

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER
Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Biotechnologies Environnementales
& de Génie des Procédés (BIOGEP)

THESE
DE DOCTORAT
En Génie de l'Environnement
Présentée par
Yahiaoui Ouardia épouse Benkaci

T H E M E

**Etude d'un nouveau réacteur électrochimique
Application au traitement des rejets d'huilerie et
effluents contaminés par la métribuzine**

Soutenue publiquement le 2011 devant le jury composé

Président :	Mr. BENYOUSSEF El Hadi	Professeur, ENP
Examineurs :	Mme. TALEB Safia	Professeur, U. Sidi Belabbes
	Mr. ABDESSEMED Djamel	Professeur, USTHB
	Mr. AKRETCHE Djamel	Professeur, USTHB
	Mme.MOHALLEBI farroudja	Maître de Conférences/A. ENP
Directeurs :	Mr.MAMERI Nabil	Professeur, ENP
	Mr. LOUNICI Hakim	Professeur, UMMTO

ملخص:

الغرض من هذه الدراسة هو تصميم وتنفيذ على المستوى المختبري لمفاعل كهر وكيميائي جديد مكون من أقطاب أسطوانية متحدة المركز ثنائية القطب من الحديد مزدوج بتقنية الأكسدة المتقدمة UV/H_2O_2 من أجل معالجة المياه الملوثة. في الجزء الأول من هذا العمل تتم معالجة المياه الملوثة " المتريبوزين " في المفاعل الكهروكيميائي بم إيجاد أفضل الشروط العملية عن طريق دراسة العوامل التجريبية التالية: شدة التيار الكهربائي، pH المحلول، التركيز الأولي ونوع الملح المستعمل. تحصلنا على نسبة 89% من تنقية المياه الملوثة بالمتريبوزين عن طريق التخثر الكهربائي وعلى نسبة 96% في حالة تزاوج هذه التقنية بتقنية الأكسدة المتقدمة UV. إن زيادة H_2O_2 بتركيز لا يتجاوز 0,1 M لم تسمح بتحسين نسبة التنقية ويمكن أن تقلل من أداء العملية.

في الجزء الثاني تتم معالجة المياه الناتجة عن معاصر زيت الزيتون في المفاعل الكهروكيميائي مع الترشيح الفائق لمعالجة أولية. أدى الترشيح الفائق الحد من الطلب الكيميائي للأكسجين بنسبة 96% يعالج جزء من المرشح بواسطة المفاعل الكهروكيميائي أسطوانية والآخر في مفاعل مع أقطاب كهربائية مسطحة. تم إيجاد أفضل الشروط العملية عن طريق دراسة العوامل التجريبية التالية: شدة التيار الكهربائي، pH المحلول، تحصلنا على نسبة 93% من تنقية المياه في كلا المفاعلين. كلمات مفاتيح: المتريبوزين، المياه الناتجة عن معاصر زيت الزيتون، الترشيح الفائق، الكهروتخثر، أقطاب ثنائية، تقنية الأكسدة المتقدمة

ABSTRACT:

The main purpose of this study was to design and implementation of new electrochemical reactor equipped with cylindrical concentric iron electrodes in a bipolar arrangement at laboratory scale with the aim to treat polluted water. In the first part of this work, evaluation of a new process for treating metribuzin pesticide contaminated water based on the combination of an electrochemical reactor and advanced oxidation processes. The effect of operational parameters such as current density, initial pH of the solution, initial metribuzin concentration and supporting electrolyte concentration were studied in an attempt to reach higher removal efficiency. Results showed the efficiency of 89% for electrocoagulation technique in metribuzin removal. The coupling of electrochemical process with advanced oxidation process (AOP) UV allowed achieving a purification yield of about 96%. Addition of H_2O_2 at a concentration exceeding 0.1 M was inefficient and can be affect process efficiency.

In the second part, olive mill wastewater was treated by a bipolar electrochemical reactor combined with ultrafiltration as pretreatment. The results obtained from the batch UF of the treated OMW show that the used membrane was successful in bringing down the COD in the permeate from 28 g O_2 / L to approximately 1.011g O_2 / L which is still higher than the acceptable discharge limit of 125mg O_2 / L. Optimization of operating parameters such as applied potential, pH and salinity in a batch mode were achieved. COD removal efficiency of 93% was reached during treatment with the cylindrical reactor. Similar results in terms of COD removal were also obtained by using the reactor equipped by flat electrodes

Keywords: metribuzin ; olive oil mill wastewater ; ultrafiltration ; electrocoagulation ; bipolar electrodes ;

AOP

RESUME :

L'objectif de cette étude est la conception et la réalisation à l'échelle laboratoire d'un nouveau réacteur électrochimique à électrodes bipolaires cylindriques en fer concentriques dans le but de traiter des eaux polluées.

Dans la première partie de ce travail une eau dopée en métribuzine est traitée par le réacteur électrochimique couplé au procédé d'oxydation avancée UV/H_2O_2 . L'optimisation des conditions opératoires a été effectuée en fonction des paramètres expérimentaux influents à savoir: l'intensité du courant, le pH de la solution, la teneur initiale en métribuzine et le type de sel. Un taux d'élimination de la métribuzine de l'ordre de 89% a été obtenu. Le couplage du procédé électrochimique au procédé d'oxydation avancée (PAO) UV a permis d'atteindre un rendement de purification de l'ordre de 96%.

Le second volet de cette étude a pour objet le traitement des rejets d'huilerie notamment les margines par le nouveau type de réacteur électrochimique développé et ce en couplage avec le procédé l'ultrafiltration utilisé comme pré traitement. Les margines présentaient une DCO de l'ordre de 28 g O_2 /l.

L'ultrafiltration a permis d'obtenir un abattement très intéressant de la DCO, en effet la DCO du perméat obtenu est de l'ordre de 1g O_2 /l, mais néanmoins insuffisante vu les normes de rejets en vigueur. Une partie du perméat a été traitée par un réacteur électrochimique cylindrique et l'autre partie par un réacteur électrochimique à électrodes plates. Une optimisation des conditions opératoires en mode discontinu tels que le potentiel électrique, le pH et la salinité, a permis d'atteindre un taux de réduction de la DCO de l'ordre de 93% lors du traitement par le réacteur cylindrique. Lors du traitement par le réacteur à électrodes plates les paramètres tels que le ratio S/V, la densité du courant électrique, le pH et la salinité ont été optimisés. Le même taux de réduction de la DCO a été atteint aussi bien avec des électrodes plates que cylindriques.

Mots clés : Métribuzine ; Margines ; Ultrafiltration ; Electrocoagulation ; Electrodes bipolaires ; PAO

AVANT PROPOS et REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire de Biotechnologies Environnementales et Génie Des Procédés (BIOGEP) au département de Génie de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction des Professeur Mameri Nabil et Lounici Hakim.

Je tiens à remercier le Professeur Mameri Nabil de m'avoir accepté comme chercheur au sein du laboratoire, ainsi que pour son soutien, ses conseils, et son esprit critique. Les années de thèse passées avec eux ont représenté pour moi une expérience précieuse. Je veux également exprimer toute ma gratitude au Professeur Lounici Hakim qui a suivi de près le travail, pour son soutien, ses conseils et sa collaboration dans toutes les parties du travail. Les années de thèse passées sous leur direction ont représenté un grand honneur pour moi.

Je remercie profondément Mr. Benyoussef El Hadi, Professeur à l'ENP d'avoir accepté de présider le jury, Mme. Taleb Safia Professeur à l'Université de Sidi Belabbes, Mr. Akretche Djamel Professeur à l'USTHB, Mr. Abdessemed Djamel Professeur à l'USTHB et Mme Mohallebi Farroudja Maître de Conférences A à l'ENP d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Une pensée très chaleureuse accompagne tous les chercheurs qui travaillent au sein du laboratoire Biogep.

J'exprime toute ma gratitude à ma famille particulièrement à mes parents pour leurs encouragements et leur soutien moral dans les moments les plus difficiles au cours de l'élaboration de ce travail ainsi qu'à mon époux pour son aide précieuse.

Pour finir je voudrais adresser une pensée amicale à tous ceux qui ont participé de loin à ce travail, et aux personnes pour qui j'ai beaucoup d'estime.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS ET REMERCIEMENTS.....	I
LISTE DES SYMBOLES.....	II
LISTE DES TABLEAUX.....	III
LISTE DES FIGURES.....	IV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 LES PESTICIDES.....	5
I.1.1 Informations générales sur les pesticides.....	5
I.1.2 Classification des pesticides.....	6
I.1.3 Dangers des pesticides.....	7
I.1.3.1 Risques pour la santé humaine.....	7
I.1.3.2 Contamination des eaux de surface et souterraines.....	8
I.1.3.3 Contamination atmosphérique.....	8
I.1.4 Cadre législatif et réglementaire	9
I.1.5 Traitement des pesticides	10
I.1.6 LA METRIBUZINE.....	12
I.1.6.1 Formulation chimique.....	12
I.1.6.2 Propriétés physico-chimiques.....	13
I.1.6.3 Paramètres de toxicité.....	13
I.1.6.4 Méthodes d'analyse.....	14
I.1.6.5 Techniques de traitement.....	15
I.2 LES MARGINES.....	17
I.2.1 Introduction.....	17
I.2.2 Procédé de fabrication d'huile d'olive	18
I.2.3 Caractéristiques physiques.....	19
I.2.4 Composition chimique.....	19
I.2.5 Traitement des margines.....	19
I.2.5.1 Traitement biologique.....	20

I.2.5.2 Traitement chimique.....	21
I.2.5.3 Traitement physique.....	22
I.2.5.5 Procédé d'oxydation avancée.....	23
I.2.5.6 Electrocoagulation.....	25
I.3 PROCÉDES DE TRAITEMENT.....	26
I.3.1 ELECTROCOAGULATION.....	26
I.3.1.1 Coagulation.....	26
I.3.1.2 Théorie de la double couche.....	27
I.3.1.3 Electrocoagulation.....	28
I.3.1.3.1 Théorie.....	28
I.3.1.3.2 Avantages de l'électrocoagulation.....	31
I.3.1.3.3 Désavantages de l'électrocoagulation.....	31
I.3.1.3.4 Description de la technologie.....	32
I.3.1.3 Travaux antérieurs.....	33
I.3.2. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEE.....	33
I.3.2.1 Rappels des principes fondamentaux de la photolyse.....	33
I.3.2.2 Loi de Beer-Lambert.....	41
I.3.2.3 Sources lumineuses.....	42
I.3.2.4 Procédés d'oxydation avancée.....	44
I.3.2.4.1 Introduction.....	44
I.3.2.4.2 Théorie.....	44
I.3.2.4.3 Procédé UV/H ₂ O ₂	46
I.3.2.4.4. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée	46
I.3.2.4.5 Travaux antérieurs.....	48
I.3.3. ULTRAFILTRATION.....	53
I.3.3.1. Principe.....	53
I.3.3.2. Polarisation de concentration et colmatage.....	54
I.3.3.3. Membranes d'ultrafiltration.....	55
I.3.3.4. Conditions opératoires en ultrafiltration.....	55
II.PARTIE EXPERIMENTALE	

II.1 MATERIEL ET METHODES	57
II.1.1. Matériels.....	57
II.1.1.1 Métribuzine	57
II.1.1.2 Margines.....	57
II.1.1.3 Réacteurs électrochimiques.....	57
II.1.1.3.1 Réacteur bipolaire cylindrique.....	57
II.1.1.3.2 Réacteur bipolaire à électrodes planes.....	59
II.1.1.4 Ultrafiltration.....	60
II.1.2. Méthodes.....	62
II.1.2.1. Traitement de la métribuzine.....	62
II.1.2.2. Traitement des margines.....	62
II.2.RESULTATS ET INTERPRETATIONS	66
II.2.1.Traitement de la métribuzine.....	66
II.2.1.1. Traitement électrochimique.....	66
II.2.1.2. Couplage du procédé PAO au réacteur électrochimique.....	73
II.2.1.2.1.Procédé électrocoagulation + UV.....	74
II.2.1.2.2.Procédé d'électrocoagulation + UV/H ₂ O ₂	78
II.2.1.2.3.Procédé d'électrocoagulation avec anode perforée+ UV.....	80
II.2.2 Application au Traitement des margines.....	83
II.2.2.1.Ultrafiltration.....	83
II.2.2.2.Réacteurs électrochimiques.....	84
II.2.2.2.1.Réacteur électrochimique à électrodes planes.....	84
II.2.2.2.2.Réacteur électrochimique cylindrique.....	89
CONCLUSION GENERALE	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96
ANNEXES	109

LISTE DES SYMBOLES

C	Concentration en métribuzine (mg/L)
C_0	Concentration initiale en métribuzine (mg/L)
COT	Carbone organique total
d	Distance entre électrodes (cm)
D	Débit de circulation (ml/s)
DBO_5	Demande Biologique en oxygène au 5 ^{ième} jour (g /L)
DCO	Demande chimique en oxygène (g /L)
E	Energie électrique (kWh/m ³)
EC	électrocoagulation
I	Intensité du courant électrique (A)
i	Densité de courant électrique (A/m ²)
Jv	débit de perméat par unité de surface (l/hm ²)
POA	Procédé d'oxydation avancée
S	Salinité (mg/L)
S/V	Ratio surface active des électrodes sur le volume de solution traitée (m ² /m ³)
T	température
t	Temps d'électrolyse (min)
TSS	Solides totaux en suspension (g /L)
U	Tension électrique (V)
UF	ultrafiltration
UV	ultraviolets

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau n° I.1: Valeurs guides de quelques pesticides selon l’OMS.....	10
Tableau n° I.2 : Formulation de la métribuzine.....	13
Tableau n° I.3: les propriétés physico-chimiques de la métribuzine.....	13
Tableau n° I.4: Composition des margines.....	19
Tableau n° I.5 Caractéristiques des membranes (<i>Mameri et al., 1998</i>).....	23
Tableau n° I.6: Travaux antérieurs sur l’électrocoagulation de colorants.....	34
Tableau n° I.7 : Travaux antérieurs sur l’élimination des métaux lourds par Electrocoagulation.....	36
Tableau n° I.8: Travaux antérieurs sur la défluoruration par électrocoagulation.....	38
Tableau n° I.9 : Travaux antérieurs sur le traitement de divers effluents par électrocoagulation.....	39
Tableau n° I.10: Travaux antérieurs sur le traitement des margines par électrocoagulation.....	40
Tableau n° I.11: Travaux antérieurs sur les traitements par procédé d’oxydation avancée.....	49
Tableau n° I.12: Couplage de l’électrocoagulation aux procédés d’oxydation avancée.....	52
Tableau n° II.1: Caractéristiques physico-chimiques des margines.....	57
Tableau n° II.2 : Bilan du traitement des margines.....	93

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure n° I.1: Potentiel zêta.....	27
Figure n°I.2 : Principe d'électrocoagulation.....	29
Figure n°I.3: Réacteur d'électrocoagulation à électrode bipolaire.....	32
Figure n° I.4: Principe de l'ultrafiltration.....	53
Figure n° I.5 : Coupe d'une membrane.....	55
Figure n°II.1: Schéma du réacteur électrochimique à électrodes cylindriques.....	59
Figure n° II.2: Schéma du réacteur électrochimique à électrodes planes.....	60
Figure n° II.3: Structure d'une membrane tubulaire multicanal.....	62
Figure n° II.4: Schéma du dispositif expérimental du réacteur électrochimique cylindrique.....	63
Figure n° II.5: Représentation schématique de l'ultrafiltration. UF avec (a) et sans (b) recirculation du permeat.....	64
Figure n° II.6: Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. S=0,5g/l en NaCl, Co=200mg/l et pH=6,8.....	67
Figure n° II.7 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18A/m^2$, S=0.5g/l, Co=200mg/l et D=62ml/s.....	68
Figure n°II.8 : Diagramme de POURBAIX.....	68
Figure n°II.9: Courbes représentatives de l'évolution de C/Co en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18A/m^2$, s=0,5g/l, pH=6, D=62 ml/s.....	70
Figure n° II.10: Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18A/m^2$, S=0.5g/l, Co=200mg/l et pH=6.....	70
Figure n°II.11. Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18 A/m^2$, S=0,5g/l, pH=6, Co=200mg/l et D=62ml/s.....	71
Figure n° I.12 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18A/m^2$ Co=200mg/l pH=6 D=62ml/s.....	73
Figure n°II.13 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps. Comparaison des traitements EC et EC+UV. $i=18A/m^2$; pH=6; Co=200mg/l; s=0,5g/l et D=62ml/s.....	74
Figure n°II.14: Abattement de la métribuzine en fonction du temps. EC+UV Co=200mg/l; s=0,5g/l; D=62ml/s; $i=18A/m^2$	75
Figure n°II.15 : Evolution du pH au cours du temps. EC+UV Co=200mg/l; s=0,5g/l; D=62ml/s; $i=18A/m^2$	76

Figure n° II.16: Energie électrique consommée en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. $i=18A/m^2$; $pH=6.8$; $Co=200mg/l$; $s=0,5g/l$ et $D=62ml/s$	77
Figure n° II.17: Energie électrique consommée en fonction du temps. EC+UV $i=18A/m^2$; $pH=7$; $Co=200mg/l$; $S=0,5g/l$ et $D=62ml/s$	77
Figure n° II.18 : Evolution de l'abattement de la métribuzine en fonction du temps. $i=18A/m^2$; $pH=6$; $Co=200mg/l$; $s=0,5g/l$ et $D=62ml/s$	79
Figure n° II.19 : Abattement de la métribuzine par électrocoagulation $Co=200mg/l$; $pH=7$; $I=3A$; $S=0,5g/l$ et $D=62ml/s$	81
Figure n° II.20: Détermination de la perméabilité de la membrane CERAVÉR (□) membrane vierge (◇) membrane après UF.....	83
Figure n°II.21 : Influence du ratio S/V sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. $i=93.3 A/m^2$ $pH=6.8$ et $S=0.5g/l$	85
Figure n°II.22: Influence de la densité du courant électrique sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. $S/V=22.5 m^2 / m^3$, $pH=6.8$ et $S=0.5g/l$	86
Figure n°II.23: Influence du pH sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. $S/V=22.5 m^2 / m^3$, $i=93.3A/m^2$ et $S=0.5g/l$	87
Figure n° II.24: Influence de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. $i=93.3A/m^2$, $pH=6.8$ et $S/V=22.5 m^2 / m^3$	89
Figure n°II.25 : Influence du potentiel électrique sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. $pH=6.8$ et $S=0.5g/l$	90
Figure n°II.26 : Influence du pH sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. $U=2V$ et $S=0.5g/l$	91
Figure II.27 : Influence de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. $U=2V$ et $pH=6.8$	93

INTRODUCTION

Introduction

A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avait pas accès à l'eau potable était estimé à 1.1 milliards de personnes soit le 1/6 de la population mondiale (OMS/Unicef, 2011). Les besoins en eau potable ne cessent d'augmenter avec l'accroissement démographique et l'industrialisation. Le principal problème à l'accès à l'eau potable n'est pas dû seulement à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des eaux naturelles par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains. Une partie non négligeable des pesticides utilisés en agriculture ou en zone urbaine parvient dans les écosystèmes naturels aquatiques. Les produits phytosanitaires dispersés dans l'environnement peuvent provoquer des effets sur la faune et la flore.

Les écosystèmes aquatiques sont particulièrement touchés par la présence de pesticides. Ces derniers peuvent provoquer des intoxications aiguës entraînant des mortalités de poissons, d'invertébrés et de végétaux en cas de déversements importants. A plus long terme et de manière moins visible, ils peuvent entraîner une réduction du nombre et de la diversité des espèces aquatiques (INRA, 2011).

La contamination des eaux par les pesticides est un problème majeur pour la santé humaine. En effet, il a été détecté des traces de pesticides chez l'être humain et le lait maternel (Mueller et al., 2008 ;Fuji et al., 2011).

La métribuzine est utilisée pour contrôler les graminées ainsi que les mauvaises herbes à feuilles larges dans le soja, les pommes de terre, les tomates, la canne à sucre, la luzerne et l'asperagine (Henriksen et al., 2002 ;Arsenault et al.,2001). Des travaux antérieurs suggèrent que le lessivage de la métribuzine à des profils de sol plus faibles est le principal facteur responsable de la perte de son activité (Peek et al.,1989, Mpofu, 1991).

La métribuzine se présente sous forme de cristaux incolores à blancs d'odeur légèrement sulfureuse. Elle est considérée comme un pesticide à usage général qui appartient au groupe des herbicides triazines Son adsorption sur les sols sableux contenant peu de matières organiques est plutôt faible; les coefficients de sorption varient de 0,56 dans un sol très sableux à 31,7 dans un sol contenant 60% de matière organique (Ludvik et al., 2000). Le pesticide est considéré être de persistance courte jusqu'à modérée dans les sols. Les demi-vies mesurées varient entre 5 et 50 jours (Quesada-Molina et al., 2007). En outre, l'inhalation et/ou l'ingestion de ce contaminant peut provoquer une dépression nerveuse chez

Introduction

l'homme. La limite de concentration maximale admissible dans l'eau potable est de 0,08 mg/L (*WSSA, 1983*).

Plusieurs techniques ont été développées pour le traitement des pesticides. On peut citer les techniques basées sur l'adsorption sur charbon (*Daneshvar et al., 2007, Foo et al., 2010*), l'électrosorption (*Kitous et al., 2009*), les procédés d'oxydation avancée (*Muskat et al., 1998, Shemer et al., 2006*) et le couplage du traitement biologique aux procédés d'oxydation avancée (*M. Lapertot et al., 2007*).

D'autre part, l'industrie d'huile d'olive compte parmi les industries génératrices de pollution récalcitrante et souvent même sans qu'aucun traitement préalable n'y soit procédé. Ceci constitue un problème majeur surtout dans les pays du bassin méditerranéen. Les margines sont produits en grandes quantités (0.5-0.8 m³/tonne d'olives traitée) (*A.Tsioulpas et al., 2002*).

Dans les pays méditerranéens, la production de margines est supérieure à 30 millions m³/an (*Lozano-García, 2011*). Ces rejets sont constitués d'une très forte charge de composés organiques, de produits toxiques et ont une forte demande chimique en oxygène (DCO entre 50 g O₂/l et 250g O₂/l) (*Aviani et al, 2011, .Benyahia et al., 2003*). Les margines sont composées en moyenne de 80% d'eau, de 18% de matière organique et de 2% de matière minérale. La composition de la partie organique est assez complexe ; des graisses, protéines, acides organiques, polyalcools, pectines, tanins, glucosides et polyphénols. La partie minérale est composée essentiellement de carbonates, phosphates, sodium et potassium (*Achak et al, 2009*). Les margines causent de sérieux problèmes aux plantes (*Brunetti et al, 2007*), les phénols inhibent la croissance de certains microorganismes particulièrement les bactéries (*Komilis et al.,2005 , Paredes et al., 1986*).

L'électrocoagulation est un procédé intéressant ; il présente plusieurs avantages .En effet, il nécessite un équipement simple, il évite l'utilisation de produits chimiques qui sont eux-mêmes source de pollution et peut être utilisée dans les zones rurales où l'apport en électricité peut être remplacé par l'énergie solaire (*Mameri et al. 1998, Mollah et al., 2001*).

La technique d'électrocoagulation a été utilisée avec succès dans le traitement d'une variété de polluants tels que les rejets textiles (*Balla et al., 2010, EL-Ashtoukhy et al., 2010, Phalakornkule et al., 2010*) ; les métaux (*Kumar et al., 2010, Hansen et al.,2007*) et les margines (*Hanafi et al.,2010, Khoufi et al., 2007*). Elle s'est avérée également efficace pour la défluoruration de l'eau potable (*Ramdani et al.,2010* ;

Introduction

Mameri et al., 1998 ; Hu et al. ;2007, et l'eau industrielle (Drouiche et al,2009 ; Drouiche et al., 2008,).

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions.... L'eau comportant des nitrates, des fluorures, du plomb,... peut être potabilisée par ce procédé (*Mollah et al., 2001, Holt et al., 2005*).

L'électrocoagulation n'est pas une technologie nouvelle, elle a été découverte au XIXème siècle au Royaume -Uni. L'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium et en fer a été brevetée aux Etats-Unis en 1909. (*Chen.G, 2004*). Des stations de traitement de l'eau à grande échelle ont été commandées à Londres, alors qu'aux Etats-Unis des usines électrolytiques de traitement des boues étaient opérationnelles en 1911. En 1930, toutes ces stations ont été abandonnées à cause de leur coût opérationnel élevé d'une part et la disponibilité des produits chimiques utilisés comme coagulants dans les procédés classiques d'autre part. Elle a donc rapidement disparu pour renaître dans les années 90 (*Holt et al., 2005*). Il a été prouvé que cette technique offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité, la sélectivité, pour un faible coût (*Bayramoglu et al., 2004, Mollah et al., 2004*).

Le but de cette étude est la conception et la réalisation, à l'échelle laboratoire, d'un nouveau réacteur électrochimique à électrodes cylindriques en fer bipolaires concentriques pour le traitement des eaux polluées par un pesticide ; la métribuzine en premier temps ; puis pour le traitement d'effluents chargés ; les margines.

Pour évaluer ce type de procédé, nous avons déterminé les conditions les plus favorables en tenant compte des paramètres expérimentaux tels que : la densité de courant électrique, le pH, la salinité, la concentration en polluant ou la DCO etc.

Le traitement électrochimique du pesticide sera suivi d'un couplage de l'électrocoagulation au procédé d'oxydation avancée UV+H₂O₂ alors que les margines subissent un prétraitement par ultrafiltration.

Le premier volet du présent travail consiste en une synthèse bibliographique sur polluants utilisés ; les pesticides (plus particulièrement la métribuzine) et les margines et leur impact sur l'environnement ainsi que sur les procédés de traitement utilisés; l'électrocoagulation, le procédé d'oxydation avancée et l'ultrafiltration, les notions théoriques et les applications antérieures de ces procédés.

Introduction

Le deuxième volet présentera la méthode et les résultats obtenus lors du traitement de la métribuzine par électrocoagulation et par couplage de l'électrocoagulation au procédé UV/H₂O₂ suivi de la méthode et les résultats du traitement des margines par ultrafiltration et par électrocoagulation.

VOLET I

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES PESTICIDES ET LES MARGINES
IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX**

I.1 PESTICIDES :

I.1.1. Informations générales sur les pesticides :

Le terme de « pesticide » d'origine anglo-saxonne, aujourd'hui adopté en français, désigne les produits chimiques ou substances toxiques utilisées pour détruire les divers organismes nuisibles aux plantes cultivées. (**Pesson, 1978**)

Le nom officiel des pesticides est produits agro-pharmaceutiques (AFNOR) ou phytopharmaceutiques (directive 91/414/ CEE du 15 juillet 1991). Le plus employé par la profession est phytosanitaire.

L'Europe distingue les produits d'usage spécifiquement agricole destinés à protéger ou à contrôler leur développement de ceux employés pour détruire, repousser ou neutraliser les espèces indésirables en dehors d'un contexte de protection des plantes, les seconds sont appelés biocides.

On appelle substance active toute matière, pure ou technique, corps pur ou mélange isomérique, issue d'une réaction chimique, ou extraite de plante, algue ou d'une production bactérienne dotée d'activité pesticide.

On appelle spécialités commerciales, les préparations d'une ou plusieurs substances actives additionnées de solvants, diluants, pigments, émulsifiants, conservateurs, etc., livrés à l'utilisation.

Les pesticides désignent des substances que l'on considère souvent responsables de graves désordres écologiques mais qui ont contribué également à sauver des millions de personnes. En effet, l'emploi des pesticides a pour objectifs :

- l'augmentation des rendements agricoles.
- protection des réserves alimentaires.
- lutte contre la famine et la malnutrition.
- lutte contre les vecteurs de maladie. (**Fournier, 2000**)

Un des premiers pesticides à avoir été utilisé en Europe fut le pyrèthre (bouillies à base de plantes) que Marco Polo ramena de Chine à la fin du 13^{ème} siècle. Au 18^{ème} siècle on utilisa la nicotine pour contrôler les aphides et dès le 19^{ème} siècle, une série de sels métalliques est utilisée contre les champignons, les insectes, etc. (**Leonard, 1984**).

L'année 1930 marque le début des pesticides organiques de synthèse. Les dithiocarbamates (1934), le DDT (1939), le 2,4-D (1943), le malathion (1950), le paraquat (1958) etc. vont successivement enrichir la panoplie des molécules phytosanitaires, avec leur lot d'espoir et de désillusions. (**Fournier, 2007**)

I.1.2 Classification :

Selon leur spécificité, on classe les pesticides en herbicides (contre les plantes indésirables), insecticides (contre les insectes) et fongicides (contre les maladies dues à des champignons), auxquels s'ajoutent des classes moins nombreuses : acaricides (contre les acariens), aphides (contre les pucerons), nématocides (contre les nématodes), bactéricides, corvicides (contre les oiseaux) et les molluscicides (contre les limaces) et rodenticides (contre les rongeurs). (**Stenersen , 2010**)

Il existe une autre classification qui identifie le pesticide par la famille chimique à laquelle il appartient :

Pesticides inorganiques ou minéraux : composés de différents éléments toxiques tels que l'arsenic, le cuivre et le mercure.

Pesticides organiques de synthèse :

- **Les organochlorés :** principalement des insecticides. Ce sont des molécules cycliques. Leur emploi a été interdit par l'OMS en 1972 à cause de leur trop grande stabilité chimique, entraînant une pollution très persistante de l'environnement et de leur pouvoir à s'accumuler dans les graisses animales. Le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane) est le plus connu des insecticides, il fut employé pour la fois à la fin de la deuxième guerre mondiale. Il est interdit d'utilisation mais se retrouve actuellement dans l'eau, les sols et l'atmosphère. Il reste toxique dans le sol et l'eau une trentaine d'années (**Ramade, 1982**).

- **Les organophosphorés :** Ce sont des insecticides. Ils sont des dérivés organiques du phosphore. Ils sont caractérisés par une toxicité aigüe très élevée, mais présentant une rémanence relativement faible. On peut citer le parathion, le malathion et le diazinon.

- **Les carbamates :** Ce sont des insecticides et quelques herbicides. Ce sont des substances dérivées de l'acide carbamique. Cette famille se caractérise par une

toxicité aiguë plus faible que celle des organophosphorés, mais avec une rémanence beaucoup plus importante. On peut citer le cabaryl et le zirane.

- **Les pyrethrinoïdes de synthèse:** Ils tirent leur nom des pyrèthrine, insecticides naturels présents dans le pyrèthre c'est-à-dire dans la poudre de fleurs séchées de deux espèces de plantes africaines, les pyrèthrine se caractérisent par une toxicité particulièrement nulle vis-à-vis des mammifères.
- **Les triazines:** Ce sont des herbicides. Ils sont caractérisés par un noyau benzénique comportant 3 atomes de carbones et 3 atomes d'azote. On cite le Simazine, l'Atrazine et la métribuzine.

I.1.3 Dangers des pesticides :

C'est dans les années 1930 que les premiers pesticides de synthèse sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles. Trente ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé des gens et à l'environnement se firent entendre (**Carson, 1962**). Le débat sur les risques encourus et les bénéfices recueillis de la lutte chimique s'est prolongé depuis et on a consacré de très nombreux travaux de recherche à mieux connaître l'impact des pesticides sur l'environnement.

On estime que 2,5 millions de tonnes de pesticides (**Pimentel, 1995**) sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes indésirables cibles - ou qu'ils ingèrent - est minime. La plupart des chercheurs l'évaluent à moins de 0,3%, ce qui veut dire que 99,7% des substances déversées s'en vont « ailleurs »). C'est le manque de sélectivité des pesticides vis-à-vis de leur cible qui provoque la plupart des effets nocifs pour l'environnement. (**Van der Werf, 1997**).

I.1.3.1 Risques pour la santé humaine :

Le risque des pesticides sur l'homme se traduit par une toxicité qui peut être aiguë ou chronique.

La toxicité aiguë est provoquée par une seule et forte prise de produit, elle se manifeste normalement très vite après l'exposition et se traduit par des troubles graves pouvant conduire à la mort. La toxicité chronique se manifeste plus longtemps après

l'exposition, elle peut survenir après une exposition de longue durée à des quantités relativement faibles de pesticides. La voie de pénétration des pesticides dans le corps humain est soit par la peau (absorption cutanée); soit par l'appareil respiratoire (inhalation) ou par la bouche (ingestion).

Les recherches menées depuis 30 ans sur les pesticides montrent que certains de ces produits sont dangereux pour l'homme. Une exposition prolongée à des doses excessives de pesticides dans l'eau peut en effet avoir de graves conséquences. Certaines études épidémiologiques font état de cancers, de malformations génitales, de baisse de la fertilité masculine, de problèmes immunitaires ou d'effets néfastes sur le foie et le système nerveux. (**Bertola, 2010**)

I.1.3.2 Contamination des eaux de surface et souterraines :

Les modes de contamination des eaux de surface sont principalement liés soit aux lessivages des sols lors d'orages accompagnés de pluies abondantes survenant après des périodes de traitements, soit aux déversements lors d'accidents de transport de pesticides, soit enfin aux rejets industriels dans les rivières via les égouts. Les contaminations des eaux souterraines et des nappes phréatiques sont principalement liées à la migration de certains pesticides à travers les sols (**Rauzy, 1987**). Le ruissellement emporte - durant la saison - en moyenne 2% d'un pesticide appliqué sur le sol, rarement plus de 5 à 10% (**Leonard, 1990 ; Schiavon et al., 1995**) ; les pertes par lessivage sont généralement moins importantes (**Taylor et al., 1990 ; Schiavon et al., 1995**). Des déversements accidentels dans des puits ou sur des sols lors du remplissage des pulvérisateurs sont également des menaces pour les eaux souterraines.

I.1.3.3 Contamination atmosphérique :

Suivant les conditions météorologiques et les modes d'application, 25 % à 75 % des produits phytosanitaires ne se déposent pas sur les aires traitées, ce taux pouvant même atteindre 90 % sur les sols humides (**Van der Werf et al., 1998**). Les pesticides peuvent donc s'introduire dans l'atmosphère directement lors de l'application mais aussi après leur dépôt en se volatilissant ou encore en s'y diffusant par les phénomènes d'érosion (**K.Haraguchi 1994**).

De plus, il a été montré que cette forme de pollution n'est pas localisée aux régions agricoles, car les conditions atmosphériques (vent, différence de température et de pression) vont entraîner sa diffusion possible notamment en milieu urbain (*K.Haraguchi 1994, M.Chevreuil 1996, A.Sanus 1997*). Cette diffusion peut se produire à une plus grande échelle et sur de grandes distances. La présence de pesticides organochlorés dans les précipitations en Antarctique a été révélée par une étude de Bidlelm en 1993 (*T. Bidlelm 1993*).

I.1.4 Cadre législatif et réglementaire :

Le contrôle des produits phytosanitaires s'est établi peu à peu en fonction de la politique de développement prônée par le pays et la disponibilité des moyens. En Algérie, ce contrôle a connu une évolution dans le temps. La promulgation de la loi **n°87-17 de 1987** relative à la protection phytosanitaire a permis d'édicter les mesures relatives à la fabrication, l'étiquetage, l'entreposage, la distribution, la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires à usage agricole.

