ben Amor, M. (2007). Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition. *Desalination*, 206(1–3), 279–285.

Hu, C.-Y., Lo, S.-L., Kuan, W.-H., & Lee, Y.-D. (2008). Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation–flotation system with bipolar aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 60(1), 1–5.

Hu, C., Wang, S., Sun, J., Liu, H., & Qu, J. (2016). An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al13 polymer formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 234–240.

Huang , W-Y , Zhu , R-H , He , F ., Li , D ., Zhu , Y . and Zhang , Y-M (2013) Enhanced phosphate removal from aqueous solution by ferric-modified laterites : Equilibrium , kinetics and, *036*, 679–687.

Huang, X., Intersection of isotherms for phosphate adsorption on hematite, (2004), *J. Colloid Interf. Sci.* 271 296–307,

İrdemez, Ş., Demircioğlu, N., Yıldız, Y. Ş., & Bingül, Z. (2006a). The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 218–223.

İrdemez, Ş., Yıldız, Y. Ş., & Tosunoğlu, V. (2006b). Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification Technology*, 52(2), 394–401.

Jellali, S., Wahab, M. A., Hassine, R. Ben, Hamzaoui, A. H., & Bousselmi, L. (2011). Adsorption characteristics of phosphorus from aqueous solutions onto phosphate mine wastes. *Chemical Engineering Journal*, 169(1-3), 157–165

Jenkins, D. and Hermanowicz, S. W., (1991), *Principles of Chemical Phosphate Removal*, 2ndEd, Lewis Publisher, pp. 91-110.

Kabdaşlı, I., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., & Tünay, O. (2012). Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), 2–45.

Kamiyango, M. W., Masamba, W. R. L., Sajidu, S. M. I., & Fabiano, E. (2009). Phosphate removal from aqueous solutions using kaolinite obtained from Linthipe, Malawi. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 34(13–16), 850–856.

Karaca, S. A., Gurses, M., Ejder, M., Acıkyıldız, (2004), Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite, *J. Colloid Interface Sci.* 277 257–263.

Karageorgiou, K., Paschalis, M., & Anastassakis, G. N. (2007). Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 139(3), 447–52.

Katal, R., Pahlavanzadeh, H. (2011). Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination*, 265(1–3), 199–205.

Katz, I., Dosoretz, C. G. (2008). Desalination of domestic wastewater effluents: phosphate removal as pretreatment. *Desalination*, 222(1–3), 230–242.

Khan, S. A., Rehman, R., Khan, M. A., (1995), Adsorption of Chromium (III), Chromium (VI) and silver (I) on bentonite, *Waste Manage*, 15, 271–282.

Kharita, M. H., Bitar, A., Sakhita, K., (2013), Determination of uranium 238 in urine samples for workers in the phosphate industry using alpha spectrometry, *Nuclear instruments and methods in physics research A* 701, 294–297.

Kiliç, M. G., Hoşten, C., & Demirci, S. (2009). A parametric comparative study of electrocoagulation and coagulation using ultrafine quartz suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 247–52.

Koby, M., & Demirbas, E. (2015 a). Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*, 8, 64–74.

Koby, M., Demirbas, E., Dedeli, A., & Sensoy, M. T. (2010). Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 326–34.

Koby, M., Gengec, E., & Demirbas, E. (2015b). Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.

Kobyas, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, E., & Oncel, M. S. (2011). Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation : Different connection modes and Fe – Al electrodes. *Separation and Purification Technology*, 77(3), 283–293.

Koparal .S, B. U. ögütveren,(2002), Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 89 83–94.

Köse, T. E., & Kıvanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34–39.

Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques.

Kuokkanen T., Rämö, J., Lassi, U., & Roininen, J. (2014). Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes – Techno-economic studies. *Journal of Water Process Engineering*.

Kuokkanen, V. (2016). Utilization of electrocoagulation for water and wastewater treatment and nutrient recovery : techno-economic studies.

Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2013). Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. *Green and Sustainable Chemistry*, 03(02), 89–121.

Labanowski. J. i, Pallier V., Feuillede-Cathalifaud G., (2010), Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: application to a stabilized landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 166–172.

Lacasa, E., Cañizares, P., Sáez, C., Fernández, F. J., & Rodrigo, M. a. (2011). Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 137–143.

Lagergren. S,(1898), Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, vol. 24, *Kungliga Svenska Vetenskapakademiens, Handlingar*, , 1–39.

Laidler.K.J, Meiser.J.M,(1999), physical chemitry, Houghton Mifflin, New York.

Lakshmiathiraj, P., Prabhakar, S., & Raju, G. B. (2010). Studies on the electrochemical decontamination of wastewater containing arsenic. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 114–121.

Leduc Jean Francois (2015). Etude sur le comportement de l'adsorption du phosphate sur de l'hydrogel de chitosane microsphérique. Faculté de génie Département de génie civil.Université de sherbrook.

Legros.A & Villain.N (1994). Epuration des eaux usées. L'élimination du phosphore présent dans les eaux résiduaires urbaines. Revue :L'eau, l'industrie, les nuisances ; N°274.p52-54.

Lemercier. B, (2003). La pollution par les matières phosphorées en Bretagne.

Li Y., C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jiaz, (2006), Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater. B* 137 374–383.

Li, R., Kelly, C., Keegan, R., Xiao, L., Morrison, L., & Zhan, X. (2013). Phosphorus removal from wastewater using natural pyrrhotite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 427, 13–18.

Lian-Ming.S, Meunier.G, Manoro.M.H.,(2016), Adsorption : aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur, J2370.

Limousin G., J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthe's and M. Krimissa, (2007), "Sorption Isotherms: A Re-view on Physical Bases, Modeling and Measurement," *Applied Geochemistry*, Vol. 22, No. 2, 2007, pp. 249-275.

Linares-Hernandez, I.; Barrera-Diaz, C.; Pablo, C.; Rojas, J.; Roa-Morales, G.R.; Urena, F. (2009), Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation-Direct Anodic Oxidation System. *ECS Trans.*, 20, 301-311.

Liu, C., Li, Y., Luan, Z., Chen, Z., Zhang, Z., & Jia, Z. (2007). Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 19(10), 1166–70.

Liu.H., Xu Zhao, Jihui. Qu, (2010), Electrocoagulation in water treatment, *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York.

Liu, J. C., & Chang, C.-J. (2009). Precipitation flotation of phosphate from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347(1–3), 215–219.

Liu, S., Wang, Q., Ma, H., Huang, P., Li, J., & Kikuchi, T. (2010). Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. *Separation and Purification Technology*, 71(3), 337–346.

Liu, Y., Sheng, X., Dong, Y., & Ma, Y. (2012). Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH. *Desalination*, 289, 66–71.

Lu, J., Li, Y., Yin, M., Ma, X., & Lin, S. (2015). Removing heavy metal ions with continuous aluminum electrocoagulation: A study on back mixing and utilization rate of electro-generated Al ions. *Chemical Engineering Journal*, 267, 86–92.

Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43–92.

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., & Bariou, B. (1998). defluoridation of septentrional sahara water of north africa by electrocoagulation, 32(5), 1604–1612.

Mameri, N., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Piron, D. L., Yahiat, Y., & Canada, H. C. A. (2001). Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, 24, 113–119.

Matilainen A., Vepsäläinen M., Sillanpää M., (2010), Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 189–197

Matteson, M. J., Dobson, R. L., Glenn, R. W., Kukunoor, N. S., Iii, W. H. W., Clayfield, E. J. (1995). *Colloids and*, 104, 101–109.

