

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire de Biotechnologies Environnementales et génie des procédés

Thèse de doctorat en

Génie de l'Environnement

**TRAITEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE RECALCITRANTE PAR
LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

Saliha KHALDI épouse AOUMEUR

Sous la direction de M . Hakim LOUNICI, Professeur à l'U de BOUIRA

Présentée et soutenue publiquement le (13/02/2019)

Composition du Jury :

Président	M. Abdelmalek CHERGUI,	Professeur à l'ENP
Promoteur	M . Hakim LOUNICI,	Professeur à l'U de BOUIRA
Examineurs	Mme. Faroudja MOHELLEBI,	Professeur à l'ENP
	M. Redha YEDDOU	Professeur à l'U de BOUMERDES
	Mme. Farida FERNANE	Professeur à UMMTO
	M. Abdelkader NAMANE	M C A à l'ENP

ENP 2019

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie de l'Environnement

Laboratoire de Biotechnologies Environnementales et génie des procédés

Thèse de doctorat en

Génie de l'Environnement

**TRAITEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE RECALCITRANTE PAR
LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

Saliha KHALDI épouse AOUIMEUR

Sous la direction de M. Hakim LOUNICI, Professeur à l'U de BOUIRA

Présentée et soutenue publiquement le (13/02/2019)

Composition du Jury :

Président	M. Abdelmalek CHERGUI,	Professeur à l'ENP
Promoteur	M. Hakim LOUNICI,	Professeur à l'U de BOUIRA
Examineurs	Mme. Faroudja MOHELLEBI,	Professeur à l'ENP
	M. Redha YEDDOU	Professeur à l'U de BOUMERDES
	Mme. Farida FERNANE	Professeur à UMMTO
	M. Abdelkader NAMANE	M C A à l'ENP

ENP 2019

Dédicaces

A mes chères grands-mères

A mes très chers parents

A mes chers enfants et à mon mari

A mes chers frères et sœurs

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire de Biotechnologies Environnementales et génie des procédés (Biogep) département de Génie de l'Environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier Dieu le miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'achever ce travail.

Je tiens à remercier les directeurs de l'ex laboratoire de biotechnologie et Environnement, les Professeurs LOUNICI Hakim et GRIB Hocine de m'avoir accepté comme chercheur au sein de leur laboratoire, ainsi que pour leur soutien et leurs conseils.

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.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait le Professeur CHERGUI Abdelmalek. Professeur à l'ENP en étant le Président de cet honorable Jury. Qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je suis également très honoré que les Professeurs MOHELLEBI Faroudja. (ENP), YEDDOU Redha (l'Université de Boumerdes), FERNANE Farida (UMMTO) et Dr. NAMANE Abdelkader Maître de Conférences A à l'ENP, aient bien voulu examiner ce travail. Je leur suis particulièrement reconnaissante d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail et aussi pour les nombreuses et pertinentes remarques qu'ils auront à faire.

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

Comme je tiens à remercier l'équipe de l'unité Saidal à leur tête Leila Lmir, qui nous ont aidé à récupérer le rejet avec lequel nous avons travaillé.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية معالجة النفايات الناتجة من مصانع المراهم الصيدلانية بنوعين مختلفين من التقنيات و هما التخثر الكهربائي و البيروكسي التخثر الكهربائي.

التخثر الكهربائي هي التقنية المناسبة لمعالجة النفايات ذات 600 مغ/ل من تركيز المواد العضوية باستعمال الإلكترودات من الألومنيوم فنسبة انحلالها بلغت 95,41 % . لتطبيق نفس التقنية على النفايات ذات 5000 مغ/ل من تركيز المواد العضوية و يجب علينا استبدال زوج من الإلكترودات المستخدمة من الألومنيوم بالحديد نسبة انحلال المواد العضوية بلغت 95 % . اما لمعالجة النفايات ذات 20 غ/ل من تركيز المواد العضوية فالتقنية المناسبة هي البيروكسي تخثر الكهربائي فنسبة انحلال المواد العضوية بلغت 90 %

كلمات مفاتيح: المراهم الصيدلانية ، التخثر الكهربائي ، الحديد ، الألومنيوم ، الإلكترودات.

Abstract

The objective of this work is to study the effectiveness of treatment discharges from factories ointment pharmaceutical by the techniques of electrocoagulation (EC) and peroxi electrocoagulation (PEC). The EC is the appropriate method to achieve a reduction rate of 95.41% of COD from pharmaceutical wastewater charged with 600 mg/L of COD, using aluminum electrode. It is by changing the type of pair of electrodes used in Fe/Al that we could reach a reduction rate of COD 95% by treating pharmaceutical wastewater charged with 5000 mg/L of COD by EC. When the COD pharmaceutical wastewater increase to 20g/L, we can remove more than 90% of COD with the use of péroxi-electrocoagulation process.

Keywords: Ointment pharmaceutical wastewater, electrocoagulation, Aluminum, Iron.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité de traitement des rejets des usines de fabrication des pommades pharmaceutiques par les techniques de l'électrocoagulation (EC) et de la péroxi-électrocoagulation (PEC). L'EC est la méthode appropriée pour atteindre un taux d'abattement de la DCO de 95.41% d'un rejet chargé de 600 mg/L en DCO, en utilisant les électrodes en aluminium. C'est en changeant le type de paire d'électrodes utilisées en Fe/Al que nous avons pu atteindre un taux d'abattement de la DCO de 95% en traitant un rejet chargé de 5000 mg/L par EC. Et pour traiter un rejet chargé de 20 g/L en DCO, c'est la péroxi-électrocoagulation qui nous a permis d'obtenir des rendements d'abattement de la DCO de plus de 90 %.

Mots clés : Rejet d'une pommade pharmaceutique, Electrocoagulation, aluminium, fer, peroxi-électrocoagulation.

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION.....14

CHAPITRE 1: MATIERE ORGANIQUE RECALCITRANTE.....18

1.1 Définition.....18

1.2 Origine des rejets pharmaceutique.....18

1.2.1 La station d'épuration..... 18

1.2.2 Les usines de fabrication.....18

1.2.3 La consommation des médicaments par la population..... 19

1.2.4 Les effluents hospitaliers.....19

1.2.5 Les médicaments vétérinaires..... 19

1.3 La toxicité des rejets pharmaceutiques 20

1.3.1 Nature de la toxicité engendrée par les médicaments..... 20

1.3.1.1 La toxicité aiguë..... 21

1.3.1.2 La toxicité chronique..... 21

1.3.2 La toxicité provoquée par quelques médicaments.....21

1.3.2.1 Les pommades HFM (Huile de foie de Morue).....21

1.3.2.2 Les antibiotiques.....21

1.3.2.3 Les hormones 22

1.3.2.4 Les cytostatiques et les produits anticancéreux 22

1.3.2.5 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS). 22

1.3.2.6 Les antihypertenseurs 22

1.3.2.7 Les composés neurotropes 23

1.3.3 La toxicité d'un mélange de médicament 23

1.4	LES METHODES DE TRAITEMENT DES REJETS PHARMACEUTIQUES.....	24
1.4.1	Procédés biologiques.....	24
1.4.1.1	Traitement aérobie.....	24
1.4.1.2	Traitement anaérobie	24
1.4.2	Procédés physico-chimiques	24
1.4.2.1	Techniques membranaires	24
1.4.2.2	Adsorption sur le charbon actif (C.A.).....	25
1.4.2.3	La chloration	25
	CHAPITRE 2:TECHNIQUE D'ELECTROCOAGULATION.....	28
2.1	Définitions.....	28
2.1.1	Electrocoagulation	28
2.1.2	Coagulation-floculation.....	28
2.1.3	Coagulation.....	28
2.1.4	Floculation	28
2.1.5	Coagulants et floculants :	28
2.2	Théorie de la double couche	29
2.2.1	Potentiel de Nernst.....	30
2.2.2	Potentiel Zêta.....	30
2.3	Electrocoagulation	31
2.3.1	Théorie de l'électrocoagulation	31
2.3.2	Avantages de l'électrocoagulation (EC).....	32
2.3.3	Inconvénients de l'électrocoagulation	33
2.4	Les paramètres qui influent sur la technique d'électrocoagulation	33
2.4.1	La surface des électrodes	33
2.5	LES MECANISMES DE L'ELECTROCOAGULATION.....	36
2.5.1	Les électrodes en aluminium	36
2.5.2	Les électrodes de fer	37
2.6	Principales lois régissant l'électrocoagulation.....	39
2.6.1	Loi de faraday.....	39
2.6.2	Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse	41
2.7	Les études faites sur l'électrocoagulation	42
	CHAPITRE 3: PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)	46
3.1	Introduction.....	46

3.2	Description et caractéristiques du radical OH•	46
3.3	Réactivités des radicaux hydroxyles	46
3.4	Principaux procédés d'oxydations avancées	47
3.4.1	Les principaux POA non photochimiques.....	47
3.4.1.1	Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène.....	47
A.	L'ozonation (O ₃).....	47
B.	La peroxonation(O ₃ /H ₂ O ₂)	48
C.	Réactions de Fenton/Fenton like.....	48
D.	Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	49
E.	Peroxi-électrocoagulation.....	50
3.4.1.2	Les procédés d'oxydation avancée électrochimiques	50
3.4.2	Les principaux procédés d'oxydation avancées photochimiques.....	51
3.4.2.1	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂ /UV)	51
3.4.2.2	La photolyse de l'ozone (O ₃ /UV)	51
3.4.2.3	La photo-peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	52
3.4.2.4	La photo catalyse hétérogène.....	52
3.4.2.5	La réaction de photo-Fenton.....	52
CHAPITRE 4: MATERIELS ET METHODES.....		56
4.1	La matière première.....	56
4.2	Le dispositif expérimental.....	57
4.3	Mode opératoire.....	57
4.4	Méthode Analytique	58
CHAPITRE 5:RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		61
5.1	Application de l'électrocoagulation sur un rejet de la pommade HFM chargée en 600(mg/L) en DCO.....	61
5.1.1	Effet de la densité de courant.....	61
5.1.2	Effet de la concentration en sel	63
5.1.3	Effet de la distance inter électrode	66
5.1.4	Effet du pH initial de la solution.....	68

5.1.5	Effet de la température.....	70
5.1.6	Effet du nombre d'électrodes.....	72
5.1.7	Effet du mode de connection des électrodes	75
5.2	Application de l'Electrocoagulation sur un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 5000(mg/L) en DCO	77
5.2.1	Effet du temps d'électrolyse.....	77
5.2.2	Effet de la température.....	78
5.2.3	Effet du type de paire d'électrode	80
5.2.4	Effet de la conductivité de la solution	83
5.2.5	Effet de la densité de courant.....	85
5.2.6	Effet de la concentration initiale en DCO.....	88
5.3	Application de la peroxi-Electrocoagulation sur un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 20(g/L) en DCO.....	91
5.3.1	Temps d'électrolyse	91
5.3.2	Application de la peroxi-électrocoagulation	92
5.3.2.1	Effet de la concentration en H ₂ O ₂	92
5.3.2.2	Effet du pH de la solution	95
5.3.2.3	Effet de la densité de courant	98
5.3.2.4	Effet de la surface des électrodes.....	100
5.4	Cinétique d'élimination de la DCO.....	102
5.4.1	Cinétique d'élimination de la DCO par électrocoagulation.....	102
5.4.2	Cinétique d'élimination de la DCO par la peroxi-électrocoagulation	103
5.5	Calcul du coefficient de transfert de masse	104
5.6	Aspect Economique.....	105
5.7	Analyse des boues	107
5.7.1	Analyse des boues formées par traitement d'un rejet d'une pommade pharmaceutique par IR	109
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	112
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	114
	ANNEXES.....	125

Liste des abréviations

DCO La Demande chimique en oxygène

Tur La turbidité

EC Electrocoagulation

PEC Peroxi-électrocoagulation

CE50 Concentration déterminant 50% de l'effet maximal d'un médicament.

Bq/L (becquerel par litre) c'est l'unité dérivée du Système international d'unités (SI) pour l'activité d'une certaine quantité de matière radioactive, c'est-à-dire le nombre de désintégrations qui s'y produisent par seconde.

ng/L nanogramme par litre

µg/L microgramme par litre

mg/L milligramme par litre

HFM H'huile de foie de Morue.

N Equivalent gramme /L

NOEC (No observed Effet concentration) La plus forte concentration du médicament testée à laquelle aucun effet néfaste sur l'organismes vivant n'a été observé

POA Procédés d'oxydation avancée

N Nombre d'électrodes

T Température du rejet (°C)

t Temps de traitement (minutes)

i Densité de courant (mA/cm²)

d Distance inter-électrode (cm)

EEC Energie électrique consommée

S Surface des électrodes (cm²)

I Intensité de courant (A)

BPS Bipolaire en série.

MPS Monopolaire en série.

MPP Monopolaire en parallèle.

[NaCl] Concentration en chlorure de sodium (g/L).

[H₂O₂] Concentration en peroxyde d'hydrogène (mol/L).

Al Aluminium

Fe Fer

Fer/Al Anode en fer /Cathode en aluminium.

pH_i pH initial du rejet.

pH_f pH final du rejet (après traitement).

Liste des figures

<i>Figure 1 : les différentes sources de contamination de l'environnement par les médicaments [18].</i>	20
<i>Figure 2 : Distribution ionique autour d'un colloïde [51]</i>	30
<i>Figure 3 : Schéma du procédé d'électrocoagulation [53]</i>	32
<i>Figure 4: les électrodes connectées en parallèle [55]</i>	34
<i>Figure 5: les électrodes connectées en série [55]</i>	35
<i>Figure 6: les électrodes disposées en parallèle sans connexion [55]</i>	35
<i>Figure 7: Diagramme de répartition des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH [63].</i>	37
<i>Figure 8: Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH</i>	39
<i>Figure 9: Schéma du dispositif expérimental</i>	57
<i>Figure 10 : Effet de la densité de courant sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la Turbidité du rejet de la pommade HFM ([NaCl]=1(g/L), d=2cm, pH=7,03, Al/Al, T=25°C).</i>	62
<i>Figure 11: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC ([NaCl]=1(g/L), d=2cm, pH=7,03, t= 10 mn, Al/Al, T=25°C).</i>	63
<i>Figure 12 : Effet de la concentration en sel sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité</i>	65
<i>Figure 13: Effet de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC (i=7,78(mA/cm²), d=2cm, pH=7,03, t=15 mn, Al/Al, T=25°C).</i>	65
<i>Figure 14: Effet de la distance inter électrode sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité ([NaCl]=1(g/L), i=7,78 (mA/cm²), pH=7,03, Al/Al, T=25°C).</i>	67
<i>Figure 15: Effet de la distance inter électrode sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC (i=7.78(mA/cm²), [NaCl]=1(g/L), pH=7, t= 15 mn, T=25°C).</i>	68
Figure 16: Effet du pH de la solution sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité	69
<i>Figure 17: Effet du pH initial sur l'abattement de la Turbidité et de la DCO et sur l'EEC</i>	70
<i>Figure 18 : Effet de la température sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité</i>	71
<i>Figure 19: Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC (i=7,78(mA/cm²), [NaCl]=1(g/L), d=2cm, pH=7, t=15 mn).</i>	72
<i>Figure 20 : Effet du nombre d'électrode sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité</i>	73
<i>Figure 21 : Variation de la densité de courant et du potentiel électrique en fonction de la surface des électrodes ([NaCl]=1(g/l), d=2cm, pH=7, Al/Al, I=0,25A, T=25°C).</i>	74
<i>Figure 22 : Effet du nombre d'électrode sur l'abattement de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ([NaCl]=1(g/l), d=2cm, pH=7, I=0,25A, t= 15 mn,T=25°C).</i>	74
<i>Figure 23: Effet du mode de connection des électrode sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité (i= 3,89(mA/cm²), [NaCl]=1(g/l), d=2cm, pH=7,03, Al/Al,).</i>	76
<i>Figure 24 : Effet du mode de connection des électrodes sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité</i>	76
<i>Figure 25 : Effet du temps d'électrolyse sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC</i>	77
<i>Figure 26 : Effet de la température sur l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité</i>	78
<i>Figure 27: Effet de la température de la solution sur l'abattement de la DCO et de la Turbidité et sur l'EEC</i>	79
<i>Figure 28: Effet du type de paire d'électrode sur (a) l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité</i>	80

<i>Figure 29: Effet du type de pair d'électrode sur l'abattement de la DCO, la turbidité et sur l'EEC</i>	81
<i>Figure 30: Effet du type de pair d'électrode sur la masse des électrodes consommée</i>	82
<i>Figure 31: Variation du potentiel et de la conductivité de la solution avec la variation de la concentration en NaCl ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $d=2\text{ cm}$, $\text{pH}=7,89$, Fe/Al, $T=25^\circ\text{C}$).</i>	83
<i>Figure 32: Effet de la conductivité de la solution sur l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité</i>	84
<i>Figure 33: Effet de la conductivité de la solution sur l'EEC, le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,89$, $t=20\text{mn}$).</i>	85
<i>Figure 34: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de (a) la DCO, et (b) la turbidité</i>	86
<i>Figure 35: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC (NaCl]=1(g/l), Fe/Al, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,89$, $t=20\text{mn}$).</i>	87
Figure 36: Effet de la densité de courant sur la masse de l'anode consommée	88
<i>Figure 37: Effet de la concentration initiale en DCO sur le taux d'élimination de (a) la DCO et (b) la turbidité ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,89$).</i>	89
<i>Figure 38 : Effet de la charge du rejet en DCO sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,89$, $t=20 \text{ mn}$).</i>	90
<i>Figure 39: Effet du temps d'électrolyse sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC</i>	91
<i>Figure 40: Effet de la quantité de H_2O_2 ajoutée sur le taux d'élimination de la DCO ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}]=1 \text{ (g/L)}$, $d=2\text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,36$, Fe/Al).</i>	93
<i>Figure 41 : Effet de la quantité de H_2O_2 ajouté sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC. ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}]=1 \text{ (g/L)}$, $d=2\text{ cm}$, $\text{pH}=7,36$, $t=60 \text{ mn}$, $T=25^\circ\text{C}$, Fe/Al, $\text{DCO}=20 \text{ (g/l)}$).</i>	94
<i>Figure 42: Effet de la quantité de H_2O_2 ajoutée sur la masse des électrodes consommées.</i>	95
<i>Figure 43 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO.</i>	96
<i>Figure 44 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC</i>	97
<i>Figure 45 : Variation du pH_f en fonction du pH_i</i>	97
<i>Figure 46 : Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO</i>	98
<i>Figure 47: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC</i>	99
<i>Figure 48 : Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et sur la masse de l'anode consommée ($[\text{NaCl}]=1 \text{ (g/L)}$, $d=2\text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,019\text{M}$, Fe/Al, $t=10 \text{ mn}$).</i>	99
<i>Figure 49: Variation de D_m en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant.</i>	100
<i>Figure 50 : Effet de l'augmentation de la surface des électrodes sur le taux d'élimination de la DCO</i>	101
<i>Figure 51 : Effet de l'augmentation de la surface des électrodes sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC ($[\text{NaCl}]=1 \text{ (g/l)}$, $d=2\text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,019\text{M}$, $t=10\text{mn}$, Fe/Al).</i>	101
<i>Figure 52: Effet de la surface des électrodes sur le coefficient de transfert de masse</i>	105
<i>Figure 53: Photo du rejet de la pomade HFM avant traitement</i>	107
<i>Figure 54: Photo du rejet traité par EC en utilisant les paires d'électrodes : 1: Al/Al, 2 : Fe/Fe. ($i=15.56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}]=2\text{g/l}$, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.89$).</i>	108
<i>Figure 55 : Photo des bous formées par traitement par EC d'un rejet d'une pomade en utilisant les paires d'électrodes : 1: Al/Al, 2: Al/Fe, 3: Fe/Al, 4: Fe/Fe.</i>	108
<i>Figure 56: Analyse par Infra Rouge des boues formées par traitement par EC d'un rejet d'une pomade en utilisant les paires d'électrodes : a: Al/Fe, b: Al/Al.</i>	109
<i>Figure 57: Analyse par Infra Rouge des boues formées par traitement par EC d'un rejet d'une pomade en utilisant les paires d'électrodes : c : Fe /Al, d : Fe /Fe.</i>	110

Liste des tableaux

Tableau 1 : les produits formés par les méthodes d'oxydation.	53
Tableau 2: les caractéristiques du rejet de la pommade HFM chargée de 600(mg/L) en DCO	56
Tableau 3: les caractéristiques du rejet de la pommade HFM chargée de 5000(mg/L) en DCO	56
Tableau 4 : variation de la turbidité du rejet avec l'augmentation de sa charge en DCO	88
Tableau 5 : Représentation des valeurs de R_1^2, R_2^2, K_1 et de K_2 en fonction de : la température du rejet, le type d'électrodes, la conductivité, la densité de courant et la concentration en DCO	103
Tableau 6 : Représentation des valeurs de R_1^2 , R_2^2 , K_1 et K_2 en fonction de la concentration en H_2O_2 et du pH de la solution.	103
Tableau 7 : Représentation de l'EEC, et des taux d'abattement de la DCO par traitement des différents types de rejets par le processus d'EC et de la PEC.	105
Tableau 8: Représentation du coût du traitement par traitement des différents types de rejets par le processus d'EC et de la PEC.	106

Introduction

Introduction

Les rejets pharmaceutiques sont parmi les matières organiques récalcitrantes qui sont très néfastes pour l'environnement, leur production est devenue plus importante avec l'apparition de nouvelles maladies et avec l'accroissement démographique. Pourtant, les produits pharmaceutiques sont des molécules organiques conçues à l'origine pour protéger la vie des êtres humains et celle des animaux contre les maladies, mais une fois périmés ou rejetés dans l'environnement, ces produits deviennent toxiques et dangereux pour l'environnement.

Plusieurs travaux ont signalé l'existence de quelques produits pharmaceutiques dans l'eau souterraine, l'eau de surface et l'eau de consommation [1-3]. La première source de pénétration des produits pharmaceutiques dans l'environnement est la station d'épuration des eaux usées avec l'utilisation des méthodes de traitements moins efficaces pour l'élimination des médicaments puisque ces derniers après être consommé par l'être humain, uniquement une partie sera absorbée par son corps, l'autre partie sera rejetée dans l'environnement via les stations d'épurations.

Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement par lors du traitement des animaux d'élevage ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture.

Aussi les usines de fabrication de médicament peuvent être une source de pollution si elles n'utilisent aucun traitement pour leur rejet. La toxicité engendrée par les rejets de médicaments diffère selon la composition chimique de ces derniers, citons l'apparition de la résistance bactérienne aux antibiotiques [4] et l'impact des hormones stéroïdes sur le développement et la reproduction d'espèces aquatiques [5]. La toxicité engendrée par un ensemble mélange de produits diffère de celle provoquée par le composé seul [6].

Plusieurs procédés ont été utilisés pour traiter les rejets pharmaceutiques, parmi eux on trouve les procédés biologiques [7] et les procédés physico-chimiques [8], cependant ces procédés sont inefficaces pour l'élimination complète de ce type de rejet. D'autres procédés sont récemment appliqués comme l'ozonation, la chloration, les techniques d'oxydation avancée et l'électrocoagulation.

L'objectif de notre travail est d'optimiser et de démontrer l'efficacité de traitement des rejets d'une pommade pharmaceutique par les techniques d'électrocoagulation et de peroxy-électrocoagulation pour différents types de charges d'effluents pharmaceutiques.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres, les trois premiers correspondent à l'étude bibliographique, ils traitent respectivement la matière organique récalcitrante, les procédés d'électrocoagulation et d'oxydation avancée.

Le quatrième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude en intégrant la description des dispositifs et protocoles expérimentaux et les techniques analytiques y afférentes.

Le cinquième chapitre rassemble les résultats trouvés et discussion qui est divisée en cinq parties qui sont :

➤ La première partie concerne l'application du processus d'électrocoagulation pour l'élimination de la DCO et de la turbidité d'un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 600(mg/l) en DCO, et 425NTU en turbidité en utilisant les électrodes en aluminium.

➤ La deuxième partie concerne l'application de l'électrocoagulation pour la réduction de la DCO et de la turbidité d'un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 5000(mg/L) en DCO et 5425 NTU en utilisant la paire d'électrode Fe/Al.

➤ La troisième partie c'est l'application de la peroxy-électrocoagulation pour le traitement d'un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 20000(mg/L) en DCO.

➤ La quatrième partie, étude de la cinétique d'élimination de la DCO par électrocoagulation et par la peroxy-électrocoagulation et l'étude de l'aspect économique pour chaque traitement.

➤ La cinquième partie traite l'analyse des boues formées ; par traitement des rejets d'une pommade pharmaceutique par le processus d'électrocoagulation ; par IR.

PARTIE 1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1
MATIERE ORGANIQUE RECALCITRANTE

Matière organique récalcitrante

1.1 Définition

Les matières organiques récalcitrantes sont caractérisées par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement [9, 10] et possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les polluants organiques persistants peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger [11,12]. Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux ce qui nécessite de les étudier et de connaître leur devenir dans l'environnement. Parmi ces polluants nous citons les rejets pharmaceutiques.

1.2 Origine des rejets pharmaceutique

Il existe de nombreuses voies par lesquelles les rejets pharmaceutiques atteignent les milieux aquatiques qui peuvent être :

1.2.1 La station d'épuration

La grande source de pénétration de médicaments dans l'environnement est la station d'épuration avec la biodégradation des médicaments qui conduit à des transformations très variables selon les molécules et les méthodes de traitement inefficaces utilisées. Par exemple, le rendement d'élimination des œstrogènes est de 90% alors que celui du propranolol (un bêta-bloquant) est inférieur à 20% [13], l'ibuprofène est détruit à des taux de 60 à 96 % [14], alors que la carbamazépine l'est à des taux de biodégradation moins de 10 % [15].

1.2.2 Les usines de fabrication

Les rejets d'usines de fabrication ou de conditionnement de médicaments constituent la seconde source de rejets de ces composés dans l'environnement. Ces rejets peuvent en effet entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement [16].

1.2.3 La consommation des médicaments par la population

Elle représente la principale source de rejet. Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, mais seule une partie est absorbée par le corps humains l'autre partie sera rejetée dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie.