L'homologation des produits phytosanitaires a été instituée par le décret exécutif **n°95-405 du 02.12.1995**. En vue d'assurer le fonctionnement de l'homologation des spécialités antiparasitaires, l'arrêté ministériel **n°711 de l'octobre 2000** a institué une commission nationale d'homologation et un comité d'étude de produits phytosanitaires à usage agricole. Vu le décret exécutif **n° 99-156 du 20 août 1999** relatif à l'importation. Il est impératif de s'assurer de la constante de la fabrication par des analyses au niveau des laboratoires.

En Algérie, l'utilisation des pesticides est exprimée par le tonnage, la consommation annuelle moyenne est de 8 mille à 10 mille tonnes par an en période normale.

L'évolution de ce marché est marquée en période d'invasion par une importante demande de produits acaricides, elle a atteint en 2003-2004 les 4500 tonnes. (*INPV, 2010*) La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998, fixe à 0,10 µg/l la limite de qualité pour chaque pesticide, avec une limite de 0,50 µg/l pour la concentration totale en pesticides. Il existe en plus une restriction pour un groupe de produits particuliers, pour lesquels la limite est de 0,03 µg/l. Il s'agit de l'heptachloroépoxyde, de l'aldrine, de la dieldrine et de l'heptachlore.

Contrairement à la précédente réglementation fixée en 1989, ces seuils s'appliquent désormais non seulement aux molécules mères utilisées mais aussi à leurs sous-produits, les métabolites, ainsi qu'aux produits de dégradation. Ces seuils s'appliquent aux eaux destinées à la consommation humaine et non aux eaux brutes, pour lesquelles les seuils sont de 2 µg par substance et 5µg pour le total. Par contre, l'OMS n'a pas fixé un seuil unique de pesticides dans l'eau mais a déterminé 40 valeurs guides (VG) différentes, adaptées aux différentes molécules. (**Mémotec n°8**).

Tableau I.1: Valeurs guides de quelques pesticides selon l'OMS. (Mémotec n°8)

Pesticide	Valeur Guide (VG) µg/l
alachlore	20
aldicarbe	10
aldrine/dieldrine	0,03
atrazine	2
DDT	2

I.1.5 Traitement des pesticides :

Plusieurs techniques ont été développées pour le traitement des pesticides. On peut citer les techniques basées sur l'adsorption sur charbon (**Daneshvar et al., 2007, Foo et al., 2010**), les procédés d'oxydation avancée (**Muskat et al., 1998, Shemer et al., 2006**) et le couplage du traitement biologique aux procédés d'oxydation avancée (**Lapertot et al., 2007**).

Un système de détoxification basé sur phosphotriestérase bactérienne (PTE) a été développé pour la dégradation des insecticides organophosphorés dans l'eau (**Istamboulie et al., 2010**). La PTE a été immobilisée sur un gel d'agarose activé par couplage covalent. Deux pesticides ont été étudiés, le chlorpyrifos et le chlorfenvinfos. L'efficacité de la dégradation de l'insecticide a été contrôlée à l'aide d'un biocapteur très sensible et permet la détection de la concentration des organophosphorés aussi basse que 0,004 mg L⁻¹. Dans des conditions optimales, il a été montré qu'une colonne comprenant 500 UI de PTE a été adaptée pour la détoxification des solutions contenant soit des pesticides ou de mélange isolé pesticides, même à des concentrations supérieures aux limites autorisées. Enfin, la méthode s'est révélée être adaptée à la

décontamination des échantillons réels de pesticides à des concentrations jusqu'à 20 mg L⁻¹.

Zaviska et al, (2011) ont éliminé l'herbicide l'atrazine dans l'eau par oxydation anodique en utilisant des anodes circulaires Ti/IrO₂ et Ti/SnO₂.

La dégradation d'un organophosphoré, le parathion, par le procédé Fenton et ses intermédiaires réactionnels a été rapportée par **Fan et al. (2011)** où un taux maximal d'abattement de 48% est obtenu.

Le procédé électro-Fenton a été appliqué par de nombreux chercheurs sur une large gamme de pesticides, nous en citons par exemple :

- La dégradation totale du méthyl parathion et ses métabolites est obtenue après 45 min de traitement (**Diagne et al., 2007**),
- La minéralisation de l'herbicide chlortoluron: Un taux d'abattement du COT de 98% est obtenue après une durée de traitement de 8 h en appliquant un courant électrique de 300 mA. (**Kesraoui et al., 2008**)
- L'élimination du diuron et ses métabolites est réalisée en appliquant un courant électrique de 250 mV pendant plusieurs heures pour assurer une minéralisation presque totale de l'herbicide en solution aqueuse. (**Oturan et al., 2008**)
- Les herbicides phenylurea : diuron, monuron et fenuron dont les taux d'abattement de la DCO et de la minéralisation ont dépassé 90% après un traitement de 3h. (**Oturan et al., 2010**)
- L'atrazine avec un taux de minéralisation de 82%. (**Balci et al., 2009**)
- Un mélange de trois pesticides (chlortoluron, carbofuran et bentazon) a été dégradé par deux procédés électro-Fenton et photo-Fenton ; ce dernier s'est avéré plus efficace puisqu'il conduit à un taux d'abattement de 90% après seulement 2h de traitement comparé au procédé électro-Fenton qui nécessite 8h de temps pour atteindre le même taux de déminéralisation, mais cependant plus coûteux. (**Kesraoui et al., 2010**)

Une nouvelle méthode sono-électro-Fenton (SEF) correspondant au couplage de l'électro-Fenton avec les ultrasons a été rapportée par **Brillas et al., 2007** qui ont traité le 2,4-D et le 4,6-dinitro-o-crésol (DNOC). Les résultats obtenus ont montré une nette

augmentation de la vitesse de dégradation par rapport à l'électrolyse seule. Cette méthode a été appliquée pour la dégradation de l'alachlor (**Torres et al., 2009**), une élimination rapide du pesticide est obtenu après 75 min de traitement. Cependant après 4h de traitement les sous-produits de dégradation restent récalcitrants aux ultrasons.

I.1.6 Métribuzine :

I.1.6.1 Formulation chimique :

La métribuzine est un herbicide de la famille des triazines, employé en prélevée et en post-levée pour lutter contre les mauvaises herbes qui parasitent diverses cultures agricoles. La métribuzine est un herbicide inhibiteur de la photosynthèse .

I.1.6.2 Propriétés physico-chimiques de la métribuzine :

La métribuzine se présente sous forme d'un solide cristallin blanc, avec une légère odeur de soufre. Le tableau suivant résume les propriétés physico-chimiques de la métribuzine

Tableau n° 1.2 : Formulation de la métribuzine.

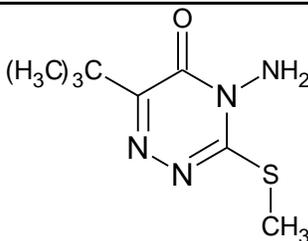
Formule développée	Nomenclature IUPAC	Formule brute	Masse molaire
	4-Amino-6-tertiobutyl- 3-méthylthio- 1,2,4-triazine -5-one	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.5g/mol

Tableau n° 1.3: les propriétés physico-chimiques de la métribuzine (WSSA, 1983).

Propriété	Valeur
Solubilité	Dans l'eau elle vaut 1,2g/l à 20 °C. La métribuzine est aussi soluble dans le méthanol et dans l'éthanol
Pression de vapeur	A 20°C elle est inférieure à $1.3 \cdot 10^{-3}$ Pa
Coefficient de partage Kow (Octanol/water)	1,70
Température de fusion	$T_f = 125^\circ\text{C}$
Densité	$d^{25} = 1.28$

I.1.6.3 Paramètres de toxicité de la métribuzine :

On utilise habituellement pour estimer la toxicité d'un pesticide les paramètres suivants : (OMS, 1991)

- **Dose latérale 50 (DL 50) :** C'est la dose d'une substance provoquant cinquante pour cent de décès chez une population déterminée après un temps d'application et une durée d'observation déterminée. Elle s'exprime en milligramme ou en gramme par kilogramme de poids vif de l'animal expérimental (mg.kg^{-1} ou g.kg^{-1}).
- **Dose journalière admissible (DJA) :** C'est la quantité de produit pouvant être quotidiennement absorbée au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires (en $\text{mg.Kg}^{-1}.\text{J}^{-1}$).

La métribuzine a une valeur de DL50 de 2200 mg. Kg^{-1} et une valeur de DJA de $0.025 \text{ mg. Kg}^{-1}.\text{J}^{-1}$ et est donc classée par l'OMS à risques modérément dangereux pour l'homme. La concentration maximale acceptable (CMA) de métribuzine dans l'eau potable est de $0,08 \text{ mg/L}$ ($80 \mu\text{g/L}$). (WSSA, 1983)

I.1.6.4 Méthodes d'analyse de la métribuzine:

La métribuzine dans l'eau peut être dosée par différentes méthodes on peut citer :

L'extraction avec du chloroforme, puis séparation par chromatographie gazeuse (GLC) et dosage quantitatif avec détecteur à conductivité électrolytique, mode azote (limite de détection $< 0,02 \mu\text{g/L}$). (**Franck et al., 1988**)

La méthode analytique proposée par l'Environmental Protection Agency des États-Unis comprend une extraction au dichlorométhane, un séchage, une redissolution et une concentration de l'extrait dans l'acétone, une séparation par chromatographie en phase gazeuse et un dosage quantitatif avec détecteur thermionique à perle (limite de détection de $0,46 \mu\text{g/L}$). (**USEPA, 1987**)

Beltran **et al., (1997)** procèdent à une microextraction liquide-liquide (5ml eau/1ml methyl tert buthyl ether) et à une extraction SPE sur des cartouches de C18 suivies d'une chromatographie en phase gazeuse capillaire. Les limites de détection varient de 10 à 40 ng/L.

L'analyse par HPLC avec une colonne C 16 amide, phase mobile Eau/Acetonitrile avec deux modes de détection ; la barrette de diodes et le spectromètre de masse en temps de vol (limite de détection 25ng/L) est proposée par Vessela **et al., (2001)**. La spectrométrie de masse offre la spécificité nécessaire pour l'identification et la quantification des analyses.

La microextraction en phase solide suivie d'une GC-MS (He gaz vecteur) avec programmation de température est rapportée par M.Sakamoto (**Sakamoto et al., 2004**), la limite de détection étant de $0.01 \mu\text{g/L}$.

Sjaak de Koning propose une méthode d'analyse des triazines à des niveaux de ng/L dans l'eau potable par extraction en phase solide (SPE) suivie d'une analyse GC/MS SIM la limite de détection 7.3ng/L .

Maloschik (**2007**) prépare les échantillons pour l'analyse par extraction en phase solide et microextraction en phase solide. Ils sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, utilisant l'impact électronique et des techniques d'ionisation chimique.

Une méthode simple d'extraction spectrophotométrique a été décrite par Shah et al. (**2009**). La métribuzine réagit avec le cuivre en formant un complexe stable en présence d'ammoniac ($0,2 \text{M}$) à pH 10,5. Le complexe résultant de couleur jaune est extrait dans le chloroforme et montre des maxima d'absorption à 340 nm. La loi de Beer

est applicable dans le domaine de concentrations de 0,8 à 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$, les résultats ont montré que le rapport molaire optimal (métribuzine: Cu^{2+}) est de 2:1.

Une technique par extraction en phase solide et chromatographie liquide à haute performance (**Lawrence et al., 1993**) a été optimisée pour permettre la mesure de la métribuzine et de ses principaux métabolites métribuzine-désaminé (DA), diketometribuzine (DK) et diketometribuzine désaminé (DADK). La précision et la reproductibilité des analyses de la métribuzine et (DA) étaient bonnes. La reproductibilité des DADK étaient acceptables (environ 65%). Toutefois, la reproductibilité pour le DK a été faible (environ 35%).

I.1.6.5 Techniques de traitement de la métribuzine :

Un traitement par coagulation et sédimentation par l'alun (à une dose optimale de 200 mg/L) et un polymère anionique a permis d'extraire plus de 50 pour cent de la métribuzine de l'eau (concentration initiale non rapportée); des doses équivalentes de chlorure ferrique se sont avérées aussi efficaces (**Whittaker et al., 1980**). Deux colonnes différentes d'adsorption sur granules de charbon actif ont permis d'extraire efficacement la métribuzine de l'eau (96 et 100 pour cent d'une concentration initiale de 140 mg/L) (**Whittaker et al., 1982**).

Singh (2009) rapporte dans une étude sur le potentiel de sorption des cendres volantes de charbon, des déchets provenant de centrales électriques, pour l'abattement de la métribuzine dans l'eau en mode batch. La quantité d'herbicide adsorbé augmente avec la quantité de cendres volantes dans la suspension. La capacité maximale des cendres volantes pour adsorber la métribuzine a été trouvée égale à 0,56 mg/g par l'équation de Langmuir. L'élimination maximale de l'herbicide a été observée à des concentrations initiales inférieures à 10 $\mu\text{g/ ml}$.

Kitous (2009) a traité des solutions aqueuses de métribuzine en utilisant la technique d'électrosorption. La technique est basée sur la combinaison de deux processus: l'adsorption de la métribuzine dans une colonne de charbon actif en grains (CAG) et l'application d'un potentiel électrochimique. La capacité de sorption des

pesticides au point de rupture de la colonne CAG a atteint 22 mg pesticide g⁻¹. Elle a augmenté de plus de 100% lorsque le potentiel électrique (-50 mV / ECS) a été appliqué en comparaison avec la colonne CAG classique dans des conditions expérimentales similaires, sans potentiel électrique.

L'élimination de la métribuzine dans des solutions aqueuses a été étudiée par adsorption sur tissu de charbon dont l'aire spécifique est élevée (2500 m²g⁻¹). Le procédé d'adsorption a été suivi par la technique spectrophotométrie UV in situ dans une cellule d'adsorption spécialement conçu. La concentration résiduelle est 10 fois moins importante que la concentration initiale après un temps d'adsorption de 125 min. **(Ayranci et al, 2004)**

I.2 Les Margines:

I.2.1 Introduction :

L'élimination des margines est l'un des principaux problèmes d'environnement liés à l'industrie d'huile d'olive. Les pays méditerranéens assurent 95% de la production mondiale. Les margines sont produits en grandes quantités (0,5-0,8 m³/tonne d'olives traitées) (*Tsioulpas et al., 2002*). Les techniques courantes d'extraction d'huile requièrent de grandes quantités d'eau estimés à 40-120 L/ tonne d'olive traitées (*Mert et al., 2010*).

Dans les pays méditerranéens la production de margines est supérieure à 30 million m³/an (*Fiestas et al., 1981*). Selon les estimations envoyées au Secrétariat exécutif du conseil oléicole international COI par les pays membres pour la campagne 2010/11, la production correspondante pourrait être légèrement supérieure à celle de la campagne précédente, à condition toutefois que les conditions climatiques demeurent favorables. Parmi les pays producteurs européens, on estime que la production pourrait atteindre 1 400 000 t en Espagne - soit un niveau presque identique à celui de la campagne antérieure -, 336 000 t en Grèce (+ 5 %) et 6 000 t en France. Hors de l'Europe, les pays dont la production devrait augmenter le plus fortement sont Israël, avec 9 000 t (+ 157 %) ; l'Algérie, avec 60 000 t (+ 126 %) ; l'Iran, avec 8 000 t (+ 50 %) et l'Albanie, avec 7 000 t (+ 40 %), suivis de la Syrie, avec 193 500 t (+ 29 %), la Turquie, avec 160 000 t (+ 9 %) et l'Argentine, avec 17 500 t (+ 9 %), alors que la production tunisienne pourrait enregistrer une diminution de 20 %, avec 120 000 t. (**NEWSLETTER, 2010**)

Au cours de la campagne 2008/2009, certes exceptionnelle, l'Algérie avait produit 59 037 tonnes d'huile d'olive, hissant le pays à la 5e place mondiale. Durant la campagne 2007/2008 l'Algérie avait produit 24 754 tonnes d'huile. Des chiffres qui ne sont pas égalés durant la campagne 2009/2010 et qui font régresser l'Algérie à la 7e place des producteurs d'huile d'olive. (econostrum.info)

1.2.2 Procédé de fabrication d'huile d'olive :

Le procédé d'obtention de l'huile vierge dit « par pression » est le plus classique et le plus répandu. Il comprend la suite d'opérations mécaniques décrites ci-après (**Wolff, 1992**).

1.2.2.a) Nettoyage et lavage : Cette étape a pour but l'élimination des feuilles, poussières, terre qui risquent d'altérer l'huile et de provoquer une usure prématurée de l'équipement. Le nettoyage se fait par voie mécanique et magnétique ; un lavage à l'eau est souvent répété deux fois.

1.2.2.b) Broyage : Les olives propres sont soumises sans chauffage ni cuisson à un broyage poussé qui vise à faire éclater la drupe pulpeuse gorgée d'huile, à permettre le concassage du noyau et l'écrasement de l'amande contenue. Au fur et à mesure l'huile exsude de la pâte broyée. Ce broyage est réalisé dans un broyeur à meule en pierre opérant à plat, qui illustre toute l'imagerie de l'huilerie d'olive. Dans des installations plus récentes, on utilise des broyeurs à marteau ou à disque.

1.2.2c) Malaxage : Cette opération vise à parfaire le broyage et à donner à la pâte une bonne régularité et homogénéité. Elle est aussi une étape d'attente avant l'opération suivante. On la réalise dans des malaxeurs à double paroi avec circulation d'eau – si nécessaire réchauffée- qui permettent de maintenir la pâte à une température convenable.

1.2.2 d) Pression : La pâte bien malaxée et homogénéisée est répartie sur des courtins (genre de bérêts en fibre végétale). Ces derniers sont ensuite empilés sur le plateau d'une presse hydraulique. Pour maintenir bien vertical l'empilement ainsi réalisé la presse est souvent équipée d'une aiguille. Des pompes permettent alors la montée progressive de la pression jusqu'à 300 à 400 k/cm². Pendant cette montée en pression, la phase liquide constituée d'huile et d'eau est recueillie ; la phase solide résiduelle est progressivement épuisée. Elle constituera ce qu'on appelle le grignon.

1.2.2 e) Séparation : Les deux constituants de la phase liquide sont séparés par voie mécanique, soit par simple décantation, soit le plus souvent par centrifugation. Cette dernière est réalisée dans des centrifugeuses débourbeuses qui donnent d'une part l'huile d'olive vierge et d'autre part une phase aqueuse appelée eau de végétation ou margine et contenant des constituants hydrosolubles de l'olive.

I.2.3 Caractéristiques physiques des margines :

Les margines ou eaux de végétation se présentent comme un liquide résiduel aqueux brun. Ce liquide a une odeur agréable mais un goût amer. Cet effluent relativement riche en matières organiques constitue un facteur de pollution qui crée un problème réel à l'industrie oléicole.

I.2.4 Composition chimique des margines:

La composition chimique varie selon de nombreux facteurs ; la maturité et la variété de l'olive et en particulier selon le procédé d'extraction de l'huile (*Tsioulpas et al., 2002*).

Les margines sont composées en moyenne de 80% d'eau, de 18% de matière organique et de 2% de matière minérale. La composition de la partie organique est assez complexe ; des graisses, protéines, acides organiques, polyalcools, pectines, tanins, glucosides et polyphénols. La partie minérale est composée essentiellement de carbonates, phosphates, sodium et potassium (*Tsioulpas et al., 2002*).voici un exemple de composition chimique de margines illustré dans le tableau n°I.4 :

Tableau n°I.4: Composition des margines (*Galiatsatou et al, 2002*)

Paramètre	Valeur
pH	4,9-6,5
Lipides (mg/l)	1300
DCO mg/l(10^3)	30-150
Sucres %)	2-8
Composés azotés (%)	0,5-2,0
Acides organiques (%)	0,5-1,5
Polyalcools (%)	1-1,5
Pectines-tanins (%)	1-1,5
Polyphénols (%)	1,5-2,4
Matière inorganique (%)	1,5-2

I.2.5 Traitement des margines :

Le traitement des margines peut être effectué par divers procédés physiques, chimiques, biologiques, par les procédés d'oxydation avancée ou par le couplage de

ces différents procédés. L'électrocoagulation quant à elle, a fait l'objet de plusieurs travaux.

I.2.5.1 Traitement biologique:

Le traitement biologique utilisé par Flouri (*Flouri et al., 1996*) consiste en la culture de bactéries *Pleurotus* sur des échantillons de margines de différentes concentrations (25%,50%,75%, 100%) stérilisés et solidifiés avec agar 1.5%. Une décoloration lente est obtenue. Une décoloration importante est obtenue avec les bactéries suivantes : *P.ostratus* ATCC 38538, *P.cornucopiae* ATCC 38447.

Phytotoxicité :

Les margines contiennent les éléments essentiels pour la croissance microbienne (ex : sources de carbone et d'azote, minéraux) (*Tsioulpas et al., 2002*), mais aussi plusieurs inhibiteurs de croissance tels que les acides organiques et phénoliques. Les composés phénoliques ont des propriétés antimicrobiennes (essentiellement antibactérienne). Les souches de bactéries *Pleurotus* sont capables de se développer dans les margines sans prétraitement excepté la stérilisation. Une activité importante de laccase est mesurée dans le milieu de culture, tandis que 69-76% des composés phénoliques sont éliminés après 12 à 15 j de culture. Laccase est une enzyme qui utilise l'oxygène moléculaire comme un électron accepteur et est capable d'oxyder les polyphénols, diamines etc.

Traitement anaérobique :

Des margines oxydées par voie catalytique ont été soumises à un traitement anaérobique selon deux régimes ; La première étape dans les deux régimes était un réacteur de boues à flux ascendant anaérobique (UASB). La deuxième étape a été soit un réacteur hybride UASB ou un réacteur classique. Les résultats obtenus indiquent que, la première étape du réacteur UASB atteint un taux d'abattement de la DCO de 53,9% avec des taux de DBO₅ totale et l'enlèvement des SST de 51,5% et 68,3%, respectivement.

Les résultats obtenus indiquent que le réacteur UASB hybride comme deuxième étape conduit à un effluent de meilleure qualité par rapport au réacteur classique. Les

abattements de la DCO, de la DBO₅ et du TOC sont respectivement ; 83%, 84% et 81%. (*El-Ghohary et al., 2009*)

Fezzani et Benchikh, 2007 traitent les margines par co-digestion anaérobique avec les grignons d'olives dans un digesteur tubulaire à température mesophilique, un abattement de la DCO totale de 89.6 % est obtenu à partir d'un effluent de 24 g/L ainsi qu'une production de méthane de 0.95 l/lj en partant d'une DCO totale de 56g/L en un temps de rétention hydraulique de 12j.

I.2.5.2 Traitement chimique :

Flouri (*Flouri et al., 1996*) a obtenu la décoloration des margines en utilisant le sulfate d'aluminium [Al₂(SO₄)₃,18H₂O], le lime (CaO) et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂. La substance chimique la plus efficace est le H₂O₂ suivie de CaO puis [Al₂(SO₄)₃,18H₂O]. En effet, des pourcentages de décoloration de 50 %, 25% et 15% sont obtenus respectivement avec des concentrations respectives en H₂O₂ de 20g/l, en Al₂(OH)₂ de 4g/l et n Cao de 4 à 35 g/l.

Ozonation :

L'ozonation a fait l'objet d'un prétraitement des margines dans le but d'éliminer trois composés phénoliques (l'acide gallique, l'acide p-hydroxybenzoïque et l'acide p-coumarique) très réactifs avec l'ozone. Un injecteur a été choisi comme contacteur gaz/liquide. Un taux d'élimination des composés phénoliques supérieur à 80% a été atteint durant les premières 15 min. (*Chedeville et al., 2009*)

Couplage de l'ozonation au traitement biologique :

Le couplage d'un traitement chimique, l'ozonation, et d'un traitement biologique (digestion anaérobique) a été rapporté par Andreozzi (*Andreozzi et al., 1998*). Des tests préliminaires montrent que le phénol total et les lipides insaturés sont réduits à 50% en 3h d'ozonation par contre la DCO reste inchangée.

La biodégradabilité des margines est fortement réduite par des composés inhibiteurs. L'ozonation est effectuée à pH 8 pour favoriser la fermentation. La méthanisation est conduite sur des échantillons de margines dans lesquels l'acide oléique et p-hydroxybenzoïque sont ajoutés. Les produits de l'ozonation de l'acide oléique sont plus inhibiteurs que le substrat d'origine. Les effets d'inhibition de l'acide p-hydroxybenzoïque et ses produits d'ozonation est notable à basse concentration.

I.2.5.3 Traitement physique :

a) adsorption sur charbon actif :

L'adsorption sur charbon actif est le résultat d'interactions attractives des molécules avec des micropores ou mésopores ayant des dimensions comparables à celles des molécules. Du charbon actif a été préparé à partir de résidu solide de rejets d'huilerie ; le grignon d'olive et la pulpe d'olive extraite au solvant par un mélange d'agent activant vapeur/azote, les températures de carbonisation et d'activation sont 850 et 800 °C respectivement. L'adsorption du phénol total sur charbon actif à 25 °C a conduit à un abattement d'environ 72% du phénol présent initialement et à un taux d'abattement de la DCO des margines de 33%. (*Galiatsatou et al., 2002*)

b) Biosorption :

La peau de banane a servi comme bioadsorbant dans le traitement des margines, un dosage du bioadsorbant de 30g/L permet une adsorption des composés phénoliques de 88% à des valeurs de pH élevés. L'étude de la désorption montre que les valeurs de pH basses sont efficaces pour la désorption des composés phénoliques. (*Achak et al., 2009a*)

c) Filtration :

Les margines mélangées aux eaux domestiques sont filtrés dans une colonne de PVC remplie de sable (50cm) et de gravier (10cm) en haut et en bas de la colonne. Le taux de SST réduits est de 90%, l'abattement de la DCO de 90% et celui des composés phénoliques est de 99%. (*Achak et al., 2009b*)

d) Ultrafiltration :

Borsani et al., (1996) ont réalisé une installation d'une capacité de traitement de l'ordre de 300m³/j de margines. Ils ont utilisé une membrane de polysulfone de seuil de coupure de 30,000 Daltons, dont le pH de résistance est de 2 à 14 C à une température de 30°C sous une pression de 10 bar. La surface totale de filtration est de 2 m². Chaque module contient 18 membranes tubulaires de diamètre interne 14 mm. Les abattements de la DBO₅ et de la DCO varient de 65% à 70%.

Une membrane organique PCI et deux membranes de céramique Ceraver de diamètres de pores 25 A° et 100 A° sont utilisées pour traiter des margines. (**Mameri et al., 1998**) La membrane PCI s'est avérée la plus efficace avec un abattement de la DCO de 90%. Les paramètres hydrodynamiques qui influent le flux du perméat ont été optimisés comme suit :

Tableau N° 1.5 Caractéristiques des membranes (*Mameri et al., 1998*)

Membrane	Pression transmembranaire Pa (MPa)	Vitesse de circulation tangentielle v (m/s)
PCI	0,2	0,4
Ceraver 25 A°	0,2	4
Ceraver 100 A°	0,2	4

e) Oxydation supercritique :

L'oxydation supercritique à l'air sec des margines a été effectuée à 25 MPa et à une température de 380 à 500°C. Le procédé est capable d'éliminer 99.9% de la DCO initiale en 1 min de temps à T=500°C (**Rivas et al., 2001a**).

1.2.5.5 Procédé d'oxydation avancée :

Rivas et al.(2001b) ont traité les margines par le réactif de Fenton Fe(II)/ H₂O₂ dans un réacteur en verre de 500 ml de volume , des concentrations de H₂O₂ variant de 0.2M à 1.0M et celles de Fe(II) de 0.01 M à 0.1M sous une température de 293 à 323 K. Le pH optimum est compris entre 2.5 et 3.0, l'abattement de la DCO et du COT est de 85-90% à 327k après 3-4h de traitement.

Chatzisyneon et al.,(2009) ont procédé au traitement des margines par oxydation électrochimique à l'aide de l'anode Ti/IrO₂ sous une densité de courant électrique de 50 mA/cm², une concentration de NaCl 0-25 mM à une température de 60-80°C à pH acide. Le traitement conduit à une décoloration et une élimination totale des phénols cependant la réduction de la DCO n'était que de l'ordre de 30%.

Le traitement des margines à l'échelle pilote en combinant le procédé Electro-Fenton (EF), la digestion anaérobique et l'ultrafiltration a été rapporté par Khoufi (**2009**). Le traitement EF-sédimentation a conduit à un abattement de la DCO de 52.6%, une

réduction des SST de 83.8 %, une réduction de 78% des polyphenols et une réduction des lipides supérieure à 93%. L'effluent résultant était plus rapidement dégradable par voie anaérobique que les margines de départ. Le traitement final à l'ultrafiltration a permis une amélioration de la qualité de l'effluent en réduisant la DCO, la coloration et l'élimination complète de sa toxicité envers les microorganismes et les plantes.

Eroglu (2009) traitent les margines par des méthodes physicochimiques suivies de traitement biologique par *Rhodobacter sphaeroides* dans le but de produire de l'hydrogène. Les traitements physicochimiques consistent en une oxydation chimique à l'ozone avec le réactif Fenton, une photodégradation par les radiations UV, ou une adsorption sur l'argile ou zéolite. Les traitements à l'ozone et au réactif Fenton aboutissent au meilleur abattement de la couleur (90%). Cependant, leurs effluents sont inadéquats pour la production de l'hydrogène et la croissance bactérienne. D'autre part, le traitement à l'argile est le traitement le plus rapide, le moins cher et celui dont l'effluent permet la production d'hydrogène la plus élevée (31,5 m³ m⁻³).

Couplage de traitement physicochimique au procédé d'oxydation avancée :

Un cracking acide est appliqué aux margines à pH=2 en utilisant de l'acide sulfurique pendant 3h suivi d'une coagulation avec Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O et FeSO₄.7H₂O pendant 30 min. Les échantillons sont ensuite traités par les réactifs Fenton FeSO₄.7H₂O-H₂O₂ ou FeCl₃.6H₂O- H₂O₂. Les résultats montrent un abattement de la DCO de 80% et des phénols totaux de 85% (**Mert et al., 2010**).

Couplage de la technique UF au procédé d'oxydation avancée :

En couplant le procédé d'ultrafiltration au procédé d'oxydation avancée UV/H₂O₂, l'ultrafiltration conduit à un abattement de la DCO de 94% et une décoloration totale. Les résultats obtenus après traitement UV/H₂O₂ en mode batch et en mode continu conduisent à une eau traitée dont la DCO est de 52 mg/L largement inférieure à la norme des rejets (**Drouiche M. et al., 2004**).

I.2.5.6 Electrocoagulation :

Inan et al., 2004 ont traité les margines par électrocoagulation en mode monopolaire, en utilisant des électrodes plates en aluminium et en fer. La tension appliquée est de 12 V, la densité de courant varie de 10 à 40 mAcm⁻². Les résultats montrent que l'Aluminium est plus efficace que le fer pour l'abattement de la DCO et des solides en suspension.

Adhoum et al. (2004,a) utilisent des électrodes en aluminium et en fer à une densité de courant de 75 mAcm⁻² et aboutissent aux résultats suivants : les deux métaux ont la même efficacité dans la réduction de la DCO et des composés polyphénoliques, cependant, l'aluminium s'est avéré plus efficace que le fer dans la décoloration des margines.

L'élimination de la DCO des margines ainsi que des huiles et de la turbidité a été obtenue par électrocoagulation en présence de H₂O₂ et du chlorure de polialuminium (PAC), comme coagulant par **Tezcan et al. (2006)**. Les électrodes de fer ou d'aluminium sont utilisées comme électrodes sacrificielles. Le réacteur est de forme cylindrique et constitue la cathode alors que l'agitateur constitue l'anode. Selon les résultats publiés, Le fer a été plus efficace que l'aluminium comme électrode. L'élimination de la DCO a été de l'ordre de 62-86%, tandis que l'élimination des huiles et de la turbidité a été de 100% dans le domaine de densité de courant de 20 à 75 mA cm⁻². Les valeurs optimales de l'oxydant et du coagulant sont respectivement 2,3 % H₂O₂ et 0,5 g/L PAC.

Khoufi et al., 2007 ont traité des margines dont la DCO est supérieure à 100 g/L à l'échelle semi-pilote dans un réacteur de volume 36 l divisé en quatre compartiments avec un support oblique qui soutient les séries d'électrodes en fer. L'électrocoagulation est suivie d'une sédimentation qui s'effectue dans une colonne cylindrique en PVC munie d'orifices à égales distances pour collecter les échantillons. Le couplage des deux procédés permet la réduction de la DCO de 43% et une décoloration de 90%.

Hanafi et al., 2010 ont procédé le traitement des margines par électrocoagulation en mode monopolaire à l'aide d'électrodes en aluminium sous une densité de courant de 250 mAcm⁻². Après une durée d'électrolyse de 15 min, la réduction de la DCO et des polyphénols dépassent un pourcentage de 70%.

I.3 PROCÉDES DE TRAITEMENT :**I.3.1 ELECTROCOAGULATION :****I.3.1.1 Coagulation :**

Les matières colloïdales, tant organiques que minérales peuvent être éliminées par coagulation. La coagulation consiste en l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdales en vue de les déstabiliser de manière à les rassembler sous forme de flocons. La coagulation implique donc d'une part, la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

La stabilité des suspensions colloïdales est due aux forces de répulsion induites par un potentiel Zêta élevé. Le potentiel Zêta est une mesure de la stabilité du système ; il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche d'ions entourant la particule et ainsi la déstabiliser. Plus le potentiel Zêta est élevé, plus la suspension est stable. Les colloïdes que l'on trouve habituellement dans les eaux usées ont des dimensions qui varient approximativement de 100 Å à 10 µ et sont caractérisés par un potentiel Zêta de -15 mV à -20 mV. La coagulation a pour but de réduire ce potentiel par addition d'ions et de provoquer l'agglomération des particules déstabilisées.

La coagulation peut être effectuée à l'aide de sulfate d'aluminium, de sel ferriques, ou de chaux. (Eckenfelder, 1982)

I.3.1.2 Théorie de la double couche :

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont généralement chargés négativement. Ces charges dites primaires attirent les ions positifs en solution dans l'eau, formant la couche liée (couche de Stern) et attirent à leur tour des ions négatifs, accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs, formant la couche diffuse ou la couche de Gouy-Chapmann.

Il y a donc un gradient électrostatique entre la surface de la particule et la solution.

a. .