Mc Kay G., V.J.P. Poots, (1980), Kinetics and diffusion process in colour removal from effluent using wood as an adsorbent, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 30 279–292

Mehta, C. M., Khunjar, W. O., Nguyen, V., Tait, S., Batstone, D. J. (2015). Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 385–427.

Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, a, Madani, K., & Chibane, M. (2009). Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 215–22.

Metcalf & Eddy, (2003), *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. 4th Edition, McGraw-Hill, New York.

Millero. F, F. Huang, X. Zhu, X. Liu, J.-Z. Zhang, (2001), Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater, *Aquat. Geochem.* 7, 33–56.

Moghaddam, S. S., Moghaddam, M. R. A., & Arami, M. (2010). Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1–3), 651–7.

Moghaddam, S. S., Moghaddam, M. R. A., & Arami, M. (2011). Response surface optimization of acid red 119 dye from simulated wastewater using Al based waterworks sludge and polyaluminium chloride as coagulant. *Journal of Environmental Management*, 92(4), 1284–91.

Mohammed, S. A. M., & Shanshool, H. A. (2009). Phosphorus Removal from Water and Waste Water by Chemical Precipitation Using Alum and Calcium Chloride, 10(2).

Mollah, M. Y. A., Schennach, R., Parga, J. R., & Cocke, D. L. (2001). Electrocoagulation (EC) — science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, 84, 29–41.

Mollah, M., Morkovsky, P., Gomes, J., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 199–210.

Molle . P., Lienard A., Grasmick A., Iwema A., Kabbabi A, (2005), Apatite as an interesting seed to remove phosphorus from wastewater in constructed wetlands, *Water Sci. Technol.* 51 (9) 193–203.

Moreno. C. H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G , Morkovsky P. , Parga J.R. , Peterson E. , Garcia C. (2007), Electrochemistry behind Electrocoagulation using Iron Electrodes ECS Transactions, 6 (9) 1-15.

Mouedhen, G., Feki, M., Wery, M. D. P., & Ayedi, H. F. (2008). Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 124–135.

Mourabet, M., Rhilassi, A. El, Boujaady, H. El, Hamri, R. El, Taitai, A. (2012). Applied Surface Science Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on Apatitic tricalcium phosphate using Box – Behnken design and desirability function. *Applied Surface Science*, 258(10), 4402–4410.

Nanseu-Njiki CP, Tchamango SR, Ngom PC, Darchen A, Ngameni E (2009)Mercury (II) removal fromwater by electrocoagulation using aluminium. *J HazardMater* 168:1430–1436

Nemery. J, (2003). Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la Seine des petits bassins amont à l'estuaire : Rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation. Université Paris VI– Pierre et Marie Curie, thèse de doctorat.

Nemery.J, (2017), Phosphore et eutrophisation, Encyclopédie de l'Environnement, [en ligne ISSN 2555-0950] url : <http://www.encyclopedie environnement.org/eau/phosphore-et-eutrophisation/>

Nguyen, T. a H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., & Tung, K. L. (2013). Feasibility of iron loaded “okara” for biosorption of phosphorous in aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 150, 42–9.

Nieminen, J. (2010). Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge. *Vesitalous*, (May), 96.

Obadia, L., Vallet-regi, P. M., Daculsi, G., Madrid, U., Valle, A. (2004). Synthèse et caractérisation de phosphates de calcium d'intérêt biologique : Structure et propriétés de phosphates tricalciques β dopés au sodium Formation d'apatites non stoechiométriques par hydrolyse de phosphate dicalcique dihydraté, thèse de Doctorat, Odontologie, Université de Nantes.

Oehmen .A, R.J. Zeng, Z.Yang, (2007), Modeling the aerobic metabolism of polyphosphate-accumulating organisms enriched with propionate as a carbone source, *Water Environ Research*.79, 2477-2486

Oguz, E. (2004). Removal of phosphate from aqueous solution with blast furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1–3), 131–137.