1.2.4 Les effluents hospitaliers

Ces effluents représentent quant à eux, une source particulière de contamination médicamenteuse. En effet, certains traitements n'étant prescrits qu'à l'hôpital, ces effluents peuvent contenir des molécules spécifiques citons les antibiotiques, les anti-infectieux, les produits de contraste iodés et les anticancéreux, etc. Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place (excepté les substances radioactives), les substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et gagnent les stations d'épuration de la ville, avant rejet d'une partie dans le milieu. En plus de ces substances médicamenteuses, ces effluents peuvent également contenir une faible dose de radioactivité du fait de traitements par radiographie (même s'il existe parfois des prétraitements), des détergents, ou encore des bactéries résistantes à des antibiotiques [17].

1.2.5 Les médicaments vétérinaires

Ces médicaments pénètrent dans le milieu aquatique soit :

- Par contamination directe des eaux via les élevages de poisson (aquaculture).
- Ou de manière indirecte lors du lessivage par les eaux de pluie des sols contaminés par des élevages intensifs.

L'ensemble des voies identifiées est résumé dans la Figure 1.

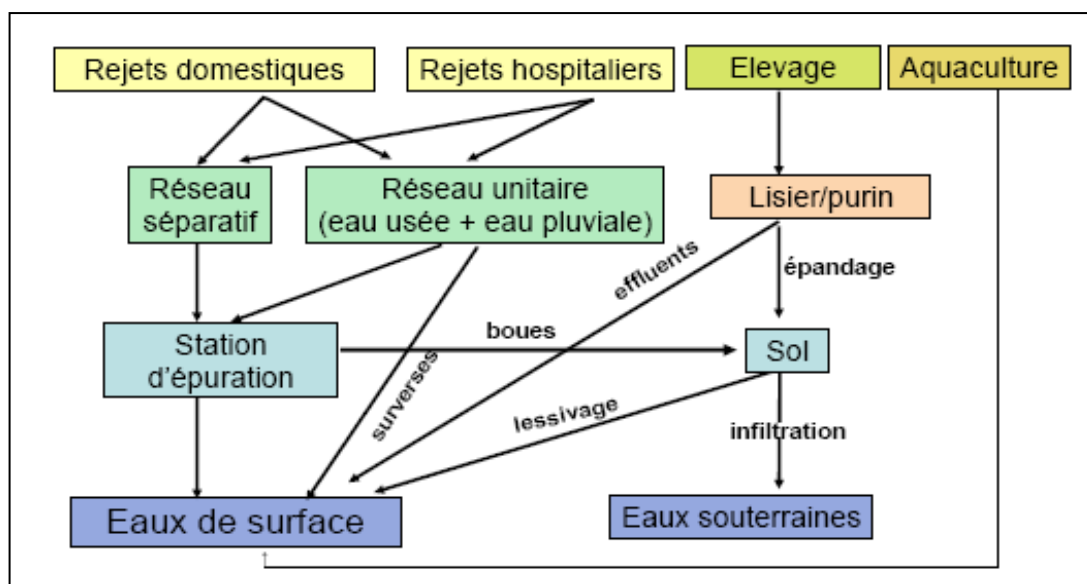


Figure 1 : les différentes sources de contamination de l'environnement par les médicaments [18].

1.3 La toxicité des rejets pharmaceutiques

Le danger éventuel des substances médicamenteuses sur l'environnement réside dans le fait que nombreuses d'entre elles ont le même comportement physico-chimique que les substances secrétées par l'organisme hôte. Ainsi, 30% des médicaments produits entre 1992 et 1995 sont lipidiques et persistants [16]. Ces propriétés leur permettent respectivement de passer à travers les membranes cellulaires et de garder leur efficacité durant un intervalle de temps relativement long. En outre, ces substances risquent de se bio-accumuler et d'influer sur le bon fonctionnement des écosystèmes aquatiques et terrestres [16].

De plus, les connaissances sur la nature chimique des médicaments et de leurs métabolites sont très insuffisantes pour pouvoir connaître l'étendue réelle de la présence de ces substances dans l'environnement. En effet, il existe une grande diversité de médicaments : 3000 principes actifs utilisés en allothérapie. En France, il existe 4200 spécialités médicamenteuses et 850 présentations [19]. La situation est d'autant plus complexe que les principes actifs subissent de nombreuses biotransformations donnant des métabolites, parfois encore inconnus.

1.3.1 Nature de la toxicité engendrée par les médicaments

Elle dépend de la durée de l'exposition et de la concentration du médicament. Cette toxicité peut être soit aiguë ou chronique.

1.3.1.1 La toxicité aiguë

La toxicité aiguë est induite par une exposition ponctuelle à une dose importante de médicament susceptible d'entraîner des effets immédiats ou rapprochés tels que la manipulation des produits non dilués [17]. La toxicité aiguë des substances chimiques est évaluée à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire.

1.3.1.2 La toxicité chronique

La toxicité chronique est induite par une exposition prolongée à de petites quantités de substances pharmaceutiques et à leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de la concentration toxique [20]. Elle peut être provoquée par la présence de quelques substances dans l'eau potable.

1.3.2 La toxicité provoquée par quelques médicaments

Certaines classes de substances pharmaceutiques ont été identifiées comme présentant un risque pour certaines familles d'organismes.

1.3.2.1 Les pommades HFM (Huile de foie de Morue)

La production des pommades HFM, nécessite l'utilisation d'oxyde de zinc et du Butyle hydroxyle anizole, or ces deux constituants sont très dangereux pour l'environnement en cas de fuite lors de la production de ce type de pommade [21,22].

Les rejets des usines de fabrication des pommades HFM contiennent aussi des phosphates et des nitrates, qui accélèrent le processus de l'eutrophisation qui est néfaste pour l'environnement [23].

1.3.2.2 Les antibiotiques

En raison de leurs propriétés antibactériennes, les antibiotiques sont très toxiques envers les algues bleues et les algues vertes. Une étude récente a mis en évidence que l'antibiotique amoxicilline induisait une diminution de la photosynthèse chez les algues bleues la cyanobactérie *Synechocystis* [24], qui occupe les plus bas niveaux trophiques, c'est à dire la base de la chaîne alimentaire. Des modifications de leur diversité ou de leur abondance pourraient avoir un effet indirect sur le reste des organismes d'eau douce [25]. Par ailleurs, la présence de résidus d'antibiotiques dans l'environnement pose la question de la sélection des

souches bactériennes résistantes qui se retrouvent dans l'environnement et potentiellement dans nos sources d'eau potable [16].

1.3.2.3 Les hormones

Les estrogènes naturels et synthétiques tels que l'éthinylestradiol, l'hormone de la pilule, sont une classe de substances pour lesquelles le risque pour les organismes aquatiques est avéré. L'éthinylestradiol, qui fait partie des perturbateurs endocriniens, est en effet capable d'induire des modifications dans le développement de ces organismes, pour des concentrations très faibles. Il a ainsi été observé une démasculinisation ou féminisation de poissons mâles pour des concentrations d'exposition de 3 ng/L [26]. A long terme, ce type d'effets peut entraîner une diminution des tailles de population pouvant induire des effets sur l'ensemble de la chaîne alimentaire.

1.3.2.4 Les cytostatiques et les produits anticancéreux

La classification des médicaments cytostatiques et anticancéreux la plus couramment utilisée repose sur les mécanismes d'action au niveau cellulaire à l'aide de molécules ayant des propriétés toxiques pour les cellules.

Ces molécules ne sont que peu détectées dans les eaux de surface, mais elles sont cependant potentiellement dangereuses pour l'environnement en raison de leurs propriétés particulières (carcinogènes, mutagènes et génotoxiques) [16]. A titre d'exemple, une étude a rapporté que le tamoxifène, utilisé dans le traitement des cancers du sein, pouvait inhiber le développement de larves de copépodes (des petits crustacés) à faible dose ($CE_{50} = 49 \mu\text{g/L}$) [27].

1.3.2.5 Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).

En termes d'impacts environnementaux, en Asie, la disparition de vautours qui se nourrissaient de bétail traité au diclofénac serait attribuée à la toxicité de cet anti-inflammatoire [28].

1.3.2.6 Les antihypertenseurs

Les hypertenseurs regroupent les bêta-bloquants, les antihypertenseurs diurétiques (furosémide, spironolactone) et ceux agissant sur le système rénine-angiotensine (énalapril, losartan). Les bêta-bloquants (propranolol, aténolol) agissent par inhibition compétitive des récepteurs bêta-adrénergiques. Chez la truite (*O. mykiss*), les récepteurs bêta adrénergiques

sont retrouvés dans le foie et les muscles, ils auraient la même fonction que chez l'homme et suggèrent une sensibilité des poissons à ces molécules.

1.3.2.7 Les composés neurotropes

Les principaux neurotropes regroupent différentes classes de molécules : (1) les antiépileptiques (carbamazépine), (2) les anxiolytiques de type benzodiazépines (diazépam, bromazépam), renforceurs de l'inhibition neuronale induite par le neurotransmetteur GABA (acide gamma aminobutyrique). (3) Les antidépresseurs notamment sérotoninergiques (fluoxétine, citalopram) sont des inhibiteurs sélectifs de la recapture de la sérotonine (ISRS). La sérotonine existe chez les vertébrés inférieurs et chez les invertébrés. La fluoxétine, la sertraline et leurs métabolites norfluoxétine et desméthylsertraline ont été détectés chez les poissons, il a été démontré la bioaccumulation de ces composés dans les organismes aquatiques [29].

1.3.3 La toxicité d'un mélange de médicament

Des chercheurs ont prouvé que la toxicité provoquée par un mélange de médicaments est différente de celle engendrée par chaque médicament se trouvant seul. Ainsi, certaines familles de substances pharmaceutiques semblent présenter un danger potentiel pour les organismes vivants, même si on ne connaît pas grand-chose sur les effets réels des médicaments sur l'ensemble des écosystèmes.

Par ailleurs, les études portant sur les mélanges de composés et leurs interactions possibles sont encore peu nombreuses. Pourtant, au vu des niveaux de concentrations relevés dans l'environnement, il est possible que les effets toxiques des substances médicamenteuses s'exercent principalement via une interaction entre elles et/ou avec d'autres contaminants.

Une étude a montré qu'un mélange d'ibuprofène, de fluoxétine et de ciprofloxacine possède une toxicité sur les plantes, le plancton et les poissons à des concentrations de 100 à 200 fois plus faibles que celles des composés seuls [6]. Ceci suggère que les composés apparaissant à des concentrations inférieures à leur NOEC peuvent contribuer à l'effet total du mélange. En comparant les effets individuels et l'effet du mélange, une autre étude a indiqué qu'il n'est pas possible de prédire l'effet des mélanges de molécules [30]. Le mélange carbamazépine / acide clofibrigue suit les lois d'additivité, alors que le mélange diclofénac /ibuprofène dépasse les prédictions et montre une toxicité synergique. Aussi l'association de

sulfamides (sulfaméthoxazole) et de benzylpyrimidine (triméthoprime) présente une action bactéricide par inhibition de la synthèse de l'acide folique.

1.4 Les méthodes de traitement des rejets pharmaceutiques

1.4.1 Procédés biologiques

La biodégradation pourrait être définie comme étant la décomposition de la matière par le biais d'un agent biologique en particulier par les micro-organismes. Ces derniers jouent un rôle très important dans le processus de dépollution et permettent la réduction de la toxicité des polluants engendrés par l'activité naturelle ou humaine. La dégradation biologique est traditionnellement employée pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques [31]. On distingue deux modes de traitement :

1.4.1.1 Traitement aérobie

Ce processus exige la présence d'oxygène. Il inclue la boue activée, les réacteurs à membrane en batch et une série de réacteurs en batch [31-33]. Ce traitement de boue activée est inapproprié sur les eaux usées chargées d'une concentration supérieure à 4000 mg/L en DCO [31].

1.4.1.2 Traitement anaérobie

Il se produit en absence d'oxygène. Il inclue les réacteurs anaérobies de boue, les réacteurs anaérobies de film et les filtres anaérobies [34-36]. Ce type de traitement n'est pas beaucoup utilisé sur les rejets pharmaceutiques vu que les dissolvants, les intermédiaires et les matières premières qui se trouvent dans ce rejet sont des substances biologiquement récalcitrantes qui affectent l'efficacité du traitement [37].

1.4.2 Procédés physico-chimiques

1.4.2.1 Techniques membranaires

Différents types de membrane sont utilisés pour le traitement des rejets pharmaceutiques qui sont : la nanofiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse, les bioréacteurs à membrane et la combinaison des membranes en série [38, 39]. La microfiltration et l'ultrafiltration ne sont pas efficaces pour l'élimination des contaminants organiques qui ont des tailles plus petites de 100 à 1000 fois que la taille des pores de ces membranes.

L'osmose inverse est utilisée pour l'élimination de 36 produits de soin personnel et les perturbateurs endocriniens incluant les antibiotiques, des régulateurs de lipides, des hormones et des contraceptifs oraux, antiépileptiques et des analgésiques [40].

1.4.2.2 Adsorption sur le charbon actif (C.A.)

L'adsorption sur le charbon actif est une technologie conventionnelle utilisée pour le traitement des contaminants organiques naturels et synthétiques [41, 42]. Il est appliqué généralement sous forme de poudre ou sous forme granulaire. Cependant, la régénération du charbon et sa disposition sont des considérations environnementales [39]. Il a été démontré que l'élimination d'œstrogènes peut atteindre un taux d'abattement de plus de 90 % avec l'utilisation d'une concentration de 5(mg/L) en charbon actif soit sous forme d'une poudre ou en grains [39].

Les composés organiques dissouts, les agents tensio-actifs et les acides humiques peuvent bloquer les pores du charbon actif [42] pour cela, l'étape de filtration des micropolluants avant leur traitement par le charbon actif en grains est importante [43]. L'inconvénient de l'utilisation du charbon actif en poudre est sa récupération de l'eau traitée, pour cela plusieurs techniques sont disponibles : elle peut être faite par l'intermédiaire de la sédimentation, qui nécessite l'ajout d'un précipitant, ou par l'intermédiaire de la filtration (sur membranes), qui exige une énergie supplémentaire. Mais l'étape de filtration réduira la quantité du charbon en grains dans les eaux usées. En conséquence, le traitement par le charbon actif en poudre, pourra être utilisé comme étant un traitement complémentaire ou sur les eaux usées moins concentrées en matière organique.

1.4.2.3 La chloration

La chloration s'est avérée efficace pour le traitement des rejets pharmaceutiques comprenant 17 α -éthynylestradiol et 17 β -estradiol [44], et les sulfonamides [45]. Le dioxyde de chlore est efficace pour le traitement du sulfaméthoxazole, d'uroxithromycine, du 17 α -éthynylestradiol et du diclofénac [46]. Des résultats similaires ont été trouvés en comparant entre le traitement de l'œstrogène, du bisphénol A, du 17 β -estradiol, et du 17 α -éthynylestradiol par la chloration et par l'ozonation [43].

L'inconvénient de cette méthode est la formation de composés plus toxiques que les produits parents. L'acétaminophène, le diclofénac, le sulfaméthoxazole et le fluoroquinolone s'oxydent pendant la chloration. L'oxydation de l'acétaminophène donne naissance à des sous-

produits incluant l'imine N-acétyl-p-benzoquinone et le benzoquinone 1,4 qui sont toxiques. L'oxydation du métoprolol et les ulfaméthoxazoles forment des produits cancérigènes pendant leur oxydation tels que les chloramines [47].

CHAPITRE 2
TECHNIQUE D'ELECTROCOAGULATION

TECHNIQUE D'ELECTROCOAGULATION

2.1 Définitions

2.1.1 Electrocoagulation

L'électrocoagulation est un processus complexe qui associe dans un seul bassin la coagulation, floculation et la flottation [48].

2.1.2 Coagulation-floculation

La coagulation - floculation est une méthode utilisée pour le traitement des eaux, dans le but d'aboutir à une décantation efficace des colloïdes et des matières en suspension qui ont une décantation lente. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes des autres et les empêchent de former des masses plus grosses, appelées floes. Elles ne peuvent pas décanter [48].

2.1.3 Coagulation

La coagulation est la déstabilisation des particules en suspension, par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique, le coagulant. Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et l'apport d'énergie nécessaire [48].

2.1.4 Floculation

La floculation est l'agglomération de ces particules "déchargées" en micro floes, puis en floes volumineux et décantables, le floe. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif, le floeulant ou adjuvant de floculation [48].

2.1.5 Coagulants et floeulants :

Les coagulants peuvent être :

a) Des coagulants minéraux

- Les sulfates d'aluminium et de fer III : $Al_2(SO_4)_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$
- Les chlorures d'aluminium et de fer III : $AlCl_3$ et $FeCl_3$
- Les mélanges de sulfates et de chaux : $M_2(SO_4)_3 + Ca(OH)_2$
- Les produits mixtes Al^{3+}/Fe^{3+} .

b) Des coagulants organiques de synthèse

Ce sont des molécules organiques de synthèse à caractère cationique. Ces produits neutralisent les colloïdes négatifs et sont utilisables directement, en remplacement total ou partiel d'un coagulant minéral. Ils présentent l'avantage de réduire considérablement le volume de boue produite. Mais, dans certains cas, ils sont moins efficaces. Donc, l'utilisation conjointe des deux types de coagulants permet une très nette diminution de la quantité de coagulant minéral nécessaire (40 à 80%) tout en assurant un volume plus faible de boue produite [48].

c) Les flocculants utilisés sont :

- **Des polymères minéraux** tels que la silice activée (SiO_2), généralement associée au sulfate d'aluminium en eau froide,
- **Des polymères naturels** extraits de substances animales ou végétales : amidons, alginates (obtenus à partir d'algues marines),
- **Des polymères de synthèse** apparus plus récemment qui ont fait évoluer considérablement les performances de la floculation. Ils conduisent souvent à un volume de boue très inférieur.

2.2 Théorie de la double couche

L'une des raisons principales de la stabilité des colloïdes est l'existence d'une charge électrique à leur surface qui engendre des forces de répulsion qui les maintiennent séparés. L'origine de cette charge peut être diverse :

- Adsorption préférentielle d'ions, comme OH^- en milieu aqueux, petits et fortement polarisables.
- Ionisation de groupes chimiques à la paroi de la particule.
- Ions formés par réaction entre la particule et le liquide [49].

Il faut distinguer deux régions de charges :

1) Il y a d'abord une couche assez immobile d'ions qui adhèrent fortement à la surface de la particule colloïdale et qui peut inclure des molécules d'eau, c'est la couche liée ou couche de **STERN**.

2) Ensuite, l'unité chargée attire une atmosphère de charges opposée constituée d'ions mobiles, c'est la couche diffuse ou couche de **GOUY-CHAPMAN** [50].

Ces deux couches forment ensemble la double couche électrique

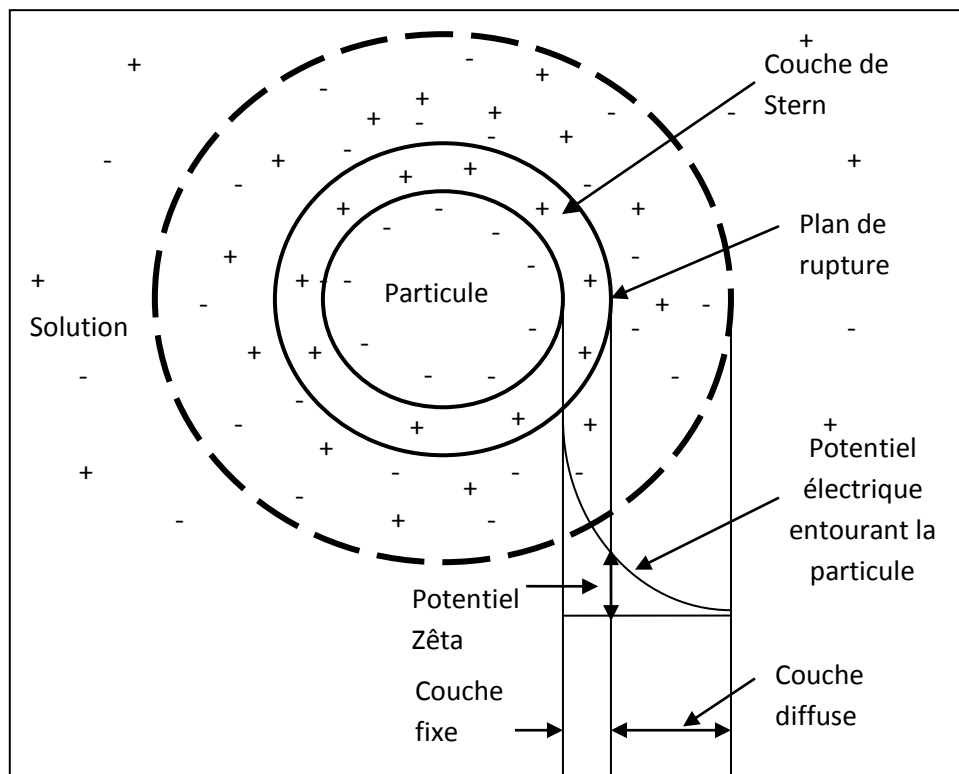


Figure 2 : Distribution ionique autour d'un colloïde [51]

La couche de STERN indissociable du colloïde possède une charge inférieure à celle de la particule, et elle est composée exclusivement de cations. La couche de GOUY-CHAPMAN présente un nombre décroissant d'anions et croissants de cations au fur et à mesure de l'éloignement de la surface du colloïde.

2.2.1 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.

2.2.2 Potentiel Zêta

C'est le potentiel qui existe entre la surface délimitant l'entité mobile et la surface extérieure de la couche diffuse. Ce potentiel caractérise le signe de la charge primaire. 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 aussi.

$$Z = 4\pi\epsilon q/D$$

Ce potentiel Zêta est défini par l'équation suivante :

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.

2.3 Electrocoagulation

2.3.1 Théorie de l'électrocoagulation

Dans sa forme la plus simple, un réacteur d'électrocoagulation peut être constitué d'une cellule électrolytique comprenant une anode et une cathode. Quand la cellule est connectée à une source de courant extérieure, la matière de l'anode va se corroder par oxydation électrochimique, pendant que la cathode subira une passivation par réduction électrochimique [52].

Il est généralement admis que le processus d'électrocoagulation implique trois étapes successives :

a) Formation de coagulants par oxydation électrolytique de « l'électrode sacrificielle » aux niveaux de l'anode.

Sous l'action d'un champ électrique, l'anode libère des ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{3+}) qui, en se combinant avec les ions hydroxydes (OH^-), libérés par l'électrolyse de l'eau, génèrent la formation d'hydroxydes métalliques ; les coagulants produits sont $Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3$ très insolubles (pK de 38 et 33 respectivement) et de surface spécifique élevée.

b) Déstabilisation des particules en suspension : Elle se fait en deux étapes successives :

1) Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées : elle se fait à l'aide des interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, après passage du courant à travers la solution.

2) Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules suffisamment pour que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, provoquant ainsi leur coagulation. Il en résulte alors une charge nette nulle à la fin de ce processus.

c) Agglomération des phases déstabilisées pour former des floes.

Les coagulants vont enfin s'agglomérer avec les particules déstabilisées pour former des floes, soit par un phénomène d'adsorption soit de complexation [51].

La Figure 3 présente le principe du procédé d'EC avec deux électrodes, qui peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium.

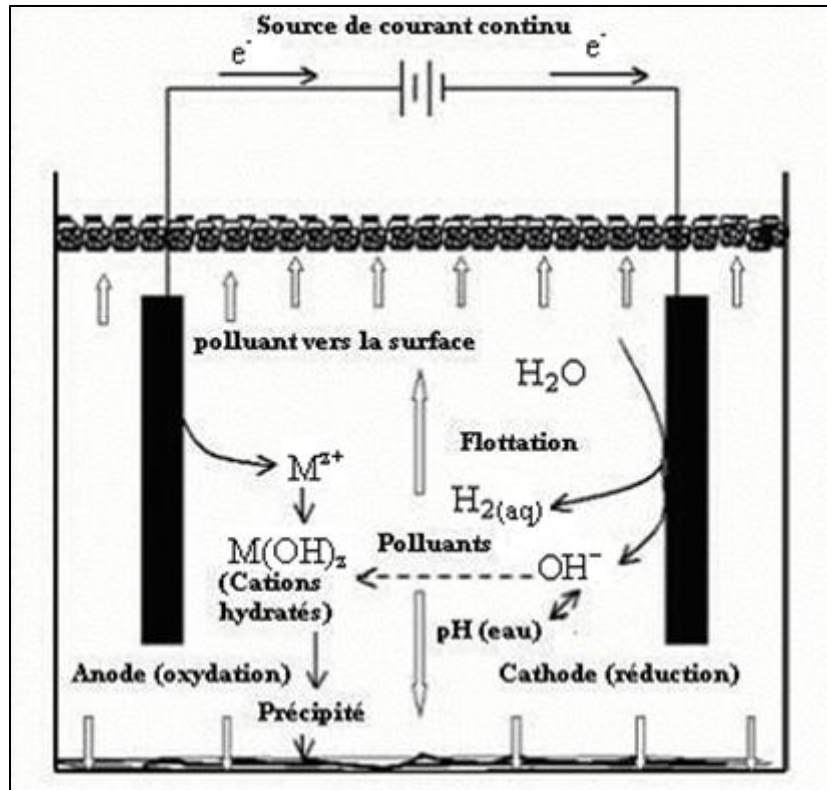


Figure 3 : Schéma du procédé d'électrocoagulation [53]

2.3.2 Avantages de l'électrocoagulation (EC)

Les avantages de l'électrocoagulation sont nombreux citons :

- l'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuels [52].
- l'électrocoagulation permet une réduction remarquable de métaux, de MES et une réduction notable de DCO [54].
- l'électrocoagulation produit un volume de boues réduit et qui peut être facilement éliminé [52]
- l'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune

possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval .

- coût de fonctionnement souvent plus faible que les stations classiques qui nécessitent l'ajout périodique de réactif .
- Les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il est plus facilement concentré, collecté puis éliminé [52].