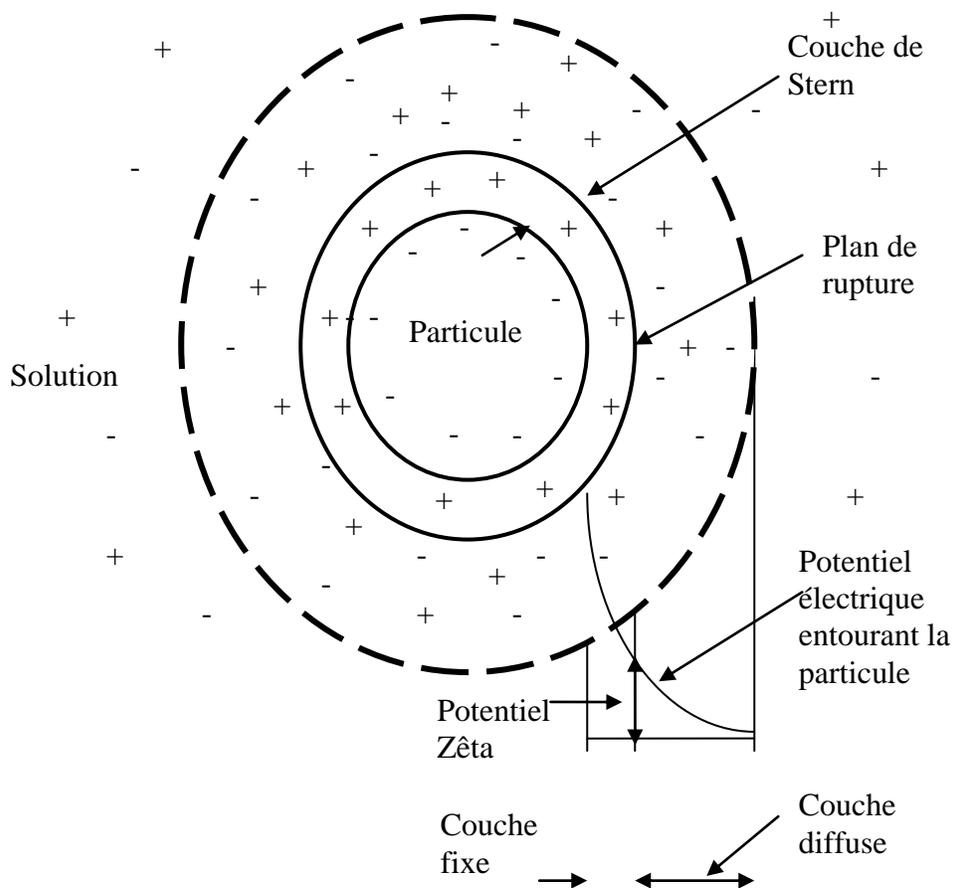


Figure n° I.1 : Potentiel Zêta

Potentiel de Nernst : C'est le potentiel présent à la surface de la particule. Il varie à peu près linéairement à l'intérieur de la gaine qui constitue la couche fixe.

Potentiel Zêta :

Il est responsable du comportement électrocinétique de la particule colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule double couche.

Quand la charge effective diminue, le potentiel Zêta et la stabilité diminuent.

Le potentiel qui existe entre la surface délimitant l'entité mobile et la surface extérieur de la couche diffuse, s'appelle potentiel Zêta.

Ce potentiel Zêta est défini par l'équation :

$$Z = 4 \cdot \pi \cdot e \cdot q / D \quad (1.1)$$

Z: potentiel Zêta.

e: épaisseur effective de la couche diffuse.

q : charge de l'entité mobile par unité de surface.

D: constante diélectrique du milieu

I.3.1.3 Electrocoagulation EC:**I.3.1.3.1 Théorie :**

Dans le procédé de l'électrocoagulation des électrodes en Aluminium ou en fer sont dissoutes par électrolyse de l'eau, formant une espèce de coagulant et des hydroxydes métalliques qui déstabilisent les particules en suspension et les agglomèrent ou précipitent et adsorbent les contaminants tels que les matières organiques dissoutes dans l'eau. La dissolution de l'anode est accompagnée d'un dégagement du gaz hydrogène à la cathode, les bulles de gaz se fixent sur les particules solides formées et flottent entraînant ainsi les contaminants. (*Jiang et al., 2002*)

Le procédé d'électrocoagulation se fait donc en trois étapes : (*Joffe et al., 2000, Parekh, 1979*)

- formation de coagulants par oxydation électrolytique d'électrode sacrificielle
- déstabilisation des contaminants, particulièrement les suspensions et émulsions
- agrégation des phases déstabilisées en flocons. Le mécanisme de déstabilisation se fait comme suit :

1. Compression de double couche diffuse autour des espèces chargées qui résulte des interactions des ions générés par dissolution de l'électrode

sacrificielle due au passage du courant électrique dans la solution (**Mollah et al., 2001**).

2. Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau à traiter, causée par les ions produits par dissolution anodique. Ceux-ci réduisent la répulsion électrostatique entre particules suffisamment de sorte que l'attraction de Van der Waals prédomine, et entraîne la coagulation. Une charge nette zéro en résulte.
3. Les flocons formés regroupent les particules colloïdales qui n'ont pas été complexées.

Le principe de l'électrocoagulation peut être représenté sur la figure suivante :

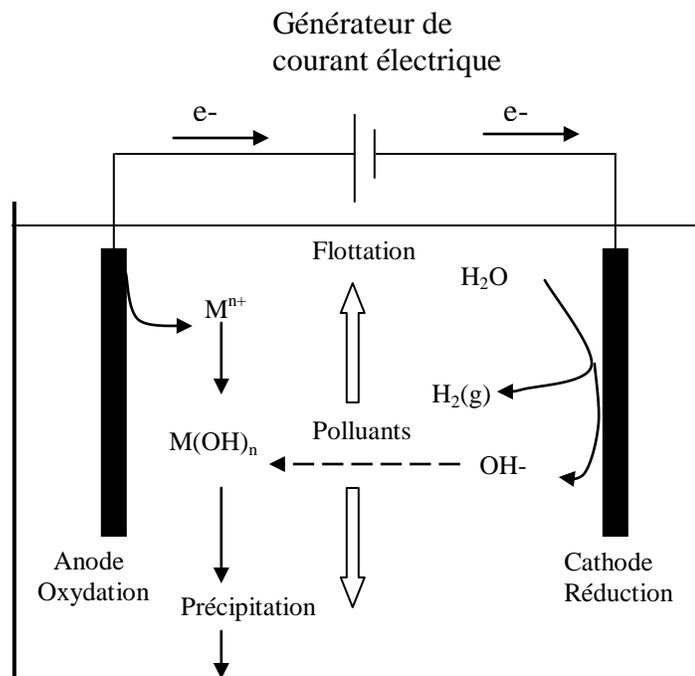


Figure n°1.2 : Principe d'électrocoagulation

Dans le cas d'électrodes en fer, des hydroxydes $Fe(OH)_n$, $n=2$ ou 3 sont produits selon les mécanismes proposés : (**Wilcock, 1991, Wilcock, 1992 et Endyuskin, 1983**)

1. Mécanisme 1 :

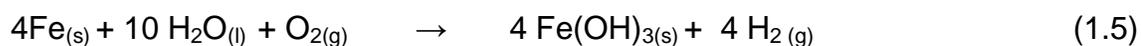
Anode :



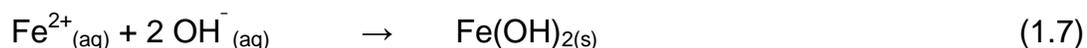
Cathode:



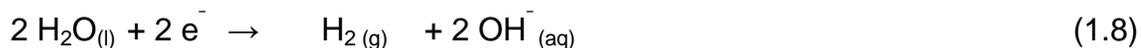
Réaction globale:

**2. Mécanisme 2:**

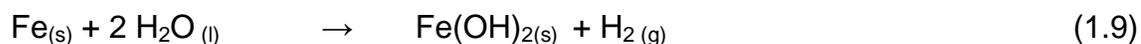
Anode :



Cathode:



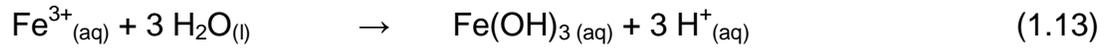
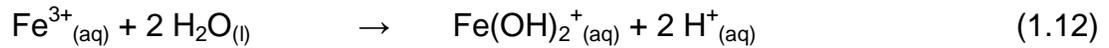
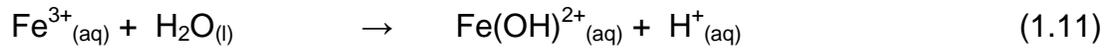
Réaction globale:



Les hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$ formés peuvent déplacer les polluants de l'eau à traiter soit par complexation soit par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation (**Ibanez, 1998**). Dans le mode de complexation, le polluant agit comme un ligand (L) selon la réaction :



Le gaz H_2 produit de la réaction redox peut déplacer des matières organiques dissoutes ou toute autre matière en suspension par flottation. Les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation et selon le pH de la solution les espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peuvent être présentes sous des conditions acides.



Sous des conditions basiques des ions $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ peuvent aussi exister, par conséquent, l'électrocoagulation des espèces aussi bien cationiques qu'anioniques est possible en utilisant des électrodes en fer.

I.3.1.3.2 Avantages de l'électrocoagulation :

Les avantages de l'électrocoagulation peut être résumées comme suit : (*Mollah et al., 2001*)

- EC nécessite un équipement simple.
- L'eau traitée par EC est claire, incolore et inodore.
- EC produit des effluents contenant moins de solide dissous en comparaison avec les traitements chimiques.
- EC a l'avantage d'enlever les particules colloïdales très fines car le champ électrique appliqué les laisse en mouvement plus rapide, facilitant ainsi leur coagulation.
- EC évite l'utilisation de produits chimiques qui sont eux-mêmes source de pollution.
- EC peut être utilisée dans les zones rurales où l'apport en électricité peut être remplacé par l'énergie solaire.

I.3.1.3.3 Désavantages de l'électrocoagulation :

Les inconvénients l'électrocoagulation peut être résumées comme suit : (*Mollah et al., 2001*)

- Les électrodes sacrificielles doivent être remplacées régulièrement.
- Un film d'oxyde imperméable peut être formé sur la cathode conduisant à la diminution de l'efficacité de l'unité d'EC.
- Une conductivité élevée de l'eau traitée est recommandée.

- Des hydroxydes gélatineux tendent à solubiliser dans certains cas.

I.3.1.3.4 Description de la technologie : (M. Mollah et al., 2001)

Dans sa forme simple, un réacteur d'EC peut être réalisé par une cellule électrolytique avec une anode et une cathode lorsqu'elle est connectée à une source d'énergie externe. L'anode s'oxyde par un procédé électrochimique, tandis que la cathode peut subir la passivation. Seulement l'anode est rapidement dissoute, l'obtention d'une surface anodique plus importante est possible en ajoutant une plaque conductrice entre l'anode et la cathode sans aucune connexion électrique. Ainsi les faces neutres de cette plaque sont transformées en électrodes avec des polarités opposées aux électrodes latérales (figure n°1.3). Cette plaque est appelée électrode bipolaire (Pouet et al., 1995, Mameri et al., 1998), elle sert d'électrode sacrificielle. Le métal utilisé est généralement du fer ou de l'aluminium. Pour palier au problème de passivation de la cathode, d'autres chercheurs ont utilisé un courant électrique alternatif. (Pareckh, 1979)

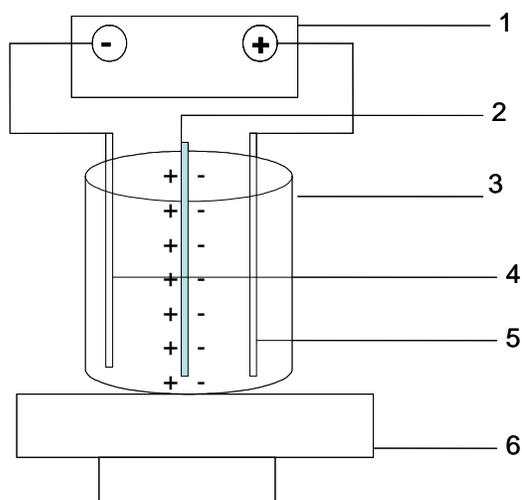


Figure n° 1.3: Réacteur d'électrocoagulation à électrode bipolaire 1: source électrique 2: électrode bipolaire 3: cellule d'électrocoagulation, 4: cathode 5 : anode 6 : Agitateur magnétique.

I.3.1.3 TRAVAUX ANTERIEURS :

Vue la simplicité de la technologie et l'efficacité du procédé, l'électrocoagulation a fait l'objet de très nombreuses recherches sur la dépollution des eaux contaminées par une large gamme de polluants. Les principaux polluants traités sont les émulsions, les huiles, les métaux en suspension et en solution, les peintures, les encres, les matières organiques, les produits nettoyants et dégraissants, etc. Les secteurs industriels les plus concernés sont le textile, la chimie, l'imprimerie, la cartonnerie, la mécanique, avec en particulier les installations de traitements et de revêtements de surface.

Bien qu'il soit impossible de présenter tous les travaux effectués dans ces différents domaines vu leur nombre très élevé, nous essayerons de résumer dans l'ordre chronologique durant la dernière décennie des recherches faites sur la décontamination des eaux polluées par les colorants, les métaux lourds, les fluorures, les margines et divers autres polluants.

I.3.2 PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE :

I.3.2.1 Rappels des principes fondamentaux de la photochimie :

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée ; un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé et peut alors subir une transformation chimique directe en produit stable ou conduire à un intermédiaire capable d'amorcer une réaction thermique (**Braun et al., 1986**)

La valeur de l'énergie transportée par un quantum de radiation (ou photon) est donnée par la relation de Planck

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad [\text{J.photon}^{-1}] \quad (1.14)$$

h: constante de Planck (J.s^{-1})

c: vitesse de la lumière (m s^{-1})

λ : longueur d'onde de la radiation (m)

ν : fréquence de la radiation (s^{-1})

Tableau n°1.6: Travaux antérieurs sur l'électrocoagulation de colorants

Référence	Colorant Co	DCO %	Décoloration %	Electrodes	Mode	t min	i A/m ²	pH	S (g/l)	d(cm)
Kim Tak-Hyun et al, 2002	RY84, RB49, DY54, DB106 et DWW	50-90	98 87	Al Fe	monopolaire		44.5	4-10	1	1
C.Barrera-Diaz et al., 2003	Rejets industriels très colorés	68		Cylindriques en fer						
Kobyta et al., 2003	Mélange de rejets textiles	65-75	98	Fe Al	monopolaire	10	80-100 150	pH<6 Al>Fe pH=7 Fe>Al		1.1
O.T.Can et al, 2003	Dye Remazol Red RB 133		92.5	Al	monopolaire		100	5-9		1.1
Y.A.M.Mollah, 2004	Orange II		98.5	Fe	bipolaire		200	6.9	2	0.6
N.Daeshvar et al., 2004	Acide Red 14 ≤150ppm A10	93	85	Plates en fer	Mono Et bipolaire	4	80	6 à 9		
O.T.Can et a .I, 2006	Mélange de rejets textiles	78		Fe Al	monopolaire EC+coagulant (PAC)	5	100	6.9		
A.K. Golder et al, 2005	Blue de Méthylène Eosin Yellowish	87 78	97 97			5 15	161		0.4	1.2
N.Daneshvar et al, 2006a	C.I.Basic Red 46 (BR46) C.I.Basic Blue3(BB3)	99 75		Fer	monopolaire	5	60-80	5.5-8.5		1.5
N.Daneshvar et	CI Basic									

al, 2006b	Yellow 28	65	>90	Fer	monopolaire	7	80	5-8		1.5
Z.Zaroual et al, 2006	Rejet textile	84	100	2 enFe + Ag/AgCl saturé (ref)	monopolaire	3				
B. Merzouk et al., 2009	Colorant textile rouge	85	95	Al	monopolaire	14	312.5	6	5	1
Sengil I. Ayhan et al., 2009	CI5 réactif noir		98.8% avec Fe	Fe et Al	bipolaire	5	45.7	5	3	2.5
S. Aoudj et al., 2010	Direct red 81		98	Al	monopolaire	60	18.75	6		1.5
Balla et al., 2010	Teinture réactive (TR) Teinture dispersée TD) Mélange de teintures (MT)	78	70-90	Fe efficace pour TR et MT Al efficace pour TD	Réacteur airlift à boucle externe	20	400	7.5 :TR 6.2 :TD 6.2 :MT		2
Phalakornkule et al., 2010	Bleu réactif 140 Rouge disperse 1		>95%	Fe plus efficace que Al		5	30			0.8

Tableau n° I.7 : Travaux antérieurs sur l'élimination des métaux lourds par électrocoagulation

Référence	Métaux ou ion métallique C _o (mg/l)	Elimination %	Electrode	Mode	Conditions opératoires optimales				
					t (min)	i (A/m ²)	pH	s (g/l)	d (cm)
Chen L.Lai et al., 2003	Cu	99	Al/Fe		30	93			1
N.Adhoum et al., 2004b	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	97	Al	Monopolaire	5	80-480	4-8		
	Cr(VI)	90			20				
Kumar Ratna et al., 2004	As(III) et As(V)		Fe, Al et Titanium	Fe>Al>Ti		15.3	6-8		
Walter Den et al., 2005	silica	95	Fe et coagulant PACI	Monopolaire		10.9-14.5	/		2-5
Meunier et al., 2006	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn	99.8% à Co=100mg/L 99.5% à C>250mg/L	Fe	Monopolaire	90	3 A			1.5
Hansen et al., 2006	As (V)(100)	98	Fe		9.4	120			2
	Cu (II)	98.5	Fe	Monopolaire	3	40			

Hefa Cheng, 2006									
C.Escobar et al., 2006	Cu, Cd Pb	80	Fe	Monopolaire	6	31 et 54	7		2.5 2.5 2
A.K. Golder et al., 2007a	Cr ³⁺	100	Fe	Monopolaire	40	487.8	3.4	1	
A.K. Golder et al., 2007b	Cr ³⁺	81.5 99.9	Fe	Monopolaire et bipolaire	50	1 A	5		
Ping Gao et al., 2004	Cr ⁶⁺ et Cr ³⁺	97	Fe et Al électrodes hybrides	Mono polaire + air comprimé		2.5 F/m ³	5-8		0.4
Chen L.Lai et al., 2004	Cu	99	Al/Fe	Boue gelée et dégelée	30	93			1
I. Heidmann et al., 2008	Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Ag ⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻		Al	bipolaire	30	33	4.5-7.5	17	0.5
Vivek Narayanan et al., 2009	Cr(VI) à 50 ppm	97	Anode Fe Cathode Al	Mono polaire + CAG à 100 ppm	100	267	8		0.4
Tugba Olmez et al., 2009	Cr(VI) à 1470 mg/L	100	Acier inoxydable	6 électrodes cylindriques	70	7.4A	1.84	1.97	0.2

Tableau n° I.8: Travaux antérieurs sur la défluoruration par électrocoagulation

Référence bibliographique	C ₀ (mg/L)	%Elimination ou C _f (mg/L)	Electrodes	Mode	Conditions opératoires optimales			
					t (min)	i (A/m ²) ou U(V)	pH	d (cm)
N. Mameri et al., 1998	3	90	Al	bipolaire		217	5-7.6	2
F. Shen et al., 2003	15	87	Al	bipolaire	20		6	0.4
C.Y.Hu et al., 2003	25	100	Al	bipolaire		0.4 A		1
C.Y.Hu et al., 2005	806		Al	bipolaire		0.6 A et 35 V	2.7	
C.Y. Hu et al., 2007	25	100	Al	bipolaire	9	0.4A	5.2	
D. Ghosh et al., 2008	4-10	< 1	Al	Bipolaire plus efficace que le monopolaire	30	625		
M. Bennajah et al., 2008	10-20	< 1.5	Al	Monopolaire dans un réacteur à pont aérien de boucle externe		60	5	
Qianhai Zuo et al., 2008	4-6	< 1	Al	Bipolaire + électroflotation	30	22	6-7	0.4
Emamjomeh M.M. et al., 2006			Al	Monopolaire	55	1.5 A	6-8	0.5
Emamjomeh M. M.et al., 2009	5-25	< 1	Al	Monopolaire en mode continu		37.5	6-8	0.5

Tableau n° I.9 Travaux antérieurs sur le traitement de divers effluents par électrocoagulation

Référence bibliographique	Polluant C _o (mg/l)	% DCO	% Elimination	Electrode	Mode	t (min)	i (A/m ²)	pH	S (g/l)	d(cm)
Yilmaz et al., 2005	Bore (100)		97	Al	monopolaire		12-60	8		
Irdemez et al., 2006a	Phosphates (50)		100	Al	monopolaire	25	10	4	0.3	0.5
Irdemez et al., 2006b	Phosphates		93	Fe	monopolaire		0.75 A	7		0.5
Sengil et al, 2006	Laiterie	98	99	Fer	bipolaire	1	60	7		2.5
Ge et al., 2004	Eaux de blanchisserie	70	90% turbidité	Al	bipolaire		12-60	5-9		0.8
Linares-Hernández et al., 2006	Rejet industriel de 144 usines	84	97% de couleur 98% turbidité	Al	monopolaire		45.45	8		
Yildiz et al., 2007	Substances humiques		97.95	Fe		70			0.5	
Bayramoglu et al., 2006	Eau usagée d'abattoir de volaille	93	98% graisse et huiles	Al Fe	monopolaire	25	150	3		1.1
Jiang et al. 2002	Eau de rivière	51	76% couleur	Al	Monopolaire et bipolaire		10-20	6.5 et 7.8		
Koby et al, 2006	Rejets d'usines de Chips	60	98 turbidité	Al et Fe Al>Fe	Monopolaire	40	200	4-6		1.1
Ciorba et al., 2000	Surfactants	40-60		Al cylindriques	Monopolaire	10	10	4.2	0.6	0.5
Lin et al., 2005	Eau domestique	60		Al et Fe Al>Fe	monopolaire	48 s	0.65 A	6-7		1
Holt et al, 2002	Eau d'argile		99% turbidité	Fe et Al alternés	Monopolaire		2 A		0.2	0.6
Drouiche N. et al.,	Eau de polissage	75	77% fluor	Fe	bipolaire	300	125	6		1.0

2007	mécanique et chimique		99% ions métalliques						
Labanowski et al., 2010	Lixiviats		30% carbone organique dissous biodégradable	Al	bipolaire		10A	6.2	0.2-1

Tableau n° I.10: Travaux antérieurs sur le traitement des margines par électrocoagulation

Référence	DCO%	Elimination (%)	Electrode (nombre)	Conditions opératoires optimales				
				t min	I (A/m ²)	pH	s (g/l)	d (cm)
Sanchez Calvo, 2003	66.1	laboratoire	Al		7A	7	0.9	0.5
	79.7	Pilote	Al (16)		32A		0.9	0.5
	94	Industriel						
Inan et al, 2004	52	90-97 couleur	Al	30	20	6.2		
	42		Fe					
Adhoum et al., 2004a	76	95% décoloration 91% polyphenols	Al plus efficace que Fe	25	750	4-6		
Tezcan Un et al., 2006	86	100% turbidité	Fe plus efficace que Al	3h	750	5.5 Al 6.5 Fe		
Khoufi et al., 2007	33.6	75% décoloration 75% turbidité	Fe		20A	5.2		2
Hanafi et al., 2010	70	72% couleur 80% polyphenols	Al	15	250	4.2	2	

L'interaction d'un photon et d'une molécule peut conduire à l'absorption du photon pour créer un état électroniquement excité.

Le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie se situe entre 200nm et 700 nm (ultraviolet et visible), ce qui correspond à des énergies comprises entre 600 kJ.mole^{-1} et 170 kJ.mol^{-1} environ.

En général, les radiations dans le proche infrarouge sont trop peu énergétiques pour créer des états électroniquement excités par absorption monophotonique. Les radiations très énergétiques ($\lambda < 200 \text{ nm}$) sont difficilement utilisables d'un point de vue technique.

I.3.2 2. Loi de Beer-Lambert :

Quand un milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (P_o), est absorbée (P_a), une partie est réfléchiée (P_r) et une partie est transmise (P) :

$$P_o = P_a + P_r + P \quad (1.15)$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé *facteur d'absorption*,

$$\alpha = \frac{P_a}{P_o} \quad (1.16)$$

On définit de même un facteur de réflexion,

$$\rho \text{ ou } R = \frac{P_r}{P_o} \quad (1.17)$$

et un facteur de transmission interne (indépendant de l'influence des limites ou du récipient),

$$\tau_i \text{ ou } T = \frac{P}{P_o} \quad (1.18)$$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène isotrope, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, est donnée par la loi de *Beer-Lambert* :

$$T = \frac{P}{P_o} = 10^{-\epsilon lc} \quad (1.19)$$

c : concentration de l'espèce qui absorbe (mole.l^{-1}),

l : épaisseur de la solution traversée par la lumière (cm),

ε : coefficient d'absorption molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), le coefficient d'absorption molaire d'une substance pure est une constante pour une longueur d'onde donnée. Il est lié à la probabilité d'absorption d'un quantum d'énergie par une molécule de la substance à cette longueur d'onde.

On utilise souvent la densité optique interne, notée DO :

$$DO = \varepsilon c = \log \frac{1}{T} \quad (1.20)$$

Si la loi de Beer-Lambert est vérifiée, la densité optique de la solution est une fonction linéaire de la concentration de la substance.

Remarquons que la loi de Beer-Lambert ne s'applique rigoureusement que si les interactions entre molécules de substance absorbante sont faibles (solutions diluées, absence de phénomènes d'agrégation). En effet, la relation (1.19) est obtenue à partir de l'hypothèse de proportionnalité entre la probabilité d'absorption de la lumière et le nombre de rencontres entre photons et molécules qui absorbent.

1.3.2.3. Sources lumineuses:

Généralités:

La production de lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excités: les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau luminescent:

- Dans les *lampes à arc*, un gaz est activé par décharge électrique entre deux électrodes; les atomes du gaz sont excités par collision avec les électrons libres (**Noyes, 1941**);
- Dans les *lampes à incandescence*, un filament (par exemple tungstène) est porté à haute température par un courant électrique; l'énergie d'excitation est fournie sous forme de chaleur (**Noyes, 1941**);

- Dans les *lampes et tubes fluorescents*, la décharge électrique dans un gaz fournit l'énergie nécessaire à l'excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube (**Elenbaas, 1962**);
- Les lasers sont des sources lumineuses très spéciales. Alors que les sources citées précédemment émettent dans toutes les directions une lumière non cohérente (émission spontanée par des atomes ou des molécules excités), l'effet LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) (**Joyes, 1969, Dändliker, 1982**); qui est basé sur le phénomène d'émission stimulée, permet de produire un faisceau de lumière cohérente, filiforme, de très forte intensité et de direction parfaitement définie.

Lampes à arc à vapeur de mercure :

Dans les arcs à vapeur à mercure, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental, émettent des radiations (**Noyes, 1941**). Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe.

Il existe trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression.

Dans **les lampes à vapeur de mercure basse pression**, (lampe utilisée lors de notre travail) la pression du mercure se situe entre 10^{-3} et quelques millimètres de mercure. Elles émettent essentiellement à 253.7 nm (plus de 80% de la puissance rayonnante ou flux énergétique), ainsi qu'à 184.9 nm.

L'émission à 253.7 nm correspond à la raie de résonance du mercure (**Calvert, 1966**). La raie à 184.9 nm est intense car elle est due à une transition permise. Cependant, elle est rapidement absorbée par l'oxygène, l'eau ou le matériau transparent (quartz ordinaire) qui constitue l'enveloppe de la lampe. En conséquence les lampes à vapeur de mercure basse pression donnent pratiquement un rayonnement monochromatique à 253.7 nm.

Les lampes à vapeur de mercure à moyenne pression : la raie à 366 nm est dominante (pression de mercure d'environ 10 atm).

Les lampes à vapeur de mercure à haute pression : les raies à 436 nm et à 546 nm sont généralement les plus intenses (pression de mercure d'environ 100 atm).

I.3.2.4. Procédés d'oxydation avancée :

I.3.2.4.1 Introduction :

Le terme de procédé d'oxydation avancée est défini comme un procédé d'oxydation qui génère une quantité suffisante de radicaux hydroxyles. L'avantage des procédés AOP par rapport aux autres procédés est le fait que le contaminant est dégradé en d'autres composés, ainsi le contaminant n'est pas seulement déplacé de la phase aqueuse mais de l'environnement.

L'inconvénient de tout procédé chimique ou biologique de dégradation, les AOP y compris, est la possibilité de former des sous-produits plus toxiques que le contaminant d'origine. Néanmoins, ces derniers seront probablement minéralisés par les AOP mais le coût du traitement peut s'avérer onéreux. (**Chang et al., 2000**)

Ces procédés utilisent généralement une combinaison d'agents oxydants (ozone, peroxyde d'hydrogène), irradiation (UV, ultrason) et catalyseurs comme moyen de génération des radicaux hydroxyles (**Kaszyk-Hordern et al., 2003**).

I.3.2.4.2 Théorie :

Le radical hydroxyle est l'un des radicaux libres les plus réactifs et les plus puissants.



Les radicaux hydroxyles, grâce à leur réactivité élevée, peuvent réagir avec la majorité des molécules organiques (éthyléniques, lipides, aromatiques, aliphatiques) et inorganiques (anions et cations). (**Huang et al., 1993**)

La vitesse à laquelle réagissent les radicaux hydroxyles avec les molécules organiques est généralement de l'ordre de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Andreozzi et al., 1999) et peut être exprimée de la manière suivante (Langlais et al., 1991) :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{OH}[M][\text{HO}^\circ] \quad (1.22)$$

Les radicaux qui sont formés après la réaction de HO° avec les molécules organiques disproportionnent ou se combinent entre elles formant plusieurs types d'intermédiaires presque toujours labiles qui réagissent pour produire des peroxydes, des aldéhydes, des acides, du peroxyde d'hydrogène, etc. (**J.Hoigné, 1988**). La réaction des radicaux hydroxyles n'est pas sélective. Ils réagissent rapidement avec les premiers radicaux pièges, carbonates, bicarbonates et tert-butanol. Les constantes de vitesse des réactions types sont les suivantes (**B.Langlais, 1991, R.Hernandez, 2002**) :



Les constantes de vitesse présentées sont légèrement inférieures à celles de HO° avec les composés organiques. C'est la raison pour laquelle la présence de radicaux pièges (scavengers) dans l'eau peut causer l'inhibition totale de la réaction en chaîne du radical libre (**B.Langlais, 1991**). Le même phénomène a été observé en présence de cations réduits (ex fer) et de quantités excessives d'oxydants (O₃ ou H₂O₂). Il existe une dose optimale de chaque oxydant ajouté (**R.Hernandez, 2002**).

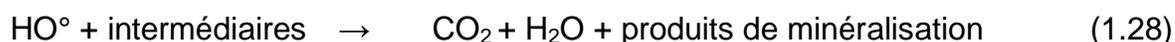
La réactivité des radicaux hydroxyles avec les radicaux (scavengers) est le désavantage majeur de tous les procédés d'oxydation de dégradation basés sur les réactions des radicaux hydroxyles.

Les méthodes principales qui sont basées sur les réactions de radicaux libres sont les suivantes :

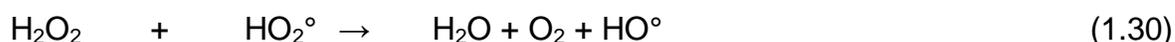
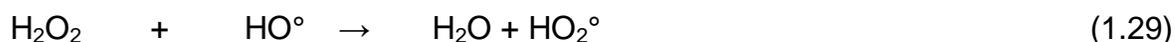
- Systèmes homogènes sans irradiation: O₃/H₂O₂, O₃/OH⁻, H₂O₂/Fe²⁺ (réactifs de Fenton).
- Systèmes homogènes avec irradiation : O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, photo-Fenton et ultrason.
- Systèmes hétérogènes avec irradiation : TiO₂/O₂/UV et
- Systèmes hétérogènes sans irradiation : électro-Fenton.

I.3.2.4.3 Procédé UV / H₂O₂ : (*Chang et al. ,2000*)

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène est la technique la plus directe et la plus efficace pour la génération de HO°. En effet, les radiations UV cassent la liaison O-O dans la molécule du peroxyde et génèrent le radical hydroxyle. Les principales étapes peuvent se résumer comme suit :



D'autre part, les radicaux hydroxyles peuvent initier une chaîne de dégradation radicalaire de H₂O₂ selon :



I.3.2.4.4. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée:

Oxydation anodique :

La méthode électrochimique la plus habituelle pour traiter des polluants organiques est l'oxydation anodique. Ce procédé utilise une anode de haute surtension d'O₂ comme le Pt, le PbO₂, ou le diamant dopé avec du bore (BDD), pour favoriser la génération de radicaux hydroxyles (HO°) absorbés à sa surface par l'oxydation de l'eau (*Brillas et al., 2005*) :



Le radical hydroxyle étant un agent oxydant très puissant et non sélectif, réagit rapidement avec les composés organiques, soit par une hydroxylation avec l'addition d'un groupe hydroxyle sur une liaison non saturée, soit par une déshydrogénation avec la perte d'un atome d'hydrogène, en déclenchant un mécanisme radicalaire qui conduit jusqu'à la minéralisation complète, c'est à dire, la transformation du composé organique initial en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques .

Procédé électro-Fenton :

Un procédé alternatif à l'oxydation anodique est l'électro-Fenton qui a une plus grande capacité de minéralisation. Le procédé électro-Fenton est une technique électrochimique d'oxydation avancée, basée sur la production continue du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux contaminée par la réduction biélectronique de l'oxygène sur une cathode de mercure, feutre de carbone ou de diffusion d'O₂ (**Brillas et al.,2003**) :



Une quantité catalytique d'ions Fe²⁺ ou Fe³⁺ est ajouté à la solution pour augmenter le pouvoir oxydant de H₂O₂. Ainsi, le radicale hydroxyle peut être généré dans le milieu par une réaction bien connue : réaction de Fenton :



On peut utiliser une cellule divisée de trois électrodes ou non divisée de deux électrodes. Dans le premier cas, la solution aqueuse est saturée de l'oxygène par barbotage de l'air comprimé. (**Oturan et al., 2004**). Dans le deuxième cas, la vitesse de génération du H₂O₂ est contrôlée en utilisant une cathode de diffusion d'oxygène en carbone-PTFE (polytétrafluoroéthylène ou Teflon) (**Brillas et al., 2004**).

Les polluants organiques sont oxydés par les radicaux OH[°] produits à la fois à l'anode par la réaction (1.32) et dans les milieux aqueux par la réaction (1.34).

Un variant du procédé électro-Fenton est le procédé photo-électro-Fenton, où la solution traitée par électro-Fenton est irradiée avec de la lumière UVA de longueur d'onde maximale de 360 nm, qui provoque la réaction de photo-Fenton :



Ainsi les radicaux hydroxyles sont produits simultanément par les réactions (1.34) et (1.35) avec une vitesse de formation plus élevée.

Un autre procédé électrochimique est la peroxy-coagulation, qui utilise une anode soluble de fer. Il y a une injection continue des ions ferreux à la solution. Une partie des

ions ferriques produits par la réaction (1.34) précipite sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les polluants organiques sont éliminés par l'action directe des radicaux HO° d'une part et par leur coagulation avec le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ d'autre part.

Une nouvelle méthode correspond au couplage de l'électro-Fenton avec les ultrasons, la sono- électro-Fenton. Les polluants organiques sont détruits par l'action combinée des radicaux HO° et par les ultrasons, comme la pyrolyse dans les bulles de cavitation et l'oxydation par les radicaux formés lors de la sonolyse de l'eau : (**Brillas et Oturan, 2007**)



I.3.2.4.5 Travaux antérieurs :

Nous essayerons de résumer dans les tableaux suivants les travaux effectués dans les traitements des eaux par les procédés d'oxydation avancée ainsi que ceux couplant l'électrocoagulation aux procédés d'oxydation avancée.