Oguz, E. (2005 b). Thermodynamic and kinetic investigations of phosphates adsorption on blast furnace slag. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281(1), 62–7.

Oguz, E. (2005 a) . Sorption of phosphate from solid/liquid interface by fly ash, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 262 113–117.

Othman I. M.S.Al-Masri, (2007, Impact of phosphate industry on the environment : A case study ; *Applied Radiation and Isotopes* 65, 131-141.

Özacar .M, I. Ayhan , Sengil (2003), Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection *Journal of Hazardous Materials B100* (2003) 131–146.

Ozyonar, F., & Karagozoglu, B. (2011). Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, *20*(1), 173–179.

Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., Serpaud, B. (2011). Influence of organic matter on arsenic removal by continuous flow electrocoagulation treatment of weakly mineralized waters. *Chemosphere*, 83(1), 21–8.

Pambrun. V ; (2005) Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquencée, Thèse de Doctorat, université de Toulouse.

Panswad. T., Doungchai A., Anotai J., (2003), Temperature effect on microbial community of enhanced biological phosphorus removal system, *water Res*, 37, 409-415.

Picard.Q ; (2015), biomatériaux hybrides: tissue de fibres de carbone/phosphates de calcium; tjèse de doctorat, université d'Orléans.

Prasad. K. R, (2009), Color removal from distillery spent wash through coagulation using *Moringa oleifera* seeds: use of optimum response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 165 804–811

Proux, C. (2008). Enlèvement du phosphore par procédé d'électrocoagulation. Université du Québec.

Rahman.Md.Mukhlesur,(2014), *Arabian Journal of chemistry*7,139-155.

Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W.,(2005), Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291.588 -592.

Rathod.M., Mody, K., Basha, S. (2014). Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed, *Kappaphycus alvarezii*. *Journal of Cleaner Production*, 1–10.

Ravikumar, K, B. Deebika, K. Balu, (2005), Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis, *J. Hazard. Mater.* 22, 75–83.

Ravikumar, K., Krishnan, S., Ramalingam, S., Balu, K., (2007). Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. *Dyes Pigm.* 72, 66-74.

Reffas. A, (2010). Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat. Université Mentouri de Constantine.

Rincon, G. (2011). Kinetics of the electrocoagulation of oil and grease. University of New Orleans, Theses and dissertations.

Rittmann. B.E., P.L. McCarty, (2001), *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill, Singapore.

Rittmann. B.E, Brooke Mayer, Paul Westerhoff , M. E. (2011), Capturing the lost phosphorus. *Chemosphere*.84,846-853

Rybicki, S., (1997), *Advanced Wastewater Treatment: Phosphorus Removal from Wastewater*, Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology.

Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(4), 2397–2413.

Sasaki, K., Yoshida, M., Ahmmad, B., Fukumoto, N., & Hirajima, T. (2013). Sorption of fluoride on partially calcined dolomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 435, 56–62.

Scott. K, (1995) *Electrochemical processes for clean technology*. Royal Society of Chemistry, Cambridge UK

Sengil, A., Özacar, M. (2003). Enhancing phosphate removal from wastewater by using polyelectrolytes and clay injection. *Science*, 100, 131–146.

Shi, B., Wei, Q., Wang, D., Zhu, Z., & Tang, H. (2007). Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 296(1–3), 141–148.

Shon, H.K, S. Vigneswaran, I.S. Kim, J. Cho, G.J. Kim, J.-B. Kim, J.-H. Kim, (2007), Preparation of functional titanium oxide (TiO₂) from sludge produced by titanium tetrachloride (TiCl₄) flocculation of wastewater, *Environ. Sci. Technol.* 41 (4) 1372–1377.

Sims J.T, R.R. simard, B.C. Joern, (1998), Phosphorus loss in agricultural drainage historical perspective and current research, *j. Environ.qua.* 27, 277-293

Sincero, A., Sincero, G, (2003). *Physical-Chemical treatment of water and wastewater*.CRC Press.