2.3.3 Inconvénients de l'électrocoagulation

- L'effluent traité doit être exempt de grosses particules, nécessitant un traitement préalable.
- l'effluent doit avoir une conductivité élevée.
- un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation .
- lorsque des électrodes sacrificielles sont utilisées, celles-ci sont dissoutes par suite d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes [52].

2.4 Les paramètres qui influent sur la technique d'électrocoagulation

2.4.1 La surface des électrodes

L'utilisation d'un réacteur avec une anode et une cathode ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas maîtrisable et qu'il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces.

Ce traitement est rendu possible en utilisant des cellules à plusieurs électrodes, dont l'efficacité dépend de la disposition des électrodes ; on distingue ainsi les électrodes monopolaires et les électrodes bipolaires.

A. Les électrodes monopolaires

Les électrodes sont disposées soit en parallèle, soit en série.

1) Montage en parallèle

Cette cellule EC consiste essentiellement en des paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu.

La Figure 4 montre un dispositif simple de cellule EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles », elles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes.

« L'anode sacrificielle » abaisse le potentiel de dissolution de l'anode, et minimise la passivation de la cathode, puisque le courant électrique est partagé entre toutes les électrodes en fonction de la résistance des cellules individuelles.

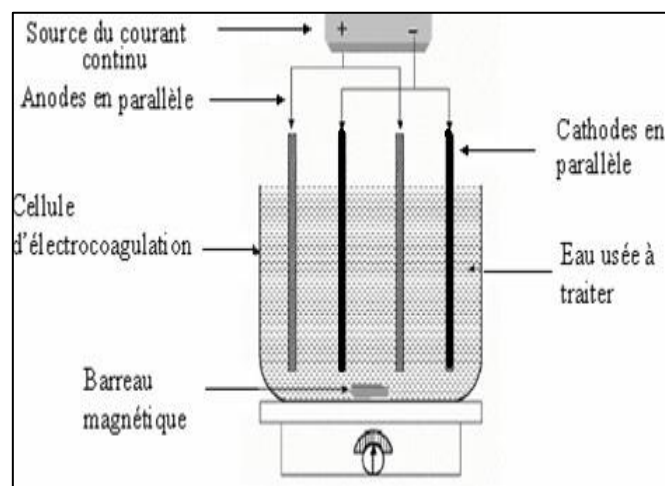


Figure 4: les électrodes connectées en parallèle [55]

2) Montage en série

Un agencement de cellule EC avec des électrodes monopolaires montées en série est montré par la Figure 5. Les électrodes internes sont appelées anodes sacrificielles.

Chaque paire « d'électrodes sacrificielles » est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette disposition de cellules EC avec des électrodes monopolaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

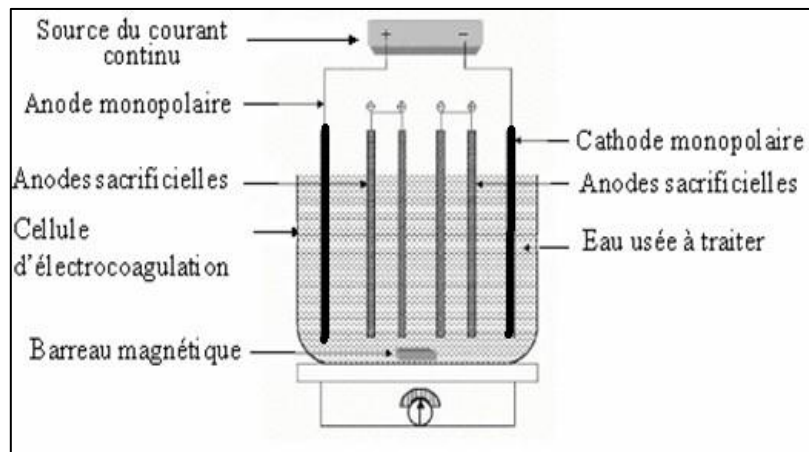


Figure 5: les électrodes connectées en série [55]

Dans un montage en série, pour une intensité de courant donnée, on a besoin d'une différence de potentiel plus élevée car les cellules connectées en série ont une résistance plus élevée. Cependant, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes.

Ces deux types d'enchaînement demandent trop d'énergie, leur coût sera très élevé.

B. Les électrodes bipolaires

Certains auteurs [56, 57] ont cependant utilisé des électrodes bipolaires avec des cellules en parallèle. Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique, Seule les deux électrodes monopolaires qui sont reliées à la source d'énergie électrique, comme le montre la Figure 6.

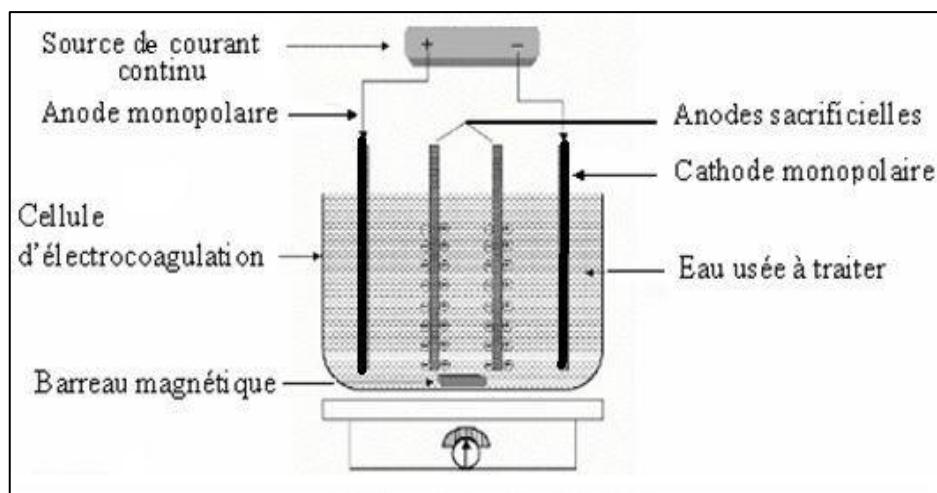


Figure 6: les électrodes disposées en parallèle sans connexion [55]

Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles.

C'est la solution d'eau usée qui assure la connection en série des électrodes bipolaires.

Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand un courant électrique traverse les deux électrodes, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent. Les électrodes sacrificielles sont alors dites **électrodes bipolaires**.

Ainsi, durant l'électrolyse, le côté chargé positivement subit des réactions anodiques, tandis que la face chargée négativement subit une réaction cathodique.

2.5 Les mécanismes de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un processus complexe qui exige l'utilisation d'électrodes qui donnent après oxydation des espèces cationiques trivalentes. La raison en est que les cations trivalents donnent des meilleurs résultats comparés aux cations divalents (bivalents).

La plupart des recherches ont été faite avec les électrodes en fer [58,59] et en aluminium [55, 60,61] ou couplages entre les deux électrodes.

2.5.1 Les électrodes en aluminium

L'oxydation de l'aluminium se produit à l'anode, en produisant les ions Al^{3+} selon l'équation (2.1), la réduction de l'eau au niveau de la cathode va produire d'hydrogène (H_2) et d'ions hydroxyles (OH^-) selon l'équation (2.3)

Anode:



Cathode



Plusieurs mécanismes d'interaction sont possibles entre les polluants et les produits d'hydrolyse, qui dépendent du pH du milieu comme le montre la Figure 7, pour cela nous aurons la formation [62] soit :

- Des espèces monomériques selon les équations suivantes : $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_5^{2+}$,

• Des espèces polymériques : $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, qui se transforment finalement en $Al(OH)_3$.

Un diagramme d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH a également été proposé ; il est représenté sur la Figure 7.

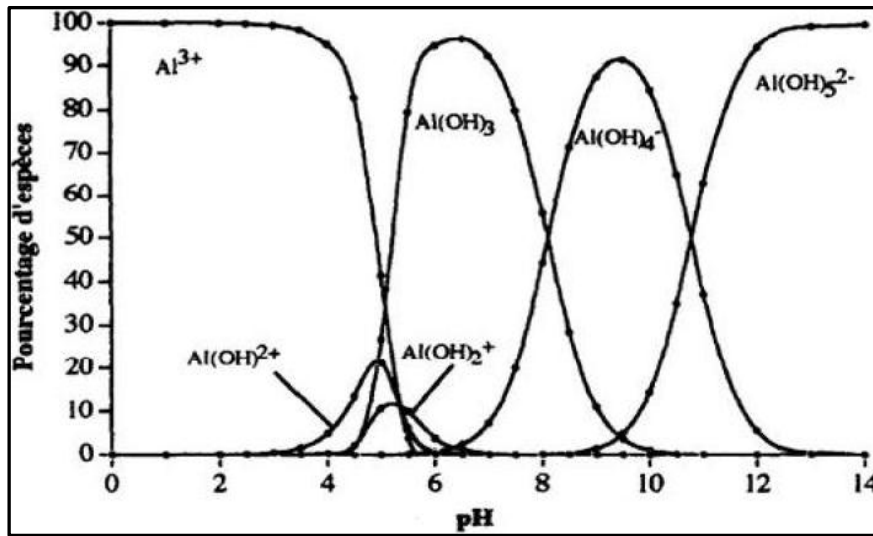


Figure 7: Diagramme de répartition des hydroxydes d'aluminium en fonction du pH [63].

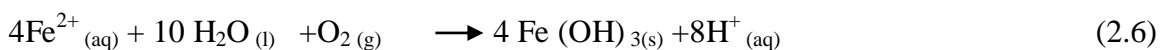
Ainsi les bulles d'hydrogène formés au niveau de la cathode (1.3) vont faire flotter les particules déstabilisées qu'on peut éliminer par raclage ou par précipitation.

2.5.2 Les électrodes de fer

L'oxydation du fer dans un système électrolytique, produit de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, avec $n=2$ ou 3 . Deux mécanismes ont été proposés pour la production de $Fe(OH)_n$, selon le pH de la solution [52].

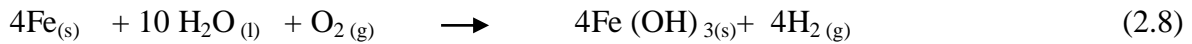
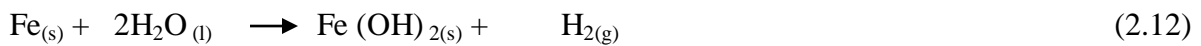
Mécanisme 1 :

À l'anode :



À la cathode :



Reaction globale:**Mécanisme 2 :****À l'anode :****À la cathode :****Reaction globale:**

Cependant, les ions Fe^{2+} peuvent subir une hydratation, et selon le pH de la solution, on aura formation les espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ en milieu acide, et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et d'autres éléments au milieu basique comme le montre la Figure 8.

Les espèces formées dépendent du pH de la solution, on peut citer les espèces monomériques tel que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des complexes hydroxy polymériques tels que : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$.

Les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_n(s)$ formées restent dans le milieu aqueux sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors éliminer les polluants de l'eau, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation [52].

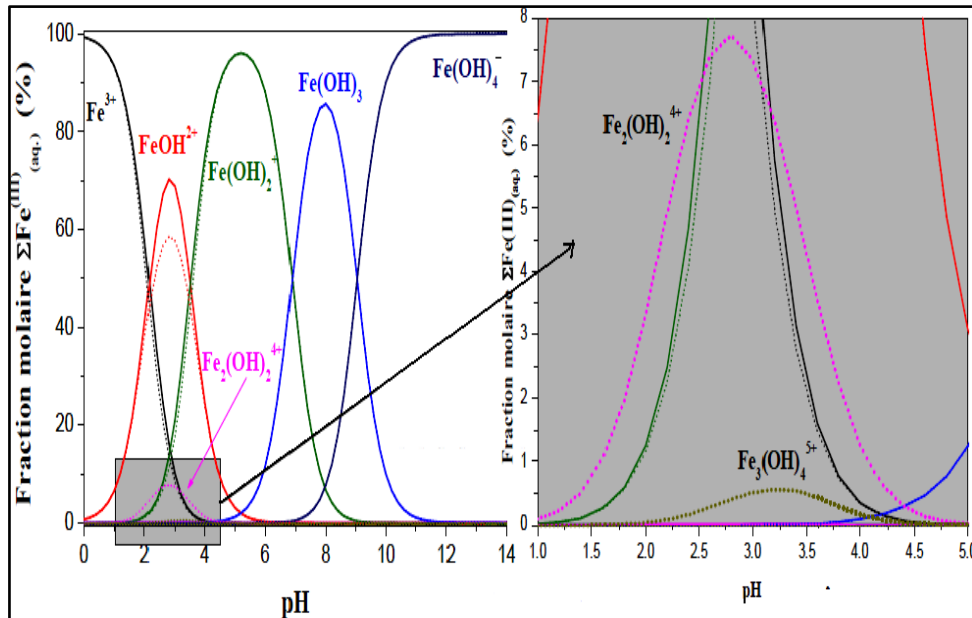


Figure 8: Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH

2.6 Principales lois régissant l'électrocoagulation

2.6.1 Loi de Faraday

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissouts par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence d'ions émis [64].

La deuxième loi de Faraday peut s'exprimer relativement à la masse de l'électrode, comme suit [55, 65] :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F}$$

$m_{\text{théorique}}$: masse théorique dissoute en gramme.

M : masse molaire de l'ion considéré en gramme/mole

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

I : intensité de courant en A

t : durée d'électrolyse en seconde

F : constante de Faraday = 96 500 C. mole⁻¹.

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique : R_{anode} .

$$R_{anode} = \frac{\text{Masse expérimentale dissoute en (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday. De même pour le rendement cathodique qui peut être exprimé par :

$$R_{cathode} = \frac{\text{Masse expérimentale formée (g)}}{\text{Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \times 100$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de $(p-1)$ anode [66], et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$m_{théorique} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F} \times (p - 1)$$

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égales à 1, ce rendement R_F s'exprime simplement comme l'indique l'équation suivante :

$$R_f = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } n \text{ moles de produits } p}{\text{énergie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

$$= \frac{I_{théorique} \cdot E_{Eq}}{I_{consommée} \cdot E_{App}}$$

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_{0 \text{ (anode)}} - E_{0 \text{ (cathode)}}$)

E_0 : potentiels d'abandon des électrodes ($i = 0$).

E_{App} : tension mesurée aux bornes des l'électrolyseur.

Le rapport E_{Eq} / E_{App} représentant le rendements des tensions R_T , on peut aussi écrire le rendement énergétique comme $R_E = R_F \cdot R_T$ [67].

Pour un rendement faradique donné, le rendement énergétique dépendra exclusivement de la chute de potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique.

2.6.2 Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse

Lors d'une électrolyse, la tension électrique E_{App} appliquée extérieurement à la cellule doit être divisée en trois parties [54]:

$$E_{App} = E_{Eq} + \eta + IR$$

Avec :

η : Sommes des surtensions anodiques et cathodiques(V).

IR : Chute ohmique (V).

Le terme $E_{\text{équilibre}}$ représente le potentiel de réduction des demi-réactions à l'équilibre et le terme η représente la surtension en (volt), il exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Ce potentiel peut être évalué à partir de l'équation de Nernst qui emploie les potentiels de réduction standard E° de chacune des demi-réactions, la température de la solution et les concentrations des espèces chimiques présentes dans le système [68].

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R}$$

E : potentiel de réduction à l'équilibre (volt),

E° : potentiel standard (volt),

R : constante des gaz ($R=8.314 \text{ J/K.mol}$),

T : température de Kelvin,

F : constante de Faraday (96487 C/mol),

n : nombre d'électrons transférés par les demi-réactions,

C_o et C_R : Concentration (mol.L^{-1}) des formes oxydées et réduites du couple redox.

La chute ohmique IR , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. Elle peut s'exprimer comme suit :

$$IR = \frac{I \cdot d}{A \cdot K}$$

I : intensité de courant (A)

d : distance entre les électrodes (cm).

A : surface active de l'électrode (cm^2).

k : conductivité de la solution ($S.cm^{-1}$).

La chute ohmique peut être réduite soit en utilisant une surface plus importante des électrodes, soit on les rapprochant, ou bien en augmentant la conductivité de la solution [69].

2.7 Les études faites sur l'électrocoagulation

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de nature diverses :

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates [70, 71], d'arsenic [71] et des phosphates [72, 73] retrouvés dans les eaux de surfaces et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation.

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg/L, une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre de 75 % de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium [74].

Kobya M et al ont traité par EC des rejets d'usine de pomme de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, amidon, protéines, vitamines, pectines et sucres qui sont responsables de grande DCO, DBO et matière en suspension [75].

Des chercheurs turks ont réussi à réduire le lignine et le phénol des effluents de papeteries par EC. Ils ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents [76].

Parama Kalyani et al (2009), ont étudié l'élimination de la couleur et de la DCO dans les eaux usées issues des rejets papeterie par électrocoagulation en utilisant deux types d'électrodes (aciers et aluminium). Ils sont arrivés à enregistrer des taux d'abattement de la couleur de 92 % et 84% pour l'électrode d'acier et d'aluminium respectivement et des taux d'abattement de la DCO de 95% et 89% pour les mêmes électrodes respectivement [77].

Shafai et al ont étudié l'élimination de manganèse à partir des solutions synthétiques par l'EC à électrodes d'aluminium 99% de Mn^{2+} , en appliquant une densité de courant de 9,4 (mA/cm^2), avec un pH optimale 7 et une concentration initiale de Mn^{2+} de 25 mg/L [78].

Une étude comparative entre les électrodes d'aluminium et de fer dans le procédé d'EC de traitement des eaux de rinçage riche en phosphate et en zinc d'une usine de véhicules a été effectuée par Kobya et al (2010). Les conditions optimales pour atteindre les taux d'abattelements de 99.8% et 96.7% de phosphates et du Zinc respectivement étaient à pH 5, une densité de courant de 60 A/m^2 et un temps de traitement de 25 mn pour l'aluminium, tandis que pour le fer le pH était de 3, le temps de traitement était de 15 mn pour une même densité de courant afin d'obtenir des abattements de 97.7% et 97.8% des phosphates et du zinc respectivement [79].

Labanowski et al (2010) affirme que l'électrocoagulation est une technologie puissante pour le traitement de lixiviat de décharge. Cette technique permet de réduire significativement les concentrations en contaminants tel que la matière organique, l'ammoniaque, les métaux lourds et la couleur [80].

L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) ou la majorité des composés phénoliques responsables de la couleur sombre, de la phytotoxicité...etc., ont été polymérisés [81].

Aoudj A. et al. ;Martinez-Huitle C.A.et al. ont appliqué le procédés d'électrocoagulation pour la traitement des eaux usées contenant des colorants textiles industriels [82, 83].

Une bonne dégradation des margines a été observé par Hanafi, engendrant un rendement maximal (96-99%) [84].

Zongo,I.et al.ont traité deux Effluents textiles et un effluent Simulé de Tannerie par Electrocoagulation. Le traitement de la couleur a permis d'avoir jusqu'à 93 à 99 % d'abattement pour tous les effluents indépendamment de la densité de courant [85].

Rappelons que l'électrocoagulation peut être aussi combinée à d'autres procédés. En effet, une étude sur le traitement des effluents de papeterie et de cellulose a été entreprise en combinant l'électrocoagulation à électrodes de fer à un procédé photocatalytique (système UV/TiO₂/H₂O₂), dans le but de réduire à la fois la DCO, la DBO et la turbidité. Dans le but de réduire à la fois la DCO, la DBO et la turbidité. Les résultats enregistrés ont montré que l'EC a éliminé une grande partie des substances organiques principalement. Le procédé de la photocatalyse hétérogène à lequel est associé l'EC a transformé les polluants restant en substance plus simples et moins nocives [86].

Yahiaoui O.et al. ont traité des eaux usées de l'usine d'huile d'olive par la combinaison d'un réacteur d'ultrafiltration électrochimique et de procédés bipolaires [87].

Balla W.et al. ont appliqué le procédé d'électrocoagulation/flottation pour le traitement de colorants réactifs, dispersés et mélangés dans un réacteur externe à lit fluidisé [88].

CHAPITRE 3

LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

3.1 Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont basés sur la production des radicaux libres, en particulier les radicaux hydroxyles qui vont permettre la dégradation totale (minéralisation) en milieu aqueux des molécules organiques non biodégradable, toxique pour l'environnement [89].

L'oxydation avancée pourrait être réalisée par l'oxydation des polluants par les composants dont le potentiel d'oxydation (E_0) est supérieur à celui de l'oxygène (1,23 eV), tels que : le peroxyde d'hydrogène ($E_0=1,78$ eV), l'ozone ($E_0=2,08$ eV) et les radicaux hydroxydes ($E_0=2,80$ eV).

3.2 Description et caractéristiques du radical OH•

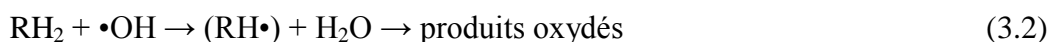
Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque espèce [90]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} s [91, 92]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés dans le traitement des eaux [93].

3.3 Réactivités des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [94]. Les équations (3.1) et (3.2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [95]:

1^{er} cas : addition du radical $\bullet\text{OH}$ sur le composé organique R



2^{ème} cas : élimination d'un atome d'hydrogène**3.4 Principaux procédés d'oxydations avancées**

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : L'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Ils sont classés selon deux types: Les procédés photochimiques et non photochimique.

3.4.1 Les principaux POA non photochimiques

Nous pouvons distinguer différentes classes de procédés : les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-fenton et oxydation électrochimique).

3.4.1.1 Les procédés d'oxydation avancée en phase homogène**A. L'ozonation (O₃)**

L'utilisation de l'ozone est le sujet de nombreuses études au cours de ces dix dernières années.

Le taux d'élimination des antibiotiques par l'ozonation est supérieur à 90 % [98-100], alors que celui des régulateurs de lipide est moins de 50 % et il est environ de 60-80 % pour les b-dresseurs et il n'atteint que 50 % pour certains antiphlogistiques [101]

L'ozone se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (équation 3.3). L'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (équation 3.4). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène [95] (3.5).

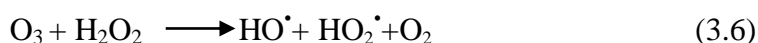


La concentration de l'ozone utilisé dépend du type de rejet pharmaceutique à traiter. Une étude a rapporté qu'une concentration en ozone de 10 à 15 mg/L est suffisante pour l'élimination complète des produits pharmaceutiques excepté l'iopromide et seulement après 18 minutes du temps de traitement [101]. Une autre étude a prouvé que seulement 2 mg/L d'ozone est suffisante pour atteindre un taux d'abattement de 90 à 99 % de diclofénac et de

sulfaméthoxazole [102]. D'autres paramètres interviennent dans la précision de la quantité de l'ozone exigée qui sont : la concentration de la matière organique et le pH des eaux usées [97].

B. La peroxydation (O_3/H_2O_2)

Le principe de ce procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H_2O_2 a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles [95] selon l'équation (3.6).



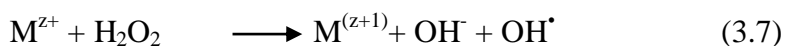
Le taux d'abattement de la DCO du rejet de la pénicilline de 30 % en utilisant l'ozonation seul, augmente à 76 % par l'addition de 2mM de H_2O_2 [103]. Une autre étude a démontré que le taux d'élimination de la DCO d'un rejet de la pénicilline est de 69% avec l'utilisation de l'ozone seul mais il augmente à 95 % d'abattement en présence de 20 mM de H_2O_2 [101]. Mais seulement une légère augmentation est notée par traitement des effluents synthétiques contenant les antibiotiques : ceftriaxone et l'enrofloxacin, après l'addition du peroxyde d'hydrogène à l'ozonation [103].

Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, le type de polluants et les réactions parasites consommant les OH^\bullet [95].

C. Réactions de Fenton/Fenton like

Le traitement par le réactif de Fenton/Fenton like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier les métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (HO^\bullet , HO_2^\bullet) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

La formation des radicaux hydroxyles, responsable de l'oxydation de différentes molécules organiques, sont formés selon la réaction ci-dessous :

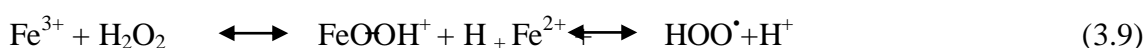


Dans cette équation, n est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fer), le chrome

Cr(VI), le titane(Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co) et l'aluminium (Al). Les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium [104].

Plusieurs travaux ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} appelé « réactif de fenton », constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organique notamment les alcools [105], les colorants [106], les phénols [107], les pesticides [108], les composés aromatiques polycycliques [109] et la pénicilline [98].

Les réactions de Fenton au milieu acide conduisent à la formation de l'ion ferrique et le radical hydroxyle [110, 111] selon :



Les radicaux hydroxyles réagissent à nouveau avec H_2O_2 selon :



Les radicaux hydroxyles attaquent les composés organiques et des réactions en chaîne auront lieu jusqu'à épuisement du milieu en réactifs.



D. Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , appelé aussi eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison (O-O) faible entre deux groupement symétriques de même électronégativité, il est aussi une source potentielle de radicaux HO^\bullet [112].

Malgré son pouvoir oxydant élevé, il réagit lentement. Son utilisation seule n'est pas intéressante dans le traitement des effluents contenant des concentrations élevées en composés organiques [112]. Son activation peut se faire selon les voies suivantes :

- Activation par O₃ et/ou UV : L'utilisation des radiations UV seul (UV/H₂O₂), de l'ozone seul (O₃/H₂O₂) ou combinés(O₃/H₂O₂/UV) peuvent catalyser la décomposition de peroxyde d'hydrogène.
- Activation par catalyseur métallique : l'utilisation du catalyseur peut accélérer la réaction de l'oxydation des composées organiques [113].

E. Peroxi-électrocoagulation

C'est une nouvelle méthode qui nécessite l'ajout du peroxyde d'hydrogène au traitement par le processus d'électrocoagulation. C'est le même principe que dans le processus fenton la différence c'est qu'avec cette méthode le catalyseur Fe²⁺ est formé in situ par oxydation de l'anode selon l'équation (III.18), au lieu de l'ajouter dans le processus fenton.



Cette méthode est utilisée pour le traitement de différents types de rejets Citons les rejets pharmaceutiques [114,115], Les eaux usées des moulins d'olives [116].