Tableau n° I.11 : Travaux antérieurs sur les traitements par procédé d'oxydation avancée

Référence	Polluant Co (mg/l)	Procédé	Elimination %	Sous-produits
Chang et al., 2000	MTBE Methyl ter-butyl ether 10 mg/l	UV/H ₂ O ₂ lampe à 253.7 nm	99.9 après 1h	TBF tert-butyl formate non toxique
Zwienier et al., 2000	Clofibrac acid, ibuprofen et diclofenac	O ₃ O ₃ / H ₂ O ₂	97% diclofenac >90% pour les 3 produits	
Win et al., 2000	Matières organiques dissoutes	O ₃ UV UV/H ₂ O ₂ lampe à 254 nm 14 W	UV/H ₂ O ₂ Le plus performant	
Seiss et al., 2001	Composés organiques halogénés 550 µg/l	UV/ O ₃ Lampe 4 kW		
Hernandez et al., 2002	Acétone 5 ppm	UV/ O ₃ UV/H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /O ₃ Lampe 200-250 nm	99% en 30 min	
Guzzella et al., 2002	Micropolluants organiques d'un lac	UV/ O ₃ UV/ O ₃ / H ₂ O ₂	AOP+colonne de résine	
Ilicz et al., 2002	2-chlorophenol	Adsorption+UV à 254 nm Adsorption+Photocatalyse TiO ₂	99% en 90 min 99% en 160 min	Chlorohydroquinone hydroquinone

Malato et al., 2002	Chlorophenols, solvants chlorés, pesticides et cyanures.	Photo-Fenton + TiO ₂		
Kraft et al., 2003	Acide maleique EDTA Triethanolamine	Electrodes de diamant oxydation anodique	DCO de 85% à 100%	Nitrites, nitrates et chlorates
Fahmi et al., 2003	Matières organiques dissoutes	H ₂ O ₂ /O ₃ + biologique O ₃ + biologique		
Sutherland et al., 2004	MTBE (eaux souterraines)	H ₂ O ₂ /O ₃ UV/H ₂ O ₂ Lampe à 1 kW	Inefficace à DCO élevée	TBA terbuylalcool TBF terbutylformat
Azrague et al., 2005	Acide 2,2-dihydroxybenzoïque	Photoréacteur à membrane MPR UV à 172 nm		
Farré et al, 2006	Herbicides Diuron(42 mg/l) et Linuron (75 mg/l)	Photo Fenton+biologique Lampe 6W	Dégradation totale	3,4-ichloroaniline et 3,4-dichlorophenyl isocyanate
Habibi et al., 2007	Colorant textile X6G	Photocatalyse ITO + H ₂ O ₂ Photocatalyse TiO ₂ + H ₂ O ₂	Plus performant Décoloration totale	
Tasaki et al.,2009	Méthyle orange	Lampe à ozone (185 nm+254nm) avec microbulles d'oxygène	Réduction de COT plus rapide qu'en absence d'oxygène	
Segura et al., 2009	Solutions phénoliques	Procédé sono-photo-Fenton hétérogène Catalyseur Fe ₂ O ₃ -SBA-15	Dégradation totale de phénols 90% réduction COT	

Tableau n°1.12 : Couplage de l'électrocoagulation aux procédés d'oxydation avancée

Référence	polluant	DCO%	Elimination%	Electrodes	Procédé PAO	i (A/m ²)	Comparaison
Martins et al., 2006	Nonyphenol polyéthoxylate (solution synthétique (S) et rejet textile (T))	< 55% 50%	95% en 5min en S et 10 min en T 95% après 30min en S et après 15 min en T	Fer Al	Fenton électrochimique (EF)	1.5A	EC+EF > EC
Chung-Hsin Wu et al., 2008	Procion Red Mx-5B			Cylindrique en fer	UV UV/TiO ₂ UV/O ₃	15	O ₃ >UV/O ₃ /EC>UV/TiO ₂ /EC >UV/EC À 8W
Tezcan Un et al., 2006	margines	62-86	100	Fe et Al Fe>Al	Ajout de coagulant PAC et oxydant H ₂ O ₂	750	EC+PAC+ H ₂ O ₂ > EC
Roa-Morales et al., 2006	Rejets de biscuiterie	90	95% solides totaux 96 % DBO ₅	Al	EC+ H ₂ O ₂	18.2 10 ⁻³	EC+ H ₂ O ₂ > EC

M. Boroski et al., 2008	Rejets d'usines de papier et cellulose	88		Fer	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ 0.25 g L ⁻¹ de TiO ₂ 6h de rayonnement et 50 mmol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	153	
M. Boroski et al., 2009	Rejets pharmaceutiques et cosmétiques	97	91% turbidité	Fer	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ pH=3, 4 h de rayonnement, 0.25mgL ⁻¹ de TiO ₂ et 10mmolL ⁻¹ de H ₂ O ₂ .	763	EC < TiO ₂ < TiO ₂ /H ₂ O ₂ < UV < UV/H ₂ O ₂ < UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂ .
A.R. Khataee et al.,2009	Acide bleu 9 (AB9)		98% décoloration		[Fe ²⁺]=10 ⁻⁴ M [H ₂ O ₂]=2 10 ⁻³ M	25	Fenton>EC>UV/Nano-TiO ₂ >Fenton-like>EF
Vilhunen et al., 2010	Eau de surface		décoloration70% TOC >70%		UV (254 nm)+ H ₂ O ₂ 3mM		EC+ UV/H ₂ O ₂ > EC

I.3.3 Ultrafiltration :

I.3.3.1 Principe :

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation sur membrane en phase liquide.

La force agissante est une différence de pression appliquée de part et d'autre d'une membrane susceptible de retenir des espèces selon leur dimension ou poids moléculaire.

Nommée douce, cette technique se fait à une température ambiante et ne s'accompagne d'aucun changement d'état ce qui minimise les risques de dégradation des produits.

L'opération se pratique souvent par voie tangentielle où la suspension à filtrer circule parallèlement au média filtrant. Il en résulte deux sortes de liquides (figure n°I.4) :

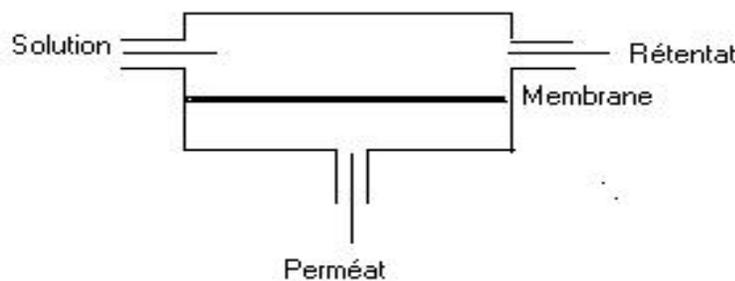


Figure n° I.4: Principe de l'ultrafiltration

- l'eau traversant la membrane et chargé d'éléments dissous ayant un diamètre moléculaire inférieur au diamètre des pores de la membrane est appelé Perméat ou Ultrafiltrat.
- L'autre retenue par la membrane est le retentât qui est enrichi par rapport au liquide initial en constituant ayant un diamètre moléculaire supérieur au diamètre des pores de la membrane.

Le fonctionnement d'un tel procédé dépend d'un ensemble de paramètres tel que les caractéristiques de la membrane (matériaux, porosité), les propriétés du fluide à traiter

(composition, physico-chimie), et les conditions de fonctionnement (pression, hydrodynamique du système, température et durée).

L'ultrafiltration permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant en outre des macrosolutés, qui eux sont préférentiellement retenus.

Les solutés en question sont de masses molaires élevées, typiquement comprises entre 1 et 10^3 kg.mol⁻¹ et même au-delà. La séparation s'effectue à l'aide de membranes microporeuses, par un mécanisme qui s'apparente encore à une filtration à travers des pores ultrafins.

L'ultrafiltration permet d'atteindre trois objectifs :

- Concentration de solutions macromoléculaires (enzymes, protéines, virus, polymères variés, polysaccharides). Les industries pharmaceutiques et alimentaires en fournissent les exemples les plus courants.
- Rétention de macro solutés plus ou moins nocifs, présents notamment dans les effluents industriels, ou simplement dans l'eau destinée à un usage médical.
- Fractionnement par élimination de petits solutés : récupération des protéines à partir du lactosérum, de l'alcool polyvinylique dans les eaux mères de l'industrie textile, de pigments présents dans les bains d'électrophorèse, de substances huileuses en émulsion dans l'eau ; ou par transport sélectif des macrosolutés : séparation albumine/globuline. (*J.P.Brun, 1989*)

I.3.3.2 Polarisation de concentration et colmatage:

Etant donné sa structure microporeuse, la membrane d'ultrafiltration a généralement une perméabilité élevée. Un flux important draine vers l'interface, des macrosolutés qui, en raison de leurs masses molaires, ne rediffusent que très lentement vers le noyau turbulent. Il en résulte une polarisation de concentration particulièrement forte, qui souvent modifie les propriétés rhéologiques de la charge au voisinage de l'interface, et constitue finalement le facteur limitant du processus.

Le colmatage est dû à des modifications chimiques entre le soluté et la membrane se produisant dans la couche limite ou le gel jouxtant l'interface.

I.3.3.3 Membranes d'ultrafiltration :

Les membranes sont constituées d'une mince couche filtrante déposée sur un support (**J.P.Brun,1989**). Les membranes peuvent être planes, spiralées ou tubulaires, organiques ou minérales. Les membranes peuvent être préparées à partir de polymères de synthèse tels que celles associant deux polyélectrolytes de charges opposées ou celles à base de polysulfones modifiés ou polyamides. Les membranes minérales peuvent être constituées d'un support poreux à couche sélective de zircon. La perméabilité à l'eau pure d'une membrane est définie par le débit d'eau passant à travers celle-ci ou débit de perméat par unité de surface S sous l'action d'une pression transmembranaire moyenne de 1 Pa.

La figure ci-après présente une coupe effectuée sur une membrane au microscope électronique.

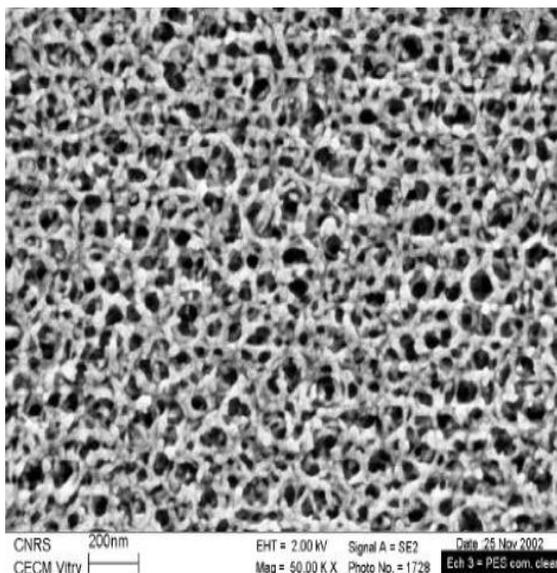


Figure n° I.5: Coupe d'une membrane (Pontié, 2004)

I.3.3.4 Conditions opératoires en ultrafiltration:

Une vitesse de circulation élevée est le meilleur moyen de diminuer la polarisation de concentration; des vitesses de 0.5 à 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sont généralement adoptées pour les modules fonctionnant en régime laminaire, de 2 à 6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour ceux (tubulaires) fonctionnant en régime turbulent. La pression opératoire est comprise entre 200 et 500 kPa (2 à 5 bars), selon la membrane et le type de solution à ultrafiltrer. Le flux de

perméat est en général compris entre 1 et 100 l. h⁻¹.m⁻². La température est limitée par la stabilité des macrosolutés (protéines, enzymes, colloïdes) et de la membrane, dont elle affecte la durée de vie; elle est comprise entre 20 et 60 °C. Les membranes minérales supportent quant à elles des températures beaucoup plus élevées.

VOLET II

PARTIE EXPERIMENTALE

II PARTIE EXPERIMENTALE :**II.1 MATERIEL ET METHODES :****II.1.1 Matériel :****II.1.1.1 Métribuzine :**

La métribuzine a été fournie par BASF®. La concentration de la métribuzine dans l'eau peut être déterminée par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde de 293nm par le biais d'un spectrophotomètre type SHIMADZU, 1240 CE.

II.1.1.2 Margines :

Les margines traitées ont été récupérées d'une huilerie traditionnelle dans la région Tadmait, wilaya de Tizi Ouzou au nord d'Algérie à 80 km à l'est d'Alger et ont été transportées au laboratoire à basse température (T= 4°C).

Les principales caractéristiques physico-chimiques des margines sont résumées dans le tableau n° II.1:

Tableau n° II.1: Caractéristiques physico-chimiques des margines

Paramètre	Marges
SST (Solides totaux en suspension) (g /L)	49,5
pH	4,8
Conductivité électrique (mS/cm)	32
Polyphenols totaux (C ₆ H ₅ OH en g /L)	2,9
DCO (Demande chimique en oxygène) (g /L)	28
DBO ₅ (Demande Biologique en oxygène au 5 ^{ème} jour) (g /L)	17,6

II.1.1.3 Réacteur électrochimique :

Deux réacteurs électrochimiques ont été utilisés lors de nos manipulations ; un réacteur bipolaire cylindrique et un réacteur bipolaire à électrodes planes.

II.1.1.3.1 Réacteur bipolaire cylindrique :

Nous avons opté pour un réacteur cylindrique, constitué à l'intérieur de deux électrodes bipolaires concentriques coaxiales de fer qui sont sacrificielles et donc renouvelables. Alors que, l'électrode extérieure est faite d'acier inoxydable, dans laquelle nous avons prévu deux conduites, une pour la sortie de l'effluent traité et l'autre pour l'apport d'appoint et dégazage afin d'éviter toute fluctuation éventuelle de la tension. L'emplacement des électrodes est conçu de façon à assurer un chemin en S de l'effluent dans le but de limiter les zones mortes rencontrées dans les modèles rectangulaires et de réduire les fuites du champ électrique.

Ces électrodes cylindriques et concentriques sont fixées par deux embases en plexiglas, placées de part et d'autre. L'embase du bas est perforée à son centre créant ainsi l'issue d'entrée de l'effluent à traiter. Celle du haut, présente à son centre, l'issue d'évacuation de l'écume.

L'agitation du milieu réactionnel est assurée par la circulation de la suspension par l'intermédiaire d'une pompe centrifuge à débit égal à 460 l/h.

Le traitement d'une eau contaminée par la métribuzine est réalisé à l'aide d'un réacteur électrochimique à électrodes bipolaires cylindriques coaxiales.

Le volume du réacteur utilisé est de 1.3 l

- les électrodes en fer ont des diamètres de 55, 65 et 75 mm. La hauteur de ces électrodes est de 275mm. L'électrode externe en acier inoxydable a un diamètre de 85 mm et 300 mm de hauteur.

Le réacteur cylindrique utilisé dans le traitement des margines est de taille plus grande et est caractérisé par :

- Deux électrodes en fer de forme cylindrique de diamètres de 65 mm et 85mm, et de hauteur de 275mm.
- Une électrode extérieure de forme cylindrique en acier inoxydable, avec un diamètre de 102 mm et une hauteur de 300mm.
- Le volume utile du réacteur est égal à 1,6 l.

Le courant est assuré par un générateur de marque FONTAINE type MC 3030C-France.

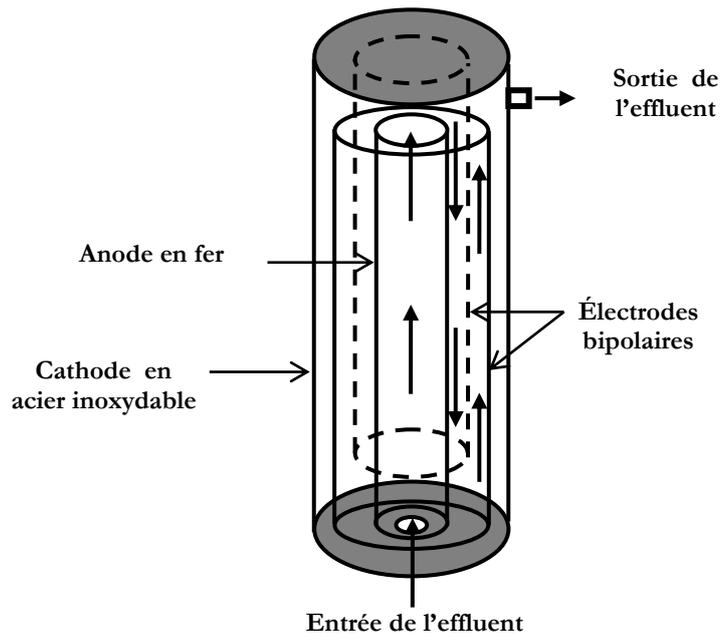


Figure n°II.1: Schéma du réacteur électrochimique à électrodes cylindriques

II.1.1.3.2 Réacteur bipolaire à électrodes planes :

La cellule d'électrocoagulation utilisée lors de nos manipulations est de forme parallélépipède faisant office de décanteur. Sa base est constituée de deux plaques inclinées afin de favoriser la décantation des boues formées.

Les caractéristiques de la cellule d'électrocoagulation sont les suivantes :

- Longueur : 14 cm
- Largeur : 7cm
- Hauteur : 15.5cm.

Pour le montage à électrodes bipolaires, les plaques sont placées en série parallèlement l'une par rapport à l'autre. Au delà de deux électrodes, les électrodes intermédiaires ne sont pas reliées au générateur de courant et deviennent ainsi bipolaires.

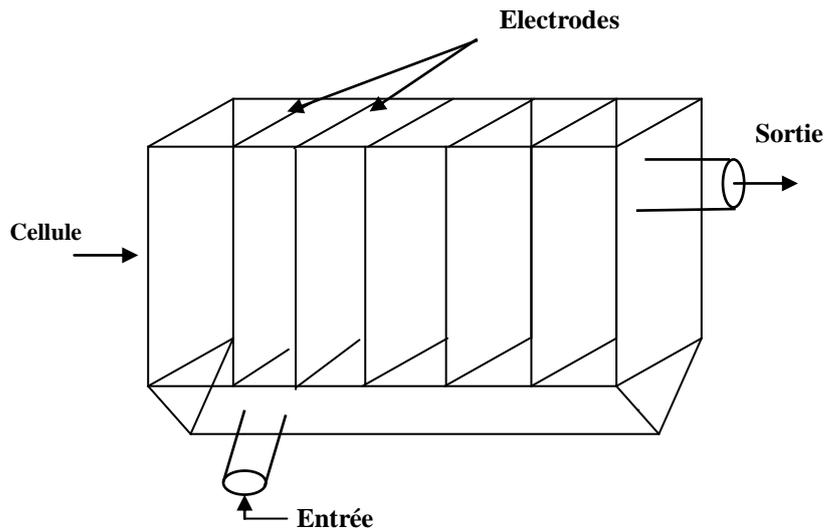


Figure n° II.2: Schéma du réacteur électrochimique à électrodes planes.

II.1.1.4 Ultrafiltration :

L'ultrafiltration est un procédé physique de séparation soluté/solvant sur membrane qui s'applique aux solutions aqueuses, sous l'action d'une force hydrostatique n'excédant généralement pas quelques bars. Cette différence de pression assure le tri des divers solutés, par tamisage moléculaire. La taille des molécules retenues par l'ultrafiltration va de $0,002\mu$ à $0,1\mu$ selon la membrane choisie. L'ultrafiltration est un traitement adapté aux margines qui sont très chargées.

(Brun, 1989)

Le dispositif expérimental de l'ultrafiltration utilisé est le MICROLAB 130S de la firme GAMMA FILTRATION- France. Il est équipé d'un module Membralox-Ceraver. Ce module (P19-40) est une membrane à multicanaux composée de pores ultrafins ZrO_2 ($0,05\ \mu m$) supportée par une couche poreuse d'alumine ($15\ \mu m$). La surface totale de filtration du module est de $0,2\ m^2$.

Les principaux composants de l'installation sont :

- ❖ Une pompe volumétrique d'alimentation à débit réglable suivant la plage de 200 à 800/h
- ❖ Une pompe de recirculation.
- ❖ Un module d'ultrafiltration.
- ❖ Une membrane d'ultrafiltration.
- ❖ Un débitmètre électromagnétique à débit réglable s'échelonnant entre 0 et $7\ m^3/h$

- ❖ Un bac d'alimentation.
- ❖ Deux indicateurs de pression, l'un correspondant à la pression d'entrée du module, l'autre à la pression de sortie. Les pressions indiquées sont transmises par deux capteurs de pressions situés respectivement à l'entrée et la sortie du module. Chaque indicateur comprend un point de mesure et deux points de consigne réglables.

Le premier point de consigne donne la valeur de la pression minimale, le second, celle de la pression maximale. Si l'une ou l'autre de ces valeurs est dépassée, le dispositif d'ultrafiltration s'arrête automatiquement.

- ❖ Un indicateur de température qui comprend un point de mesure de consigne réglable.

Le premier point de consigne de température permet la régulation de la température et le déclenchement de l'électrovanne EV_3 où se fait la liaison sur le circuit de refroidissement. Le deuxième point de consigne fixe l'alarme maximale de température. Le point de mesure affiche la température du fluide au voisinage de la membrane qu'une sonde de température permet de déterminer.

- ❖ Deux touches de mise en marche des pompes d'alimentation et de circulation
- ❖ Deux touches de variation de la vitesse de circulation, l'une permettant de l'augmenter, l'autre de diminuer.

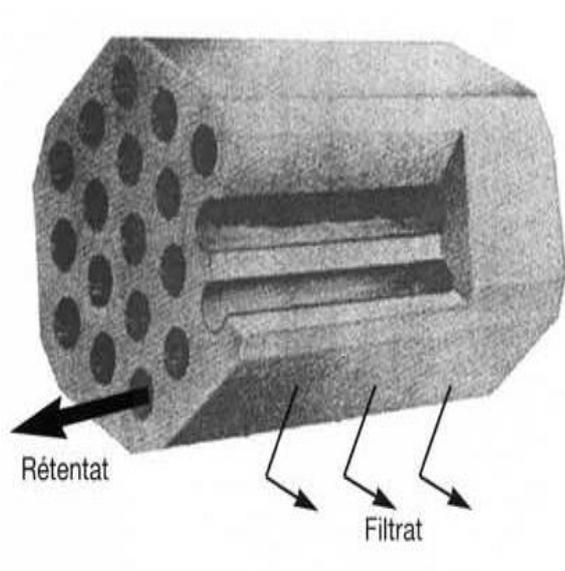


Figure n° II.3: Structure d'une membrane tubulaire multicanal (fndae)

II.1.2: METHODES:

II.1.2.1 : Traitement de la métribuzine :

Nous avons opéré en mode batch à l'aide du dispositif d'électrocoagulation présenté sur la figure II.4. Pour une concentration C_0 donnée en pesticide, nous faisons circuler la solution à travers le réacteur électrochimique tout en appliquant une intensité de courant fixée. Cette opération se fait pour une salinité et un pH donné. Au fur et à mesure nous faisons le suivi de la cinétique d'abattement du pesticide, et ceci à des intervalles de temps relativement courts au début de l'expérience pour arriver à des temps de prélèvement toutes les 20 minutes en fin d'expérience.

II.1.2.2 : Traitement des margines :

L'unité d'ultrafiltration est représentée sur la Figure n°II.5. Le mode opératoire utilisé dans cette étude consiste à concentrer les margines sans recirculation du perméat (figure b). Deux modes de fonctionnement du processus de l'ultrafiltration ont été utilisés, comme le montre la Figure. (a) et (b), avec et sans recirculation du perméat, respectivement. Le premier mode a été utilisé pour étudier l'influence des paramètres hydrodynamiques (la pression transmembranaire moyenne (P_a) et la vitesse tangentielle (U)) sur le flux de perméat alors que le mode de concentration a

été utilisée pour étudier l'effet de concentration sur l'efficacité du procédé d'ultrafiltration des margines. Les paramètres hydrodynamiques optimum, principalement la pression transmembranaire ($\Delta P = 3 \cdot 10^5$ Pa) et la vitesse tangentielle ($U = 4 \text{ ms}^{-1}$) préalablement déterminés pour une membrane semblable lors de l'optimisation du traitement des margines par ultrafiltration, ont été utilisés dans cette étude. (Mameri *et al.*, 2000)

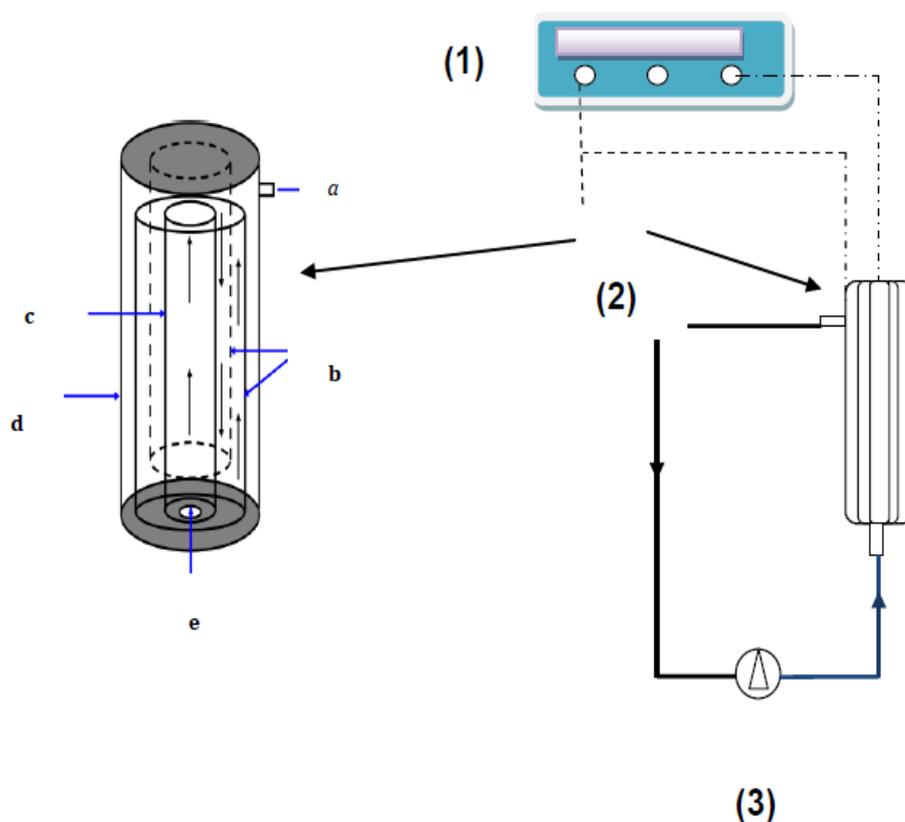


Schéma du dispositif expérimental du réacteur électrochimique cylindrique (1) potentiostat, (2) deux points de vue de la cellule électrochimique et (3) la pompe. a) est la sortie de l'effluent, b) les électrodes bipolaires, c) l'anode de fer, d) la cathode en acier et e) l'entrée de l'effluent.

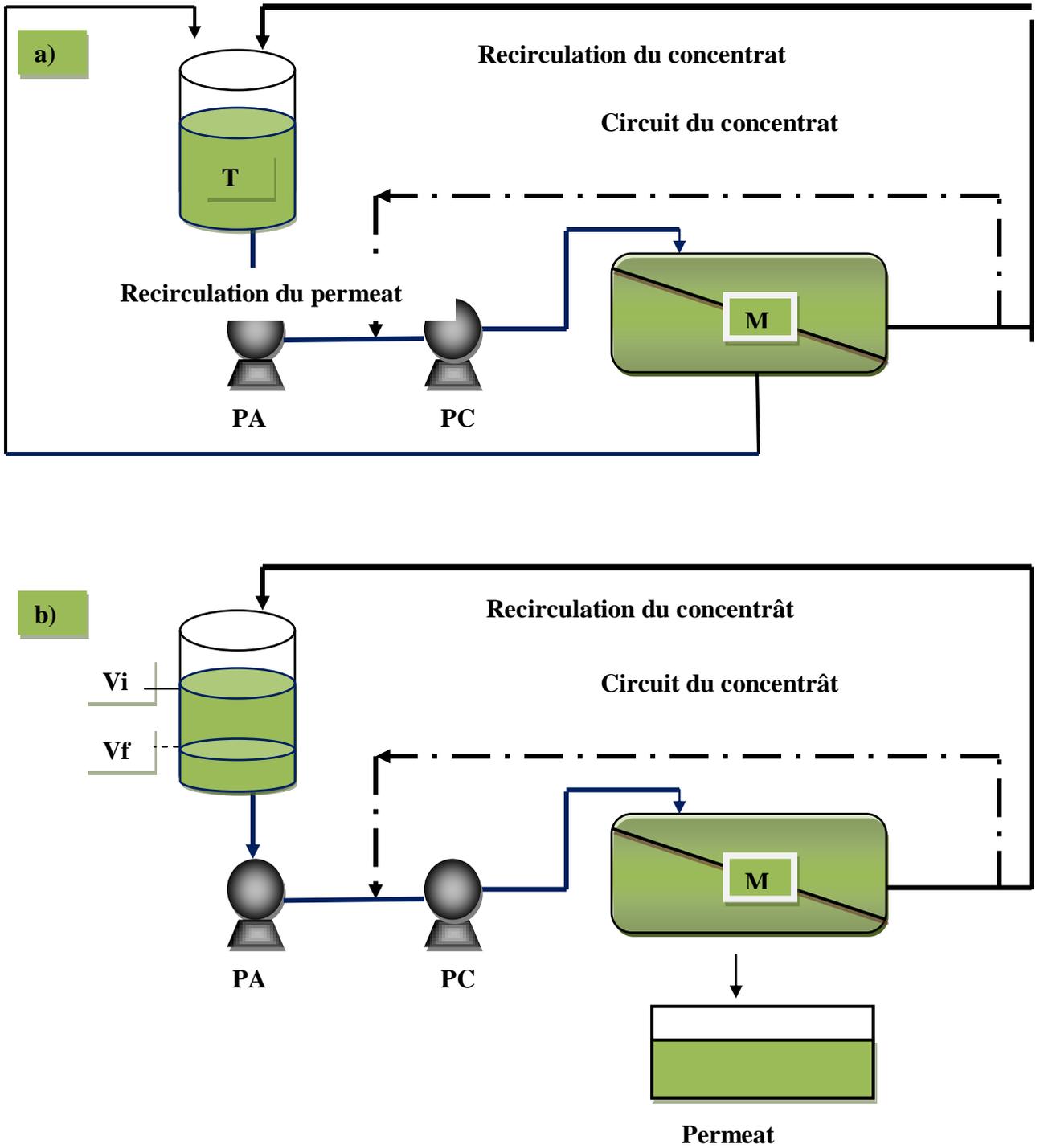


Figure n° II.5: Représentation schématique de l'ultrafiltration. UF avec (a) et sans (b) recirculation du perméat. T : bac d'alimentation, PC : pompe de recirculation, PA : pompe d'alimentation, M: module d'ultrafiltration

Après avoir effectué l'ultrafiltration, les rejets ont été homogénéisés dans un grand récipient en acier inoxydable. Le réacteur électrochimique a été rempli par l'effluent, auquel nous avons ajouté du sel pour augmenter la conductivité.

Après démarrage de la manipulation, les échantillons à analyser sont prélevés toutes les 5, 10 ou 20 minutes pendant deux heures. La mesure de la DCO de ces échantillons se fait suivant le protocole décrit par le Standard Methods (**APHA, 2005**). Cependant la lecture du digestat s'est faite à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu® 1140 UV, à une longueur d'onde de 600 nm.

II.2 RESULTATS ET INTERPRETATIONS :

II.1 Traitement de la métribuzine :

II.1.1 : Traitement électrochimique :

Dans le but d'optimiser le procédé, l'influence de paramètres a été étudiée à savoir l'intensité de courant électrique, le pH, la concentration initiale et le débit de circulation.

La figure II.6 illustrant la variation de la concentration de la métribuzine en fonction du temps, à des densités de courant différentes montre que l'élimination du pesticide est plus importante (cinétique plus rapide) en opérant à la densité de courant de $18A/m^2$. En effet, un palier est obtenu après 80 minutes de traitement avec un rendement de 89%.

Ce résultat corrobore ceux obtenus par d'autres chercheurs (**Mameri et al., 1998, Adhoum, et al., 2004; Inan, et al., 2004, Jiang, et al., 2002**). Néanmoins la valeur de la densité de courant diffère selon le polluant à éliminer.

Il a été noté lors de nos manipulations que l'augmentation de la densité de courant conduisait à une augmentation considérable du volume de l'écume formé à la surface de la solution traitée. En effet, selon Holt et Carmona (**Holt et al., 2002, Holt et al., 2005, Carmona et al., 2006**) la densité de courant est le paramètre opératoire clé qui détermine le mécanisme dominant lors du traitement des eaux polluées.

Elle ne détermine pas uniquement la dose de coagulant (Fe^{2+} ou Al^{3+}) qui est liée directement à la valeur de densité de courant par la loi de Faraday mais aussi le taux de production des bulles de gaz d'hydrogène et le régime du flux dans le réacteur. Ainsi les collisions entre particules, la formation de flocons, et le potentiel de déplacement du polluant et du coagulant, par flottation sont déterminés par le courant.

Il s'ensuit que la flottation est favorisée par une densité de courant élevée qui fait accroître la densité de bulles gazeuses et diminue la taille des bulles conduisant ainsi à un flux ascendant plus important. La sédimentation est plutôt favorisée par des densités de courant faibles.

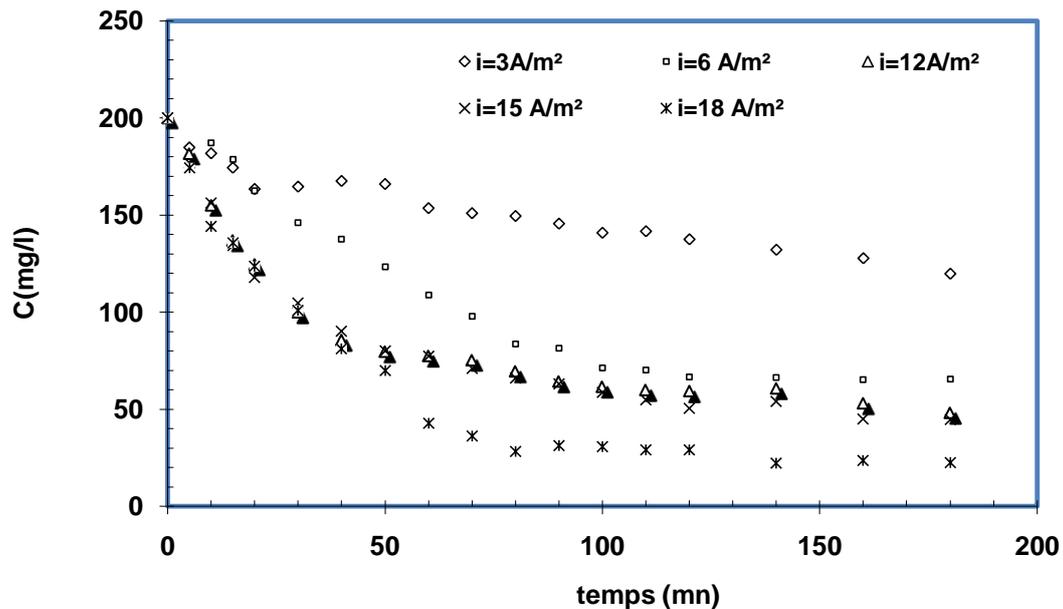


Figure n° II.6: Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $S=0,5\text{g/l}$ en NaCl, $C_0=200\text{mg/l}$ et $\text{pH}=6,8$.

En opérant à 18 A/m^2 et en faisant varier le pH de la solution de métribuzine par simple addition de HCl ou de NaOH, on constate une cinétique d'abattement plus rapide à des pH compris entre 5 et 6 (figure n° II.7).