Slansky.M, (1974), Disponibilité et besoins futures en minerais phosphatés, , service géologie national, BRGM, Orléans.

Sø. H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2011). Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2911–2923.

Sommariva.C, A. Converti, M. Del Borghi, (1996), Increase in phosphate removal from wastewater by alternating aerobic and anaerobic conditions, *Desalination* 108, 255–260.

Song, Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E., (2002a). Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. *Chemosphere* 48, 1029–1034

Song, Y., Hahn, H.H., Hoffmann, E., (2002b). The effect of carbonate on the precipitation of calcium phosphate. *Environmental Technology* 23 (2), 207– 215.

Stricker .A,E ; Heduit.A. (2010), phosphore des eaux usées, état des lieux et perspectives, Cemagref.

Stumm et Morgan, (1996). Stumm, W., Morgan, J.J., (1996), *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley, New York, pp. 190–191.

Tadros, T (2013). *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Encyclopedia of Colloid and Interface Science.

Tak, B., Tak, B., Kim, Y., Park, Y., Yoon, Y., & Min, G. (2015). Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box–Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 307–315.

Tang. W.-P., Shima O., Ookubo A., Ooi K., (1997), A kinetic study of phosphate adsorption by boehmite, *J. Pharma. Sci.* 86 230–235.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L., and Stensel, H. D. (2003). "Wastewater Engineering - Treatment and Reuse." fourth ed. McGraw-Hill series in civil and environmental engineering (M. E. Inc., Ed.) McGraw-Hill, New York.

Tchobanoglous. G. (1991), F.L. Burton, Wastewater Engineering, McGraw-Hill, 1991

Tietz .N.W,(1999), Text book of clinical chemistry, 3rd Edition C.A, Burtis, E.R, Ashwood, W.B Saunders, p-1406

Tourbin, M. (2006). Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement .Thèse de Doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse

Tran, N., Drogui, P., Blais, J.-F., & Mercier, G. (2012). Phosphorus removal from spiked municipal wastewater using either electrochemical coagulation or chemical coagulation as tertiary treatment. *Separation and Purification Technology*, 95, 16–25.

Turner. B.D., P.J. Binning, S.W. Sloan, (2010), Impact of phosphate on fluoride removal by calcite, *Environ. Eng. Sci.* 27 (2010) 643–650

Van Genuchten, C., Pena, J., Amrose, S., & Gadgil, A. (2014). Structure of Fe(III) precipitates generated by the electrolytic dissolution of Fe(0) in the presence of groundwater ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127, 285 – 304.

Vargel.C, (2002), Corrosion de l'Aluminium, Industries techniques, Edition Dunod.

Vasudevan, S., & Lakshmi, J. (2011). Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water – A novel approach. *Separation and Purification Technology*, 80(3), 643–651.

Vasudevan, S., Lakshmi, J., Jayaraj, J., & Sozhan, G. (2009). Remediation of phosphate-contaminated water by electrocoagulation with aluminium, aluminium alloy and mild steel anodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1480–6.

Vepsäläinen M, Ghiasvand M, Selin J, Pienimaa J, Repo E, Pulliainen M & Sillanpää M (2009) Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). *Separation and Purification Technology* 69(3): 255–261.

Vepsäläinen, M. Pulliainen, M. Sillanpää, (2012 a), Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC), *Sep. Purif. Technol.* 99 20–27.

Vepsäläinen. M. (2012 b), Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, Thesis for the degree of Doctor of Science of Technology, Finlande.

Verwey, E. and Overbeek, J. (1948), *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, New York.

Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., (1984). Electrocoagulation of potable water. *Water Res.* 18, 1355–1360

Weber, W.J., Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89, 31-60.

Wei, J., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y., Li, W., & Zhu, X. (2009). Comparison of coagulation behavior and floc structure characteristic of different polyferric-cationic polymer dual-coagulants in humic acid solution. *Water Research*, 43(3), 724–732.