3.4.1.2 Les procédés d'oxydation avancée électrochimiques

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées. Dans un premier cas, l'électrode est active et participe de façon directe à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrodes est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure [117] selon l'équation :



Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H₂O₂, une quantité des ions Fe²⁺ ou Fe³⁺ est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton.



Ce processus permet la minéralisation complète de l'acetaminophen dû à la génération de grandes concentrations de radicaux hydroxyles par l'électrode

En résumé, les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent donc de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie.

3.4.2 Les principaux procédés d'oxydation avancées photochimiques

La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite l'interaction rayonnement-substrat. Chaque composé organique possède un spectre d'absorption qui lui est spécifique, avec une longueur d'onde maximale. Cette dernière associée au rayonnement incident correspond à une énergie qui permettrait aux molécules d'accumuler de l'énergie sous forme électronique.

Les procédés d'oxydation avancée photochimiques permettent la production continue et efficace de radicaux hydroxyles généralement par la photolyse d'un solvant (H_2O) et /ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou bien par l'excitation d'un semi-conducteur.

3.4.2.1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (III.21). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré. Sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique. La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu tels que la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux [120].



3.4.2.2 La photolyse de l'ozone (O_3/UV) :

Des études ont montré que pour améliorer la réactivité de l'ozone vis-à-vis des composés organiques, on peut soit augmenter le pH du milieu soit irradier l'ozone sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs.

L'ozone absorbe les photos et se décompose en O_2 et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (3.22). Outre son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [121].



3.4.2.3 La photo-peroxonation ($O_3/H_2O_2/UV$)

Dans ce système, l'irradiation à 254 nm permet à la fois la photolyse de H_2O_2 et de l'ozone [122]. H_2O_2 et la lumière UV sont utilisés pour activer l'ozone dans des eaux à pH neutre, faisant de l'ozonation un procédé d'oxydation avancée.

Dans ce système $O_3/H_2O_2/UV$, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 .

L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3 , en milieu aqueux, en radicaux HO^\bullet . Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique du à l'ensemble des réactions : ozonation, photo décomposition directe et décomposition radicalaire [122]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration en H_2O_2 est élevée, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 .

3.4.2.4 La photo catalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. L'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés : TiO_2 , ZnO , CeO_2 , $BaTiO_3$, CdS , ZnS , etc.[123]. Le TiO_2 est le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH.

Le taux d'élimination des antibiotiques atteint les 98 % avec l'utilisation de TiO_2 en combinaison avec UV [124]. Cependant, le taux d'élimination du carbamazépine est en dessous de 10 % [125].

3.4.2.5 La réaction de photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet par réaction de Fenton d'une part, et par la réduction du fer ferrique d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée.

L'inconvénient du traitement par les POA est le cout élevé et l'apparition de nouveaux produits et cela en changeant la polarité et le nombre des groupements fonctionnels du composé à traiter, qui affectent ensuite le fonctionnement des produits pharmaceutiques dans le corps humain. Cependant, des composés de dégradation doivent être identifiés et surveillés puisqu'ils peuvent être plus toxiques que le composé parent [126], quelques exemples sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : les produits formés par les méthodes d'oxydation.

Les produits pharmaceutiques	Les processus de traitement	Les produits formés après oxydation	Ref
La sulfadiazine	TiO ₂ /hv	2-amino -4-methylpyrimidine	[127]
La sulfaméthoxazole	O ₃	Hydroxylamine	[128]
La sulfaméthoxine	TiO ₂ /hv	4-amino-2,6-diméthoxypyrimidine 2-aminothiazole	[127]
La sulfathiazole	TiO ₂ /hv	4-amino-2,6-diméthoxypyrimidine 2-aminothiazole	[127]
La sulfamerazine	TiO ₂ /hv	2-amino-4-méthylpyrimidine	[127]
Le buspirone	TiO ₂ /hv	Hydroxybuspirone, Dihydroxybuspirone Dipyrimidinybuspirone, 1-pyrimidiny piperazine	[129]
La carbamazépine	O ₃	1-(2-benzaldehyde)-4- hydro(1H,3H)quinazoline-2-one 1-(2-benzaldehyde)- (1H,3H)quinazoline-2,4-dione 1-(2-benzoic acid)- (1H,3H)quinazoline-2,4-dione 2,3-benzoquinolone, acide salicylique	[130]
La carbamazépine	H ₂ O ₂ /UV	Benzene-1,2-diol, acide anthranilique	[131]
Le paracétamol	O ₃	N-4-hydroxyphenyl-acetamide 2-[(2,6-dichlorophenyl)- amino]-5-hydroxyphenylacetic	[132]
Le paracétamol	H ₂ O ₂ /UV	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque	[126]

PARTIE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 4
MATERIEL ET METHODES

MATERIELS ET METHODES

4.1 La matière première

Dans notre étude, nous avons utilisé un rejet de la pommade pharmaceutique HFM qui nous a été fournie par l'unité SAIDAL, une société de fabrication et de distribution des médicaments à Alger.

Le nom HFM vient du mot de l'un des réactifs utilisé pour la fabrication de cette pommade qui est l'huile de foie de morue. Cette pommade est de couleur blanche, utilisée contre les inflammations de la peau.

Les caractéristiques physico-chimique du rejet de cette pommade sont représentées dans les Tableau 2 et Tableau 3.

Tableau 2: les caractéristiques du rejet de la pommade HFM chargée de 600(mg/L)en DCO

paramètres	valeur
pH	7.03
DCO (mgd'O ₂ /L)	600
Nitrates(mg/L)	1.13
Phosphates(mg/L)	7.15
Turbidité (NTU)	425
Couleur	Blanche
L'état physique	liquide

Tableau 3: les caractéristiques du rejet de la pommade HFM chargée de 5000(mg/L) en DCO

paramètres	valeur
pH	7.89
DCO (mgd'O ₂ /L)	5000
Nitrates (mg/L)	8.06
Phosphates (mg/L)	10.53
Turbidité (NTU)	3280
Couleur	Blanche
L'état physique	liquide

4.2 Le dispositif expérimental

Le dispositif d'électrocoagulation en mode discontinu est constitué d'une cellule en plexiglas réalisée au laboratoire, son schéma est représenté en Figure 9.

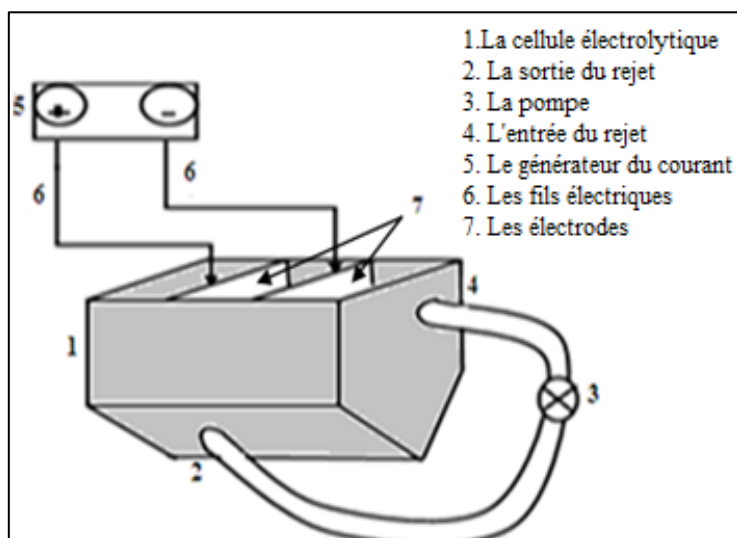


Figure 9: Schéma du dispositif expérimental

La cellule est de forme parallélépipède faisant office de décanteur. Sa base est constituée de deux plaques inclinées afin de favoriser la décantation des boues formées.

L'utilisation de la pompe sert à agiter le rejet pendant le traitement. Les dimensions de la cellule d'électrocoagulation sont les suivantes : (14,0 × 7,0 × 15,5) cm.

Les électrodes utilisées : Les électrodes utilisées sont en fer ou en aluminium, elles ont la forme plane. Leurs dimensions sont : (7.3 × 2.2 × 0.1) cm.

4.3 Mode opératoire

Avant chaque expérience, les électrodes sont décapées avec du papier en verre puis lavées avec de l'eau distillée, séchées puis pesées. Toutefois, pour les électrodes en fer, on les laisse environ 15 minutes dans la solution d'acide chlorhydrique dilué pour enlever la rouille formée à la surface puis décapées à son tour avec du papier en verre ensuite séchées et pesées.

Placer les électrodes dans la cellule, ensuite remplir le réacteur d'un volume de 800ml du rejet pharmaceutique, auquel est ajoutée une quantité connue du sel NaCl pour augmenter la conductivité (sous des conditions opératoires choisies). Les fils électriques sont ensuite reliés au générateur électrique de marque Matrix Model : Mps-3010L-1, Laboratory DC power supply. L'entrée et la sortie du réacteur sont branchées à une pompe dont le rôle est

uniquement de procurer l'agitation de la solution, donc une bonne homogénéisation. Après démarrage de la manipulation, des échantillons à analyser sont prélevés chaque 5 minutes. C'est le même dispositif et le même protocole que l'EC que nous allons utiliser pour la PEC, mais avant chaque manipulation on ajoute le volume de H₂O₂ désiré.

4.4 Méthode Analytique

- La mesure de la DCO de ces échantillons est faite selon la méthode (norme MA.315D10) [133], à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de marque spectrophotometer optizen 2120UV.
- La mesure de turbidité est conduite avec un turbidimètre de marque HANNA instruments HI 88713-ISO.
- La mesure de la conductivité est conduite à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA instruments EC241.
- Les électrodes utilisées sont en fer ou en aluminium.
- La salinité de la solution à traiter, est contrôlée par l'ajout de quantités appropriées de sel (NaCl).
- Les différentes valeurs du pH, sont obtenues par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH à 1N et/ou de H₂ SO₄ 1N. La mesure est effectuée avec un pH mètre de marque HANNA instruments HI2210.
- La température du rejet est mesurée avec la sonde du même appareil utilisé pour mesurer le pH.
- H₂O₂ est utilisé lors de l'application de la péroxi-électrocoagulation sur le rejet pharmaceutique .
- Les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité (%) du rejet pharmaceutique traité par électrocoagulation ou par peroxy-électrocoagulation sont calculés selon cette équation

$$\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

C_0 et C_t sont les concentrations de la DCO avant et après traitement par EC, respectivement, en mg/L. même chose pour la turbidité.

- La masse de l'électrode consommée ($C_{\text{électrode}}$) exprimée en kg Fe/m³ du rejet traité est calculée selon la loi de Faraday donnée par la relation suivante :

$$C_{\text{electrode}} = \frac{I \times t \times M \times 10^{-3}}{z \times F \times v} \quad (4.2)$$

I: intensité de courant (A);

t: temps de rétention (s);

v: volume du rejet à traiter (m³);

F: constante de Faraday (96487 C/mol);

M: masse molaire ; $M_{\text{Fe}}=55.847$ (g/mol) , $M_{\text{Al}}=26.98$ (g/mol);

z: le nombre de transfert d'électron ($z_{\text{Fe}}=z_{\text{Al}}= 3$).

• La masse de l'électrode consommée ($C_{\text{électrode}}$) exprimée en kg Fe/kg DCO éliminé est calculée selon l'équation suivante :

$$C_{\text{electrode}} = \frac{I \times t \times M \times 10^{-3}}{z \times F \times (DCO_0 - DCO_t) \times v} \quad (4.3)$$

I: intensité de courant (A);

t: temps de rétention (s);

v: volume du rejet à traiter (L);

F: constante de Faraday (96487 C/mol);

M: masse du fer (55.847 g/mol)

z: le nombre de transfert d'électron ($z_{\text{Fe}}=3$),

DCO_0 : demande chimique en oxygène avant traitement (g/L),

DCO_t : demande chimique en oxygène après traitement (g/L)

• L'énergie électrique consommée (EC) est calculée selon l'équation suivante :

$$EC = \frac{U \times I \times t}{(DCO_0 - DCO_t) \times V} \quad (4.4)$$

EC:L'énergie consommé (kWh/kg de la DCO_{éliminée});

U: potentiel électrique appliqué (V);

I: intensité de courant (A);

t: temps de rétention (h),

DCO_0 : demande chimique en oxygène avant traitement (g/L),

DCO_t : demande chimique en oxygène après traitement (g/L) et

V: le volume du rejet traité (L).

Chapitre 5

Résultats et Discussion

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Application de l'électrocoagulation sur un rejet de la pommade HFM chargée en 600(mg/L) en DCO.

Nous rappelons que l'électrocoagulation est une méthode électrochimique qui dépend de plusieurs paramètres , qui font l'objet de cette partie de ce modeste travail et qui sont :

- La densité de courant (mA/cm^2),
- La concentration en sel (g/L),
- La distance inter-électrode (cm),
- Le pH de la solution,
- La température de la solution ($^{\circ}\text{C}$),
- Le nombre d'électrodes (N),
- Le mode de connection des électrodes.

5.1.1 Effet de la densité de courant

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

La densité de courant est un paramètre important en électrocoagulation, il est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement en imposant une intensité de courant. Dans le but de mesurer les effets de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité du rejet de la pommade pharmaceutique HFM. Les valeurs choisies de la densité de courant sont: 1,56 ;3,55 ; 7,78 et 15,56 (mA/cm^2) en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 10.

Selon cette Figure 10, nous remarquons que l'abattement de la DCO et de la turbidité augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse et avec l'augmentation de la densité de courant appliquée.

Avec l'augmentation de la densité de courant de 1,55 à 15,56 (mA/cm^2) le taux d'élimination de la DCO augmente de 81,66 à 95,41% et le temps d'électrolyse diminue de 35 à 5 minutes, respectivement. Le taux d'élimination de la turbidité augmente de 98,14 à 98,80 % avec une diminution du temps de traitement de 35 à 10 minutes, respectivement.

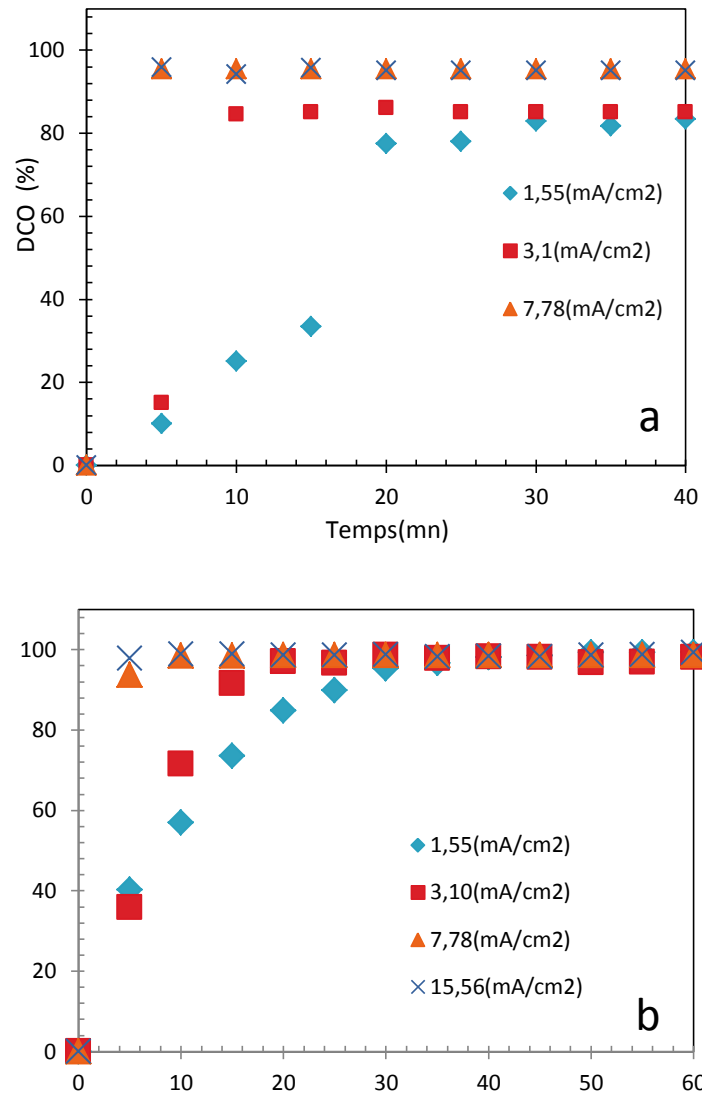


Figure 10 : Effet de la densité de courant sur l'abatement de : (a) la DCO et (b) la Turbidité du rejet de la pommade HFM ([NaCl]=1(g/L), d=2cm, pH=7,03, Al/Al, T=25°C).

On pourrait expliquer cela, par la formation de quantité faible de coagulants aux faibles densités de courant.

La vitesse de transport des ions augmente et le taux de production des bulles d'hydrogène agrandit et leur taille diminue [134].

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 11 nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée et des taux d'abatement de la DCO et de la turbidité en fonction de la densité de courant après 10 minutes du temps de traitement par le procédés d'électrocoagulation.

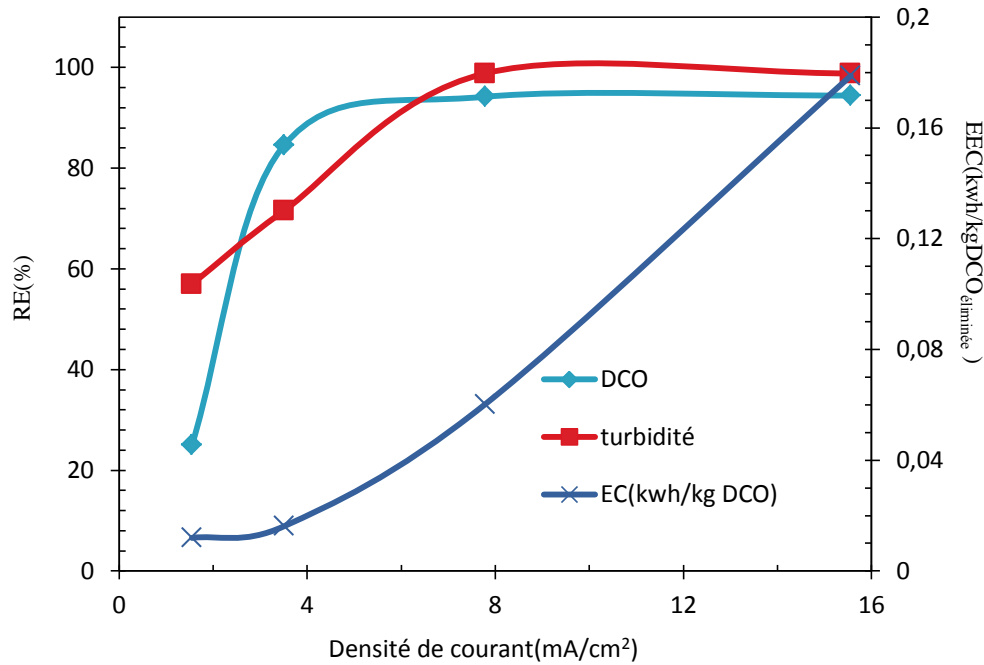


Figure 11: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC ($[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $pH=7,03$, $t= 10 mn$, Al/Al , $T=25^{\circ}C$).

Selon cette figure nous remarquons que quand la densité de courant augmente de 1,55 à 7,78 (mA/cm²), l'énergie consommée augmente de 0,012 à 0,060 (kwh/kg DCO_{éliminée}) avec une croissance des taux d'abattement de la DCO et de la turbidité de 25 % à 94,16 % et de 56,96 à 98,80 %, respectivement.

Quand la densité de courant augmente de 7,78 à 15,56 (mA/cm²), l'énergie électrique consommée augmente de 0,060 à 0,178 (kwh/kgCOD_{éliminée}) mais l'abattement de la DCO ne s'accroît que faiblement de 94,16 à 95,41% mais la turbidité reste constant à 98,80 %. L'énergie électrique a augmenté vu l'élévation du potentiel électrique qui a augmenté avec le temps d'électrolyse.

Pour la suite de notre travail, nous allons continuer à travailler avec une densité de courant de 7,78(mA/cm²) afin de minimiser l'énergie électrique consommée.

5.1.2 Effet de la concentration en sel

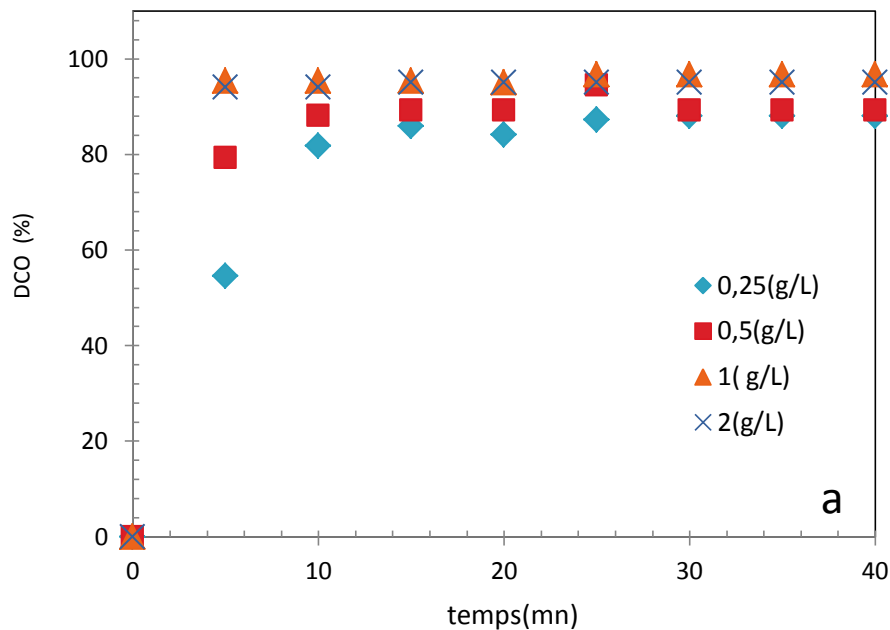
A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

La conductivité est un paramètre important dans le processus électrochimique, elle influe sur la quantité du courant, sur le potentiel appliqué ainsi que sur l'énergie électrique consommée, elle augmente par l'ajout d'un sel. Dans notre étude, nous avons utilisé, le chlorure de sodium (NaCl) comme électrolyte support pour augmenter la conductivité de la

solution en variant la quantité ajoutée de 0,25 ; 0,5 ; 1 à 2(g/L) en gardant les autres paramètres constants.

L'abattement de la DCO et de la turbidité en fonction de la concentration en électrolyte support est représenté en Figure 12. Les résultats montrent que des concentrations croissantes en électrolyte support fait amplifier les abattements de la DCO et de la turbidité en réduisant le temps d'électrolyse.

Après un temps de 5 minutes du traitement les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité augmentent de 54,54 à 95,41% et de 87,77 à 97 % avec l'accroissement de la concentration du sel ajoutée de 0,25 à 1(g/L) respectivement. Parce que l'augmentation de la concentration en sel ferait accroître la force ionique, donc la vitesse de transport des ions augmenterait [54], on aurait la formation de plus de coagulants.



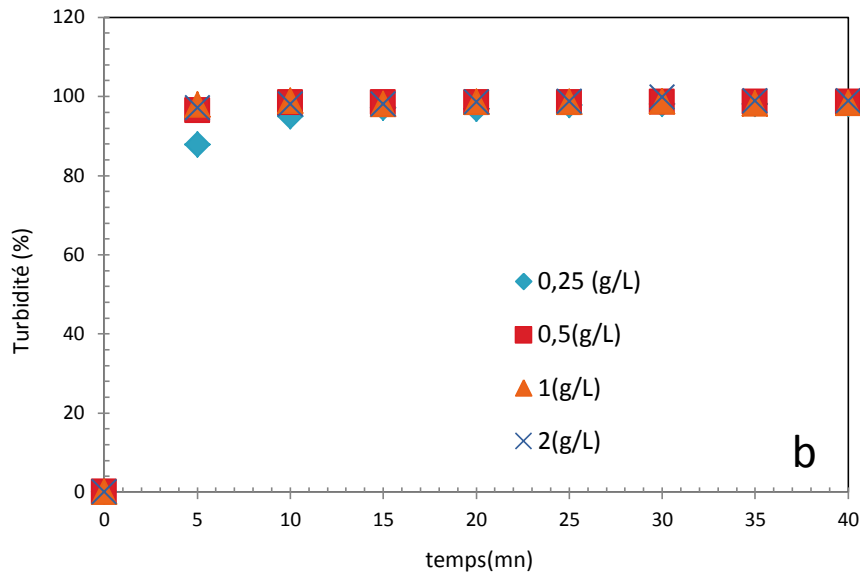


Figure 12 : Effet de la concentration en sel sur l'abattement de : (a) la DCO et (b) la turbidité ($i=7,78 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $d=2\text{cm}$, $\text{pH}=7,03$, Al/Al , $T=25^\circ\text{C}$).

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 13, nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée avec des charges croissantes en électrolyte support après un temps de traitement équivalent à 15 minutes.

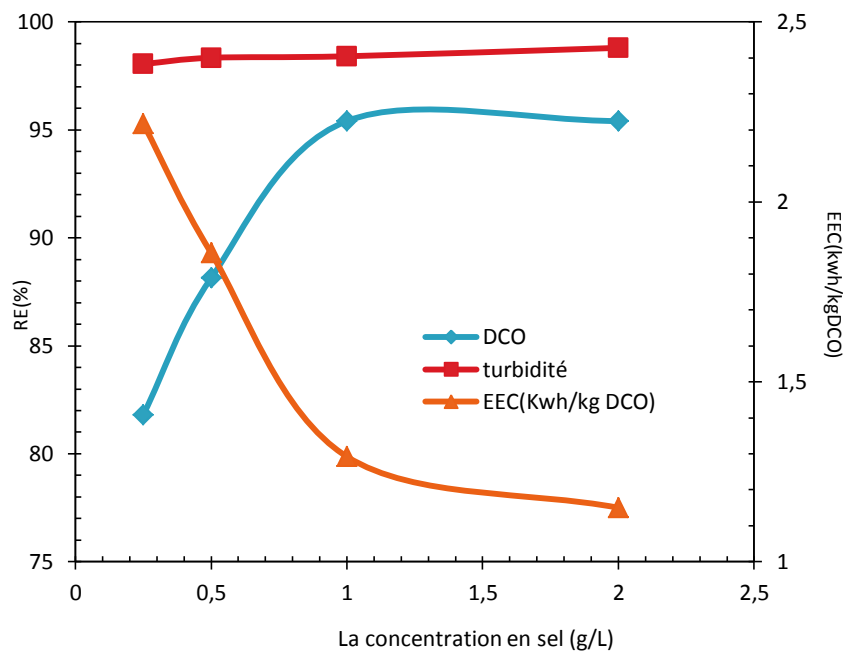


Figure 13: Effet de la concentration en sel sur l'abattement de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC ($i=7,78\text{(mA/cm}^2\text{)}$, $d=2\text{cm}$, $\text{pH}=7,03$, $t=15 \text{ mn}$, Al/Al , $T=25^\circ\text{C}$).