Ce résultat peut s'expliquer par le biais du diagramme de POURBAIX qui indique effectivement qu'à des potentiels positifs et en opérant dans une région de pH voisine de 6, on se retrouve dans le domaine de formation simultanée des hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres équipes de recherche. En effet, le traitement des solutions fluorées par électrocoagulation avec anode en aluminium a permis d'obtenir un pH optimal de 5 à 7.6. (Mameri et al., 1998)

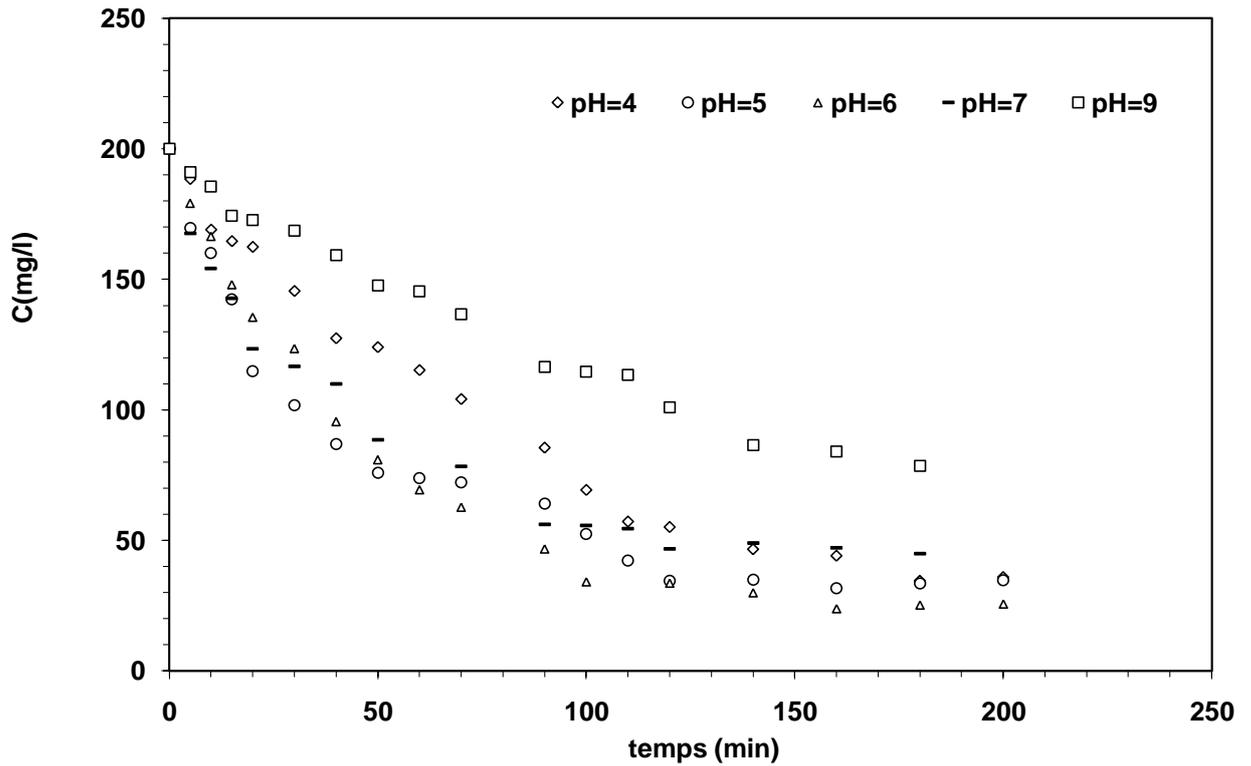


Figure n° II.7 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18A/m^2$, $S=0.5g/l$, $Co=200mg/l$ et $D=62ml/s$

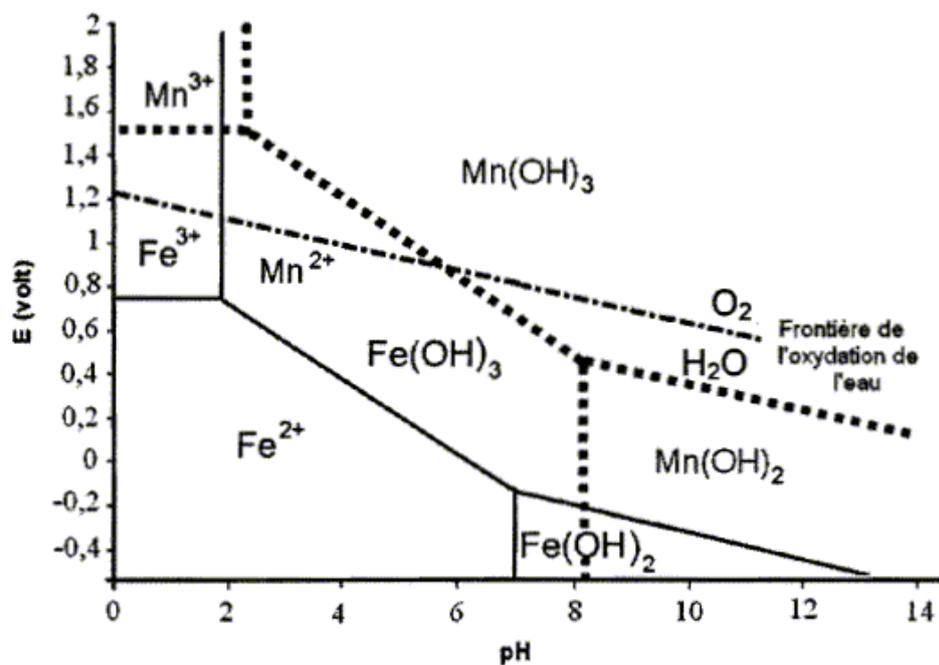


Figure n°II.8 : Diagramme de POURBAIX (POURBAIX, 1974)

De même, le traitement d'une eau industrielle contenant des ions Cu^{2+} , Zn^{2+} et $Cr(VI)$ par electrocoagulation avec des électrodes en Aluminium est efficace dans

l'intervalle de pH (4– 8) (**Adhoum et al., 2004 b**), Kobya et al (**Kobya et al., 2003**) ont traité les rejets textiles en mode monopolaire avec des électrodes en fer et en aluminium et ont trouvé qu'en utilisant les électrodes en aluminium le pH optimal est inférieur à 6 alors qu'en utilisant les électrodes en fer, le pH optimal est compris entre 6 et 8.

Ce résultat est intéressant car les solutions de métribuzine préparées ont initialement des pH voisins de 6 ce qui nous épargne l'ajustement du pH initial des solutions.

Le réacteur électrochimique paraît efficace à des concentrations du pesticide allant de 50 à 250 mg/l. Ce procédé pourrait être appliqué en amont dans les eaux de lavage de l'usine de production de ce pesticide.

En opérant à différentes concentrations initiales de métribuzine de 50 à 250mg/l, et en maintenant constants les autres paramètres optimisés, nous pouvons observer que l'efficacité optimale est obtenue avec la concentration initiale de 200mg/l et où un rendement de purification de 86 % est obtenu après 80mn (Figure n°II.9). Il a été remarqué lors des manipulations une quantité trop importante d'écume à des concentrations supérieures à 200 mg/L qui causait des courts-circuits dans le réacteur électrochimique. La conductivité de la solution augmentait avec l'augmentation de la concentration en métribuzine, par contre, l'abattement de la métribuzine diminuait avec l'augmentation de la concentration en métribuzine

Ceci peut être expliqué par le fait que pour une même quantité d'ions Fe^{2+} qui passe en solution pour une densité de courant donnée, cette quantité est insuffisante pour des concentrations en métribuzine élevées. Comme la concentration de la solution augmente, le potentiel électrique diminue et par conséquent l'abattement de la métribuzine diminue aussi. Des résultats similaires ont été obtenus par Pogrebnaya (**Pogrebnaya et al., 1995**) lors de l'étude de la purification d'une eau contenant des métaux lourds par électrocoagulation.

L'influence du débit de circulation a été étudiée en maintenant constants les autres paramètres optimisés (Figure n° II.10). Les résultats montrent que le débit a une faible influence sur l'efficacité du traitement dans la gamme de débit utilisée. Un débit de 62 ml/s a été retenu

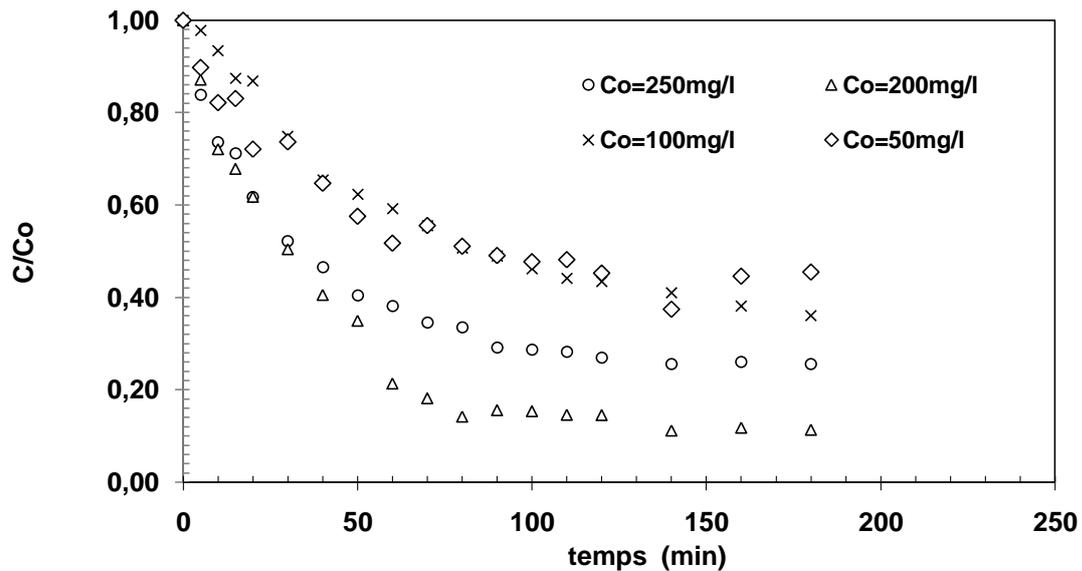


Figure n°II.9: Courbes représentatives de l'évolution de C/Co en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18\text{A/m}^2$, $s=0,5\text{g/l}$, $\text{pH}=6$, $D=62\text{ ml/s}$

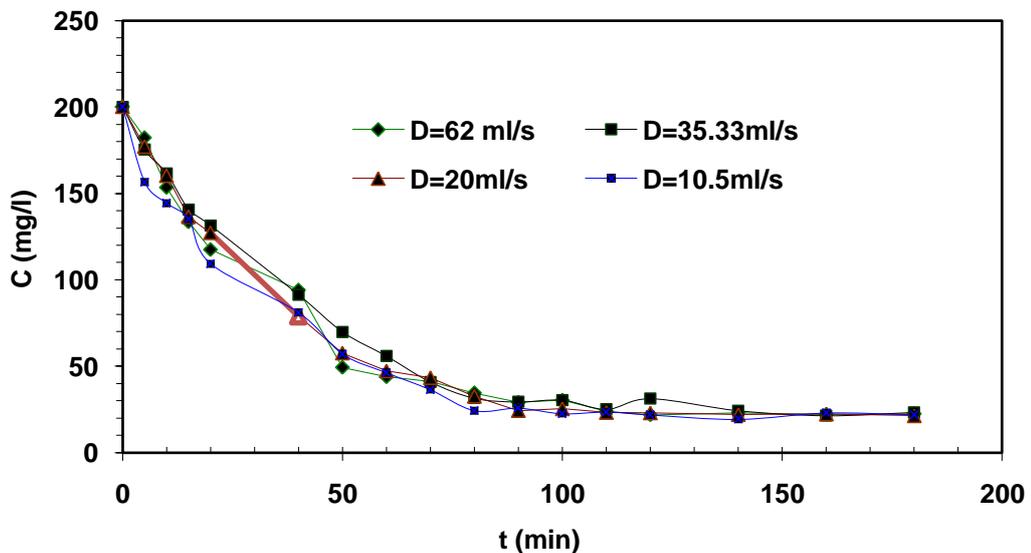


Figure n° II.10: Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18\text{A/m}^2$, $S=0.5\text{g/l}$, $Co=200\text{mg/l}$ et $\text{pH}=6$

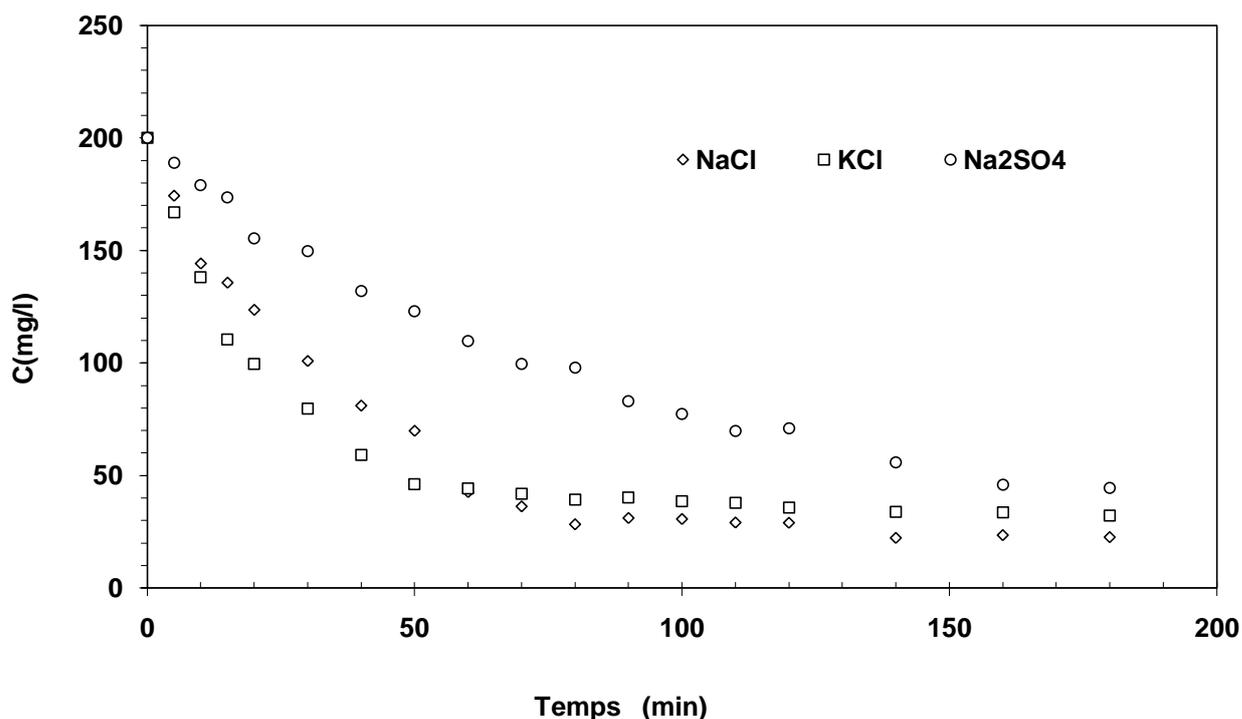


Figure n°II.11. Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18 \text{ A/m}^2$, $S=0,5\text{g/l}$, $\text{pH}=6$, $C_0=200\text{mg/l}$ et $D=62\text{ml/s}$

L'augmentation de la conductivité par ajout d'un sel est connue pour réduire la tension U entre les électrodes à une densité de courant constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée (**Daneshnar et al., 2006, Kobya et al., 2006**). La consommation énergétique qui est proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes devrait donc diminuer. Trois sels ont été utilisés ; le chlorure de sodium NaCl , le chlorure de potassium KCl et le sulfate de sodium Na_2SO_4 .

Il apparaît que pour deux sels ayant le cation en commun (Na^+), les ions chlorures (Cl^-) ont un meilleur effet sur le rendement du procédé. Ce résultat est intéressant sachant que les eaux d'Afrique du Nord possèdent des concentrations assez élevées en ions chlorures.

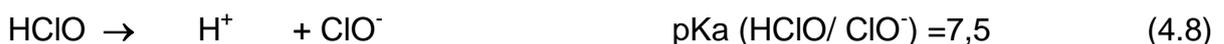
Le sel NaCl conduit à des abattements de métribuzine plus importants que dans le cas de KCl ceci est probablement dû au fait que la conductivité des solutions de NaCl est supérieure à celle des solutions de KCl à la même concentration car les ions Na^+ étant plus mobiles que les ions K^+ . Notre choix s'est donc porté sur le chlorure de sodium NaCl . Ce résultat a été obtenu par Yildiz (**Yildiz et al, 2007**) qui a

traité des eaux synthétiques de substances humiques par électrocoagulation avec des électrodes de fer, trois électrolytes ont été utilisés ; Na_2SO_4 , NaNO_3 et NaCl à une concentration de 0.5g/L. NaNO_3 s'avère inefficace alors que NaCl conduit à des taux d'abattement plus élevés que lorsque Na_2SO_4 est utilisé.

Les sels contenant les ions chlorures donnent les meilleurs résultats ceci est dû au fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions tels que HCO_3^- et SO_4^{2-} , par exemple en évitant la précipitation du carbonate contenu dans une eau calcaire (équations), qui pourrait former une couche d'isolant sur la surface des électrodes et augmenter ainsi la résistance de la cellule électrochimique (**Daneshvar et al., 2006a, Chen X. et al., 2002**).



Les ions chlorures peuvent également être oxydés pour donner des formes activées de chlore, tels que les ions hypochlorites qui ont un pouvoir oxydant élevé.



Cependant, une concentration excessive de NaCl dans l'eau polluée à traiter (plus de 3g/L) induit une consommation importante des électrodes par corrosion (**Mameri et al., 1998**). En plus, la concentration en chlorures ne doit pas dépasser la norme de rejet des eaux polluées contenant cet élément (1500mg/L).

L'étude de l'influence de la salinité de la solution en ajoutant des quantités appropriées de NaCl (Fig.9) montre que l'efficacité du traitement ne varie pas beaucoup. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres équipes de recherche. (**Mollah et al., 2004 ; Chen L. Lai et al., 2003**)

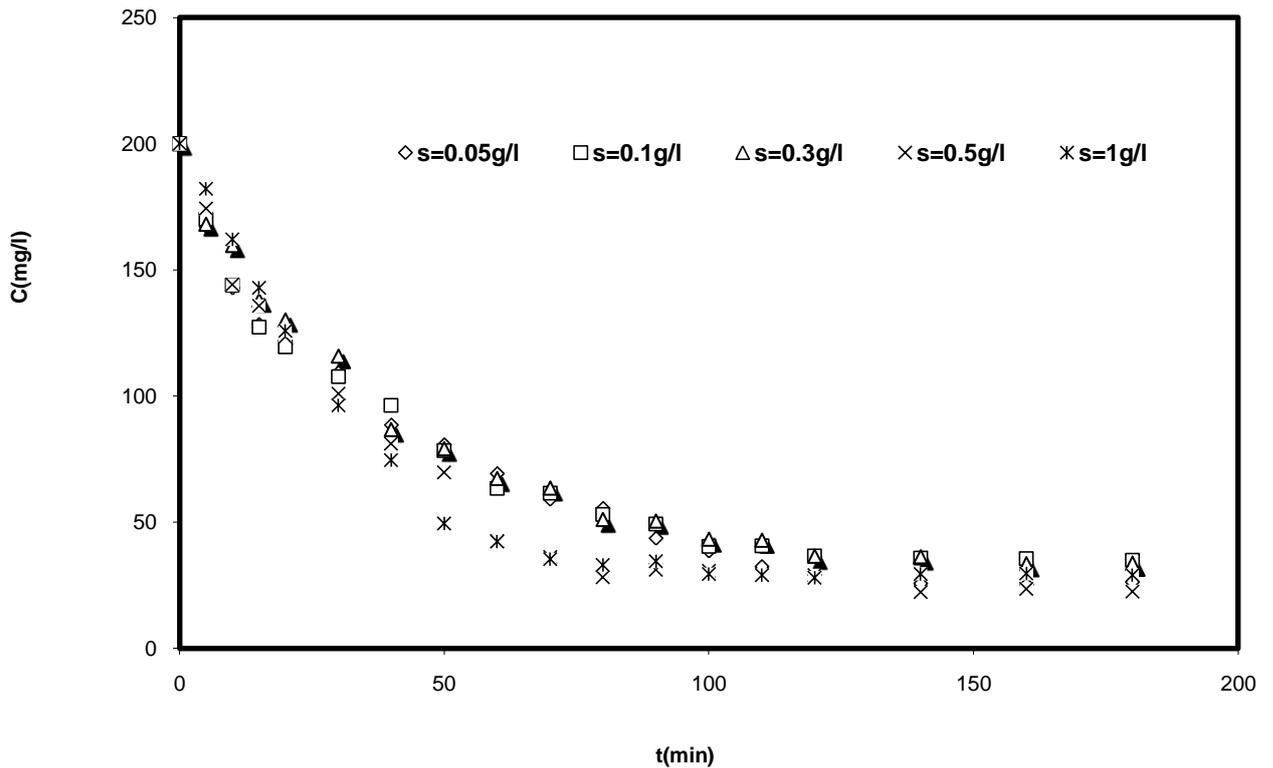


Figure n° I.12 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18\text{A/m}^2$ $C_0=200\text{mg/l}$ $\text{pH}=6$ $D=62\text{ml/s}$

Ainsi les conditions optimales de fonctionnement du réacteur électrochimique se résument à :

- Densité de courant électrique $i=18\text{ A/m}^2$
- pH initial de la solution de métribuzine $\text{pH}=6$
- Concentration initiale de la solution de métribuzine $C_0=200\text{mg/l}$
- Concentration en NaCl $S=0.5\text{g/l}$.
- Débit de circulation $D=62\text{ml/s}$.

Le rendement de purification atteint est de l'ordre de 89%.

II.2.1.2 : Couplage du procédé PAO au réacteur électrochimique :

Dans le but d'améliorer la performance du procédé nous couplons ce dernier aux procédés d'oxydation avancée UV et UV/H₂O₂ en maintenant constants les paramètres optimisés lors de l'électrocoagulation.

II.2.1.2.1 Procédé d'électrocoagulation+UV :

En comparant les trois procédés, UV seule, l'électrocoagulation seule et le couplage électrocoagulation +UV (Figure n° II.13), il apparaît clairement que le traitement à l'UV n'est pas efficace, par contre lorsqu'il est couplé à l'électrocoagulation son effet est bénéfique conduisant à un rendement de purification de 95%. En effet, il est supérieur à celui obtenu lors de l'électrocoagulation (89 %).

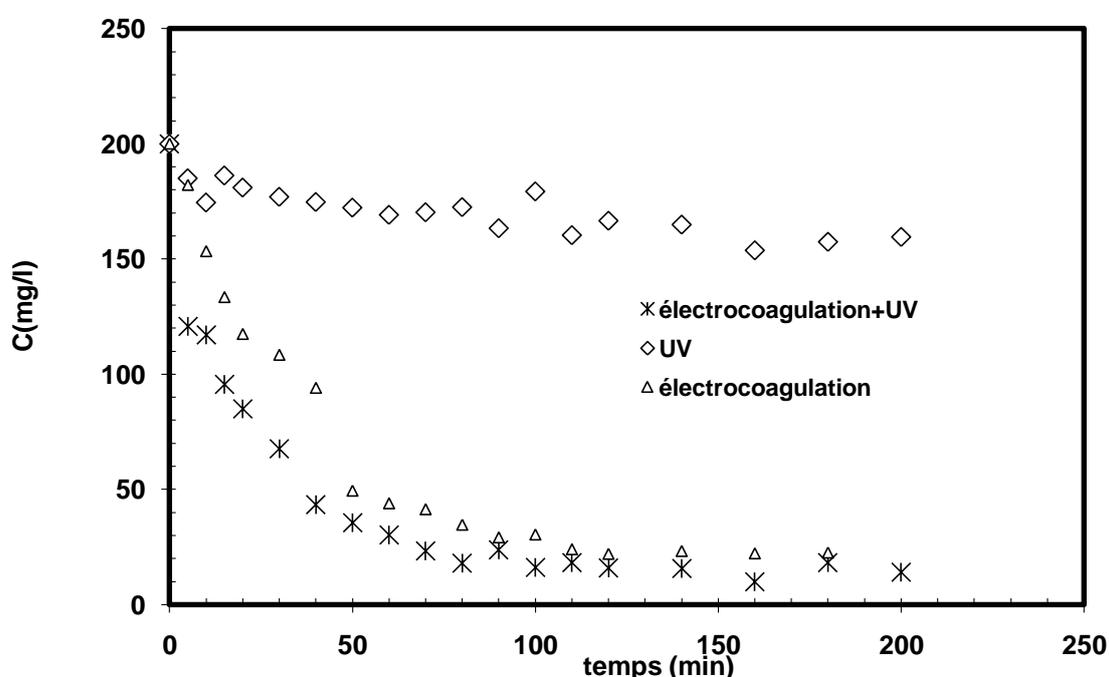


Figure n°II.13 : Abattement de la métribuzine en fonction du temps. Comparaison des traitements EC et EC+UV. $i=18A/m^2$; $pH=6$; $C_0=200mg/l$; $s=0,5g/l$ et $D=62ml/s$

Le couplage de l'UV au réacteur électrochimique n'influe pas sur le temps nécessaire pour l'obtention du régime permanent. En effet, nous obtenons dans les deux cas électrocoagulation et/ou électrocoagulation+UV, un temps nécessaire pour l'obtention du régime permanent de 80 mn.

Les conditions optimales déterminées lors de l'optimisation du réacteur électrochimique n'ont pas été modifiées par l'ajout du procédé UV. Toutefois, il a été constaté une influence sur le paramètre pH. En effet, le domaine où le pH est optimal pour ce procédé de traitement a légèrement augmenté passant de pH (5-6) au pH (6-7) (figure n° II.15). Ce résultat est intéressant pour nous vu que les eaux naturelles nord africaines se trouvent dans cette gamme de pH.

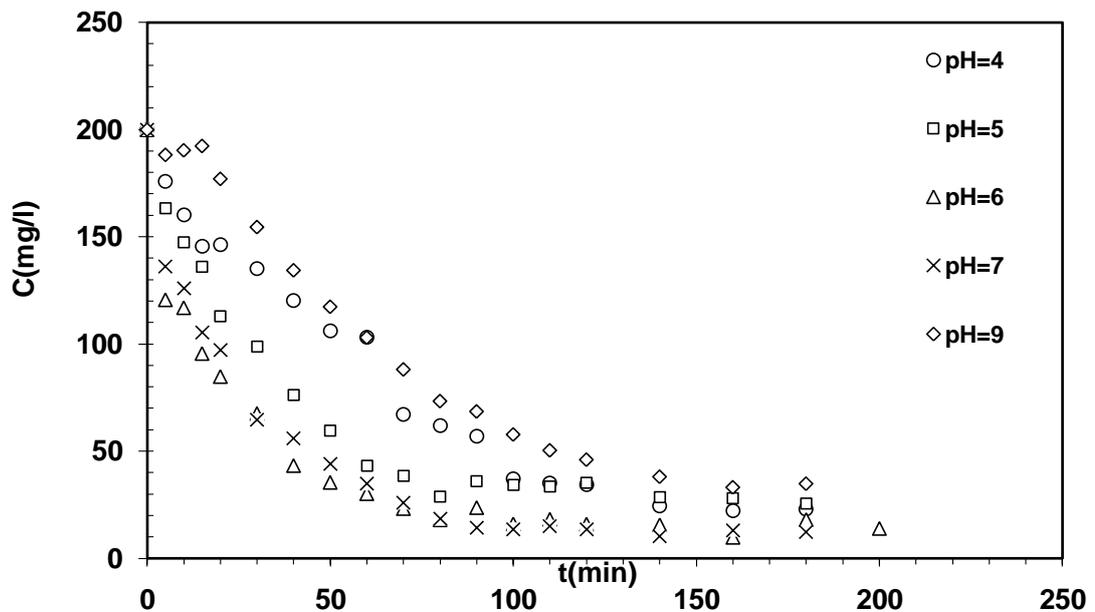
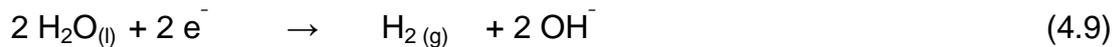


Figure n°II.14: Abattement de la métribuzine en fonction du temps. EC+UV

$$C_0=200\text{mg/l}; s=0,5\text{g/l}; D=62\text{ml/s}; i=18\text{A/m}^2$$

La figure suivante montre l'évolution du pH de la solution traitée par EC+UV au cours du temps en partant de différentes valeurs de pH initial. Les résultats montrent une augmentation rapide du pH quel que soit le pH initial dès les premières minutes de traitement et une stabilisation après 15 minutes (sauf dans le cas de pH initial de 4 où le pH se stabilise au bout de 30 min). Les valeurs de pH final sont très proches elles sont comprises entre 10.2 et 11.8. Ces résultats sont en accord avec de nombreux travaux notamment (*Hu et al. 2007*) qui a traité des solutions fluorures par des électrodes d'aluminium et (*Balla et al., 2010; Phalakornkule et al., 2010*) dans le cas de traitements de rejets textiles par des électrodes de fer et d'aluminium.

Cette augmentation de pH est attribuée à l'augmentation des ions hydroxydes en solution résultant de la réduction de l'eau à la cathode :



Par contre, d'autres travaux (*Koby et al., 2006 ; Daneshvar et al., 2006a ; Bayramoglu et al., 2004*) précisent que la variation du pH de la solution n'est pas brusque vu les capacités tampons de la solution en raison de la production et la consommation des ions au cours de l'électrocoagulation par réduction de l'eau et par précipitation des hydroxydes ferreux et ferriques respectivement.

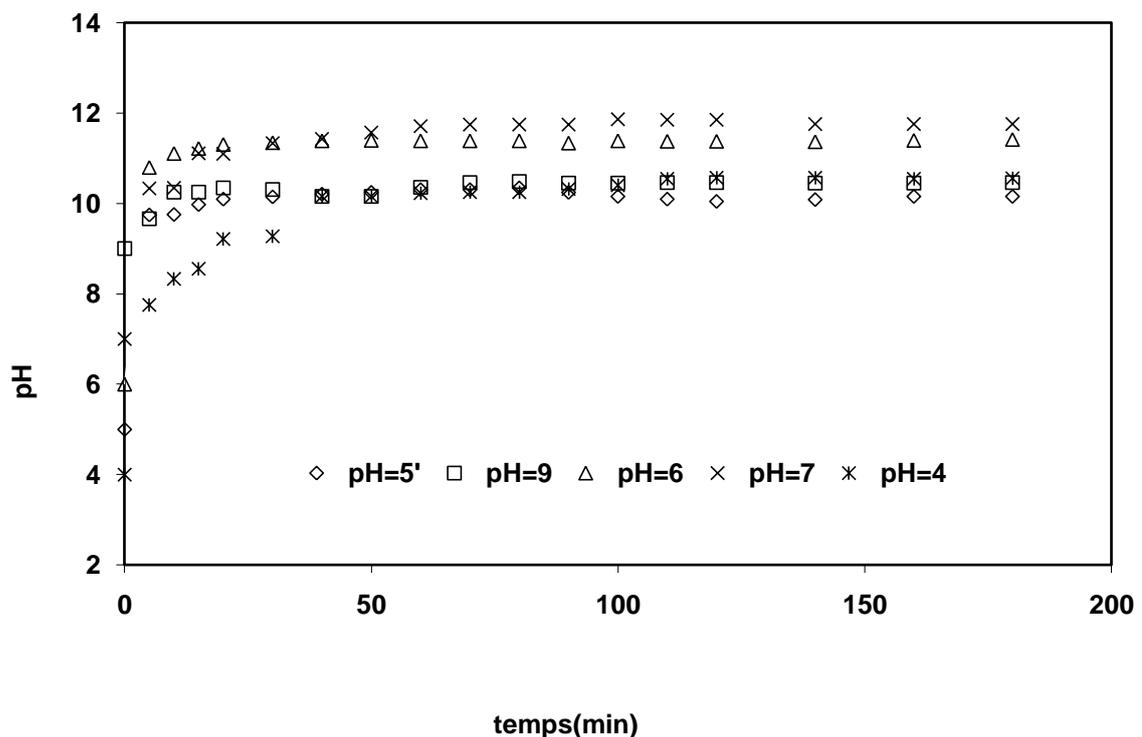


Figure n°II.15 : Evolution du pH au cours du temps. EC+UV,
 $C_0=200\text{mg/l}$; $s=0,5\text{g/l}$; $D=62\text{ml/s}$; $i=18\text{A/m}^2$

L'énergie électrique consommée au cours du traitement a été calculée pour différentes densités de courant dans les conditions optimales pour le procédé d'électrocoagulation (EC) et le couplage de l'électrocoagulation aux radiations UV (EC+UV). (Figures II.17 et II.18)

Cette énergie est calculée à partir de l'équation :

$$E = U \times I \times t/v \quad (4.10)$$

Où U est la tension appliquée (V),

I est le courant électrique (A),

t est le temps de traitement (h)

et v est le volume de solution traité (m³).