Wilkinson.K.J, (1997), *Journal of contaminant hydrology* 26, 229-243.

Xie, F., Wu, F., Liu, G., Mu, Y., Feng, C., Wang, H., & Giesy, J. P. (2014). Removal of phosphate from eutrophic lakes through adsorption by in situ formation of magnesium hydroxide from diatomite. *Environmental Science and Technology*, 48(1), 582–590.

Xu, K., Deng, T., Liu, J., & Peng, W. (2010). Study on the phosphate removal from aqueous solution using modified fly ash. *Fuel*, 89(12), 3668–3674.

Xu, N., Li, Y., Zheng, L., Gao, Y., Yin, H., Zhao, J., Chen, M. (2014). Synthesis and application of magnesium amorphous calcium carbonate for removal of high concentration of phosphate. *Chemical Engineering Journal*, 251, 102–110.

Yan, L. G.; Xu, Y. Y.; Yu, H. Q.; Xin, X. D.; Wei, Q.; Du, B. (2010), Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites. *J. Hazard. Mater.*, 179 (1–3), 244–250.

Yan, Y., Sun, X., Ma, F., Li, J., Shen, J., Han, W., Wang, L. (2014). Removal of phosphate from wastewater using alkaline residue. *Journal of Environmental Sciences*, 26(5), 970–980.

Yang, S., Zhao, Y., Ding, D., Wang, Y., Feng, C., Lei, Z.Zhang, Z. (2013). An electrochemically modified novel tablet porous material developed as adsorbent for phosphate removal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 220, 367–374.

Yeddou Mezenner, N. , Bensmaili, A. (2009). Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147(2–3), 87–96.

Yeoman.S, Stephenson.T; Lester.J.N; Pery.R, (1988), The removal of phosphorus during waste water treatment : A review, *Environment Pollution*, 49, 183-233.

Yilmaz, A. E., Boncukcuoğlu, R., & Kocakerim, M. M. (2007). A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 475–481.

Yu, Y., Wu, R.P., Clark, M., (2010). Phosphate removal by hydrothermally modified fumed silica and pulverized oyster shell. *J. Colloid Interf. Sci.* 350, 538-543.

Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., & Chainet, E. (2006). Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1–3), 73–8.

Zaroual, Z., Chair, H., Essadki, a. H., El Ass, K., & Azzi, M. (2009). Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design. *Chemical Engineering Journal*, 148(2–3), 488–495.

Zhan, X., Gao, B., Wang, Y., & Yue, Q. (2011). Influence of velocity gradient on aluminum and iron floc property for NOM removal from low organic matter surfacewater by coagulation. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 116–121.

Zhao, Y., Wang, J., Luan, Z., Peng, X., Liang, Z., & Shi, L. (2009). Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 1193–9.

Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Cao, B. C., & Kim, J. H. (2011). Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1536–1542.

Zhu, J., Zhao, H., & Ni, J. (2007). Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*, 56(2), 184–191.

Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lapicque, F., & Leclerc, J.-P. (2013). Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Separation and Purification Technology*, 108, 215–222.

Zodi, S., Potier, O., Lapicque, F., & Leclerc, J.-P. (2010). Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination*, 261(1–2), 186–190.

Zongo, I., Maiga, A. H., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J.-P., Paternotte, G., & Lopicque, F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. *Journal of Hazardous Materials*, 169 (1–3), 70–6.

Zouboulis, A. I., Moussas, P. A., & Vasilakou, F. (2008). Polyferric sulphate: Preparation, characterisation and application in coagulation experiments. *Journal of Hazardous Materials*, 155(3), 459–468.

Zularisam, a. W., Ismail, A. F., Salim, M. R., Sakinah, M., & Matsuura, T. (2009). Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. *Separation and Purification Technology*, 65(2), 193–210.