Selon cette figure, nous remarquons que l'abattement de la turbidité augmente faiblement avec les charges croissantes en électrolyte support. Le taux d'élimination de la DCO augmente de 81,81 à 95,41 % quand la concentration de l'électrolyte, support accroît de 0,25 à 1 (g/L), mais l'énergie électrique consommée diminue de 2,21 à 1,29(kwh/kg DCO_{éliminée}), étant donné que le potentiel appliqué correspondant diminue. L'énergie consommée diminue aussi à 1,15 (kwh/kg DCO_{éliminée}) avec l'augmentation de la concentration en sel à 2(g/L), toutefois, le taux d'abattement de la DCO garde la même valeur.

Dans la figure suivante nous avons représenté les photos de l'anode en aluminium, avant et après, utilisation pour le traitement du rejet par électrocoagulation.

Pour la suite de notre travail, nous allons ajouter 1(g/L) de NaCl aux rejets.

5.1.3 Effet de la distance inter électrode

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

La distance inter-électrode est un paramètre important à déterminer puisqu'elle influence directement la chute ohmique IR, et sur le processus de transfert de matière aux électrodes.

Pour étudier l'effet de la distance inter électrode sur les abattements de la DCO et de la turbidité du rejet de la pommade HFM, nous avons fait varier la distance entre les électrodes de 1,5 ; 2 ; 3 et 4 cm et les résultats sont représentées en Figure 14.

D'après ces deux figures nous remarquons que les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité diminuent avec l'augmentation de la distance inter-électrode qui fait diminuer la vitesse de migrations des ions donc moins d'interactions seraient offertes aux ions avec les polymères hydroxyles pour former les coagulants [135].

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 15 nous avons représenté l'effet de la distance inter électrode sur l'énergie électrique consommée, l'abattement de la DCO, celle de la turbidité après 15 minutes du temps d'électrolyse. Ces résultats montrent qu'avec l'augmentation de la distance interélectrode de 2 à 4 cm l'abattement de la DCO diminue de 95,41 à 82% et l'abattement de la turbidité diminue de 98,41 à 93,95% mais l'énergie électrique consommée augmente de 1,29 à 2,08 (kwh/kg DCO_{éliminée}).

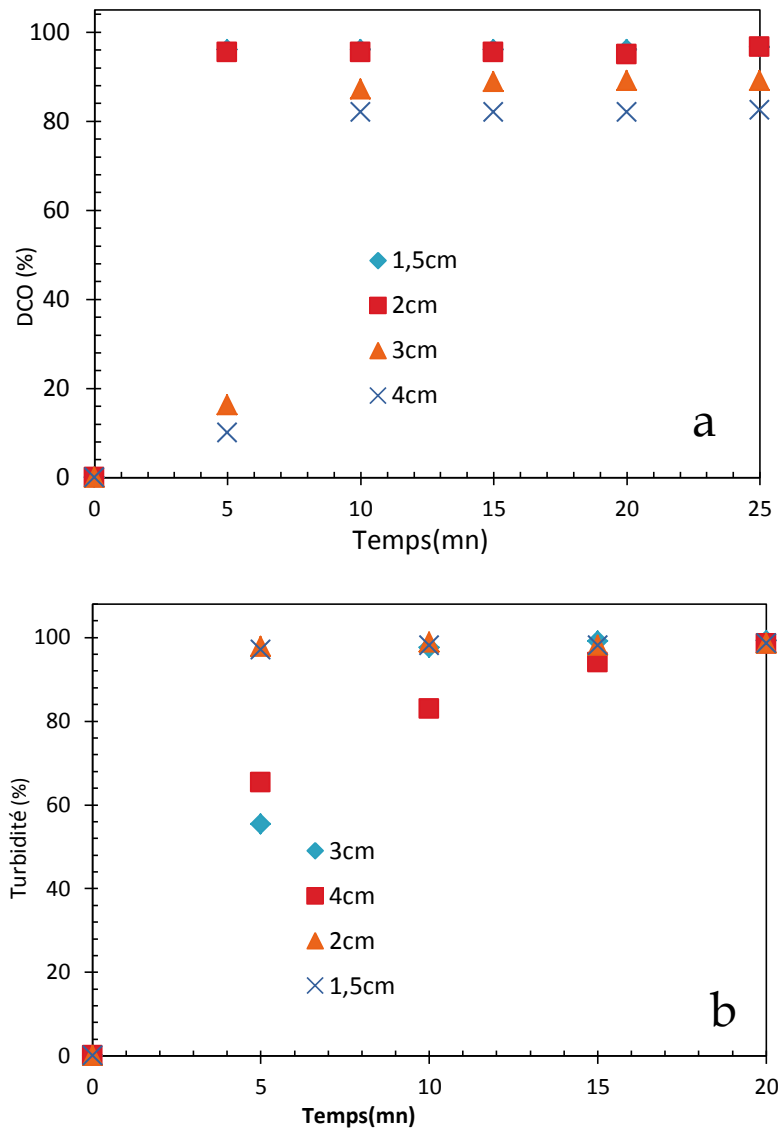


Figure 14: Effet de la distance inter électrode sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité ([NaCl]=1(g/L), $i=7,78 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $\text{pH}=7,03$, Al/Al, $T=25^\circ\text{C}$).

Quand la distance interélectrode diminue de 2 à 1,5 cm les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité n'ont pas changé mais l'énergie électrique consommée diminue de 1,29 à 1,14 (kwh/kg DCO).

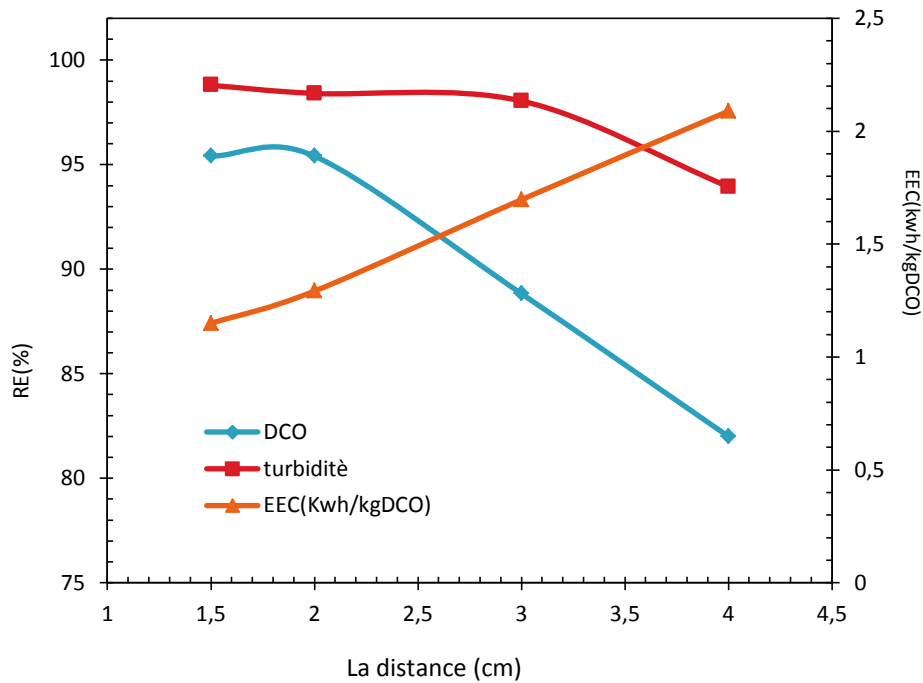


Figure 15: Effet de la distance inter électrode sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC ($i=7.78(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $[\text{NaCl}]=1(\text{g}/\text{L})$, $\text{pH}=7$, $t=15 \text{ mn}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Une faible distance inter-électrodes peu entrainer un rapprochement des poles positif (anode) et négatif (cathode) et ainsi causer un court-circuit. Pour cela, la suite de notre travail a été réalisé avec une distance inter-électrode de 2 cm.

5.1.4 Effet du pH initial de la solution

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

Le pH est un facteur important qui influence sur la performance des procédés électrochimiques. Pour étudier l'effet du pH de la solution sur l'abattement de la DCO et de la turbidité du rejet pharmaceutique, nous avons fait varier le pH de la solution de 3, 5, 7 à 9 en gardant les autres paramètres constants, les résultats sont représentés en Figure 16.

Selon ces résultats, nous remarquons que la différence apparait plus clairement avec le taux d'élimination de la DCO ou nous obtenons le meilleur abattement de la DCO 95,41% trouvé au milieu neutre $\text{pH}=7$, et c'est à ce pH que nous avons la prédominance des coagulants $\text{Al}(\text{OH})_3$, comme le montre le diagramme molaire du fer (III) en fonction du pH représenté en Figure 8.

Pour la turbidité, les meilleurs abattements sont trouvés au milieu acide et au milieu neutre pour 5 minutes du temps de traitement, mais à partir de 10 minutes de traitement, les mêmes taux d'élimination de la turbidité sont trouvés et ce quelques soit le pH du milieu.

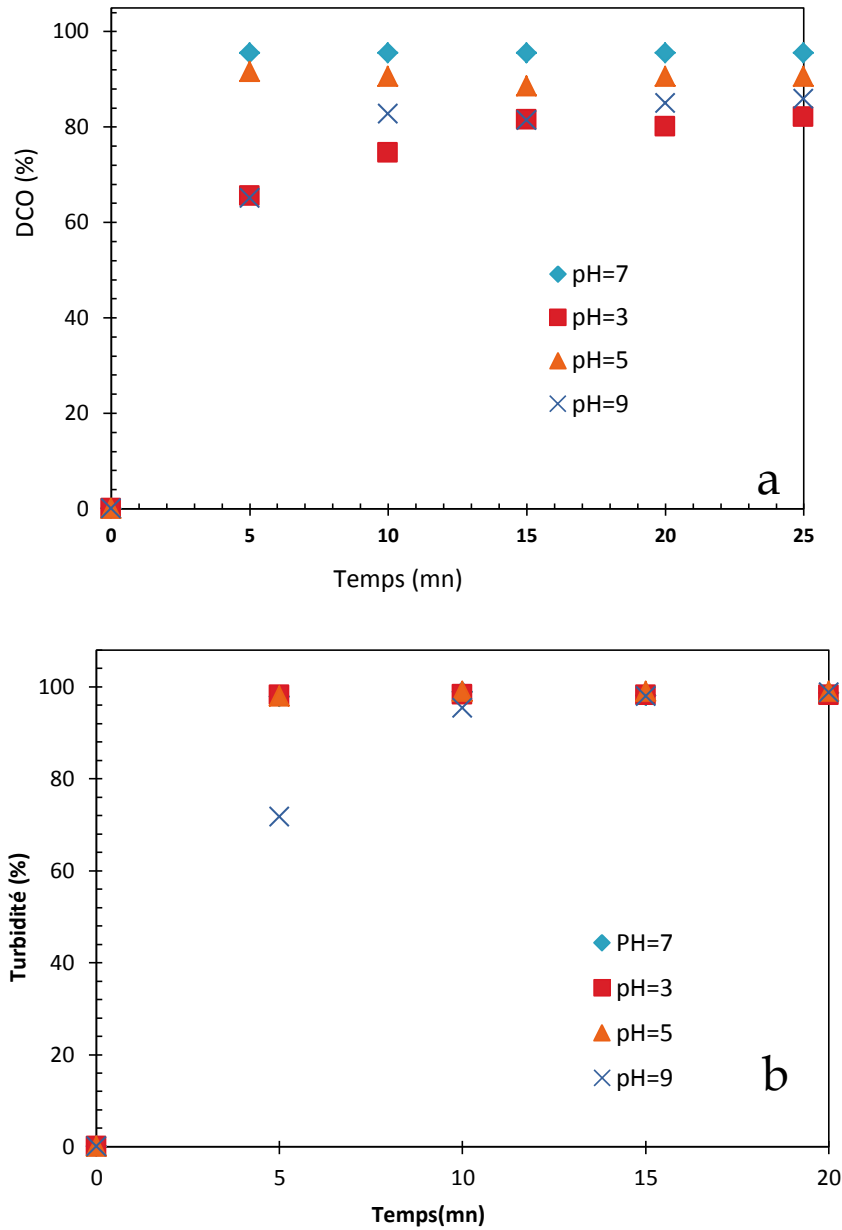


Figure 16: Effet du pH de la solution sur l'abattement de : (a) la DCO et (b) la turbidité ([NaCl]=1(g/L), $d=2\text{cm}$, $i=7,78\text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Al/Al, $T=25^\circ\text{C}$).

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 17, nous avons représenté l'effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité ainsi que sur l'énergie électrique consommée après 15 minutes du temps d'électrolyse.

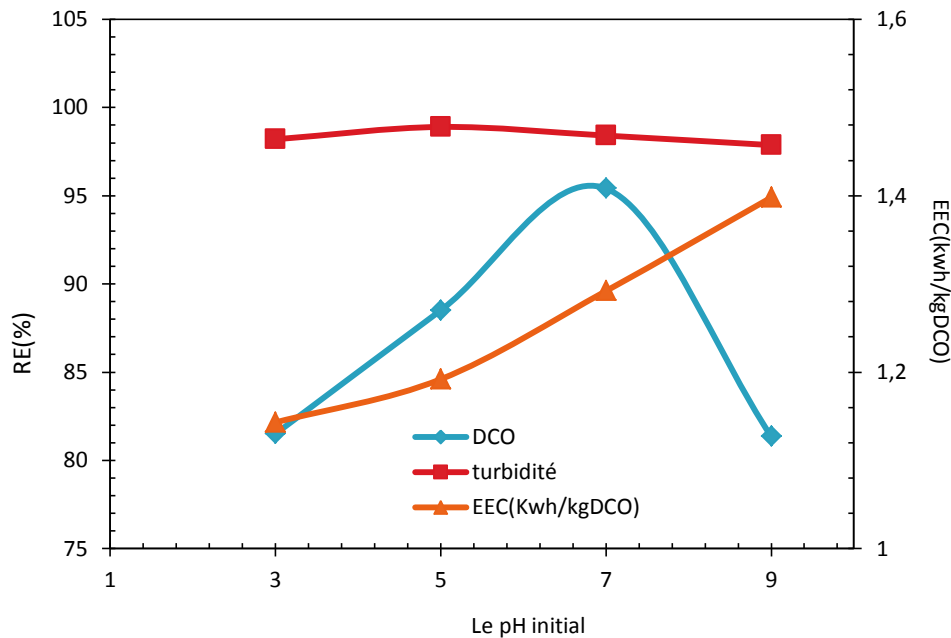


Figure 17: Effet du pH initial sur l'abattement de la Turbidité et de la DCO et sur l'EEC ($i=7.78(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $[\text{NaCl}]=1(\text{g}/\text{l})$, $d=2\text{cm}$, $t=15\text{mn}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Les taux d'élimination de la turbidité ne change pas quelque soit le pH de la solution, et l'abattement de la DCO augmente de 81,50 à 95,41% quand le pH accroît de 3 à 7, mais elle diminue jusqu'à 81,36% quand le pH augmente à 9. Mais l'énergie électrique consommée augmente de 1,14 (kwh/kg DCO) à 1,39(kwh/kgDCO) avec l'accroissement du pH de la solution de 3 à 9, vu l'accroissement du potentiel électrique avec l'augmentation du pH de la solution.

5.1.5 Effet de la température

A. Sur l'abattement de la DCO et de la turbidité

La température joue un rôle important dans les réactions chimiques, électrochimiques et dans la solubilité des composés organique qui se trouvent en solution.

Dans cette étude, nous avons fait varier la température du rejet de 8 ; 10 ; 24 ; 30,4 à 34,7°C. L'effet de la température sur les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité du rejet de la pommade HFM est représenté en Figure 18.

D'après ce graphe nous voyons qu'avec le temps d'électrolyse croissant, les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité augmentent, la différence entre eux apparaît dans le temps nécessaire pour atteindre le meilleur abattement de la DCO, qui est la température de 24°C, avec une meilleure élimination de la DCO qui est de 95,41% après 5 minutes du temps de traitement. Quand la valeur de la température augmente au-dessus ou au-dessous de 24°C le taux d'élimination de la DCO diminue.

L'augmentation de la température favorise l'augmentation de la mobilité des ions et de leurs collisions avec les polymères hydroxyles formés [51], mais si elle accroisse plus on aura la dissociation des polymères déjà formés.

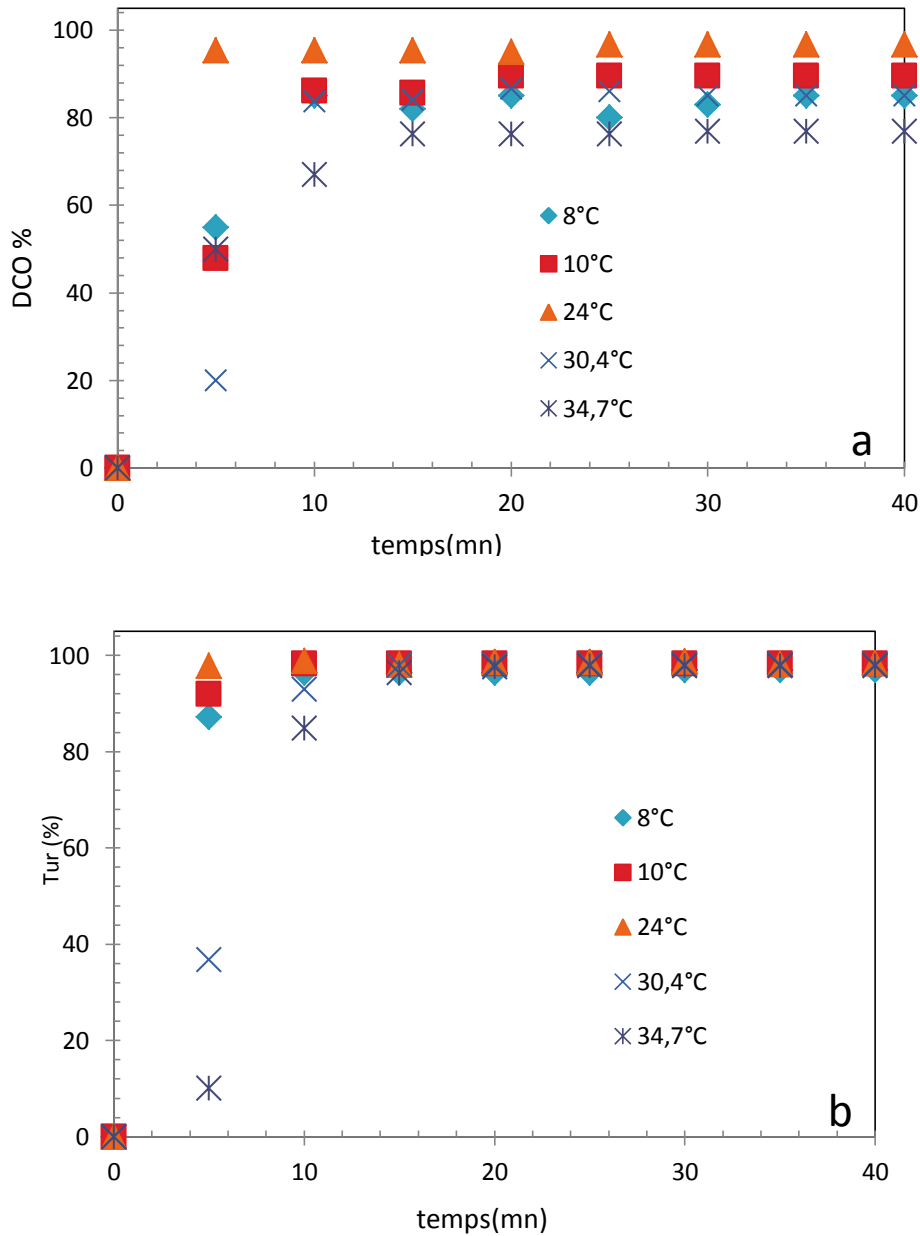


Figure 18 : Effet de la température sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité ([NaCl]=1(g/L), d=2cm, i=7,78 (mA/cm²), pH=7, Al/Al).

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 19 nous avons représenté l'effet de la température sur l'énergie électrique consommée, l'abattement de la DCO et de la turbidité après 15 minutes du temps de traitement.

Selon cette figure nous remarquons que l'énergie consommée diminue de 1,68 à 1,19 (kwh/kgDCO) et les taux d'élimination de la turbidité diminue faiblement avec l'augmentation de la température de la solution de 8 à 34,7 C.

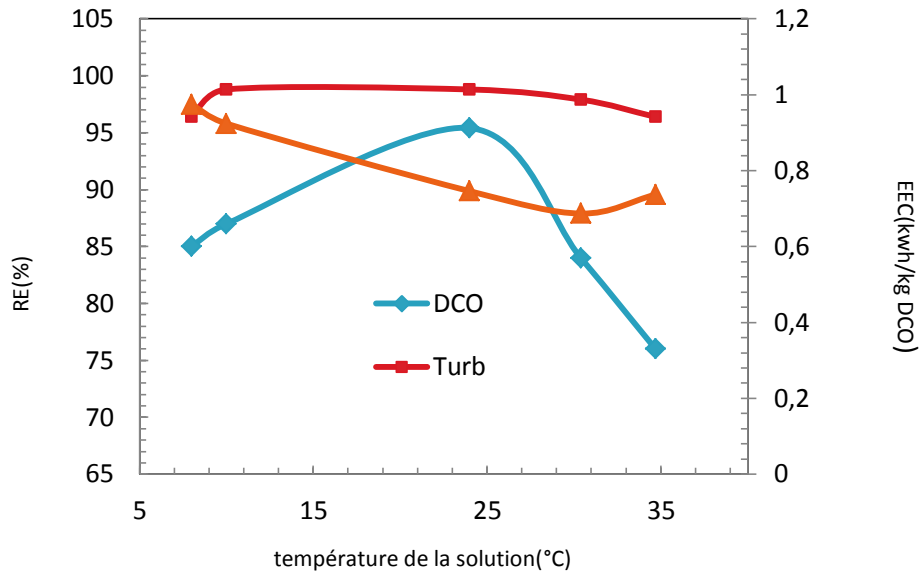


Figure 19: Effet de la température de la solution sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité et sur l'EEC ($i=7,78(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $[\text{NaCl}]=1(\text{g}/\text{L})$, $d=2\text{cm}$, $\text{pH}=7$, $t=15\text{mn}$).

5.1.6 Effet du nombre d'électrodes

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

Dans le but d'étudier l'effet du nombre d'électrodes utilisés sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité du rejet de la pommade HFM, nous avons fait varier le nombre d'électrodes de 2 ; 3 ; 4 à 5 en gardant les autres paramètres constants, les résultats sont représentés en Figure 20.

Les résultats obtenus montrent que les taux d'abattement de la DCO et celui de la turbidité diminuent avec l'augmentation du nombre d'électrodes en aluminium. C'est avec le nombre de deux électrodes que nous avons un bon abattement et en un temps minimum qui est de 5 minutes.

Nous rappelons que dans le schéma appliqué, il n'y a que les deux électrodes externes qui sont connectées au générateur électrique, les électrodes intermédiaires ne sont pas connectées, comme ces électrodes sont soumises au champ électrique ; elles seront chargées des deux faces, dans ce cas on parle d'électrodes bipolaires.

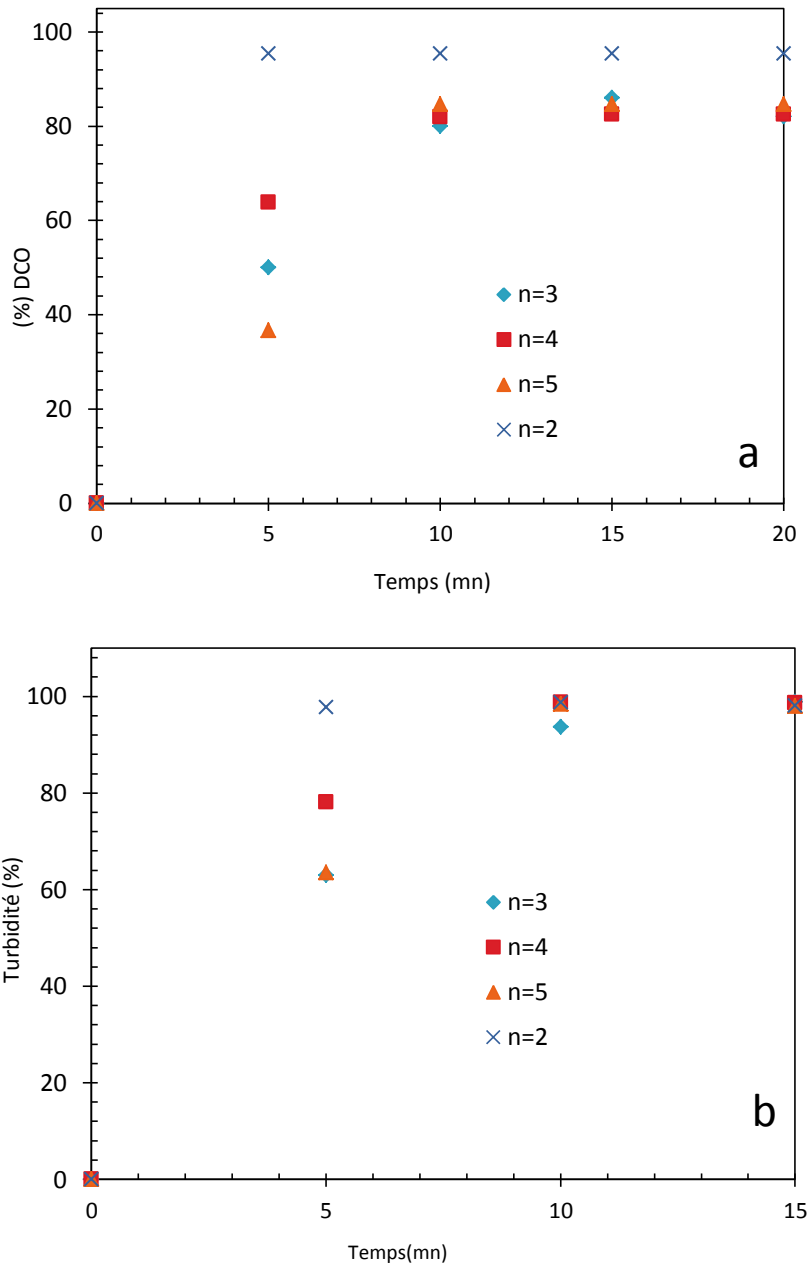


Figure 20 : Effet du nombre d'électrode sur l'abattement de : (a) la DCO et (b) la turbidité ($I=0,25A$, $[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7$, $T=25^{\circ}C$).