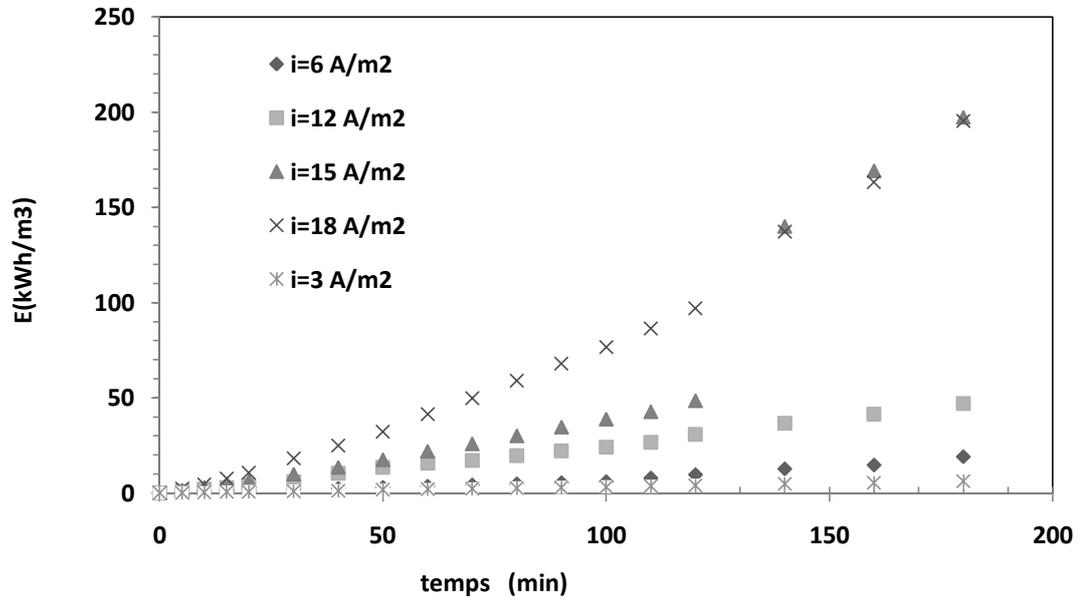


Figure n° II.16: Energie électrique consommée en fonction du temps lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=18\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6.8$; $C_0=200\text{mg/l}$; $s=0,5\text{g/l}$ et $D=62\text{ml/s}$

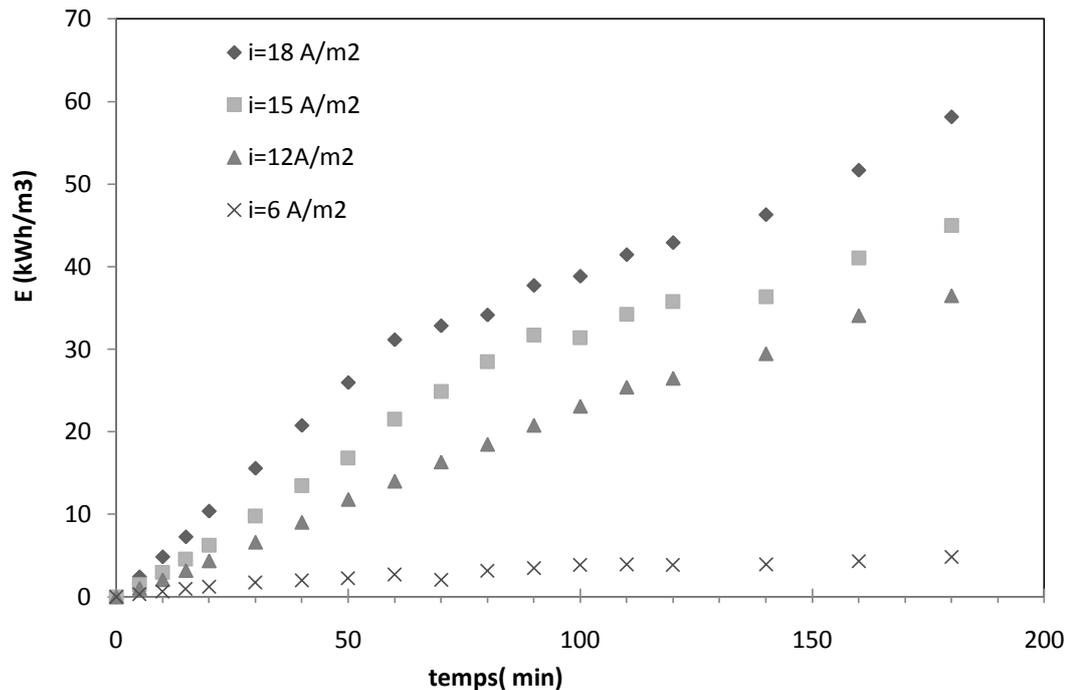


Figure n° II.17: Energie électrique consommée en fonction du temps. EC+UV
 Conditions opératoires: $i=18\text{A/m}^2$; $\text{pH}=7$; $\text{Co}=200\text{mg/l}$; $\text{S}=0,5\text{g/l}$ et $\text{D}=62\text{ml/s}$

Les figures montrent que l'énergie consommée augmente avec la densité de courant. L'énergie la plus élevée correspond malheureusement aux conditions optimales. (ce qui est prévisible par la théorie). Notons que le procédé d'électrocoagulation seul consomme plus d'énergie que lorsqu'il est couplé aux radiations UV. Pour la même densité de courant ($i=18\text{ A/m}^2$), après une durée de traitement de 180 min, l'énergie consommée lors de l'électrocoagulation (159 kWh/m^3) est presque trois fois plus élevée que l'énergie consommée lors du couplage EC+UV (58 kWh/m^3). Toutefois on ne peut pas affirmer que le procédé couplant l'électrocoagulation aux rayonnements UV soit moins coûteux que le procédé d'électrocoagulation seule. En effet, l'estimation du coût global doit tenir compte du coût de l'énergie électrique consommée lors de l'opération ainsi que du coût des rayonnements UV utilisés en $\text{€}/\text{m}^3$ de solution traitée.

II.2.1.2.2 Procédé d'électrocoagulation + UV/H₂O₂ :

Dans des travaux similaires, des auteurs rapportent que des herbicides tels que l'acide chlorophenoxy carboxylique est un modèle d'application des techniques d'oxydation avancée. Des résultats intéressants sont obtenus avec les procédés d'oxydation couplant l'irradiation UV au peroxyde d'hydrogène dans lesquels les radicaux HO[•] sont produits par voie chimique, photochimique ou photocatalytique (**Sun et al., 1993, Wailing, 1975, Malato et al., 2002**).

L'influence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur les performances de notre procédé de traitement a été évaluée en opérant à des concentrations allant de 5.10⁻⁴ à 0,1M.

Les résultats sont présentés sur la figure n° II.19. Nous pouvons déduire que l'ajout d'un oxydant fort (H₂O₂) n'améliore pas les performances de l'électrocoagulation +UV. Nous pouvons affirmer dans notre cas que l'ajout de H₂O₂ est pénalisant pour des concentrations relativement élevées (0,1M de H₂O₂) au vu que la cinétique est plus lente.

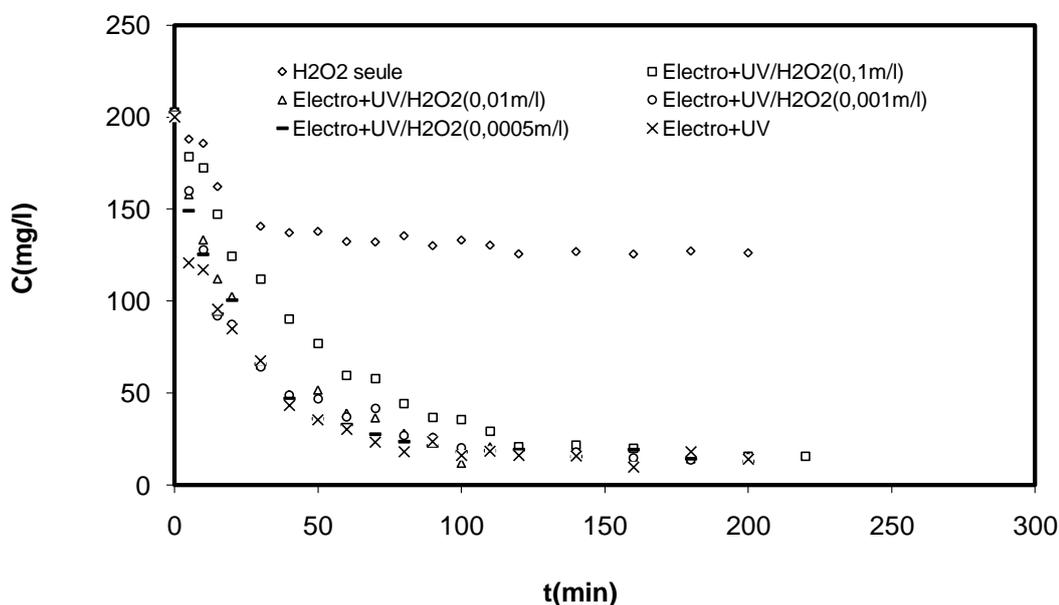


Figure n° II.18 : Evolution de l'abattement de la métribuzine en fonction du temps.

Conditions opératoires: $i=18A/m^2$; $pH=6$; $C_0=200mg/l$; $s=0,5g/l$ et $D=62ml/s$

Ce résultat peut s'expliquer par analogie avec le procédé photo-Fenton $\text{Fe}^{2+} + \text{U}/\text{VH}_2\text{O}_2$ (**Wailing, 1975**) où il a été constaté qu'au delà d'une concentration en Fe^{2+} une turbidité empêcherait l'absorption de la lumière. Il s'en suit ainsi une recombinaison des radicaux hydroxyles, ces derniers ne sont pas utilisés pour le traitement des matières organiques. Dans notre cas, le réacteur électrochimique produisait des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en quantité suffisante, l'ajout d'un oxydant fort tel que H_2O_2 pourrait accroître considérablement ces ions ferriques augmentant ainsi la turbidité et réduisant de ce fait les performances du procédé de traitement composé de la combinaison du réacteur électrochimique au procédé d'oxydation avancé UV / H_2O_2 .

Il est aussi important de signaler que lors du fonctionnement de notre réacteur électrochimique suite à l'effet Joule, la température de notre solution à traiter augmente considérablement et se retrouve à des températures comprises entre 35°C et 40°C. Il a été constaté par d'autres équipes de chercheurs (**Bowers et al., 1989, Mohanty et al., 1993**) que l'augmentation de la température au sein du réacteur peut conduire à la décomposition thermique de H_2O_2 qui a lieu suivant la réaction :



D'autre part, à $\text{pH} > 3$, en plus de la décomposition spontanée de H_2O_2 en H_2O et O_2 sous l'effet des radiations UV plutôt que de produire les radicaux hydroxyles, la concentration des ions hydroperoxy HO_2^- (base conjuguée de H_2O_2) augmente. Ces ions formés diminuent la concentration de H_2O_2 et de HO° selon les équations : (**Muruganandham et al., 2007**)



II.2.1.2.3 Procédé d'électrocoagulation avec anode perforée + UV :

Dans le but d'améliorer les performances du réacteur électrochimique couplé aux radiations UV, un nouveau réacteur est utilisé caractérisé par :

- Deux électrodes en fer de forme cylindrique de diamètres de 65 mm et 85mm, et de hauteur de 275mm.

- Une électrode extérieure de forme cylindrique en acier inoxydable, avec un diamètre de 102 mm et une hauteur de 300mm.
- Le volume utile du réacteur est égal à 1,6 l.

L'anode en fer est remplacée par une anode en acier inoxydable soit perforée sur toute la surface (diamètre des pores de l'ordre de 1 mm) soit en forme de grillage. Le but de ce changement est de réduire le colmatage de la gaine protectrice de la lampe et permettre ainsi une meilleure pénétration de la lumière UV. D'autre part, ceci conduira à la production de radicaux O° par l'action des rayons UV sur les bulles de gaz d'oxygène formées suite à la dissociation de l'eau à l'anode suivant les réactions :

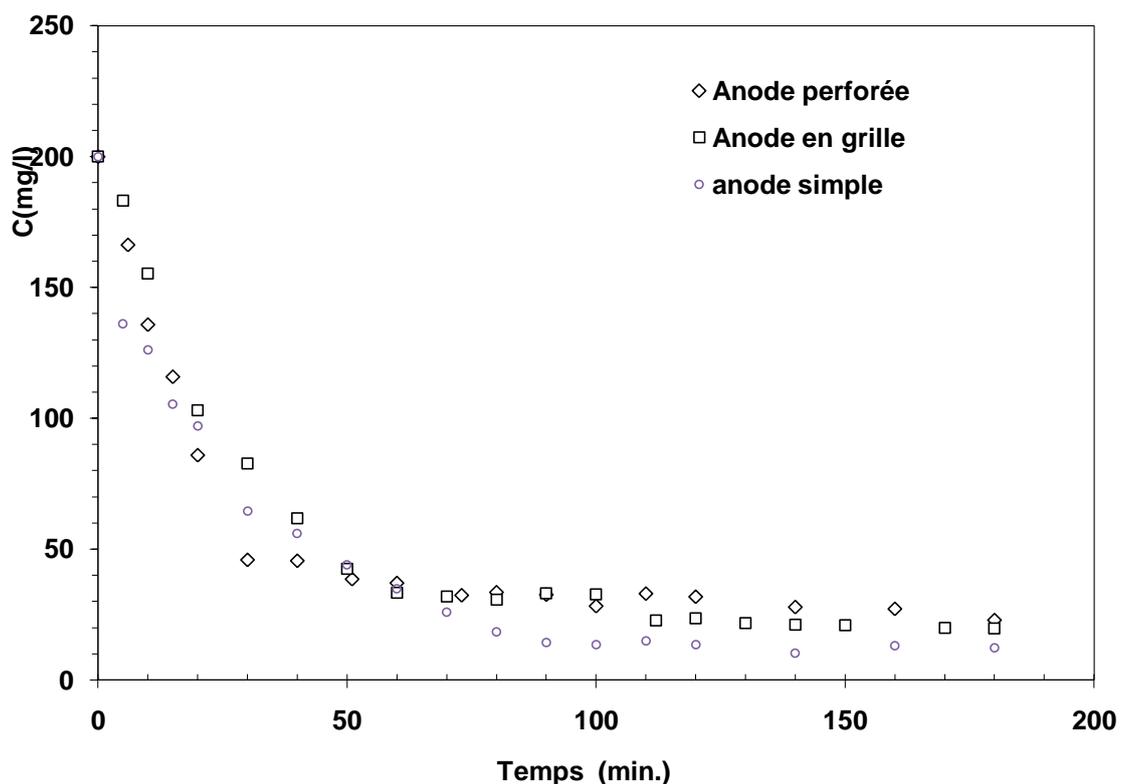


Fig n°II.19: Abattement de la métribuzine par électrocoagulation +UV
Conditions opératoires: $C_0=200\text{mg/l}$, $I=3\text{A}$, $S=0.5\text{g/l}$, $pH_i=7$ et $D=62\text{ml/s}$

Les résultats présentés sur la figure n° II.19 montrent que dans les conditions expérimentales utilisées, nous voyons l'inefficacité de l'anode perforée par rapport à l'anode simple. Notons que les volumes et les surfaces actives des deux réacteurs sont différents, les ratios S/V sont respectivement de $129 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et $81 \text{ m}^2/\text{m}^3$ dans le cas de l'anode simple et l'anode perforée. Ces résultats sont probablement dus à la diminution de la surface active du nouveau réacteur par rapport au premier réacteur. Aussi il faut noter que l'électrolyse de l'eau à l'anode est considérée comme réaction secondaire, la dissolution anodique étant la réaction principale, par conséquent la quantité de gaz O_2 produit n'est pas importante.

Bien que le taux d'abattement du pesticide obtenu soit élevé il est à noter que les concentrations résiduelles après le traitement ne sont pas en accord avec les valeurs standards. Il est recommandé d'améliorer la qualité de ces eaux par un traitement biologique ou par la technique de nanofiltration comme étape finale.

Des travaux récents combinant les procédés photo-Fenton et biologique pour traiter des mélanges de pesticides ont été rapportés. (*Lapertot et al., 2007, Farre et al., 2006*)

II.2.2 APPLICATION AU TRAITEMENT DES MARGINES :

II.2.2.1 Ultrafiltration:

Avant de commencer l'ultrafiltration des margines, nous avons déterminé la perméabilité de la membrane CERAVÉR (figure n°II.20). La perméabilité de la membrane à l'eau est évaluée à $160 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{hm}^2\text{bar}$.

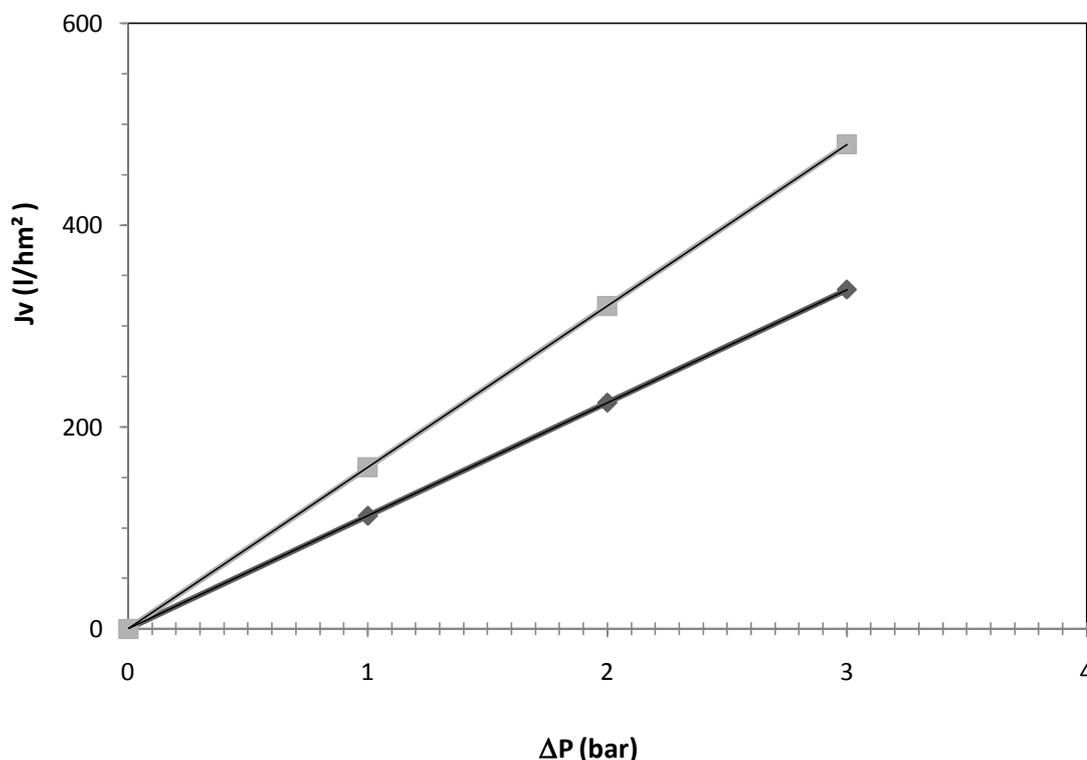


Figure n° II.20: Détermination de la perméabilité de la membrane CERAVÉR

(□) membrane vierge (◇) membrane après UF

Les margines présentent une DCO de l'ordre de $28 \text{ g O}_2/\text{l}$. Le perméat obtenu présente une DCO moyenne de $1 \text{ g d'O}_2/\text{l}$ et est destiné au procédé d'électrocoagulation. Le taux d'abattement de la DCO de l'effluent obtenu par l'ultrafiltration est de l'ordre de 96%.

Pour quantifier les phénomènes d'adsorption et de colmatage des membranes, nous avons déterminé la nouvelle perméabilité à l'eau après ultrafiltration des margines. Nous avons obtenu une perméabilité de $112 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{hm}^2\text{bar}$, ce qui présente une chute de perméabilité de l'ordre de 30%. Cela indique que les phénomènes de colmatage avec des solutions très chargées telles que les margines ne sont pas un

obstacle pour l'application de l'ultrafiltration avec une membrane minérale de type CERAVER.

Malgré le taux d'abattement élevé obtenu après l'ultrafiltration, la DCO du perméat obtenu qui est de 1g/L n'est pas en accord avec les normes standards. Dans le but d'améliorer la qualité de cette eau, l'électrocoagulation est utilisée comme étape finale.

Une partie du perméat a été traitée par un réacteur électrochimique bipolaire à électrodes planes et l'autre partie a été traitée par un réacteur électrochimique bipolaire à électrodes cylindriques.

II.2.2 Réacteurs bipolaires :

II.2.2.1 Réacteur bipolaire à électrodes planes :

Dans le but d'optimiser le procédé, l'influence de paramètres a été étudiée à savoir : l'intensité de courant électrique (i), le pH, le rapport surface active de l'électrode / volume du réacteur (S/V) et la salinité (s).

Lors de l'étude de l'influence du paramètre (S/V), nous avons gardé la valeur initiale du pH des margines (pH=6.8) et nous avons fixé la valeur de la densité du courant à 93.3 A/m^2 et la salinité à 0.5g/l. Ensuite, nous avons fait varier le paramètre (S/V) de $9 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ à $27 \text{ m}^2 / \text{m}^3$.

Nos différentes manipulations nous ont permis de voir que la décoloration des solutions se produit (dégradation du tanin) même pour un abattement incomplet de la DCO.

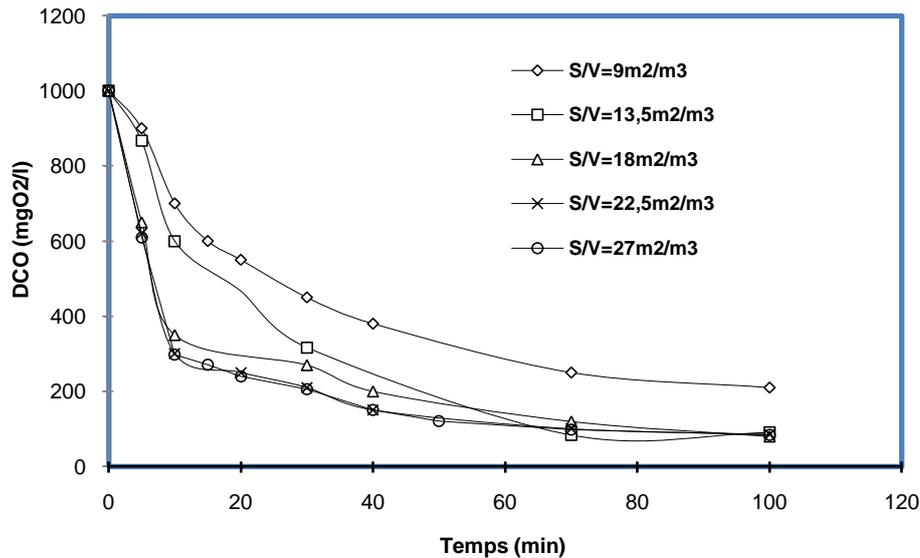


Figure n°II.21 : Influence du ratio S/V sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires : $i=93.3 \text{ A/m}^2$ $\text{pH}=6.8$ et $S=0.5\text{g/l}$.

La figure n° II.22 illustrant la variation de la DCO en fonction du temps d'électrocoagulation en faisant varier le ratio S/V montre que l'électrocoagulation monopolaire (avec deux électrodes, $S/V=9 \text{ m}^2 / \text{m}^3$) est beaucoup moins efficace que l'électrocoagulation bipolaire ($S/V > 9 \text{ m}^2 / \text{m}^3$). D'autre part, plus S/V croît plus l'abattement de la DCO est meilleur, cela s'explique par le fait que plus les surfaces anodiques et cathodiques sont grandes, plus la quantité de cations métalliques formés Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que des entités $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ servant de sites d'adsorption est importante rendant le procédé est efficace.

Signalons le fait qu'en augmentant le ratio S/V, la surface S augmente la quantité de bulles de gaz dégagé au niveau de la cathode (H_2) conduit à une flottation facile des complexes formés sur l'anode. (**Mameri et al., 1998**) Ceci permet une meilleure dissolution de l'anode et augmente la formation des complexes à l'interface métal-solution (**Sigg et al., 1992**). Néanmoins au-delà d'une certaine valeur de ratio S/V de $22,5 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ aucune amélioration n'est apportée. Le choix d'une valeur optimale de ratio S/V de $22,5 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ est donc retenu.

En maintenant le ratio $S/V=22,5\text{ m}^2/\text{ m}^3$, le pH à 6,8 et la concentration du sel à 0,5g/l nous faisons varier la densité du courant électrique. Nous avons suivi l'abatement de la DCO résiduelle au cours du temps d'électrocoagulation pour les différentes valeurs de la densité du courant électrique comme le montre la figure II.22.

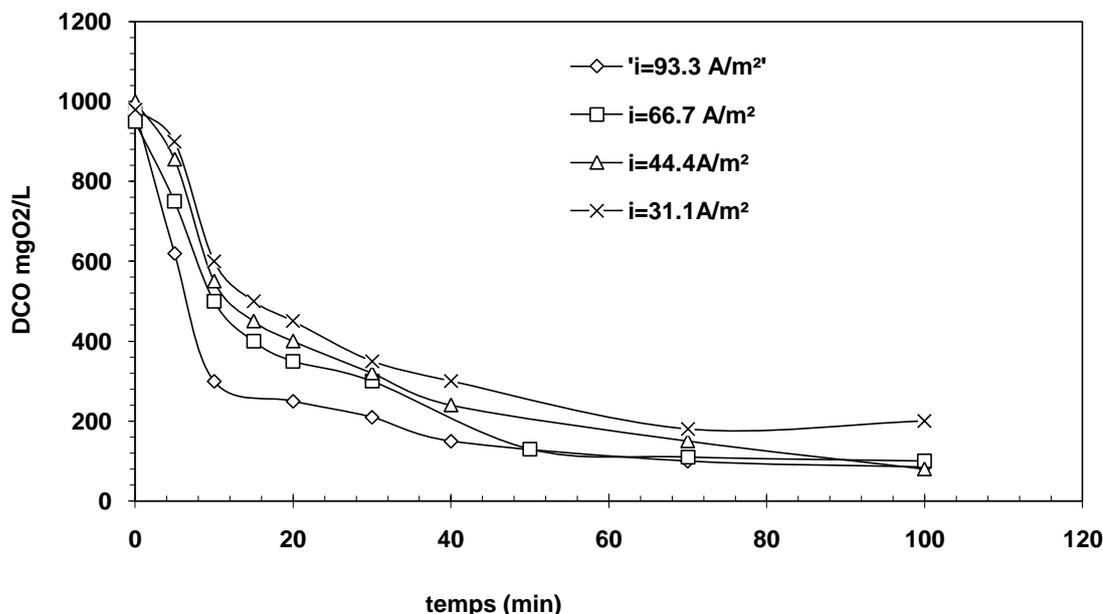


Figure n°II.22: Influence de la densité du courant électrique sur l'abatement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $S/V=22.5\text{ m}^2/\text{ m}^3$, $\text{pH}=6.8$ et $S=0.5\text{ g/l}$.

Cette figure montre que l'allure des courbes est la même et que l'abatement de DCO est plus rapide pour une densité du courant électrique la plus élevée ($i=93.3\text{ A/m}^2$)

Ce résultat a été obtenu par de nombreux chercheurs. (**Mameri et al., 1998, Adhoum et al., 2004 Inan et al., 2004, Calvo et al., 2003, Jiang et al., 2002**).

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation spécifiquement pour la cinétique d'abatement de la DCO et celle de décoloration. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation (**Mollah et al., 2001**).

L'influence du pH a été étudiée en maintenant constants ; la densité du courant électrique égal à $93.3A/m^2$, le ratio $S/V=22.5m^2/m^3$ et la salinité égale à $0.5g/l$. L'ajustement du pH se fait par ajout d'acide sulfurique ou de potasse.

L'abattement de la DCO au cours du temps de l'électrocoagulation pour les différentes valeurs du pH (figure n°II.23) montre une cinétique d'abattement de la DCO plus rapide à pH compris entre 4.7 et 6.8. Un palier est atteint au bout de 30 mn pour un pH de 4.7.

Des résultats similaires ont été obtenus au cours de l'électrocoagulation des margines avec des électrodes en aluminium ou avec des électrodes de fer et d'aluminium combinés (Adhoum et al., (2004)a; Inan et al., (2004). Ce résultat peut être expliqué par le diagramme de Pourbaix qui indique qu'à des potentiels positifs et à pH d'environ 6, la formation de $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ est rencontrée. Il est important de noter que le pH initial des margines est dans l'intervalle du pH optimum.

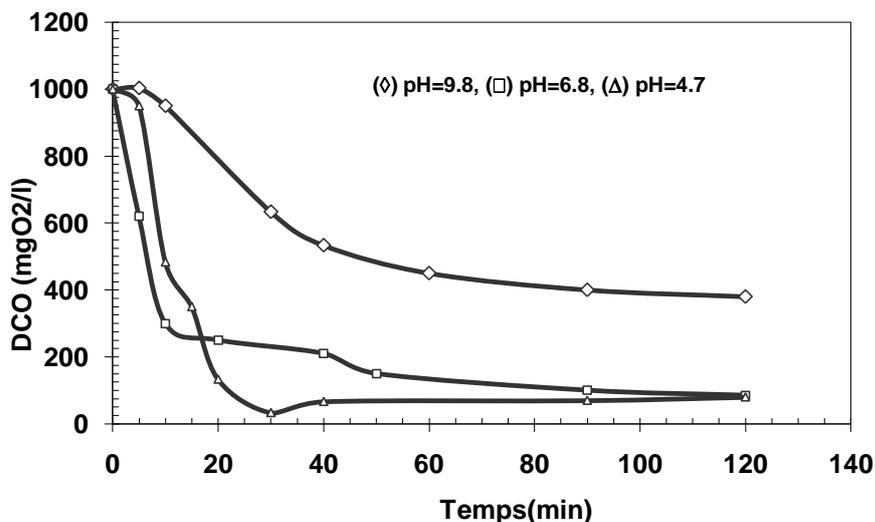


Figure n°II.23: Influence du pH sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation.

Conditions opératoires: $S/V=22.5m^2/m^3$, $i=93.3A/m^2$ et $S=0.5g/l$

L'influence de la concentration de NaCl utilisé comme électrolyte sur la performance du procédé électrochimique a été étudiée à différentes concentrations de NaCl. Les résultats, présentés sur la figure II.25, indiquent que l'efficacité du processus d'électrocoagulation a été influencée par la concentration en sel. Une concentration élevée réduit l'efficacité du processus en termes de capacité d'élimination de DCO. Le taux d'abattement de la DCO dans les meilleures conditions expérimentales a été d'environ 92%.

Des résultats similaires sont rapportés par des recherches antérieures. **Sanchez et al., 2003**, lors de la purification des déchets solubles dans l'eau de DCO élevée par électrocoagulation indiquent qu'à une concentration en NaCl supérieure à 0,9 g/L, l'efficacité du procédé a été considérablement réduite. **Mollah et al., 2004** a trouvé que le traitement des colorants azoïques orange II par électrocoagulation au moyen d'électrodes de fer à des concentrations de NaCl supérieures à 0,102 mole/L n'améliore pas l'efficacité du procédé. La concentration de NaCl retenue dans cette étude est de 0.5g/L et a permis de réduire la production des sous-produits toxiques des chlorures. Toutefois comme la concentration initiale en NaCl des eaux de l'Afrique du Nord est de l'ordre de 1g /L, ces dernières pourraient être utilisées directement sans ajouter d'électrolyte au perméat. Ainsi les conditions optimales d'expérimentation ont été comme suite : $i=93.3A/m^2$, $S/V=22.5 m^2 / m^3$, $[NaCl]=0$ mg/L, pH= 4.5-6.5.

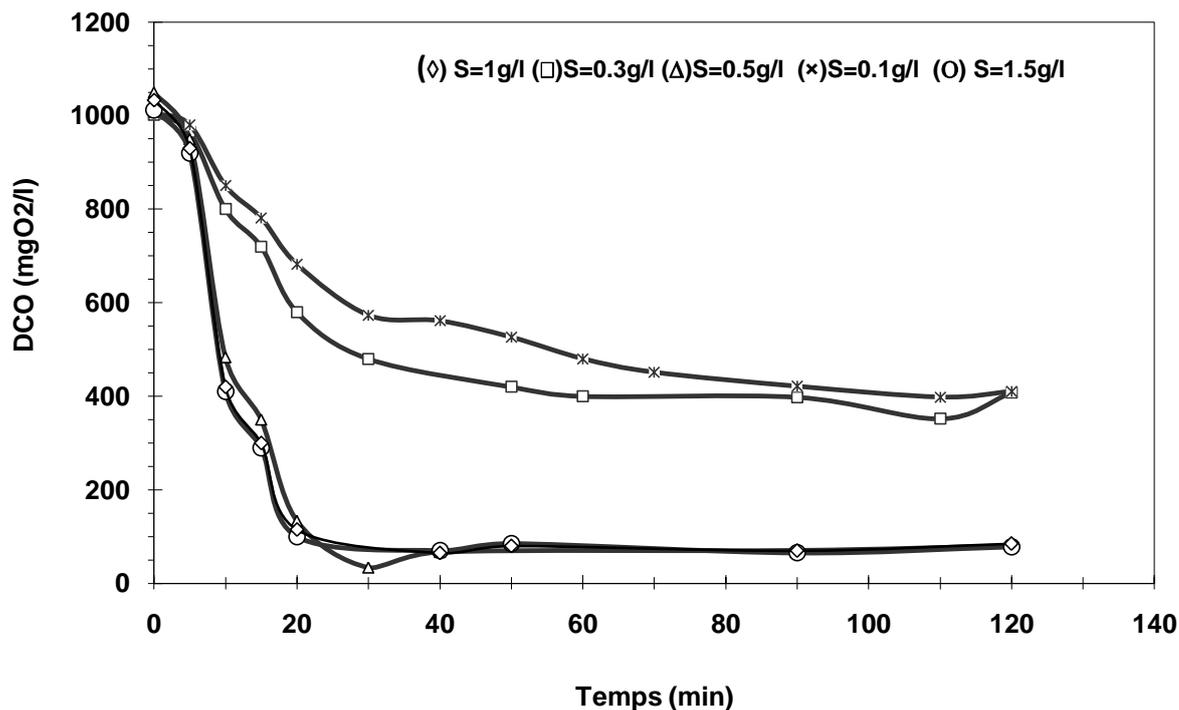


Figure n° II.24: Influence de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Conditions opératoires: $i=93.3A/m^2$, $pH=6.8$ et $S/V=22.5 m^2 / m^3$

II.2.2.2.2: Réacteur à électrodes cylindriques :

Nous avons étudié dans cette partie l'influence du potentiel électrique sur l'abattement de la DCO et la décoloration des margines. Pour cela, nous avons gardé la valeur initiale du pH des margines égal à $pH=6.8$ et nous avons fixé la concentration du sel à $0.5g/l$. La figure n°II.25 montre que l'allure des courbes de la variation de la DCO résiduelle en fonction du temps lors de l'électrocoagulation présente un même profil, aussi nous obtenons un palier de valeur moyenne de 75 à 111 mg d'O₂/l après 60 minutes de manipulation.

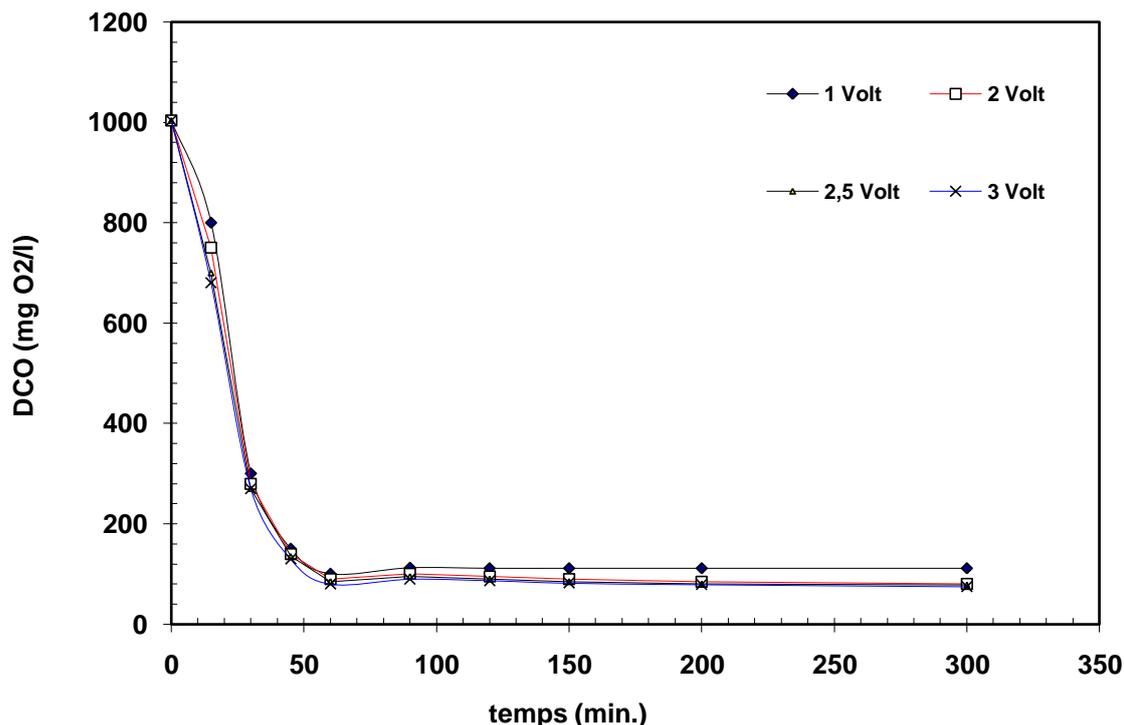


Figure n°II.25 : Influence du potentiel électrique sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. Conditions opératoires: pH=6.8 et S=0.5g/l.