Pour une même intensité de courant appliquée qui est de 0,25A, la densité de courant diminue avec l'augmentation de la surface des électrodes selon l'équation suivante ($i=I/S$), mais le potentiel électrique augmente comme le montre la Figure 21.

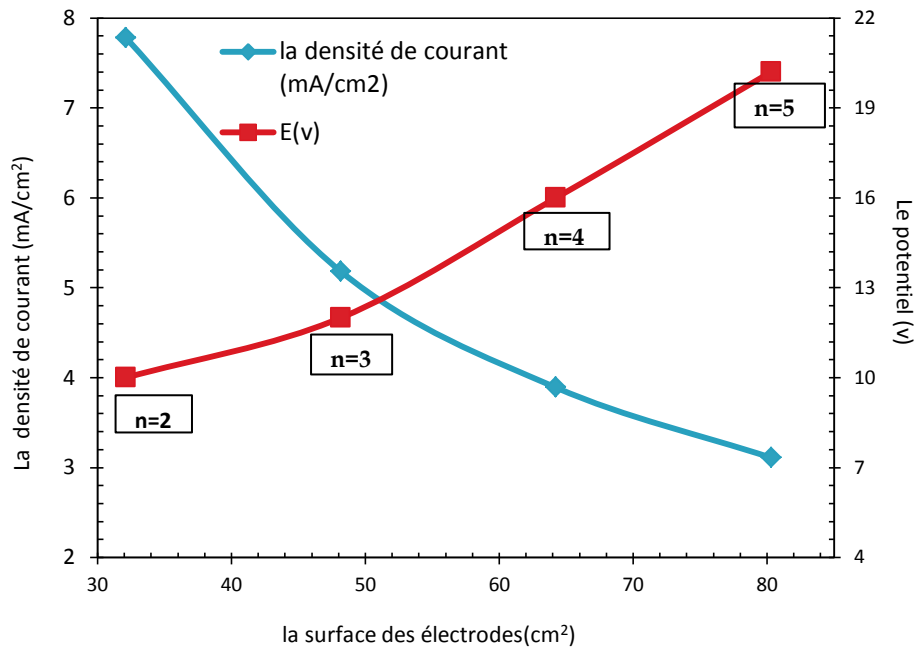


Figure 21 : Variation de la densité de courant et du potentiel électrique en fonction de la surface des électrodes ($[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7$, Al/Al , $I=0,25A$, $T=25^{\circ}C$).

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 22, Nous avons représenté l'évolution de l'énergie électrique consommée en fonction du nombre d'électrode utilisé après 15 minutes du temps de traitement.

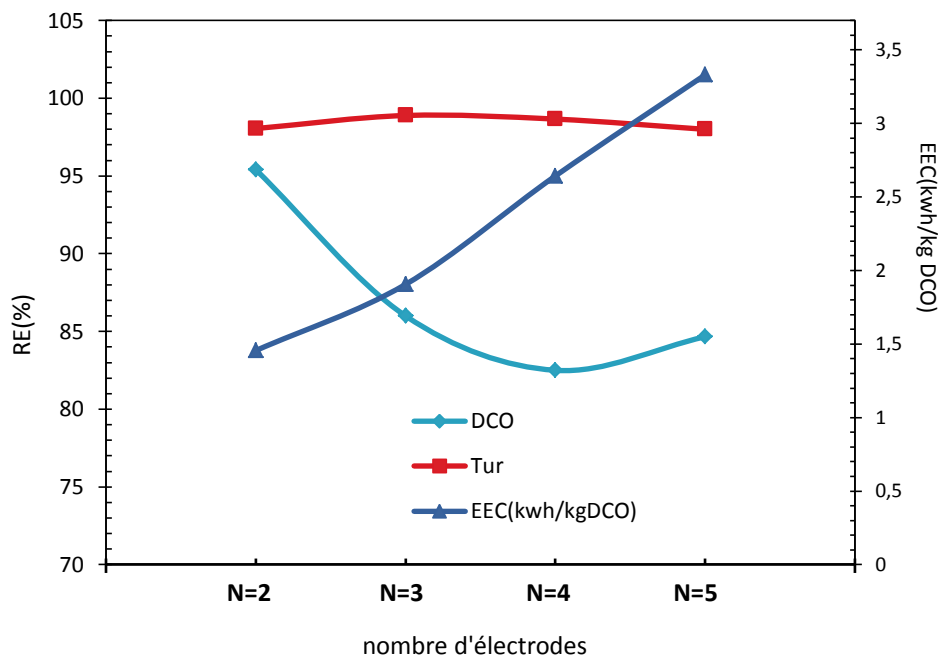


Figure 22 : Effet du nombre d'électrode sur l'abattement de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ($[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7$, $I=0,25A$, $t=15 mn$, $T=25^{\circ}C$).

Selon cette figure nous voyons qu'après 15 minutes du temps de traitement l'abattement de la DCO diminue avec l'augmentation du nombre d'électrodes, contrairement à la turbidité qui aura un faible changement. L'énergie électrique consommée augmente avec l'augmentation du nombre d'électrodes, vu l'augmentation du potentiel électrique comme mentionné en Figure 21.

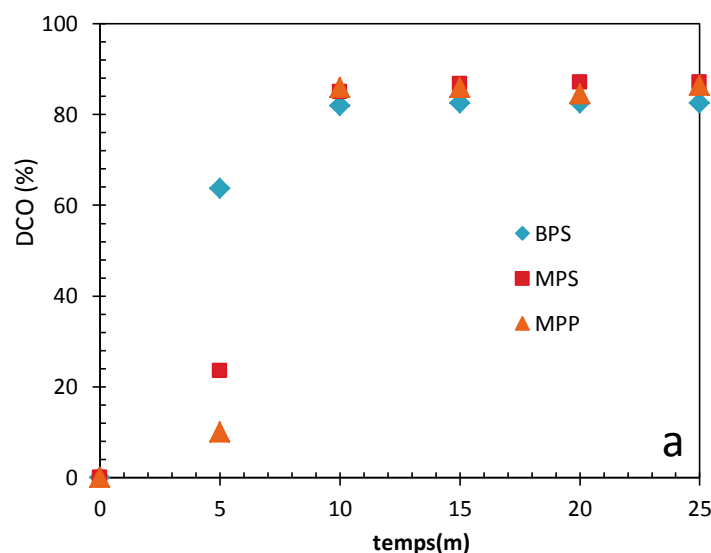
Différentes études ont prouvé que l'augmentation du nombre d'électrodes est favorable pour l'élimination d'une grande quantité de polluants [135,136], contrairement à ce que nous avons trouvé dans cette étude, cela est due à la nature de notre rejet ou aux manques d'agitation avec le nombre croissant d'électrodes elles feraient office de chicanes.

Bien que c'est avec l'utilisation de deux électrodes que nous avons eu un bon abattement de la DCO et de la turbidité, mais dans la partie suivante nous allons étudier l'effet du mode de connection des électrodes en aluminium sur l'abattement de la DCO et celle de la turbidité en utilisant 4 électrodes en aluminium.

5.1.7 Effet du mode de connection des électrodes

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

Dans le but de savoir l'effet du mode de connection des électrodes sur les abattements de la DCO et de la turbidité, nous avons utilisé 4 électrodes avec 3 connections différentes qui sont : Bipolaire en série, Monopolaire en série, Monopolaire en parallèle. les autres paramètres sont maintenus constants et les résultats sont représentés en Figure 23.



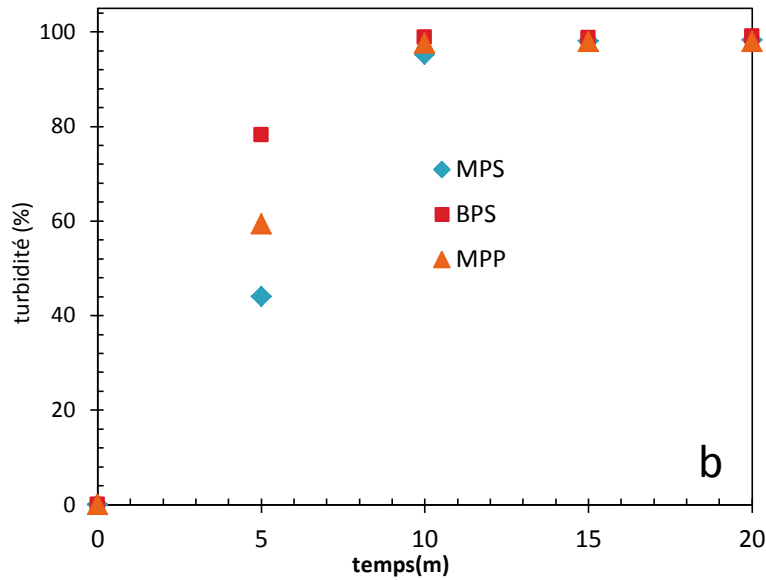


Figure 23: Effet du mode de connection des électrode sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité ($i=3,89(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7,03$, Al/Al ,).

Selon ces deux figures nous voyons que le meilleur abattement de la DCO est trouvé en utilisant les deux connections MPS et MPP comparés aux BPS, pour la turbidité y'a pas de différence.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 24, nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée en fonction du type de connection utilisé, après 15 minutes du temps de traitements.

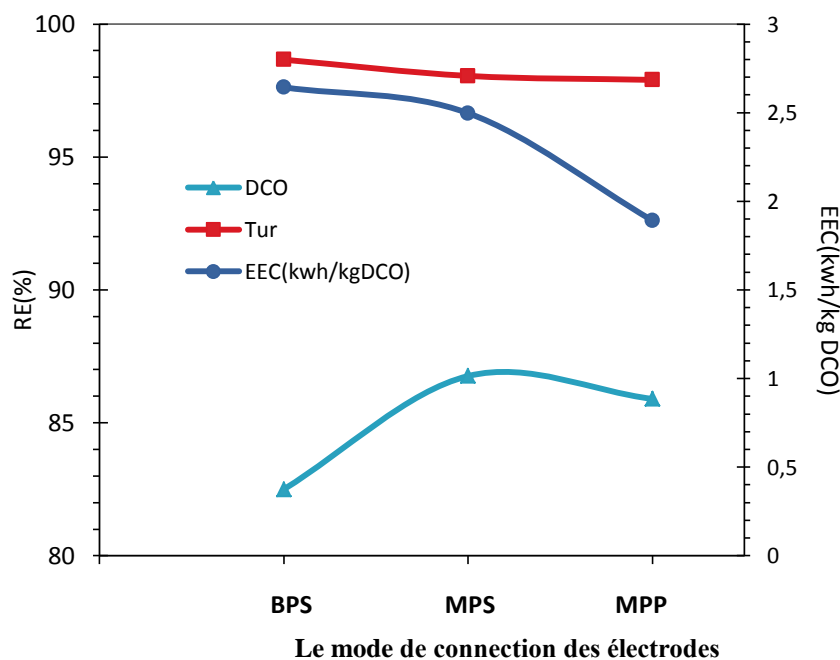


Figure 24 : Effet du mode de connection des électrodes sur l'abattement de :(a) la DCO et (b) la turbidité ($i=3,89(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7,03$, $t=15 mn$, $T=25^{\circ}C$).

D'après cette figure nous remarquons que l'énergie électrique consommée diminue de 2,64; 2,49 à 1,89 (kwh/kg DCO) avec l'utilisation des modes de connection des électrodes BPS, MPS à MPP respectivement. La valeur de l'énergie minimale consommée correspond au mode de connections MPP [137,138], et qui est de 1,89 (kwh/kgDCO).

5.2 Application de l'Electrocoagulation sur un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 5000(mg/L) en DCO

5.2.1 Effet du temps d'électrolyse

Nous appliquons les mêmes conditions optimales pour le traitement d'un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 5000(mg/L) en DCO par la technique d'EC. Dans la Figure 25, nous représentons la variation de l'abattement de la DCO et de la turbidité et de l'énergie consommée en fonction du temps de traitement.

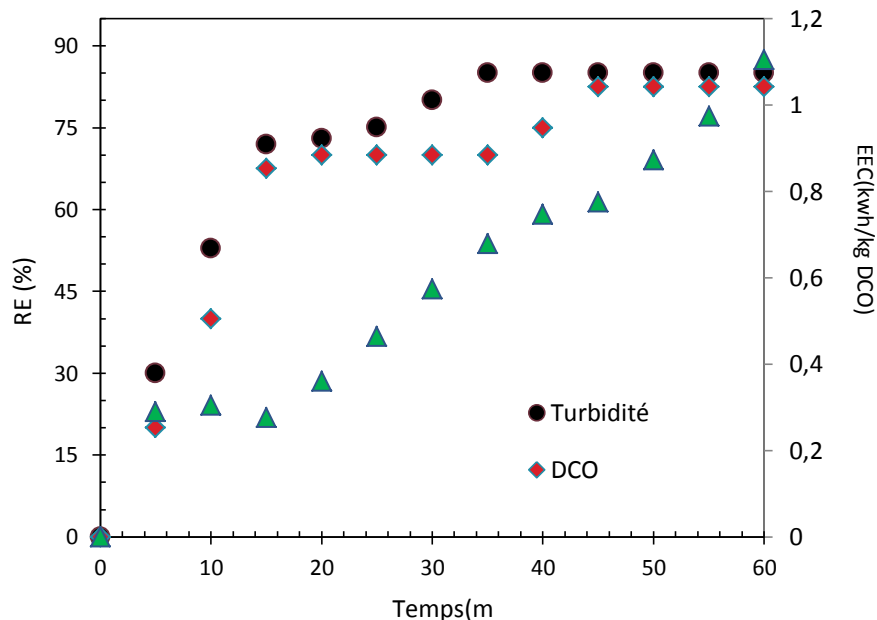


Figure 25 : Effet du temps d'électrolyse sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl=1(g/l)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $pH=7,36$, Al/Al , $DCO=5g/L$).

Selon cette figure nous remarquons que le maximum d'abattement de la DCO obtenu est de 82,5% atteint après 45 minutes du temps de traitement en consommant une énergie de 0,77 (kwh/kg (DCO)) et le maximum d'abattement de la turbidité obtenu est de 85% atteint après 35 minutes du temps de traitement par électrocoagulation en utilisant les électrodes en aluminium en consommant une énergie de 0,69 (kwh/kg DCO).

5.2.2 Effet de la température

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

La température joue un rôle important dans les réactions chimique, électrochimique, dans la solubilité des précipités. Dans cette étude, nous avons fait varier la température du rejet entre les valeurs de 13,5 ; 25 et 30°C. Les effets de la température sur l'abattement de la DCO et de la turbidité sont représentées en Figure 26 avec l'utilisation des électrodes en aluminium.

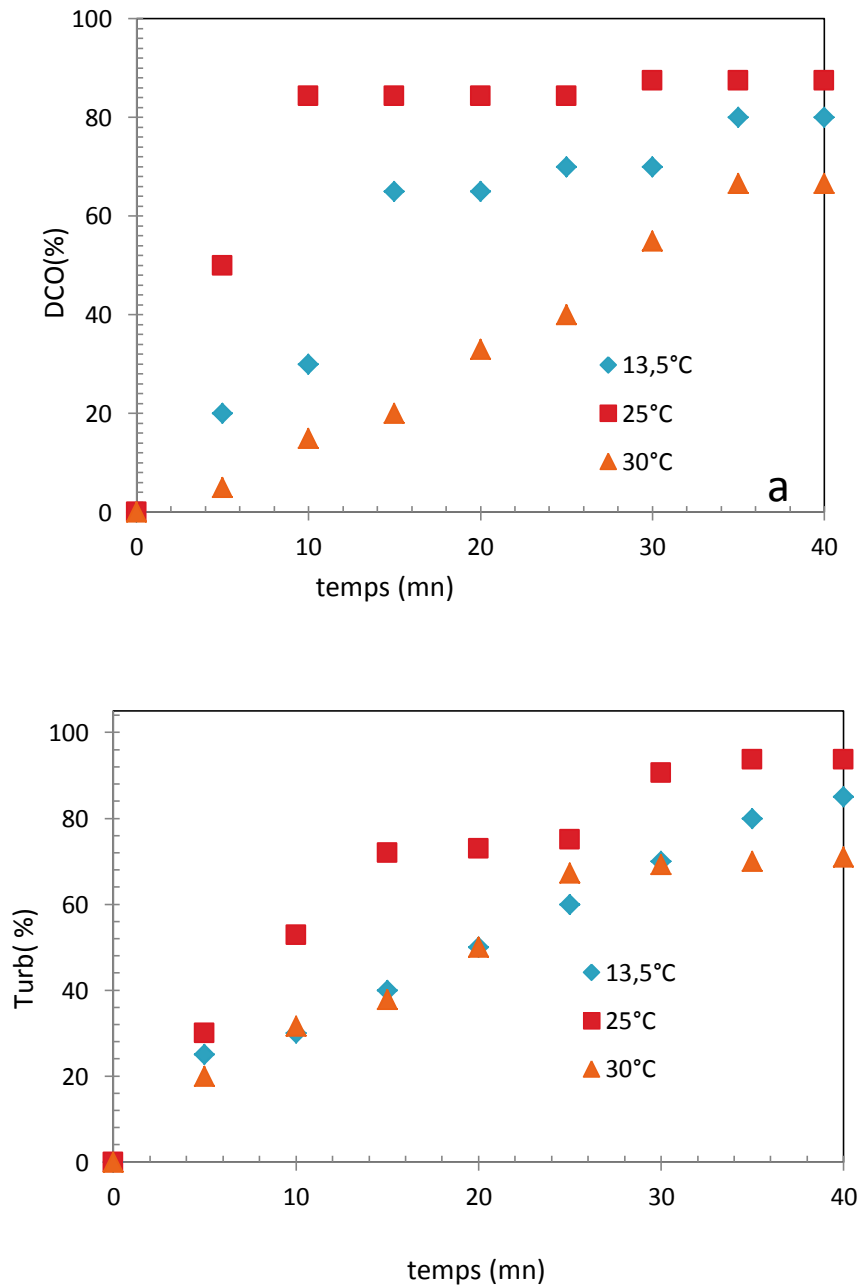


Figure 26 : Effet de la température sur l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité ($i = 15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ (g/l)}$, $d = 2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 7,89$, Al/Al).

Les résultats montrent que les taux d'abattement de la DCO et de la turbidité augmentent avec le temps d'électrolyse pour toutes les températures utilisées, mais c'est à la température de 25°C que nous avons un abattement maximal de la DCO qui est de 84,37% atteint après une durée de 10 minutes de traitement. Mais cependant le taux maximal d'abattement de la turbidité est de 93,67 % n'est obtenu qu'après 35 minutes.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Les effets de la température sur l'énergie électrique consommée et sur l'abattement de la DCO, de la turbidité après 20 minutes du temps d'électrolyse sont représentés en Figure 27. Les résultats montrent que l'énergie électrique consommée diminue de 0,71 à 0,43 (kwh/kg DCO), quand la température augmente de 13,5 à 25°C l'énergie, et ce contrairement aux taux d'abattement de la DCO qui augmente de 65 à 84,38% et le taux d'abattement de turbidité accroit à son tour de 50 à 73%, cela est du au renforcement de la mobilité des ions qui provoquerait une amplification de collisions des polluants avec les polymères hydroxyles.

L'énergie électrique consommée augmente de 0,43 à 0.89 (kwh/kg DCO) quand la température s'élève de 25 à 30°C, et les taux d'abattelements de la DCO et la turbidité diminuent de 84,38 à 33%, et de 73 à 50% respectivement, du à la solubilité des précipités formés en solution [60].

L'énergie électrique minimum consommée est de 0,43 (kwh/kg DCO) correspond à une température de 25°C.

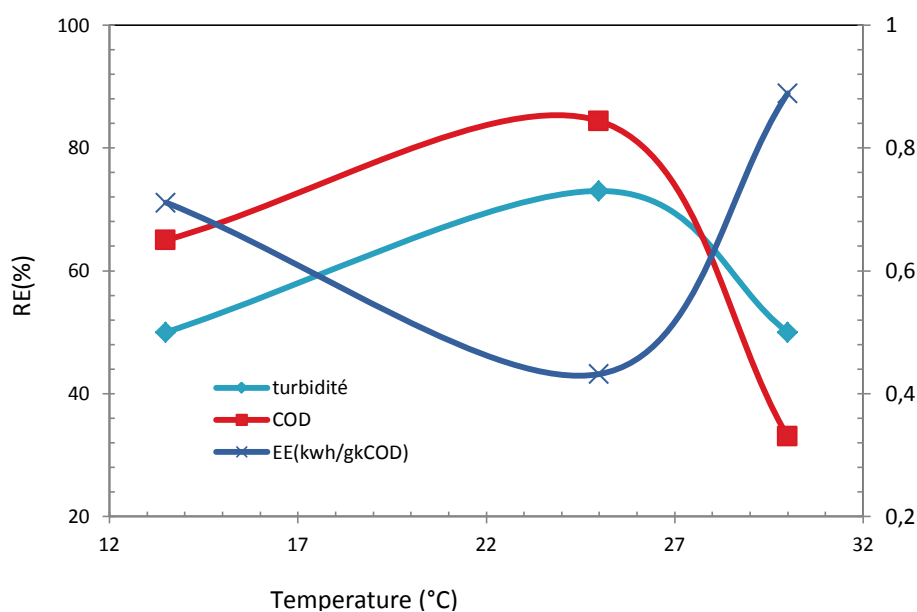


Figure 27: Effet de la température de la solution sur l'abattement de la DCO et de la Turbidité et sur l'EEC ($i = 15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ (g/l)}$, $d = 2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 7,89$, $t = 15 \text{ mn}$, Al/Al).

5.2.3 Effet du type de paire d'électrode

A. Sur les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

Le type de paires d'électrodes est un facteur important qui influe sur la performance du processus d'électrocoagulation, il dépend du type du polluant à traiter [139-141].

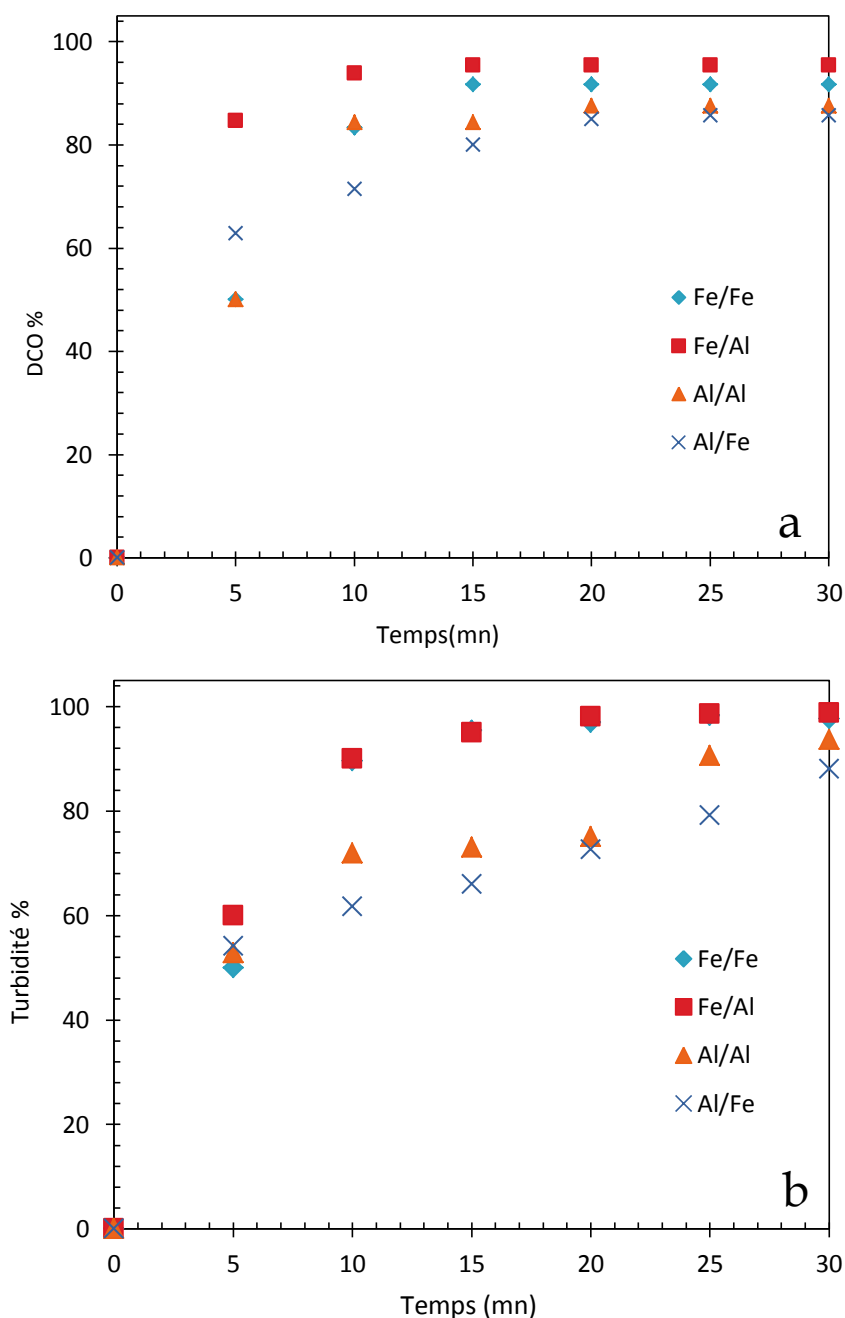


Figure 28: Effet du type de paire d'électrode sur (a) l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité ($i = 15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ (g/l)}$, $d = 2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 7,89$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Dans le but d'estimer l'effet du type de paires d'électrodes utilisées sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité du rejet de la pommade HFM, nous avons fait varier

la disposition des électrodes (Anode /Cathode) comme suit : Fe/Fe, Fe/Al, Al /Fe, Al /Al, les résultats sont représentés en Figure 28.