En plus, les courbes obtenues en opérant à 2V, 2.5V et 3V sont pratiquement confondues, le potentiel électrique de 2V a été jugé donc optimal dans le but de minimiser l'énergie consommée au cours du traitement.

Nous avons étudié dans cette partie l'influence du pH sur l'abattement de la DCO et la décoloration des margines. Pour cela, nous avons gardé la valeur du potentiel à 2V et nous avons fixé la concentration du sel à 0.5g/l. En faisant varier le pH initial des margines par simple addition de H₂SO₄ ou de KOH nous obtenons les courbes de la variation de la DCO résiduelle en fonction du temps d'électrocoagulation portées sur la figure II.27. Les courbes de pH=3 et 6.8 présentent un abattement plus rapide de la DCO. Des taux d'abattement de 89% et de 91% sont obtenus après 60 mn de traitement respectivement. La valeur de pH de 6.8 est donc l'optimale.

La valeur optimale du pH est de même grandeur que celle obtenue pour le traitement de la métribuzine. Le domaine de pH optimal s'explique à l'aide diagramme de Pourbaix qui montre qu'à des valeurs de potentiels positives et au voisinage d'un pH de 6 les hydroxydes de fer (II) et de fer (III) qui servent de sites d'adsorption des polluants sont formés.

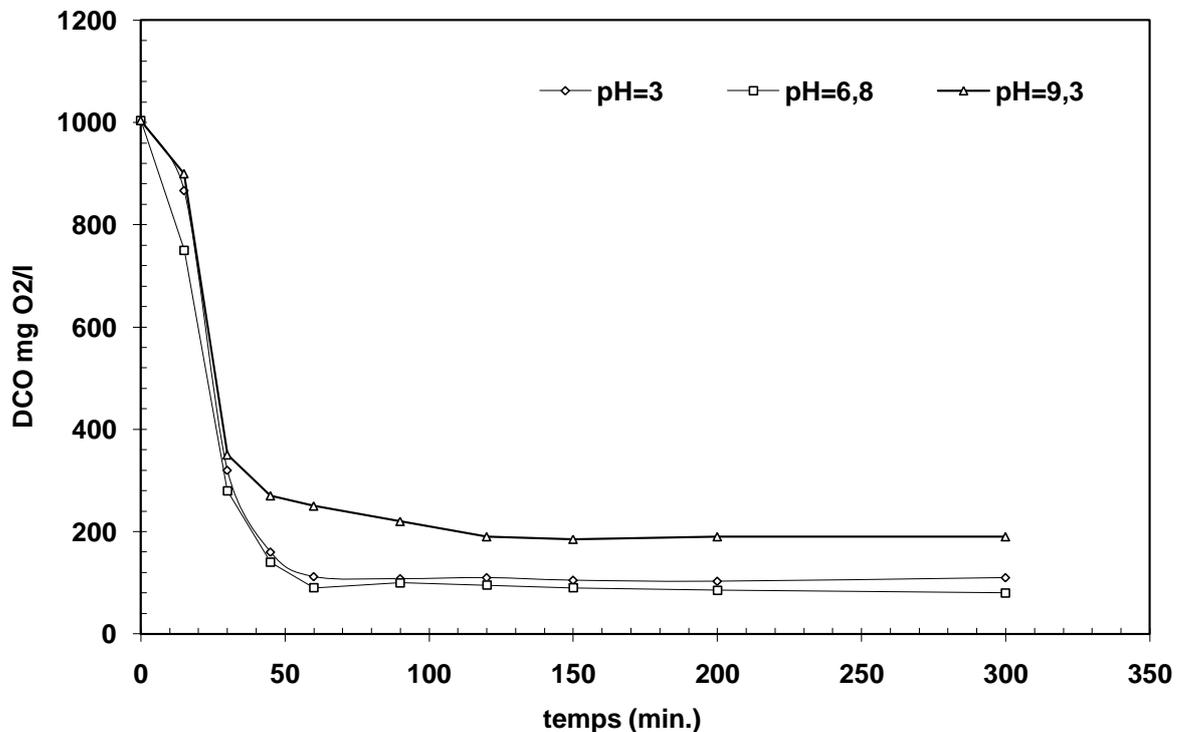


Figure n°II.26 : Influence du pH sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. Conditions opératoires $U=2V$ et $S=0.5g/l$.

Nous avons fait varier la concentration de NaCl allant de 0.5 à 4 g/l. Pour les autres paramètres nous avons gardé les valeurs déjà optimisées à savoir pH=6,8 et $U=2V$. L'évolution de la DCO résiduelle au cours du temps pour les différentes valeurs de la salinité est représentée par la figure II.27.

Les courbes obtenues sont confondues, une salinité de 0.5g/l est jugée suffisante pour assurer la conduction dans les marges à traiter. Toutefois comme la concentration initiale en NaCl des eaux de l'Afrique du Nord est de l'ordre de 1g /L, ces dernières

pourraient être utilisées directement sans ajouter d'électrolyte au perméat.

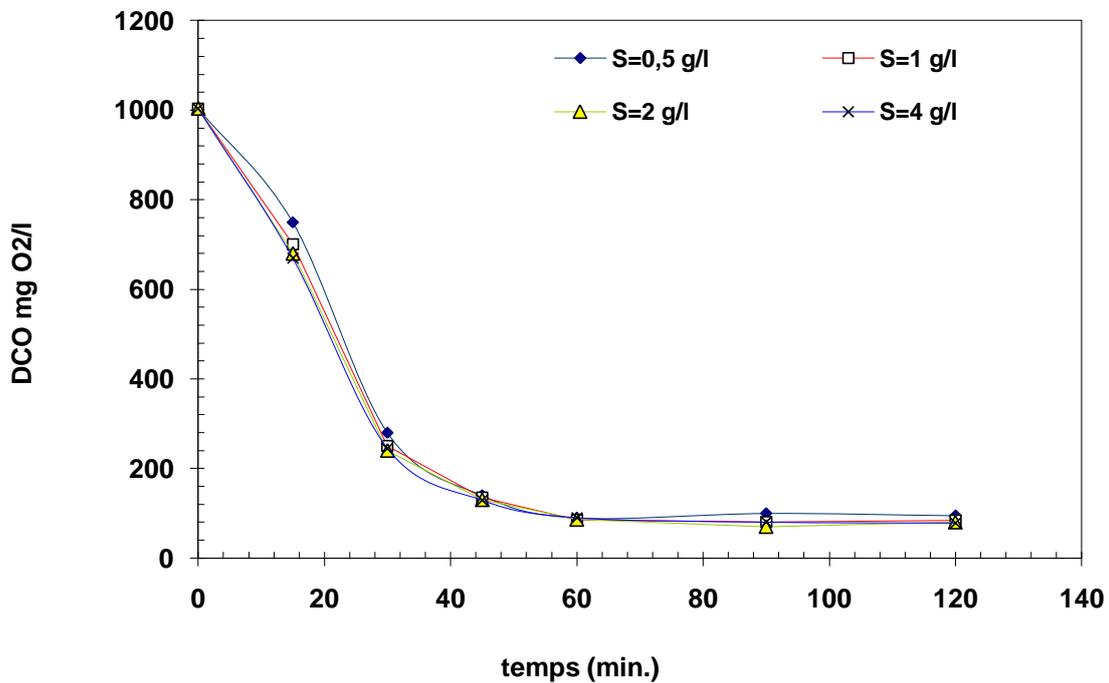


Figure II.27 : Influence de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO lors de l'électrocoagulation. Réacteur cylindrique. Conditions opératoires : $U=2V$ et $pH=6.8$.

Les conditions opératoires optimisées pour le réacteur cylindrique sont les suivantes :

- Potentiel appliqué de 2V
- pH des margines de 6,8
- $[NaCl]=0$ mg/L

L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'atteindre un taux d'abattement de la DCO de 93 % au bout de 90 mn de traitement.

Le bilan en termes d'efficacité du traitement est présenté dans le tableau n°II.2 :

Tableau n°II.2 : Bilan du traitement des margines

Paramètre	Avant traitement	Après UF	Après électrocoagulation	Normes *
DCO des margines en mg O ₂ /L	28000	1100	78	< 125
Taux d'abattement	/	96	93	/

* Directives françaises pour les rejets urbains, Ordre n° 94-496, 3 juin 1994, et 22 decembre1994.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE:

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soit des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{2+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés. Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds, colorants, matière organique et colloïdes. L'avantage par rapport à la coagulation-floculation chimique est que les floccs sont plus compacts et par conséquent les boues produites sont en quantité plus faible.

Comme tous les pays du bassin méditerranéen, l'Algérie est exposée au danger de pollution des eaux par les margines. Ces rejets sont constitués d'une très forte charge de composés organiques, de produits toxiques et ont une forte demande chimique en oxygène.

Bien que les pesticides soient des produits visant à la destruction de certains organismes vivants jugés nuisibles dans l'agriculture, mais aussi dans d'autres domaines ils sont aujourd'hui à l'origine d'une pollution qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

La métribuzine est un herbicide de la famille des triazines classée par l'OMS à risques modérément dangereux pour l'homme. L'herbicide est de plus en plus utilisé par l'agriculteur algérien dans les cultures maraîchères.

Une eau contaminée par cet herbicide a été traitée par électrocoagulation. L'abattement de la métribuzine obtenu à l'aide d'un réacteur électrochimique à électrodes bipolaires cylindriques concentriques en fer a été satisfaisant. Les conditions opératoires optimisées ont été déterminées à $i = 18 \text{ Am}^{-2}$, $S = 0,5 \text{ g / L}$, $\text{Co} = 200 \text{ mg / L}$, $\text{pH} = 6$ et $D = 62 \text{ cm}^3/\text{s}$. Dans ces conditions, le taux d'élimination du pesticide a été de 89%. Le couplage de ce procédé électrochimique avec le procédé d'oxydation avancée ultraviolet a été encore plus efficace, augmentant le taux d'élimination globale du pesticide à 95%. Toutefois, l'ajout du peroxyde d'hydrogène semble réduire la performance du procédé. Cela pourrait être dû à la turbidité élevée de la solution. Dans l'ensemble, ce procédé peut être utilisé avec succès comme une technique de prétraitement pour l'élimination des pesticides des effluents fortement chargés en pesticide.

Dans un autre volet, le traitement des margines par ultrafiltration s'est avéré efficace car le procédé permet de réduire la DCO de 28 g dm^{-3} à $1,1 \text{ g dm}^{-3}$,

induisant ainsi un taux de réduction de la DCO d'environ 96%. Les valeurs de la DCO obtenues demeurent toutefois encore plus élevées que les normes de rejet des eaux usées permises ($<125 \text{ mg dm}^{-3}$). Nous avons ensuite traité une partie du perméat avec un réacteur électrochimique à électrodes cylindriques et l'autre partie avec un réacteur électrochimique à électrodes planes :

Lors du traitement des margines avec le réacteur à électrodes cylindriques les conditions opératoires optimisées ont été déterminées à : $U=2\text{V}$, $\text{pH}= 6,8$ sans ajout de sel.

L'optimisation des paramètres opératoires lors du traitement avec le réacteur à électrodes planes a conduit aux valeurs suivantes : S/V de $22.5 \text{ m}^2 / \text{m}^3$, $i=93 \text{ A/m}^2$ pH de 4.7 à 6.8 sans ajout d'électrolyte. L'optimisation du fonctionnement du réacteur électrochimique en tenant compte des différents paramètres opératoires a permis une réduction de la DCO du perméat de l'ordre de 93% dans les deux réacteurs.

Le couplage du procédé d'ultrafiltration (comme prétraitement) et le procédé électrochimique du réacteur équipé d'électrodes bipolaires de fer (comme traitement d'affinage) a permis d'atteindre des DCO de l'ordre de 78 mg dm^{-3} dans les conditions optimales. Cette valeur est inférieure aux normes et rend ainsi conforme notre eau.

Ce procédé est très efficace et peut être considéré comme une technologie de traitement des eaux usées chargées. D'autres travaux doivent être effectués à l'échelle pilote afin d'évaluer la faisabilité technique et économique du procédé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- Achak M., Hafidi A., Ouazzani N., Sayadi S., Mandi L.,** Low Cost Biosorbent "Banana Peel" For The Removal Of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater: Kinetic And Equilibrium Studies, *Journal Of Hazardous Materials* 166 (2009) A 117-125.
- Achak M., Mandi L., Ouazzani N.,** Removal Of Organic Pollutants And Nutrients From Olive Mill Wastewater By A Sand Filter, *Journal Of Environmental Management* 90 (2009) B 2771-2779.
- Adhoum N., L.Monser,** Decolourization And Removal Of Phenolic Compounds From Olive Mill Wastewater By Electrocoagulation, *Chemical Engineering And Processing* 43 (2004)A 1281-1287.
- Adhoum N., L.Monser, N.Bellakhal, J.E Belgaid,** Treatment Of Electroplating Wastewater Containing Cu^{2+} , Zn^{2+} Et Cr(VI) By Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials* B112 (2004)B 207-213.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R.** Advanced Oxidation Process (AOP) For Wtaer Purification And Recovery, *Catalysis.Today* 53 (1999) 51-59.
- Andreozzi R., Longo G., Majone M., Modestii G.,** Integrated Treatment Of Olive Oil Mill Effluent (OME): Study Of Ozonation Coupled With Anaerobic Digestion; *Water Research.* 32 (1998) 2357-2364.
- Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N., Hecini M., Hamitouche H.,** Electrocoagulation Process Applied To Wastewater Containing Dyes From Textile Industry, *Chemical Engineering And Processing: Process Intensification* 49 (2010) 1176-1182.
- Arsenault W. J., J. A. Ivany,** Response Of Several Potato Cultivars To Metribuzin And Diquat, *Crop Protection* 20 (2001) 547 – 552.
- Aviani I., Laor Y., Medina Sh., Krassnovsky A., Raviv M.** Co-composting of solid and liquid olive mill wastes: Management aspects and the horticultural value of the resulting composts *Bioresource Technology*, 101 (2010) 6699-6706.
- Brunetti G., Senesi N., Plaza C.,** Effects of amendment with treated and untreated olive oil mill wastewaters on soil properties, soil humic substances and wheat yield *Geoderma* 138 (2007) 144-152.
- Ayranci E., Hoda N.,** Studies On Removal Of Metribuzin, Bromacil, 2,4- And Atrazine From Water By Adsorption On High Area Carbon Cloth *Journal Of Hazardous Materials* 112 (2004) 163-168.
- Azrague K., Puech-Costes E., Aimar P., Maurette M.T., Benoit-Marquité F.,** Membrane Photoreactor (MPR) For The Mineralization Of Organic Pollutants From Turbid Effluents, *Bahnmann Detlef, Photocatalytic Water Treatment: Solar Applications, Solar Energy* 77 (2004) 445-459.
- Balci B., Oturan N., Cherrier R., Oturan M. A.,** Degradation Of Atrazine In Aqueous Medium By Electrocatalytically Generated Hydroxyl Radicals. A Kinetic And Mechanistic Study, *Water Research* 43 (2009) 1924-1934.
- Balla W., A.H. Essadki, B. Gourich, A. Dassa, H. Chenik, M. Azzi,** Electrocoagulation/Electroflotation Of Reactive, Disperse And Mixture Dyes In An External-Loop Airlift Reactor, *J. Hazard. Mater* 184 (2010) 710–716.
- Barrera-Diaz C., Urena-Nunez F., Campos E., Palomar-Pardave M., Romero-Romo M.,** A Combined Electrochemical-Irradiation Treatment Of Highly Colored And Polluted Industrial Wastewater, *Radiation Physics And Chemistry* 67(2003) 657-663.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E.,** Technical And Economic Analysis Of Electrocoagulation For The Treatment Of Poultry Slaughterhouse Wastewater, *Separation*

Références bibliographiques

And Purification Technology 51 (2006) 404-408.

Bayramoglu M., Koby M., Orhan Taner Can, Sozbir M., Operating Cost Analysis Of Electrocoagulation Of Textile Dye Wastewater, Separation And Purification Technology, 37 (2004) 117-125.

Beltran J, López F.J, Forcada M. Et Hernández F., Microextraction Procedures Combined With Large Volume Injection In Capillary Gas Chromatography For The Determination Of Pesticide Residues In Environmental Aqueous Samples Analytica Chimica Acta, 356 (1997) 125-133.

Bennajah M., B. Gourich, A.H. Essadki, Ch. Vial, H. Delmas, Defluoridation Of Morocco Drinking Water By Electrocoagulation/Electroflotation In An Electrochemical External-Loop Airlift Reactor, Chemical Engineering Journal 148 (2009) 122-131.

Benyahia N., K.Zein, Pollution And Development Issues In The Mediteranean Basin, 2nd Conference International Swiss Environmental. Solutions For Emerging Countries (SESECII), Lausanne, Suisse, 28-29 Janvier (2003).

Bertola M., Baneoud L., L'eau Malade Des Pesticides ? Dernières Analyses De L'ifen... Sciences Actualités, 25 Mai 2010.

Bidleman T., Walla M.D., Roura R., Car E., Schmidt S., Organochlorine Pesticides In The Atmosphere Of The Southern Ocean And Antarctica. Marine Pollution Bulletin 26, 258-262 (1993).

Borja R., A.Martin, P.Maestro, J.Alba, J.A Fiestas, Enhancement Of Anaerobic Digestion Of Olive Mill Waste-Waters By Removal Of Phenolic Inhibitors, Process Biochemistry 27, (1992) 231-237.

Boroski M., Cl ´ Audia Rodrigues A., Garcia J.C., Gerola A.P., Nozaki J., Hioka N., The Effect Of Operational Parameters On Electrocoagulation–Flotation Process Followed By Photocatalysis Applied To The Decontamination Of Water Effluents From Cellulose And Paper Factories, Journal Of Hazardous Materials 160 (2008) 135–141.

Boroski M., Cl ´ Audia Rodrigues A., Garcia J.C., Sampaio L.C., Nozaki J., Hioka N., Combined Electrocoagulation And Tio₂ Photoassisted Treatment Applied To Wastewater Effluents From Pharmaceutical And Cosmetic Industries Journal Of Hazardous Materials 162 (2009) 448–454.

Borsani R. Et Ferrando B., Ultrafiltration Plant For Olive Vegetation Waters By Polymeric Membrane Batteries, Desalination 108 (1996) 2873-1286.

Bowers A.R, P. Gaddipati, Ww Echenfelder, Jr., And Rm Monsen, Treatment Of Toxic Or Refractory Wastewater With Hydrogen Peroxide, Water. Science. Technology. 21(6) (1989) 477.

Braun A.M., Maurette M.T., Oliveros E., Technologie Photochimique, Ed Presses Polytechniques Romandes, 1986.

Brillas E., Boye B., Baños M.A., Calpe J.C., Garrido J.A., Electrochemical Degradation of Chlorophenoxy And Chlorobenzoic Herbicides In Acidic Aqueous Medium By The Peroxi-Coagulation Method. Chemosphere 51 (2003) 227-235.

Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A, Rodrigues R.M., Alias C., Cabot P.L., Comnillis C., Electrochemical Destruction Of Chlorophenoxy Herbicides By Oxidation And electr-Fenton Using A Boron-Doped Diamond Electrode, Electrochimica. Acta, 49 (2004) 4487-4496.

Brillas E., Oturan M.A., Procédé Electro-Fenton: Développements Récents Et Applications A L'élimination Des Pesticides En Milieu Aqueux Dans : Pesticides Impacts Environnementaux, Gestion Et Traitements M. Oturan Et J.M. Mouchel Presses De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, 2007 P 61.

Brillas E., Sirès I., Cabot P.L., Centellas F., Rodrigues R.M., Garrido J.A., Mineralization of Paracetamol In Aquous Medium by Anodic Oxidation With A Boron- Doped Diamond Electrode. Chemosphere, 58 (2005) 399-406.

Brun J.P., Procédé De Séparation Par Membranes Ed. Masson, Paris, 1989.

Calvert J.G., Pitts J.N., Photochemistry, Wiley New York, 1966, P.686.

Calvo Sanchez L., J.P.Leclerc, G.Tangury, M.C.Cames, G.Paternotte, G.Valentin,

Références bibliographiques

- A.Rostan, F.Lapicque**, An Electrocoagulation Unit For The Purification Of Soluble Oil Wastes Of High Cod, *Environmental Progress*, 22(2003) 57-65.
- Can O.T, Bayramoglu M., Kobya M.**, Decolorization Of Reactive Dye Solutions By Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(2003) 3391-3396.
- Can O.T, Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M.**, Treatment Of The Textile Wastewater By Combined Electrocoagulation, *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.
- Carmona M., M Khemis, J.P. Leclerc, F.Lapicque**, A Simple Model To Predict The Removal Of Oil Suspensions From Water Using The Electrocoagulation Technique *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 1237-1246.
- Carson R.L.**, 1962. Silent Spring. Riverside Press, Cambridge, MA, USA.
- Casa R., A.D'annibale, F.Pieruccetti, S.R. Stazi, G.Gionanorozzi Sermani, B. Lo Cascio.** Reduction Of The Phenolic Components In Olive-Mill Wastewaters By An Enzymatic Treatment And Its Impact On *Durum Wheat. (Triticum Durum Desf)* Germinability, *Chemosphere*, 50 (2003) 959-966.
- Chang P. B.L, Young T. M.**, Kinetics Of Methyl *Tert*-Butyl Ether Degradation And By-Product Formation During Uv/Hydrogen Peroxide Water Treatment, *Water Research*, 34 (2000) 2233-2240.
- Chatzisyneon E., Dimou A., Mantzavinos D.Et Katsaounis A.**, Electrochemical Oxidation Of Model Compounds And Olive Mill Wastewater Over Dsa Electrodes: 1. The Case Of Ti/Iro₂ Anode, *Journal Of Hazardous Materials* 167 (2009) 268-274.
- Chedeville O., Debacq M., Porte C.**, Removal Of Phenolic Compounds Present In Olive Mill Wastewaters By Ozonation, *Desalination* 249 (2009) 865-869.
- Chen G.**, Electrochemical Technologies In Wastewater Treatment, *Separation And Purification Technology*, 38 (2004) 11-41.
- Chen L.Lai, Sheng H.Lin**, Electrocoagulation Of Chemical Mechanical Polishing (Cmp) Wastewater From Semiconductor Fabrication, *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 205-211.
- Chen L.Lai, Sheng H.Lin**, Treatment Of Chemical Polishing Wastewater By Electrocoagulation: System Performances And Sludge Settling Characteristics, *Chemosphere* 54 (2004) 235-242.
- Chen X., Chen G., Yue P. L.**, Investigation On The Electrolysis Voltage Of Electrocoagulation, *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2449-2455.
- Cheng H.**, Cu (II) Removal From Lithium Bromide Refrigerant By Chemical Precipitation An Electrocoagulation, *Separation And Purification Technology* 52 (2006) 191-195.
- Chevreuil M., Gamouna M., Teil M.J., Chesterikoff A.**, Occurrence Of Organochlorines (Pcbs, Pesticides And Herbicides (Triazines, Phenyluracils) In The Atmosphere In The Fallout Form Urban And Rural Stations Of The Paris Area. *The Science Of The Total Environment* 182, 25-37 1996.
- Ciorba G.A, Radovan C., Vlaicu I., Pitulice L.**, Correlation Between Organic Component And Electrode Material: Consequences On Removal Of Surfactants From Wastewater, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 297-303.
- Dändliker R.**, Les Lasers, Principe Et Fonctionnement, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1982.
- Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., Kasiri M.B.**, Decolorization Of Dye Solution Containing Acid Red 14 By Electrocoagulation With A Comparative Investigation Of Different Electrode Connections, *Journal Of Hazardous Materials B* 112 (2004) 55-62.
- Daneshvar N., Khataee A.R., Djafarzadeh. N.**, The Use Of Artificial Neural Networks (Ann) For Modelling Of Decolorization Of Textile Dye Solution Containing C.I. Yellow 28 By Electrocoagulation Process, *Journal Of Hazardous Materials B* 137 (2006) B 1788-1795.
- Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N.**, Decolourization Of Basic Dye Solutions By Electrocoagulation: An Investigation Of The Effect Of Operational Parameters, *Journal Of Hazardous Materials B* 129 (2006) A 116-122.

- Daneshvar N., S. Aber, A. Khani, A.R. Khataee**, Study Of Imidaclopride Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Granular Activated Carbon Using An On Line Spectrophotometric Analysis System, *Journal Of Hazardous Materials*. 144 (1–2) (2007) 47–51.
- Den W., Chihpin H.**, Electrocoagulation For Removal Of Silica Nano-Particles From Chemical-Mechanical-Planarization Wastewater, *Colloids And Surfaces A: Physicochemistry. Engineering. Aspects* 254 (2005) 81-89.
- Diagne M., Oturan N., Oturan M.A.**, Removal Of Methyl Parathion From Water By Electrochemically Generated Fenton's Reagent, *Chemosphere* 66 (2007) 841-848.
- Drouiche M., Le Mignot V., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Pauss A., Mameri N.**, A Compact Process For The Treatment Of Olive Mill Wastewater By Combining Of And Uv/H₂O₂ Techniques, *Desalination* 169 (2004) 81-88.
- Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri M.**, Electrocoagulation Of Chemical Mechanical Polishing Wastewater, *Desalination* 214 (2007) 31–37.
- Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Maallemi A., Mahmoudi H.**, Electrochemical Treatment Of Chemical Mechanical Polishing Wastewater: Removal Of Fluoride — Sludge Characteristics — Operating Cost, *Desalination* 223 (2008) 134–142.
- Drouiche N., S. Aoudj, M. Hecini, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri**, Study On The Treatment Of Photovoltaic Wastewater Using Electrocoagulation: Fluoride Removal With Aluminium Electrodes—Characteristics Of Products, *Journal Of Hazardous Materials*. 169 (2009) 65–69.
- Echenfelder W.W.**, *Gestion Des Eaux Usées Urbaines Et Industrielles*, Technique Est Documentation Lavoisier, 1982.
- El-Ashtoukhy E-S.Z., N.K. Amin**, Removal Of Acid Green Dye 50 From Wastewater By Anodic Oxidation And Electrocoagulation—A Comparative Study, *Journal Of Hazardous Materials* 179 (2010) 113–119.
- Elenbaas W.**, *Fluorescent Lamps And Lighting*, Ed Hume Press, London, 1962.
- El-Gohary F., Tawfik A., Badawy M., El-Khateeb M. A.**, Potentials Of Anaerobic Treatment For Catalytically Oxidized Olive Mill Wastewater (Omw), *Bioresource Technology* 100 (2009) 2147-2154.
- Emamjomeh M.M., Sivakumar M.**, Fluoride Removal By A Continuous Flow Electrocoagulation Reactor, *Journal Of Environmental Management* 90 (2009) 1204–1212.
- Emamjomeh M.M., Sivakumar M.**, An Empirical Model For Defluoridation By Batch Monopolar Electrocoagulation/Flotation (Ecf) Process, *Journal Of Hazardous Materials B* 131 (2006) 118-125.
- Endyuskin P.N., Selezhenkin S.V., Dyumaev K.M.**, *Journal Of Applied Chemistry. (Ussr)* 56 (1983)54.
- Eroğlu E., Eroğlu İ., Gündüz U. Et Yücel M.**, Treatment Of Olive Mill Wastewater By Different Physicochemical Methods And Utilization Of Their Liquid Effluents For Biological Hydrogenproduction, *Biomass And Bioenergy* 33 (2009) 701-705.
- Escobar Claudio, Soto-Salazar Cesar, Toral M.Ines**, Optimisation Of The Electrocoagulation Process For The Removal Of Copper, Lead An Cadmium In Natural Waters And Simulated Wastewater, *Journal Of Environmental Management* 81 (2006) 384-391.
- Fahmi, Nishijima W., Okada M.**, Improvemant Of Doc Removal By Multi-Stage Aop-Bbiological Treatment, *Chemospher* 50 (2003) 1043-1048.
- Fan Chihhao, Lo Tsui, Ming-Chu Liao**, Parathion Degradation And Its Intermediate Formation By Fenton Process In Neutral Environment, *Chemosphere*, 82 (2011) 229-236.
- Farre J.M., X. Domenech , J.Peral**, Assessment Of Photo-Fenton And Biological Treatment Coupling For Diuron And Linuron Removal From, *Water Research* 40 (2006) 2533 – 2540.
- Feng C., Sugiura N., Shimada S., Maekawa T.**, Development Of A High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System, *Journal Of Hazardous Materials B*103 (2003) 65–78.

- Fezzani B., Ben Cheikh R.**, Anaerobic Co-Digestion Of Olive Mill Wastewater With Olive Mill Solid Waste In A Tubular Digester At Mesophilic Temperature, *Bioresource Technology* 98 (2007) 769–774.
- Fiestas J.A Ros De Ursinos**, Différentes Utilisations Des Margines In:Tunisie, F.A.O (Ed.), Proceedings Of Seminaire International Sur La Valorisation Des Sous-Produits De l'Olivier, Monastir, (1981) 93-110.
- Fiestas J.A., Borja R.**, Aprovechamiento Y Depuración Integral Del Alpchín, Sevilla, España. Instituto De La Grasa Y Sus Derivados, Consejo Superior De Investigaciones Cientificas (Csic) 1990.
- Flouri F., Sotirchos D., Ioannidou S. Et Balis C.**, Decolorization Of Oil Mill Liquid Watstes By Chemical And Biological Means, *International Biodeterioration & Biodegradation* (1996) 189-1923.
- Foo K.Y., B.H. Hameed**, Detoxification Of Pesticide Waste Via Activated Carbon Adsorption Process, *Journal Of Hazardous Materials*, 175 (2010) 1–11.
- Fournier J.**, Naissances De La Protection Chimique Des Cultures, Dans M.Oturan Et J.M.Mouchel, Pesticides Impacts Environnementaux, Gestion Et Traitements, Presses De L'école Nationale Des Ponts Et Chaussées, 2007.
- Fournier J.**, Pesticides Et Protection Phytosanitaire, *Acta*, (2000) 421-457.
- Fournier J.**, Pesticides : Fonctions Et Développements, *Techniques De L'ingénieur*, Af 6 815, 10 Juillet 2009.
- Frank R. Et Logan L.**, Pesticide And Industrial Chemical Residues At The Mouth Of The Grand, Saugeen And Thames Rivers, Ontario, Canada, 1981-85. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology.*, 17: 741 (1988).
- Fujii Y., Haraguchi K., H. Harada K., Hitomi T., Inoue K., Itoh Y., Watanabe T., Takenaka K., Uehara S., Yang H.R., Kim M.Y., Moon C. S., Kim H.S., Wang P., Liu A., Hung N., Koizumi A.**, Detection Of Dicofol And Related Pesticides In Human Breast Milk From China, Korea And Japan, *Chemosphere* 82(2011) 25-31.
- Galiatsatou P., Metaxas M., Arapoglou D., Kasselouri-Rigopoulou V.**, Treatment Of Olive Mill Waste Water Mith Activated Carbons From Agricultural By-Products. *Waste Management* 22(2002) 803-812.
- Gao Ping, Chen Xueming, Schen Feng, Guohua Chen**, Removal Of Chromium (VI) From Wastewater By Combined Electrocoagulation-Electroflotation Without A Filter, *Separation And Purification Technology* 43 (2005) 117-123.
- Ge J, Jiuhui Qu, Pengju Lei, Huijuan Liu**, New Bipolar Electrocoagulation–Electroflotation Process For The Treatment Of Laundry Wastewater Separation And Purification Technology 36 (2004) 33–39.
- Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K.**, Treatment Of Fluoride Containing Drinking Water By Electrocoagulation Using Monopolar And Bipolar Electrode Connections, *Chemosphere* 73 (2008) 1393–1400.
- Golder A.K., Hridaya N., Samanta A.N., Ray S.**, Electrocoagulation Of Methylene Blue And Eosin Yellowish Using Mild Steel Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials B127* (2005) 137-140.
- Golder A.K., Samanta A.N. Et Ray S.**, Removal Of Cr³⁺ By Electrocoagulation In Multiple Electrodes: Bipolar And Monopolar Configurations, *Journal Of Hazardous Materials* 141 (2007) B 653-661.
- Golder A.K., Samanta A.N., Ray S.**, Removal Of Trivalent Chromium By Electrocoagulation, *Separation And Purification Technology* 53 (2007) A 33-41.
- Gomes J.A.G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J. R., Irwin G., Mcwhinney H., Grady T., Peterson E. Et Cocke D. L.**, Arsenic Removal By Electrocoagulation Using Combined Al–Fe Electrode System And Characterization Of Products, *Journal Of Hazardous Materials* 139 2007 220-231.

- Gurses A., Mehmet Y., Cetin D.**, Electrocoagulation Of Some Reactive Dyes: A Statistical Investigation Of Some Electrochemical Variables, *Waste Management* 22(2002) 491-499.
- Guzzella L., Feretti D., Monarca S.**, Advanced Oxidation And Adsorption Technologies For Organic Micropollutant Removal From Lake Water Used As Drinking-Water Supply, *Water Research*, 36 (2002) 4307-4318.
- Habibi M. H. Et Talebian N.**, Photocatalytic Degradation Of An Azo Dye X6g In Water: A Comparative Study Using Nanostructured Indium Tin Oxide And Titanium Oxide Thin Films, *Dyes And Pigments* 73 (2007) 186-194.
- Hanafi F., O. Assobhei, M. Mountadar**, Detoxification And Discoloration Of Moroccan Olive Oil Mill Wastewater By Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials* 174 (2010) 807-812.
- Hansen H.K, Nunez P., Raboy D., I.Schipacasse, R.Grandon**, Electrocoagulation In Wastewater Containing Arsenic: Comparing Different Process Designs, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3464-347.
- Haraguchi K., Kitamura E., Yamashita T., Kido A.**, Simultaneous Determination Of Traces Pesticides In Urban Air. *Atmos. Environm.* 28 N°7 1319-1328 1994.
- Heidmann I., Calmano W.**, Removal Of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) And Cr(VI) Present In Aqueous Solutions By Aluminium Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials* 152 (2008) 934-941.
- Henriksen T., B. Svensmark, R.K. Juhler**, Analysis Of Metribuzin And Transformation Products In Soil By Pressurized Liquid Extraction And Liquid Chromatographic-Tandem Mass Spectrometry, *J. Chromatography A* 957 (2002) 79 - 87.
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Ones R.**, Comparing The Performance Of Various Advanced Oxidation For Treatment Of Acetone Contaminated Water, *Journal Of Hazardous Materials* 92(2002) 33-50.
- Hoigné J.**, In: S.Stucki (Ed.), *The Chemistry Of Ozone In Water*, Process Technologies For Water Treatment, Plenum Press, New York, 1988.
- Holt P.K., Barton G. W., Wark M., Mitchell C. A.**, A Quantitative Comparison Between Chemical Dosing And Electrocoagulation, *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 233-248.
- Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A.**, The Future For Electrocoagulation As A Localised Water Treatment Technology, *Chemosphere* 59 (2005) 355-367.
- Hu C.Y, Lo S.L., Kuan W.H., Lee Y.D.**, Simulation The Kinetics Of Fluoride Removal By Electrocoagulation (Ec) Process Using Aluminium Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials* 145 (2007) 180-185.
- Hu C.Y., Lo S.L., Kuan W.H.**, Effects Of Co-Existing Anions On Fluoride Removal In Electrocoagulation (Ec) Process Using Aluminium Electrodes, *Water Research* 37 (2003) 4513-4523.
- Hu C.Y., Lo S.L., Kuan W.H., Lee Y.D.**, Removal Of Fluoride From Semiconductor Wastewater By Electrocoagulation-Flotation, *Water Research* 39 (2005) 895-901.
- Huang C.P., Dong C., Tang Z.**, Advanced Chemical Oxidation: Its Present Role And Potential Future In Hazardous Waste Treatment, *Waste Management.* 13 (1993) 361-377.
- Ibanez J.G., Msiungh M., Szafran Z.**, Remediation Of The Environment-Part4-Color Removal Of Simulated Wastewater By Electrocoagulation-Electroflotation, *Journal Of Chemical Education* 75 (8) (1998)1040.
- Iconomou D., Arapoglou D., Stefanoudaki E., Koutsaftakis A.**, Evaluation Of Methods For The Extraction Endogenous Enzymes From The Olive Fruit And Their Effect In Releasing Of Total Phenols In Olive Oil, In: *Proc. Of Sixth Panhellenic Congress Of Food And Technology*, Thessaloniki, Greece.(1998)
- Ilisz I., Dombi A., Moyoosi K., Farkas A., Dekany I.**, Removal Of 2-Chlorophenol From Water By Adsorption Combined With TiO₂ Photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 39(2002) 247-256.

- Inan H., Dimoglo A., Simsek H., Karpuzcu M.**, Olive Oil Mill Wastewater Treatment By Means Of Electrocoagulation, Separation And Purification Technology 36 (2004) 23-31.
- Inpv.** Instrument De Développement De La Protection Phytosanitaire. 1999.
- İrdemez S. , Demircioğlu N., Yildiz Y.Ş.**, The Effects Of Ph On Phosphate Removal From Wastewater By Electrocoagulation With Iron Plate Electrodes, Journal Of Hazardous Materials 137 (2006) B 1231-1235.
- İrdemez S., Yildiz Y.Ş., Tosunoğlu V.**, Optimization Of Phosphate Removal From Wastewater By Electrocoagulation With Aluminum Plate Electrodes, Separation And Purification Technology 52 (2006)A 394-401.
- Istamboulie G., Durbiano R., Fournier D., Marty J-L, Noguer T.**, Biosensor-Controlled Degradation Of Chlorpyrifos And Chlorfenvinfos Using A Phosphotriesterase-Based Detoxification Column, Chemosphere 78 2(010) 1-6.
- Jiang J.Q., Graham N., André C., Kelsall G.H., Brandon N.**, Laboratory Study Of Electro-Coagulation-Flotation For Water Treatment, Water Res, 36 (2002) 4064-4078.
- Joffe L., Knieper L.**, Industrial. Wastewater 20 (2000).
- Joyes W.A.**, Quaterly Review, Vol.23, 1969, P.73.
- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N.**, Comparison Of Treatment Potential Of Electrocoagulation Of Distillery Effluent With And Without Activated Areca Catechu Nut Carbon, Journal Of Hazardous Materials B 137 (2006) 1803-1809.
- Kasprzyk-Hordern B., Ziolek M., Nawrocki J.**, Catalytic Ozonation And Methods Of Enhancing Molecular Ozone Reactions In Water Treatment, Applied Catalysis B: Environmental 46 (2003) 639-669.
- Kesraoui Abdessalem A, Bellakhal N, Oturan N, Dachraoui M., Oturan N.**, Treatment Of A Mixture Of Three Pesticides By Photo- And Electro-Fenton Processes Desalination 250 (2010) 450-455.
- Kesraoui Abdessalem A., Oturan N., Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan M. A.**, Experimental Design Methodology Applied To Electro-Fenton Treatment For Degradation Of Herbicide Chlortoluron, Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 334-341.
- Khataee A.R., V. Vatanpour, Amani Ghadim A.R.**, Decolorization Of C.I. Acid Blue 9 Solution By Uv/Nano-Tio₂, Fenton, Fenton-Like, Electro-Fenton And Electrocoagulation Processes: A Comparative Study, Journal Of Hazardous Materials 161 (2009) 1225–1233.
- Khoufi S., Aloui, F. Sayadi S.**, Pilot Scale Hybrid Process For Olive Mill Wastewater Treatment And Reuse, Chemical Engineering And Processing 48 (2009) 643–650.
- Khoufi S., Feki F. Et Sayadi S.**, Detoxification Of Olive Mill Wastewater By Electrocoagulation And Sedimentation Processes, J. Hazard. Mater , 142 (2007) 58-67.
- Kim Tak-Hyun, Chulhwan Park, Eung-Bai Shin, Sangyong Kim**, Decolorization Of Disperse And Reactive Dyes By Continuous Electrocoagulation Process, Desalination 150 (2002) 165-175.
- Kitous O., A.Cheikh, H.Lounici, H.Grib, A.Pauss, N.Mameri**, Application Of The Electrosorption Technique To Remove Metribuzin Pesticide, Journal Of Hazardous Materials 161 (2009) 1035–1039.
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M., Sozbir M.**, Operating Cost Analysis Of Electrocoagulation Of Textile Dye Wastewater, Separation And Purification Technology. 37 (2004) 117–125.
- Koby M., Hiza H., Senturka E., Aydinera C., Demirbasb E.**, Treatment Of Potato Chips Manufacturing Wastewater By Electrocoagulation, Desalination 190 (2006) 201–211.
- Koby M., O.T.Can, M.Bayramoglu**, Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Using Iron And Aluminium Electrodes, J. Hazard. Mater B 100 (2003)163-178.
- Koby M., Taner Can O., Bayramoglu M.**, Treatment Of Textile Wastewaters By Electrocoagulation Using Iron And Aluminium Electrodes, Journal Of Hazardous Materials B100 (2003) 163-178.

- Komilis D. P., Karatzas E., Halvadakis C.P.**, The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques Original Research Article Journal of Environmental Management 74 (2005) 339-348.
- Jørgen Stenersen** Chemical Pesticides: Mode of Action and Toxicology CRC PRESS (2010).
- Kraft A., Stadelmann M., Blaschke M.**, Anodic Oxidation With Doped Diamond Electrodes: A New Advanced Oxidation Process, Journal Of Hazardous Materials B 103 (2003) 247-261.
- Kumar P. Ranta, Sanjeev Chaudhari, Kartic C.Khilar Et Mahajan S.P.**, Removal Of Arsenic From Water By Electrocoagulation, Chemosphere 55 (2004) 1245-1252.
- Labanowski J., Pallier V. And Feuillade-Cathalifaud G.**, Study Of Organic Matter During Coagulation And Electrocoagulation Processes: Application To A Stabilized Landfill Leachate, Journal Of Hazardous Materials 179(2010) 166-172.
- Lai Chen-Lee , Lin Kuen-Song**, Sludge Conditioning Characteristics Of Copper Chemical Mechanical Polishing Wastewaters Treated By Electrocoagulation, Journal Of Hazardous Materials B 136 (2006) 183-187.
- Langlais B., Reckhow D.A., Brink D.R** (Eds), Ozone In Water Treatment: Application Engineering, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, Usa, 1991.
- Lapertot M., S. Ebrahimi, S. Dazio, A. Rubinelli, C. Pulgarin**, Photo-Fenton And Biological Integrated Process For Degradation Of Mixture Of Pesticides, Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry 186 (1) (2007) 34–40.
- Lawrence J. R., Eldan M. And Sonzogni W. C.**, Metribuzin And Metabolites In Wisconsin (U.S.A.) Well Water, Water Research 27 (1993) 1263-1268.
- Leonard A.**, Environnement Et Génétique, Cabay, 1984.
- Leonard R. A.**, Movement Of Pesticides Into Surface Waters. In Pesticides In The Soil Environment. Soil Science Society Of America Book Series, N° 2, Madison, Wi, Usa, (1990) 303-349.
- Lin C-J., Lo S.L, Kuo.C.Y. Et Wu C.H**, Pilot Scale Electrocoagulation With Bipolar Aluminium Electrodes For On-Site Domestic Grewatere Reuse, Technical Notes Journal Of Environmental Engineering©Asce / March 2005/ 491.
- Linares-Hernández I., Barrera-Díaz C., Roa-Morales G., Bilyeu B., Ureña-Núñez F.**, A Combined Electrocoagulation–Sorption Process Applied To Mixed Industrial Wastewater, Journal Of Hazardous Materials 144 (2007) 240-248.
- Lozano-García B., Parras-Alcántara L., Del Toro Carrillo de Albornoz M.** Effects of oil mill wastes on surface soil properties, runoff and soil losses in traditional olives groves in southern Spain CATENA 85 (2011) 187-193.
- Ludvik J., P. Zuman**, Adsorption Of 1,2,4-Triazine Pesticides Metamitron And Metribuzin On Lignin, Microchem. J. 64 (2000) 15 – 20.
- Mababa D., Oturan N., Oturan M. A.**, Removal Of Methyl Parathion From Water By Electrochemically Generated Fenton’s Reagent, Chemosphereme 66 (2007) 841-848.
- Machado Da Hora A.E., Xavier T. P., De Souza D. R, De Miranda J. A., Mendonca Duarte E. T. F., Ruggiero R., De Oliveira L., Sattler C.**, Solar Photo-Fenton Treatment Of Chip Board Production Waste Water, Solar Energy 77 (2004) 583-589.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C.**, Photocalysis With Solar Energy At A Pilot-Plant Scale: An Overview, Applied Catalysis B: Environmental 37(2002) 1-15.
- Maloschik E., Andrés E., Gyöngyvér H., Darvas B. Et Székács A.**, Monitoring Water-Polluting Pesticides In Hungary Microchemical Journal 85 (2007) 88-97.
- Mameri N., A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou**, Defluoridation Of Septentrional Sahara Water Of North Africa By Electrocoagulation Process Using Bipolar Aluminium Electrode, Water Res. 32 (1998) 1604–1612.
- Mameri N., F. Halet, M. Drouiche, H. Grib, H. Lounici, A. Pauss, D. Piron Et D.Belhocine.** Treatment Of Olive Mill Washing Water By Ultrafiltration The Canadian Journal Of Chemical Engineering, 78 (2000)590-595.

Références bibliographiques

- Martins A.F., Wilde M.L., Vasconcelos T.G., Henriques D.M.**, Nonyphenol Polyethoxylate Degradation By Means Of Electrocoagulation And Electrochemical Fenton, Separation Purification Technology 50 (2006) 249-255.
- Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Vial Ch., Barkaoui M.**, Studies On The Decolorization Of Textile Dye Wastewater By Continuous Electrocoagulation Process, Chemical Engineering Journal 149 (2009) 207-214.
- Meunier N., Drogui P., Montané C., Hausler R., Mercier G., Blais J.F.**, Comparison Between Electrocoagulation And Chemical Precipitation For Metals Removal From Acidic Soil Leachate, Journal Of Hazardous Materials B 137 (2006) 581-590.
- Mohanty N.R., I.W.Wei**; Oxidation Of 2, 4 Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms And Their Practical Applications; Hazardous Waste And Hazardous Materials, 10 (1993) 171-183.
- Mollah M.Y.A., Pathak S.R., Patil K.P., Vayuvegula M., Agrawal T. S., Gomes J.A.G., Kesmez M., Cocke D.L.**, Treatment Of Orange II Azo-Dye By Electrocoagulation (Ec) Technique In A Continuous Flow Cell Using Sacrificial Iron Electrodes, Journal Of Hazardous Materials B 109 (2004) 165-171.
- Mollah M.Y.A., R.Schennach, J.R.Parga, D.L.Cocke**, Electrocoagulation (EC)-Science and Applications, Journal Of Hazardous Materials, 84 (2001) 29-41.
- Moren-Castilla C., Carrasco-Marin F., Lopez-Ramon M.V, Alvarez-Merino Miguel A.**, Chemical And Physical Activation Of Olive-Mill Waste Water To Produce Activated Carbons, Carbon 39 (2001) 1415-1420.
- Mpofu B.**, The Effect Of Leaching On Metribuzin Activity. Zimbabwe Journal Of Agricultural Research 29 (1991) 47-52.
- Mueller J.F., F.Harden, L.M.Toms, R.Symons, P.Fürst**, Persistent Organochlorine Pesticides In Human Milk Samples From Australia, Chemosphere, 4 (2008) 712 - 720.
- Muruganandham M., Swaminathan M.**, Solar Driven Decolourisation Of Reactive Yellow 14 By Advanced Oxidation Processes In Heterogeneous And Homogeneous Media, Dyes And Pigments 72 (2007) 137-143.
- Muskat L., L.Feigelson, L.Bir, A. Muskat**, Reaction Patterns In Photooxidative Degradation Of Two Herbicides, Chemosphere (36) 1998, 1485-1492.
- Noyes W.A., Leighton Jr.P.A.**, The Photochemistry Of Gases, Dover, New York, 1941.
- O.M.S.** L'utilisation Des Pesticides En Agriculture Et Conséquences Pour La Santé Publique. Genève, 1991.
- O.M.S./UNICEF, 2000.** Global Water Supply And Sanitation Assessment 2000 Report. World Health Organisation And United Nations Children's Fund, USA.
- Oturán M. A., Edelahe M.C., Oturan N., El Kacemi K., Aaron J.J.**, Kinetics Of Oxidative Degradation/Mineralization Pathways Of The Phenylurea Herbicides Diuron, Monuron And Fenuron In Water During Application Of The Electro-Fenton Process, Applied Catalysis B: Environmental 97 (2010) 82-89.
- Oturán N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J.**, Study Of The Toxicity Of Diuron And Its Metabolites Formed In Aqueous Medium During Application Of The Electrochemical Advanced Oxidation Process "Electro-Fenton", Chemosphere 73 (2008) 1550-1556.
- Outran M.A., Outran N., Aaron J.J.**, Traitement Des Micropolluants Organiques Dans L'eau Par Des Procédés D'oxydation Avancée, Actualité Chimique (2004) 277-278 : 57-64.
- Paredes M.J., M.Monteoliva-Sanochez, E.Monero, J.Perez, A.Ramos-Cormenzana, J.Martinez**, Effect Of Waste Waters From Olive Oil Extraction Plants On The Bacterial Population Of Soil. Chemosphere, 15 (1986) 659-664.
- Parekh B.K.**, Ph.D.Dissertation, Pennsylvania State University, State College, Pa, 1979.
- Peek D., A.P. Appleby**, Phytotoxicity, Adsorption, And Mobility Of Metribuzin And Its Ethylthio Analog As Influenced By Soil Properties, Weed Science. 37 (1989) 419-423.

- Pesson P.**, Pesticides Et Gibier Maladies Du Gibier, Gauthier-Villars, Bordas, 1978.
- Phalakornkule C., P. Sukkasem, C. Mutchimsattha**, Hydrogen Recovery From The Electrocoagulation Treatment Of Dye-Containing Wastewater, *International Journal Of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10934-10943.
- Pimentel D.**, Amounts Of Pesticides Reaching Target Pests: Environmental Impacts And Ethics. *Journal Of Agricultural And Environmental Ethics* 8 (1995) 17-29.
- Pogrebnyaya V. L., A. A. Klimenko, T. N. Bokovikova, E. P. Tsymbal And N. P. Pronina** In Their Study On Purification Of Waste Water Of Heavy Metals By Electrocoagulation. *Chemical And Petroleum Engineering* 31 (1995) 280-281.
- Pontié M.** Les techniques séparatives à membranes pour la potabilisation. In Colloque Aquatech, 2004.
- Pouet M.F.**, Grasmick A., *Water Science.Technology*.31 (3/4) (1995)275.
- Pourbaix M.**, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions Paperback, 1974.
- Qianhai Zuo, Xueming Chen, Wei Li, Guohua Chen**, Combined Electrocoagulation And Electroflotation For Removal Of Fluoride From Drinking Water, *Journal Of Hazardous Materials* 159 (2008) 452–457.
- Quesada-Molina C., A. M. Garcia-Campana , L. Del Olmo-Iruela , M. Del Olmo**, Large Volume Sample Stacking In Capillary Zone Electrophoresis For The Monitoring Of The Degradation Products Of Metribuzin In Environmental Samples, *Journal Of Chromatography A* 1164 (2007) 320–328.
- Ramade R.**, *Éléments D'écologie, Ecologie Appliquée*. 3eme Edition, Macgrow6hill Paris, 1982.
- Ramdani A.,Taleb S., Benghalem A., Ghaffour N.**, Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials *Desalination* 250 (2010) 408-413.
- Rauzy S.**, Les Résidus De Pesticides Dans Les Eaux Souterraines. *Annales De L'association Nationale Pour La Protection Des Plantes*, 5 (1987) 95-105.
- Rivas F.J., Beltran F.J, Gimeno O.Et Frades J.**, Treatment Of Olive Oil Mill Wastewater By Fenton's Reagent, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*. 49 (2001) B 1873-1880.
- Rivas F.J., Gimeno O., Portela J., De La Ossa E.M, Et Beltran F.J.**, Supercritical Water Oxidation Of Olive Oil Mill Wastewater, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001)A, 3670-3674.
- Roa Morlaes G., Medina E.C., Cotero J.A., Bilyeu B., Diaz C.B.**, Aluminium Electrocoagulation With Peroxide Applied To Wastewater From Pasta And Cookie Processing, 54 (2007) 124-129.
- Saajak De Koning, ATAS, Veldhoven, The Neteherlands, Ray Perkins, ATAS**, Cambridge, UK. The Vision Automated Solid Phase Extraction System For GC-MS: An Evaluation Of Its Performance For Triazine Herbicides At Ng/L Levels In Drinking Water ATAS A Total Analytical Solution Chromatography Technical Notes N°20.
- Sakamoto M., Tsutsumi T.**, Applicability Of Headspace Soild-Phase Microextration To The Determination Of Multi-Class Pesticides In Water, *Journal Of Chromatography A*, 1028 (2004) 36-64.
- Sanjeev Kumar N., Sudha Goel**, Factors Influencing Arsenic And Nitrate Removal From Drinking Water In A Continuous Flow Electrocoagulation (Ec) Process, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 528–533.
- Sanusi A., Millet M., Wortham H., Mirabel P.**, A Multiresidue Method For Determination Of Levels Of Pesticides In Atmosphere, *Analysis* 25 302-308 1997.
- Schiavon M., Perrin-Ganier C., Portal J.M.**, La Pollution De L'eau Par Les Produits Phytosanitaires : Etat Et Origine. *Agronomie*, 15 (1995) 57-170.
- Segura Y., Molina R., Martínez F., Melero J.A.**, Integrated Heterogeneous Sono–Photo Fenton Processes For The Degradation Of Phenolic Aqueous Solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 417–424.
- Seiss M., Gahr A., Niessner R.**, Improved Aox Degradation In Uv Oxidative Waste Water Treatment By Dialysis With Nanofiltration Membrane, *Water Research* 35 (2001) 3242-3248.

- Şengil İ. Ayhan, Özacar M.**, The Decolorization Of C.I. Reactive Black 5 In Aqueous Solution By Electrocoagulation Using Sacrificial Iron Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials* 161 (2009) 1369-1376.
- Şengil İ. Ayhan, Özacar M.**, Treatment Of Dairy Wastewaters By Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials B* 137 (2006)1197-1205.
- Shah J., Jan M. R., Ara B. Et Mohammad M.**, Extractive Spectrophotometric Method For Determination Of Metribuzin Herbicide And Application Of Factorial Design In Optimization Of Various Factors, *Journal Of Hazardous Materials* 164 (2009) 918-922.
- Shemer H., K.G.Linden**, Degradation And By Product Formation Of Diazinon In Water During UV And UV/H₂O₂ Treatment, *Journal Of Hazardous Materials*. 136 (3) (2006) 553–559.
- Shen F., Chen X., Gao P., Chen G.**, Electrochemical Removal Of Fluoride Ions From Industrial Wastewater, *Chemical Engineering Science* 58 (2003) 987-993.
- Sigg L., W.Stumm Et P.Behra** *Chimie Des Milieux Aquatiques*, Ed.Masson, Paris (1992).
- Singh N.**, Adsorption Of Herbicides On Coal Fly Ash From Aqueous Solutions *Journal Of Hazardous Materials* 168 (2009) 233-237.
- Spencer W.F., Cliath, M.M.**, Movement Of Pesticides From Soil To The Atmosphere. In D.A. Kurtz: *Long Range Transport Of Pesticides*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, (1990) 1-16.
- Standard Methods For The Examination Of Water & Wastewater:** Centennial Edition 21stedition , American Public Health Assoc, USA, (2005).
- Sun Y., J.J. Pignatello**, Photochemical Reactions Involved In The Total Mineralization Of 2,4-D By Iron(3+)/Hydrogen Peroxide/Uv, *Environmental Science & Technology*. 27 (1993) 304–310.
- Sutherland J., Adams C., Kekobab J.**, Treatment Of Mtbe By Air Stripping, Carbon Adsorption, And Advanced Oxidation: Technical An Economic Comparison For Five Ground Waters, *Water Research* 38 (2004) 193-205.
- Tasaki T., Wada T., Fujimoto K., Kai S., Ohe K., Oshima T., Baba Y., Kukizaki M.**, Degradation Of Methyl Orange Using Short-Wavelength Uv Irradiation With Oxygen Microbubbles, *Journal Of Hazardous Materials* 162 (2009) 1103–1110.
- Taylor A.W., Spencer W. F.**, Volatilization And Vapor Transport Processes. In *Pesticides In The Soil Environment*. Soil Science Society Of America Book Series, N°2, Madison,Wi,Usa, (199) 213-269.
- Tezcan Un U., Ugur S., Koparal A.S., Bakir Ogutvrenen U.**, Electrocoagulation Of Olive Mill Wastewaters, *Separation And Purification Technology* 52 (2006)0136-141.
- Torres R.A., Mostea R., Pétrier C., Pulgarin C.**, Experimental Design Approach To The Optimization Of Ultrasonic Degradation Of Alachlor And Enhancement Of Treated Water Biodegradability, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 425-430.
- Tsioulpas A., Dimou D., Iconomou D., Aggelis G.**, Phenolic Removal In Olive Oil Mill Wastewater By Strains Of *Pleurotus* Spp.In Respect To Their Phenol Oxidase (Laccase) Activity. *Bioresource Technology* 84 (2002) 251- 257.
- Tugba Olmez**, The Optimization Of Cr(VI) Reduction And Removal By Electrocoagulation Using Response Surface Methodology, , *Journal Of Hazardous Materials* 162 (2009) 1371–1378.
- U.S. Environmental Protection Agency.** Health Advisory--Metribuzin. Office Of Drinking Water (1987).
- Umran Tezcan Un, A. Savas Koparal, Ulker Bakir Ogutveren**, Electrocoagulation Of Vegetable Oil Refinery Wastewater Using Aluminum Electrodes, *Journal Of Environmental Management* 90 (2009) 428–433.
- Van Der Werf Hayoo M.G. Et Zimmer C.**, Un Indicateur d'impact Environnemental De Pesticides Basé Sur Un Système Expert A Logique Floue. INRA, *Le Courier De l'Environnement* N°34, Juillet 1998.
- Vessela J., Acobas F., Benanou D. Et Guinamant J.L**, La Chromatographie Liquide Couplée Au Spectromètre De Masse En Temps De Vol Spectraanalyse, 220, Mai-Juin

(2001).

Vilhunen S., Vilve M., Vepsalainen M., Sillanpaa M., Removal Of Organic Matter From A Variety Of Water Matrices By Uv Photolysis And Uv/H₂O₂ Method, *Journal Of Hazardous Materials* 179 (2010) 776-782.

Vivek Narayanan N., Mahesh Ganesan, Use Of Adsorption Using Granular Activated Carbon (Gac) For The Enhancement Of Removal Of Chromium From Synthetic Wastewater By Electrocoagulation, *Journal Of Hazardous Materials* 161 (2009) 575–580.

Wailing C., Fenton's Reagent Revisited, *Accounts Of Chemistry. Research.* 8 (1975) 125 – 131.

Weed Science Society Of America (Wssa). *Herbicide Handbook*. 5th Edition. Champaign, Il 1983.

Whittaker K.F., Nye J.C., Wukasch R.F., Kazimier, H.A., Cleanup And Collection Of Wastewater Generated During Cleanup Of Pesticide Application Equipment. Communiqué Présenté Au National Hazardous Waste Symposium, A Louisville, KY (1980).

Whittaker K.F., Nye J.C., Wukasch R.F., Squires R.J., York A.C. Et Kazimier H.A., Collection And Treatment Of Wastewater Generated By Pesticide Application. Rapport N° 600/2-82-028 De L'epa (1982).

Wilcock A.E., Hay S.P., *Canadian Textile Journal*.108 (4)(1991)37.

Wilcock A.E., *Textile Chemistry*.Colorist 24(11) (1992)29.

Win Y.Y., Kumke M. U., Specht C.H, Schindelin A. J., Kolliopoulos G., Ohlenbush G., Kleiser G., Hesse S. Et Frimmel F. H., Influence Of Oxidation Of Dissolved Organic Matter (Dom) On Subsequent Water Treatment Processes, *Water Research* 34 (2000) 2098-2104.

Wolff J.P., *Manuel Des Corps Gras*, Tome 1 Ed Technique Et Documentaire, Lavoisier, Paris (1992).

Wu Chung-Hsin, Chung-Liang Chang, Chao-Yin Kuo, Decolorization Of Procion Red MX-5B In Electrocoagulation (EC), UV/TiO₂ And Ozone-Related Systems, *Dyes And Pigments* 76 (2008) 187-194.

Yildiz Y. Ş., Koparal A.S., İrdemez Ş., Keskinler B., Electrocoagulation Of Synthetically Prepared Waters Containing High Concentration Of Nom Using Iron Cast Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials*, 139 (2007) 373-380.

Yilmaz A. Erdem, Recep Boncukcuoğlu, M. Muhtar Kocakerim, Bülent Keskinler, The Investigation Of Parameters Affecting Boron Removal By Electrocoagulation Method, *Journal Of Hazardous Materials* 125 (2005) 160-165.

Zaroual Z., Azzi M., Saib N., Chainet E., Contribution To The Study Of Electrocoagulation Mechanism In Basic Textile Effluent, *Journal Of Hazardous Materials B* 131 (2006) 73-78.

Zaviska F., Drogui P., Blais J-F., Mercier G., Lafrance P., Experimental Design Methodology Applied To Electrochemical Oxidation Of The Herbicide Atrazine Using Ti/Iro₂ And Ti/Sno₂ Circular Anode Electrodes, *Journal Of Hazardous Materials*,185(2011)1499-1507.

Zewiener C. Et Frimmel F.H., Oxidative Treatment Of Pharmaceuticals In Water, *Water. Research* 34 (2000) 1881-1885.

Sites internet:

Les procédés à membrane pour le traitement de l'eau et l'assainissement, fond national pour le développement des adductions de l'eau disponible sur le site www.fndae.fr/documentation/PDF/fndae14-a.pdf (consulté avril 2011).

NEWSLETTER N° 41 - Août 2010 www.agro-alimentarias.coop/ficheros/doc/03023.pdf (consulté mai 2011)

Memotec n°8.L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable disponible sur le site www.dynavive.eu/DocusPDF/EliminationPesticides.pdf (consulté décembre 2010)

Références bibliographiques

Van der Werf Hayo M. G., évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement Le Courrier de l'environnement n°31, août 1997 disponible sur www.inra.fr/dpenv/hayowc31.htm (consulté décembre 2010).

UNICEF <http://www.unicef.org/french/mdg/environment.html>

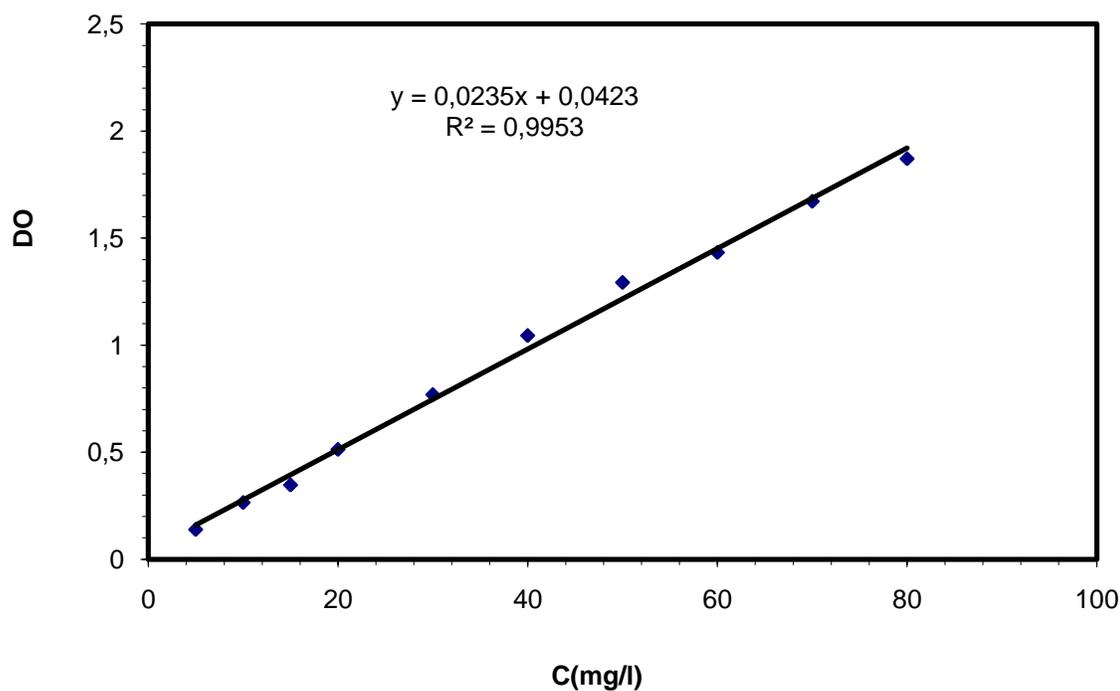
INRA http://www.inra.fr/presse/introduction_sia_pesticides_et_milieus_aquatiques
La-production-algerienne-d-huile-d-olives-chute-tres-fortement_a2158.html
<http://www.econostrum.info/> (consulté mai 2011)

ANNEXES

Annexes

ANNEXES:

Annexe 1: Courbe d'étalonnage de la métribuzine :



Annexe 2 : Mesure de la demande chimique en oxygène DCO :

Appareillage :

- Un photomètre UV-visible pour travailler à 600 nm.
- Cellule de quartz.

Préparation des tubes :

- 2ml de $K_2Cr_2O_7$ (oxydant en milieu acide + $HgSO_4$ souvent déjà incorporé)
- 1 ml de $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$ (sulfate d'argent en milieu acide)

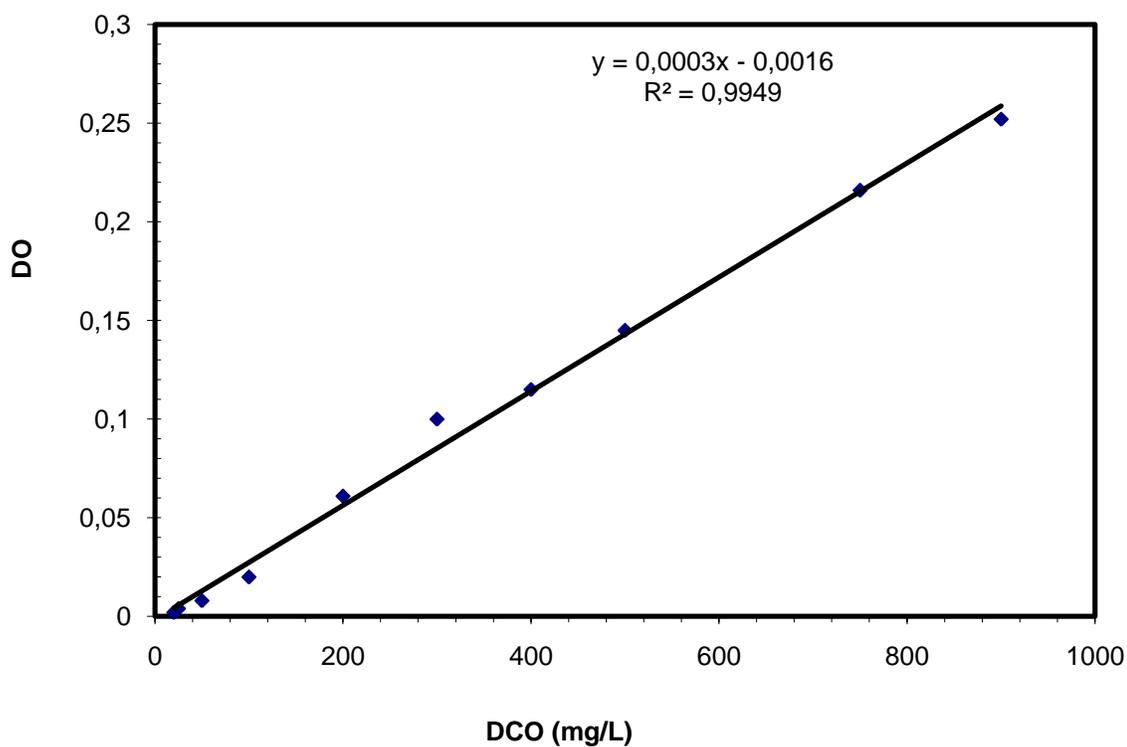
Annexes

Immédiatement après l'ajout, les tubes doivent être fermés afin d'éviter toute évaporation suite au fort échauffement dû à une réaction exothermique. Bien mélanger, si possible au vortex, et laisser refroidir à température ambiante.

Les tubes peuvent être conservés au froid pour une utilisation ultérieure. Cependant, avant de les utiliser, il faut qu'ils soient à température ambiante.

- Mettre le bloc chauffant en marche pendant au moins 30 minutes, à 148°C jusqu'à ce que le voyant de chauffe (heating) s'éteigne.
- Prendre un tube échantillon, ajouter pré 2 ml d'eau à analyser. Fermer le tube et agiter (attention au dégagement de chaleur). Chaque échantillon doit être analysé au moins en double pour une meilleure précision.
- Positionner les tubes dans le bloc chauffant préalablement préchauffé, régler le minuteur sur 120minutes.
- Après minéralisation des tubes, le bloc s'arrête automatiquement de chauffer.
- Sortir les tubes, les laisser refroidir 10 minutes (sur un porte tube), agiter puis laisser refroidir à température ambiante.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à 600 nm.
- La DCO de l'échantillon est déduite de la courbe d'étalonnage.

Annexes



Courbe d'étalonnage DCO en fonction de la DO

Annexe 3 : Dosage des polyphénols totaux

Réactifs :

Solution de carbonate de sodium (20%)

- Dissoudre 20 g de carbonate de sodium dans 100 ml d'eau distillée

Protocole :

Mélanger respectivement :

- 0,5 ml d'échantillon compléter à 10 ml en eau distillée

Annexes

- 0,5 ml du réactif de Folin –Ciocalteu
- Après 3 minutes, ajouter 1 ml d'une solution de carbonate de sodium (20%)
- Mettre dans un bain marie bouillant pendant 1 minute
- Laisser la coloration se développer pendant 2 heures

Lire la densité optique à 725nm

- **Annexe 4 : Dosage des TSS**

- Centrifuge un volume d'échantillon durant 20 minutes
- Recueillir le culot, le déposer dans une capsule préalablement séchée à 105° C
- Sécher ensuite la capsule et son contenu à 105 °C
- Laisser refroidir dans un dessiccateur, puis peser.