D'après cette figure, nous remarquons que les taux d'abattement de la DCO et de la turbidité augmentent quelque soit le type de paires d'électrodes utilisé.

Les meilleurs taux d'abattements de la DCO sont obtenus avec l'utilisation de la paire d'électrode Fe/Al suivie de celle de Fe/Fe, Al/Al et Al/Fe avec les valeurs suivantes : 95,38 ; 91,66; 87,50 et 85% respectivement. Les meilleurs taux d'abattements de la turbidité sont obtenus avec l'utilisation des paires d'électrode Fe/Al et Fe/Fe et suivie des paires d'Al/Al et Al/Fe avec les valeurs suivantes respectives de 98,78 ; 98,24 ; 93,67 et 88,02 %.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 29, nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée et de l'abattement de la DCO et de la turbidité en fonction du type de pair d'électrode pour un temps de 20 minutes du traitement. Les résultats montrent que l'énergie minimum consommée a été trouvée avec l'utilisation des paires d'électrodes Fe/Al et Al/Fe et qui sont 0,410 et 0,416 (kwh/kg DCO) respectivement, mais les meilleurs abattements de la DCO et de la turbidité ont été trouvés avec l'utilisation du pair d'électrode Fe/Al qui sont de 95,38 et 98,05 % respectivement.

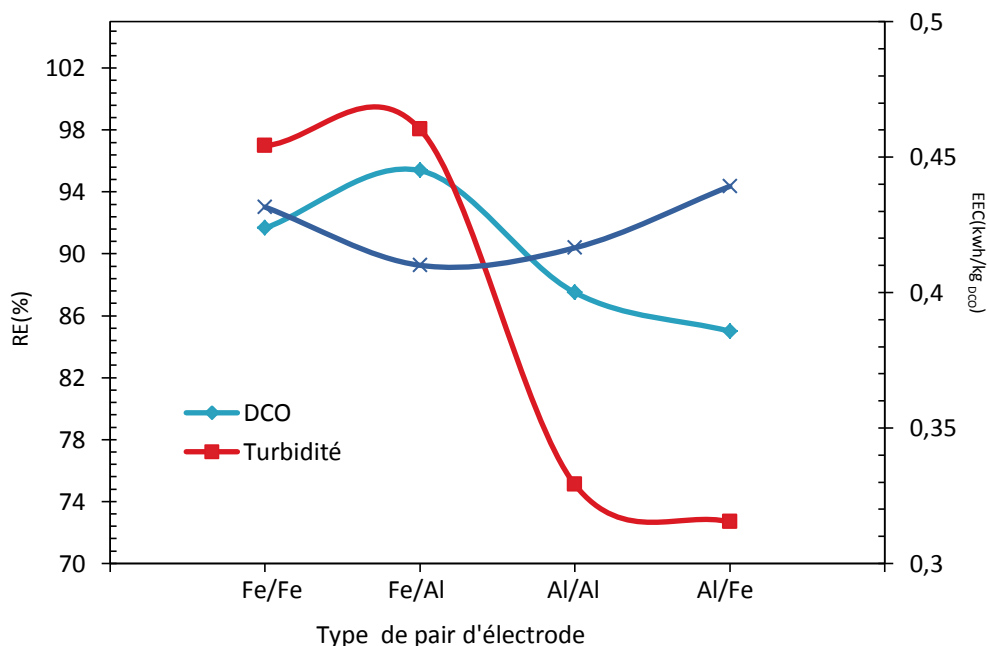


Figure 29: Effet du type de pair d'électrode sur l'abattement de la DCO, la turbidité et sur l'EEC ($i = 15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ (g/l)}$, $d = 2 \text{ cm}$, $\text{pH} = 7,89$, $t = 20 \text{ mn}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

C. Sur la consommation des électrodes

Dans la Figure 30 nous avons représenté la consommation des électrodes en fonction du type de paire d'électrode utilisée après une durée de 20 minutes de traitement. Selon ces résultats nous avons la masse de l'anode consommée expérimentalement est supérieure à la masse de l'anode consommée théoriquement ce quelque soit la paire d'électrode utilisée.

Cette différence est plus prononcée dans le cas de l'utilisation des électrodes en fer que dans le cas de l'utilisation des électrodes en aluminium comme anode, cela peut expliquer pourquoi c'est en utilisant le fer comme anode que nous avons les meilleurs taux d'abattements de la DCO et de la turbidité. Avec l'utilisation du fer comme anode nous avons plus de coagulant produits en solution comparé aux coagulants produits par l'utilisation de l'aluminium.

La masse de la cathode consommée expérimentale est plus faible de la masse expérimentale consommée de l'anode, mais il est plus faible avec l'utilisation du fer comme cathode.

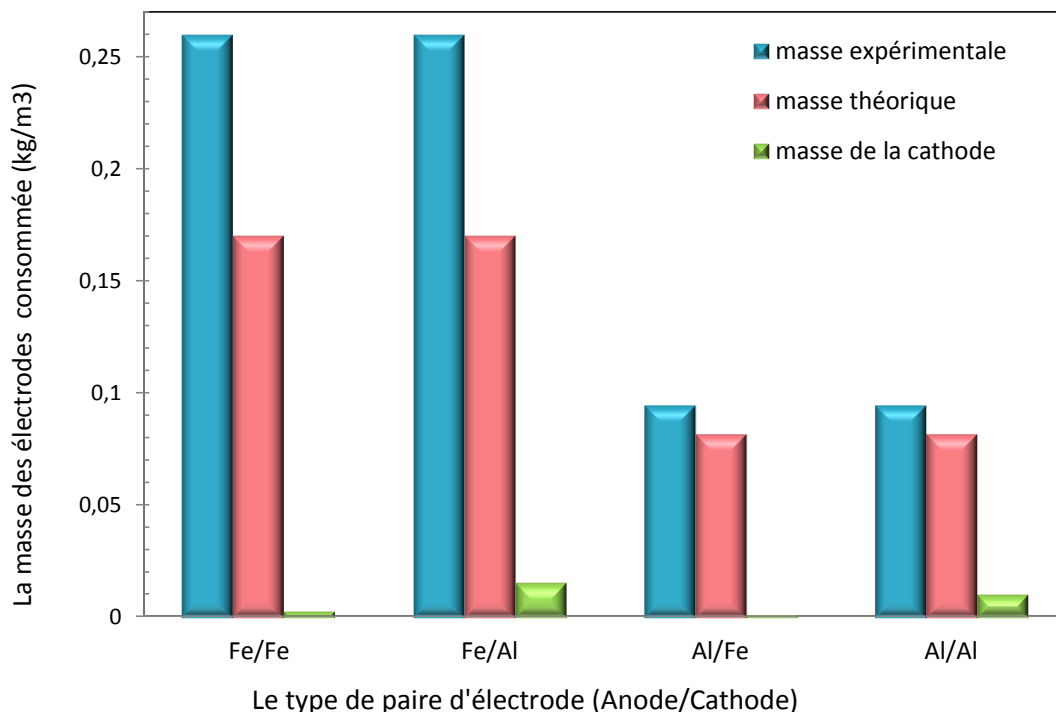


Figure 30: Effet du type de paire d'électrode sur la masse des électrodes consommée ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=2(g/l)$, $d=2cm$, $pH=7,89$, $t=20 mn$, $T=25^\circ C$).

5.2.4 Effet de la conductivité de la solution

A. Sur l'abatement de la DCO et de la turbidité

La conductivité est un paramètre important dans le processus électrochimique, elle influe sur la quantité du courant, et sur le potentiel électrique, elle peut être augmentée par l'addition d'un sel. Dans cette étude, nous avons utilisé le chlorure de sodium NaCl, pour augmenter la conductivité de la solution, sa concentration a été variée entre 0,5 et 2(g/L).

La conductivité de la solution augmente avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte support NaCl, contrairement au potentiel électrique qui diminue comme s'est mentionné dans la Figure 31.

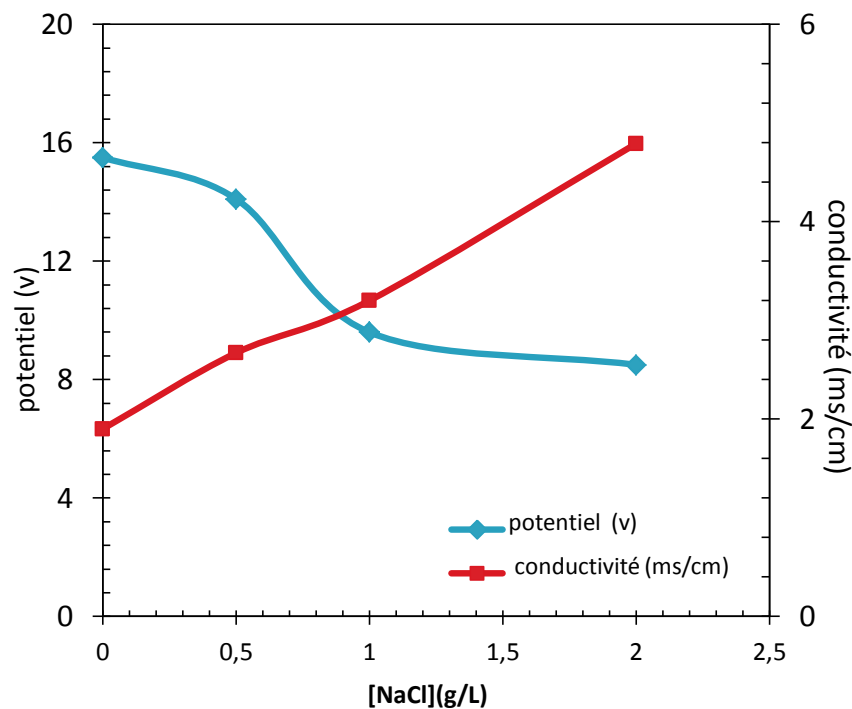


Figure 31: Variation du potentiel et de la conductivité de la solution avec la variation de la concentration en NaCl ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $d=2\text{cm}$, $\text{pH}=7,89$, Fe/Al , $T=25^\circ\text{C}$).

L'effet de la conductivité de la solution sur l'abatement de la DCO et de la turbidité est représenté en Figure 32. Les résultats montrent que le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse quelque soit la conductivité de la solution.

Avec l'accroissement de la conductivité appliquée, l'abatement de la DCO et de la turbidité augmente en réduisant le temps du traitement.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 33, nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée, le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité en fonction de la conductivité de la solution après 20 minutes du temps de traitement. D'après cette figure nous voyons que l'énergie électrique consommée diminue de 1,06 à 0,45 (kwh/kg(DCOéliminée)) avec l'augmentation de la conductivité de la solution de 1,90 à 3,20 (mS/cm), contrairement aux taux d'éliminations de la DCO et de la turbidité qui augmente de 65 à 95%, et de 85 à 98,02 % respectivement.

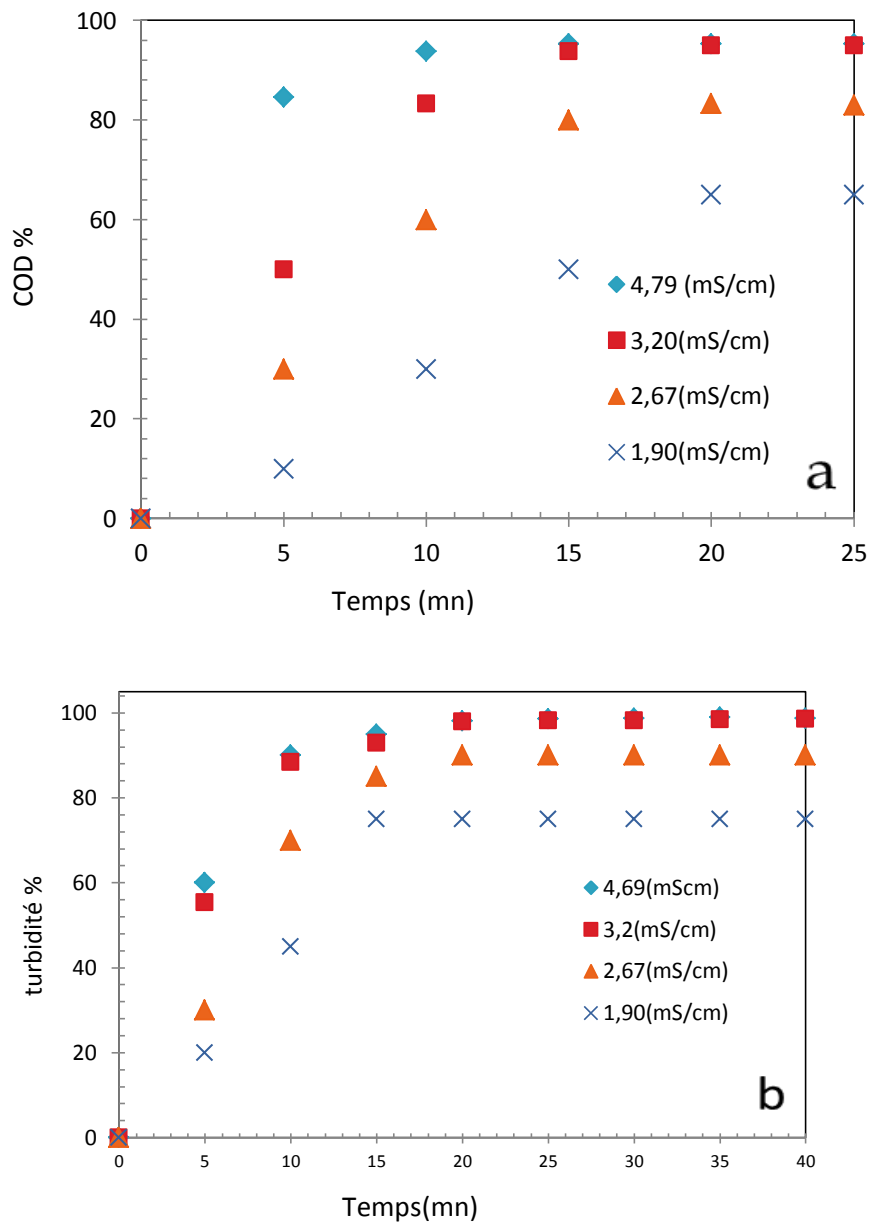


Figure 32: Effet de la conductivité de la solution sur l'abattement de (a) la DCO et (b) la turbidité ($i=15.56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al , $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $pH=7.89$).

Mais avec l'augmentation de la conductivité de la solution à 4,79 (mS/cm), nous aurons une faible augmentation de la DCO et de la turbidité à 95,41 et 98,05 % respectivement, mais l'énergie électrique consommée diminue faiblement de 0,45 à 0,41 (kwh/kgDCO).

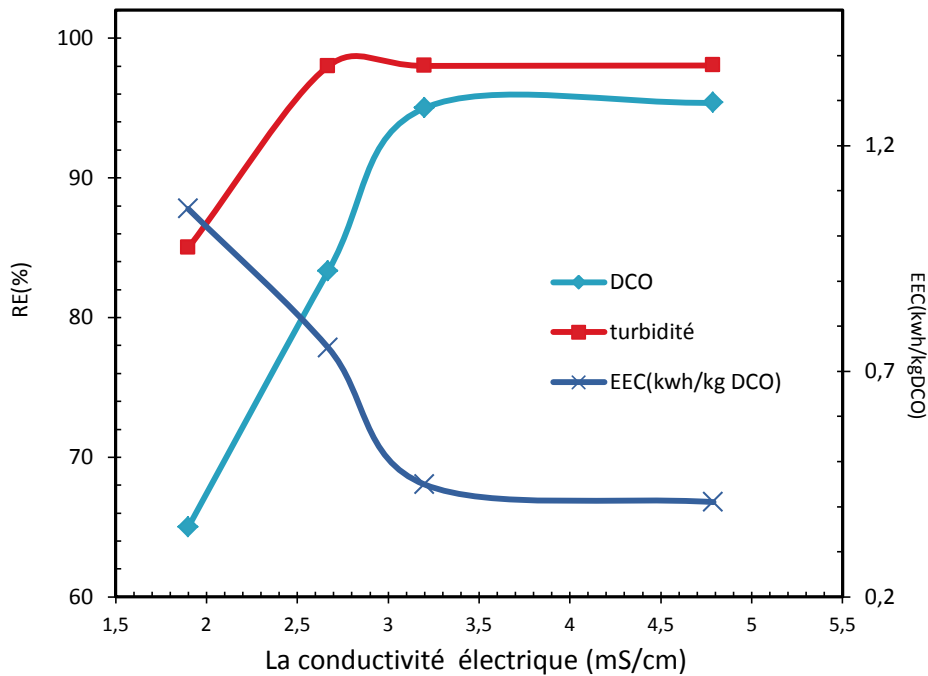


Figure 33: Effet de la conductivité de la solution sur l'EEC, le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité ($i=15,56$ (mA/cm²), Fe/Al, $d=2$ cm, $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,89$, $t=20$ mn).

Par suite de notre travail, nous allons travailler avec un rejet d'une conductivité de 3,20 (mS/cm), puisque la conductivité ne change pas durant le traitement.

5.2.5 Effet de la densité de courant

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

La densité de courant est un paramètre important qui influe sur la performance du processus d'électrocoagulation, elle est calculée par le rapport entre l'intensité de courant et la surface de l'électrode active. Dans cette étude, nous avons fait varier la densité de courant de 7,78 à 28 (mA/cm²). L'effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité est représenté en Figure 34, les résultats montrent que l'abatement de la DCO et de la turbidité augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse et pour toute les densités de courant appliquées. Mais l'abatement de la DCO et de la turbidité augmente plus avec l'augmentation de la densité de courant.

Aux grandes valeurs de la densité de courant la dissolution anodique du fer augmente, qui donne l'augmentation des hydroxydes en fer formés et donne une meilleure élimination de la DCO et de la turbidité. Quand la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue, comme on peut le voir avec la densité de courant de 15,56 (mA/cm²), le temps est

réduit à 15 minutes pour avoir un maximum abattement de la DCO et de la turbidité qui sont 95,38% et 95% respectivement.

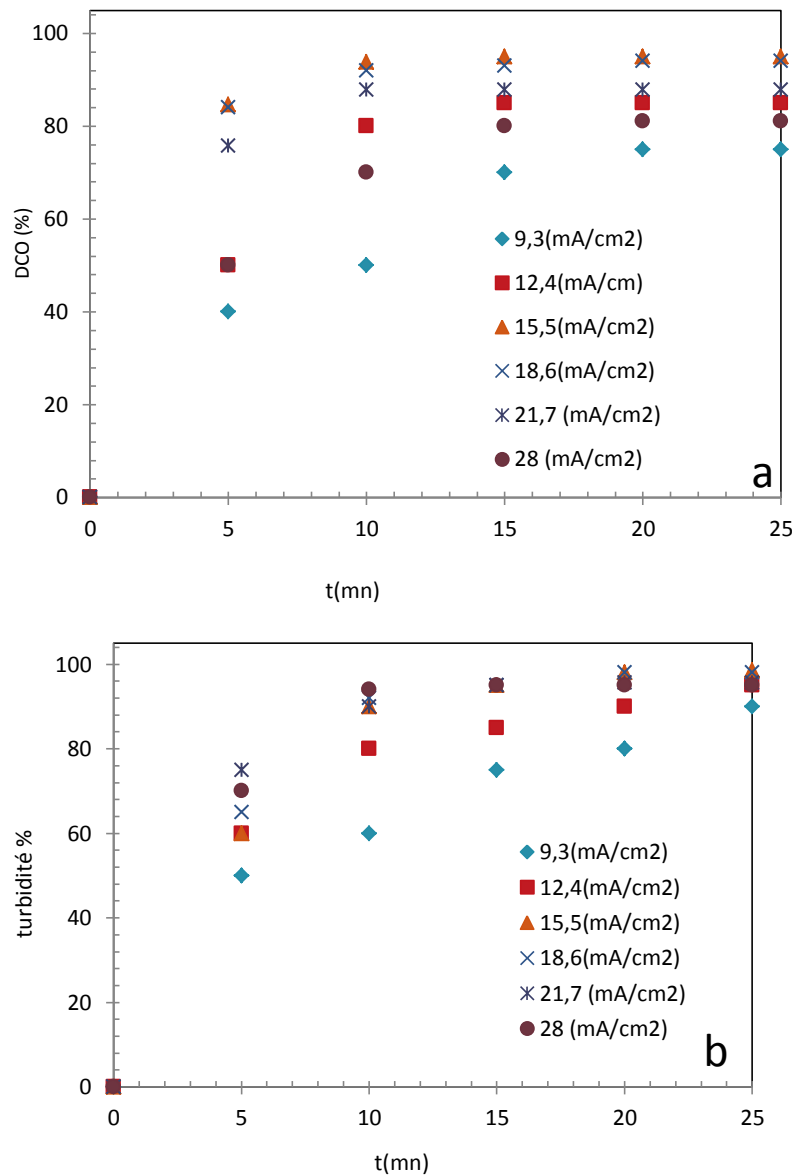


Figure 34: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de (a) la DCO, et (b) la turbidité ([NaCl]=1(g/l), d=2cm, pH=7,89, Fe/Al, T=25°C).

B. Sur l'énergie électrique consommée

L'effet de la densité de courant sur l'énergie électrique consommée, l'abattement de la DCO et de la turbidité pour un temps de 20 minutes, est représenté en Figure 35. Les résultats montrent que l'augmentation de la densité de courant de 9,30 à 15,56 (mA/cm²) a fait augmenter l'abattement de la DCO de 75% à 95,38%, et celle de la turbidité augmente de 80 à 98,05%. Mais quand la densité de courant augmente à 28 (mA/cm²), l'abattement de la DCO diminue à 81% et celle de la turbidité diminue à 95%. L'explication qu'on peut donner c'est

que le fait d'augmenter la densité de courant plus, les hydroxydes formés seront éliminés par flottation suite à la formation de plus de bulles d'hydrogène et d'oxygène en diminuant ainsi la probabilité de collision entre les coagulants et les polluants [84].

L'énergie électrique consommée après 20 minutes du traitement augmente avec l'augmentation de la densité de courant vu l'augmentation du potentiel de la solution.

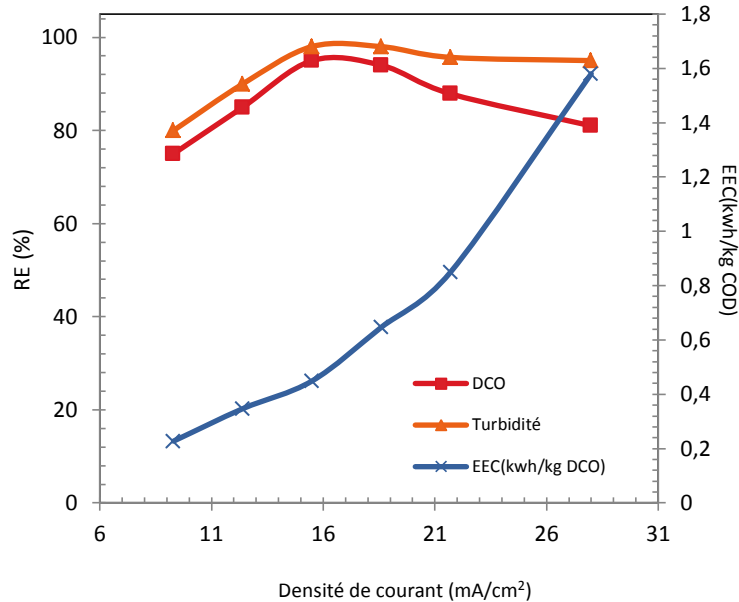


Figure 35: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ($NaCl=1(g/l)$, Fe/Al , $d=2\text{ cm}$, $T=25^{\circ}C$, $pH=7,89$, $t=20mn$).

B. Sur la masse de l'anode consommée

Afin de savoir l'effet de la densité de courant sur la masse de l'anode consommée expérimentalement, nous avons mesuré la masse de l'anode avant et après traitement en variant la densité de courant de 7,78 à 28 (mA/cm^2) pour un temps de 20 minutes. La masse de l'anode consommée théoriquement est calculée selon l'équation (V.2), les résultats sont représentés en Figure 36.

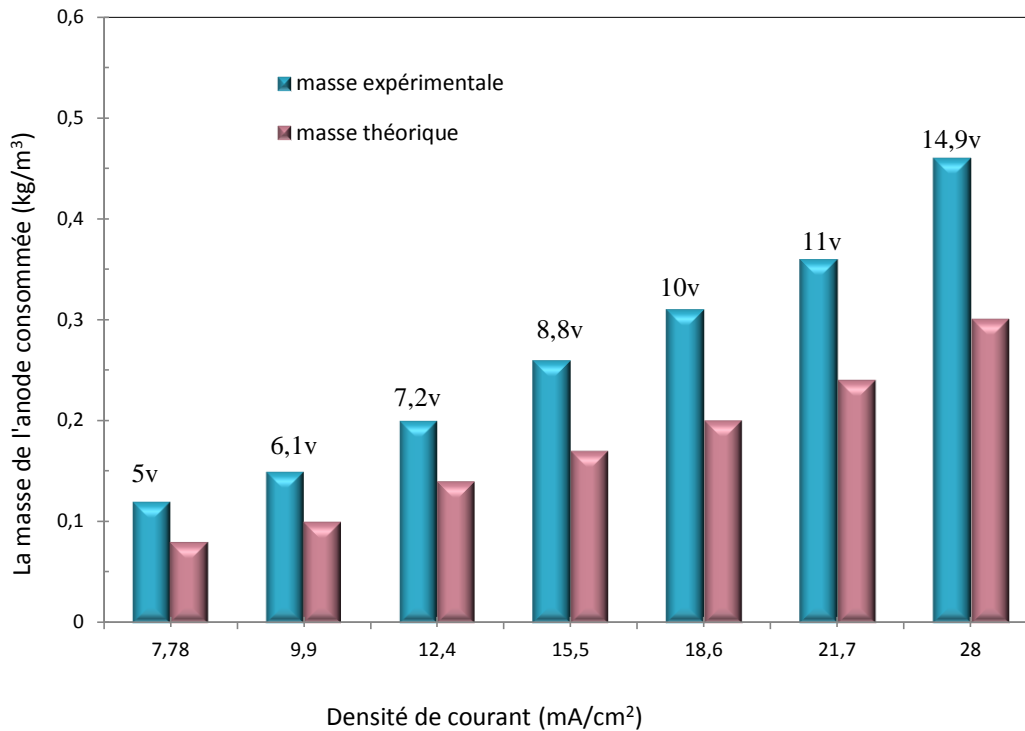


Figure 36: Effet de la densité de courant sur la masse de l'anode consommée (Fe/Al, d=2 cm, T=25°C, pH=7.89, [NaCl]=1(g/l), t=20 mn)

Selon cette figure nous remarquons que la masse de l'anode consommée expérimentalement est plus grande que celle consommée théoriquement et cela quel que soit la densité de courant appliquée mais la différence entre eux augmente avec l'augmentation de la densité de courant, qui augmente avec le potentiel électrique. Aux grandes valeurs du potentiel électrique nous pouvons avoir la corrosion par piqûres des électrodes par les ions chlorure qui se trouvent en solution.

5.2.6 Effet de la concentration initiale en DCO

A. Sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité

Pour étudier l'effet de l'augmentation de la charge du rejet pharmaceutique en DCO sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité, nous avons fait varier la charge du rejet en DCO de 5 ; 9,5 ; 20 à 39 g/L, les autres paramètres sont maintenus constants. Les résultats sont représentés en Figure 37. La turbidité de la solution augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en DCO, les valeurs sont représentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : variation de la turbidité du rejet avec l'augmentation de sa charge en DCO

DCO(g/L)	5	9,5	20	39
Turbidité (NTU)	3280	4624	6500	8000

Les résultats montrent que l'abatement de la DCO et de la turbidité diminue avec l'augmentation de la concentration en DCO et en turbidité, cela peut être causé par la formation de moins de coagulants $Fe(OH)_{n(s)}$ en solution, les espèces générées par les anodes pour une densité de courant appliquée.

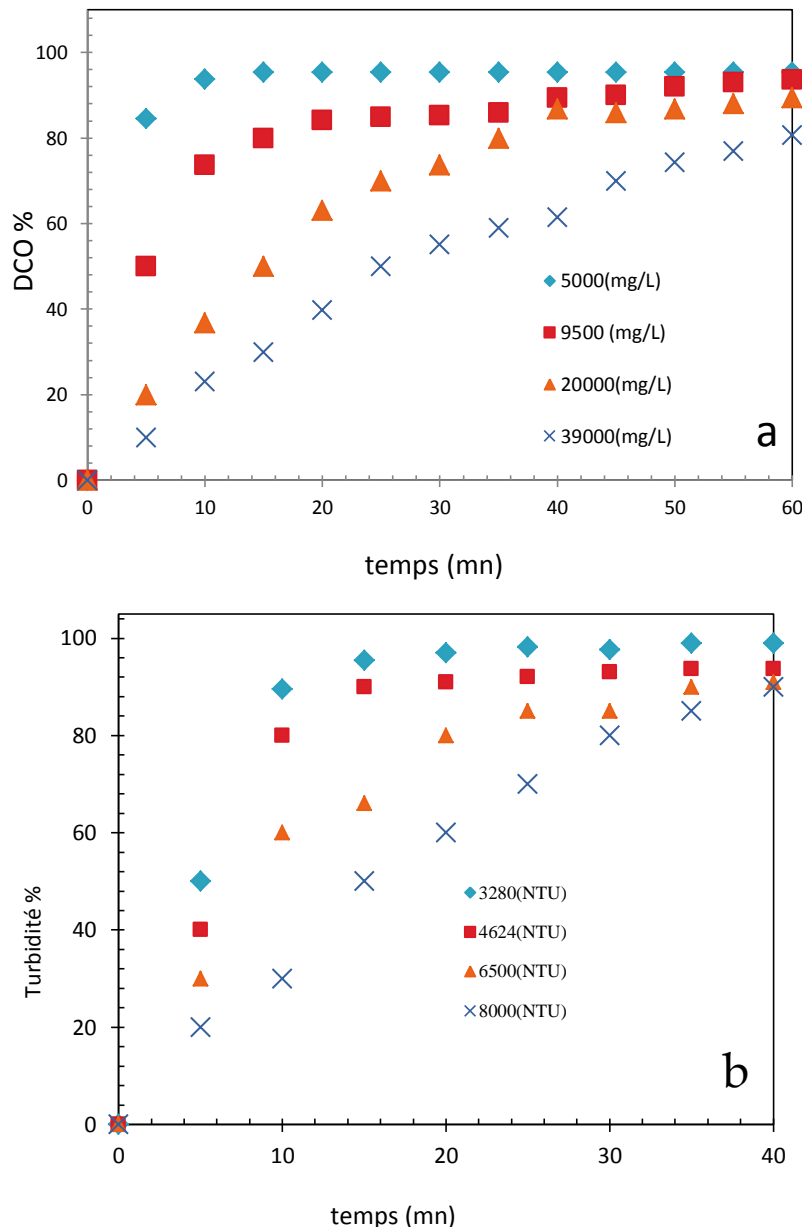


Figure 37: Effet de la concentration initiale en DCO sur le taux d'élimination de(a) la DCO et(b) la turbidité ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al , $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $pH=7,89$).

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 38 nous avons représenté l'effet de la concentration en DCO sur l'énergie électrique consommée après un temps de 20 minutes du traitement.

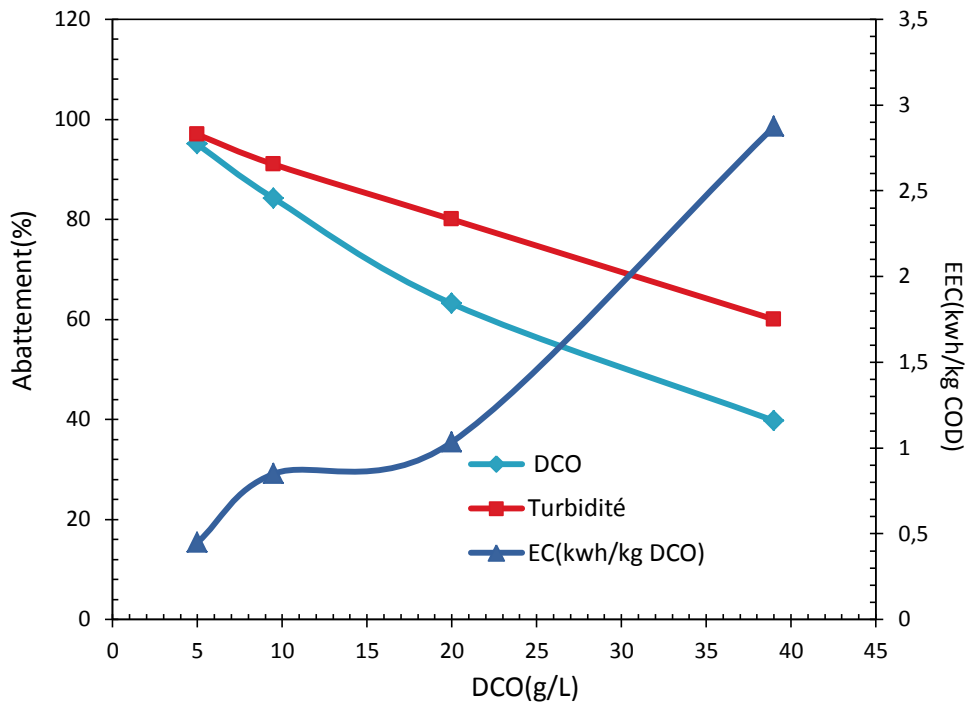


Figure 38 : Effet de la charge du rejet en DCO sur le taux d'élimination de la DCO, de la turbidité et sur l'EEC ($i=15,56 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$, Fe/Al, $d=2 \text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $pH=7,89$, $t=20 \text{ mn}$).

Nous remarquons que les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité diminuent de 95 à 39,74 % et de 96,97 à 60% respectivement avec l'augmentation de la charge de rejet pharmaceutique de 5 à 39 (g/L) en DCO. Contrairement à l'énergie consommée qui augmente de 0,45 à 2,87 (kwh/kgDCO) avec l'augmentation de la charge de rejet en DCO vu l'augmentation du potentiel de la solution.

5.3 Application de la peroxy-Electrocoagulation sur un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 20(g/L) en DCO.

5.3.1 Temps d'électrolyse

Nous appliquons l'électrocoagulation pour traiter un rejet d'une pommade pharmaceutique chargée de 20(g/L) en DCO en appliquant les conditions suivantes :

- Deux électrodes (Fe/Al) comme (anode/cathode),
- Une densité de courant de 15,56(mA/cm²),
- La quantité du sel ajouté est de 1(g/L),
- La distance inter-électrode, d=2 cm,
- pH=7,36
- La température T=25°C.

La variation de l'abattement de la DCO et de l'énergie consommée en fonction du temps du traitement sont représentés en Figure 39.

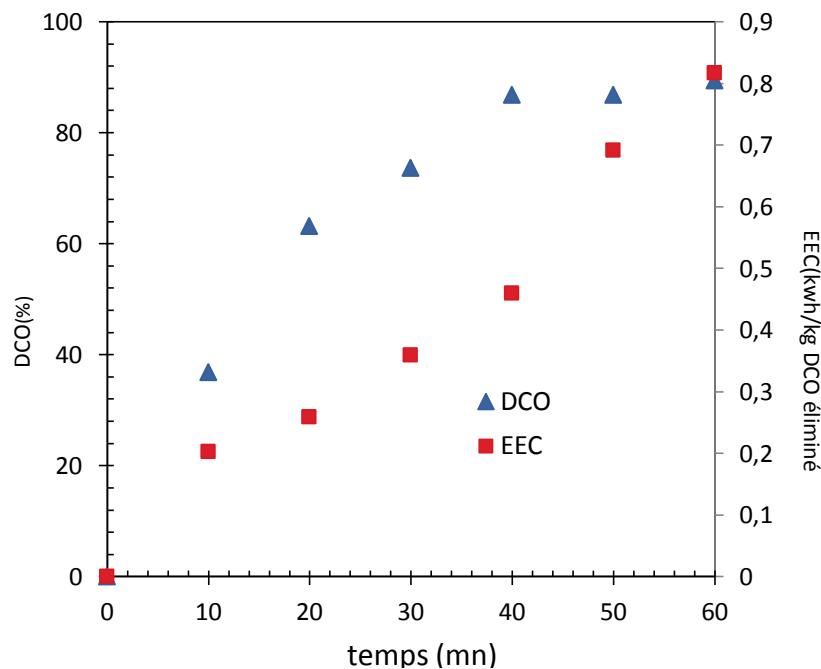


Figure 39: Effet du temps d'électrolyse sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC ($i=15,56(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $[\text{NaCl}]=1(\text{g}/\text{L})$, $d=2\text{cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,36$, Fe/Al , $\text{DCO}=20\text{g}/\text{l}$).

D'après cette figure nous voyons que l'abattement de la DCO et l'énergie électrique consommée augmentent avec l'augmentation du temps d'électrolyse, cela est dû à l'augmentation des hydroxydes du fer formés en solution selon la loi de Faraday, qui sont les coagulants qui vont piéger les polluants par le phénomène d'adsorption. Après 40 minutes du

traitement l'abattement de la DCO est de 86,84% et l'énergie consommée est de 0,46 (kwh/kg DCO_{éliminée}) l'abattement de la DCO reste le même après 50 minutes du traitement mais l'énergie consommée augmente à 0.69 (kwh/kg DCO_{éliminé}).

Après une heure du traitement, l'abattement de la DCO augmente légèrement à 89,47% mais l'énergie consommée augmente jusqu'à 0,82 (kwh/kg DCO_{éliminée}). Cela est dû à l'augmentation du potentiel électrique durant le traitement par l'augmentation de la résistance de la solution à une intensité de courant constante de 0.5A.

5.3.2 Application de la peroxy-électrocoagulation

Nous utilisons le même dispositif que l'électrocoagulation mais on ajoute le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ à la solution avant chaque traitement.

5.3.2.1 Effet de la concentration en H₂O₂

A. Sur le taux d'élimination de la DCO

Le radical HO[•] est un oxydant très fort (après le fluor) utilisé dans le système fenton avec l'utilisation du fer comme catalyseur, différentes études ont prouvé le bon fonctionnement du processus fenton sur le traitement de différents types de polluants. Pour savoir l'effet de la concentration en H₂O₂ ajoutée sur l'abattement de la DCO, nous avons fait varier la concentration en H₂O₂ ajoutée de 0,019 ;0,039 ;0,058 à 0,078 M, les autres paramètres sont maintenus constants. L'effet de la concentration en H₂O₂ sur le pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du temps de traitement est représenté en Figure 40. Les résultats montrent que quel que soit la quantité de H₂O₂ ajoutée, le pourcentage d'élimination de la DCO augmente avec l'augmentation du temps du traitement, qui pourra être réduit avec l'utilisation de faible concentration en H₂O₂. Les meilleurs abattements de la DCO sont obtenus en ajoutant des faibles concentrations en H₂O₂ et qui sont 0,019 et 0,039M.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 41 nous avons représenté l'effet de la concentration en H₂O₂ ajoutée sur le taux d'élimination de la DCO d'un rejet pharmaceutique et sur l'énergie électrique consommée pour un temps du traitement de 60 minutes.

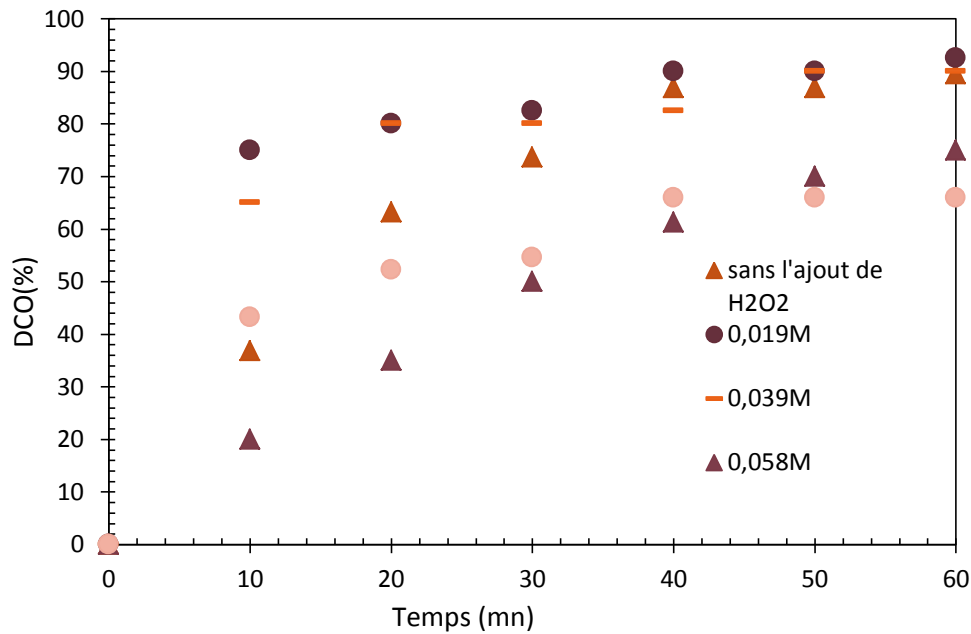


Figure 40: Effet de la quantité de H₂O₂ ajoutée sur le taux d'élimination de la DCO ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $pH=7,36$, Fe/Al).

D'après cette figure nous remarquons qu'en ajoutant une concentration de 0,019 M en H₂O₂ au traitement par peroxy-électrocoagulation l'abattement de la DCO augmentera à 92,50 % après avoir été à 89,47% atteint en traitant le rejet par le procédés d'électrocoagulation seule. Cela peut s'expliquer par le fait que les 0,019 M en H₂O₂ ajoutée sont suffisante pour démarrer le processus fenton selon la réaction (IV.4), Mais l'énergieélectrique consommée diminue de 0,82 à 0,79 (kwh/kg DCO éliminée).

Mais quand la concentration en H₂O₂ ajoutée augmente de 0,019 ; 0,039 ; 0,058 à 0,078 M le taux d'élimination de la DCO diminue de 92,50 ; 90 ; 75 à 65,9% respectivement mais l'énergie consommée augmente de 0,79 ; 0,82, 0,92 à 1,07 (kwh/kg DCO éliminée). Cela peut s'expliquer par le fait qu'en ajoutant plus de H₂O₂ les radicaux formés seront piégés par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ajouté selon ces deux équations :



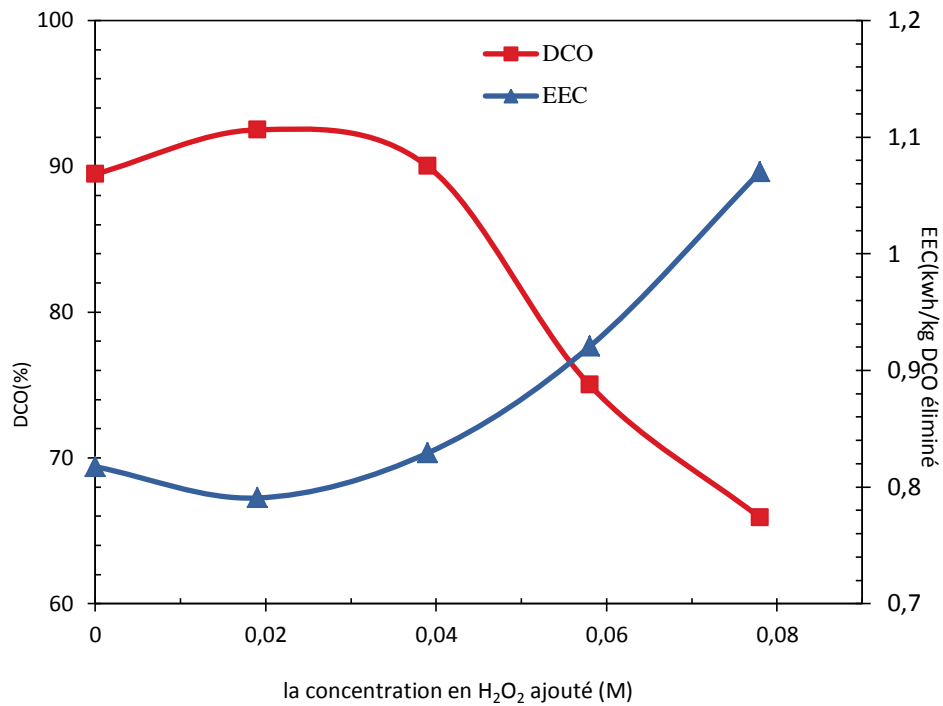


Figure 41 : Effet de la quantité de H_2O_2 ajouté sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC. ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $pH=7,36$, $t=60 mn$, $T=25^{\circ}C$, Fe/Al , $DCO=20(g/l)$).

C. Sur la masse des électrodes consommées

Pour savoir si la quantité de fer oxydé augmente en solution avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 ajoutée, nous avons mesuré la masse des électrodes consommées après chaque expérience, le graphe est représenté en Figure 42. D'après ce graphe nous voyons que la masse consommée de l'anode n'a pas changé durant le traitement soit par électrocoagulation ou par peroxy-électrocoagulation et cela quel que soit la concentration en H_2O_2 utilisée. Mais la masse consommée de la cathode a diminué faiblement quand la concentration en H_2O_2 a été augmentée de 0,019 M à 0,039 M. Mais reste stable avec l'augmentation de H_2O_2 plus de 0,039 M.

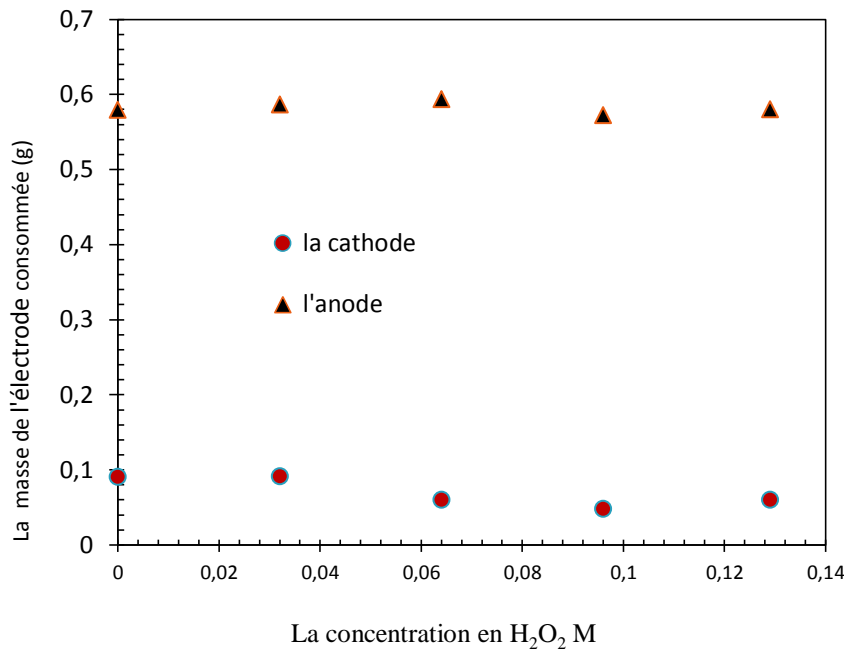


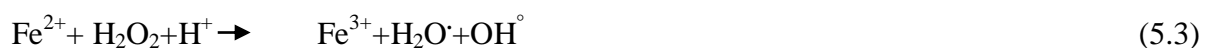
Figure 42: Effet de la quantité de H₂O₂ ajoutée sur la masse des électrodes consommées. ($i=15,56(\text{mA}/\text{cm}^2)$, $[\text{NaCl}]=1(\text{g}/\text{L})$, $d=2\text{cm}$, $\text{pH}=7,36$, $t=60\text{mn}$, $T=25^\circ\text{C}$, Fe/Al).

5.3.2.2 Effet du pH de la solution

A. Sur le taux d'élimination de la DCO

Le pH du milieu est un paramètre important pour le système fenton ainsi que pour l'électrocoagulation. Plusieurs auteurs suggèrent que la plage de pH 2,8-3 comme valeurs optimales pour l'efficacité du système fenton, ainsi que pour l'électrocoagulation avec l'utilisation du fer comme anode. Pour savoir l'effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO du rejet d'une pommade pharmaceutique par peroxy-électrocoagulation, nous avons fait varier le pH de la solution de 1,89 à 10 en gardant les autres paramètres constants.

D'après les résultats représentés en Figure 43, nous remarquons que quelques soit le pH de la solution, l'abattement de la DCO augmente avec l'augmentation du temps du traitement. Mais c'est au milieu acide qu'on a un bon abattement de la DCO de 90%. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au milieu acide nous avons l'activation de H₂O₂ selon la réaction suivante :



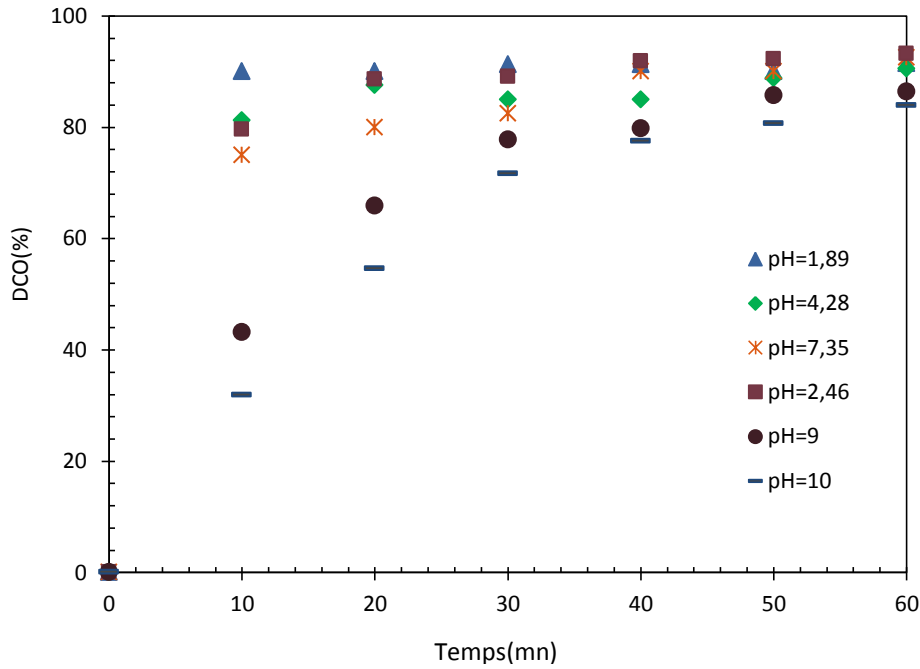


Figure 43 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO. ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019M$, Fe/Al).

Aussi la prédominance des ions Fe^{2+} en milieu acide comme l'indique le diagramme de répartition du fer en fonction du pH représenté en Figure 8.

Au milieu basique, le taux d'élimination de la DCO a diminué à 86,36 et 83,89% à pH=9 et pH=10, respectivement après 60 minutes du temps de traitement, cela peut s'expliquer par le fait qu'au milieu basique, les ions Fe^{3+} se coagule pour former les complexe $Fe(OH)_4^-$, qui empêche la régénération de Fe^{2+} en solution. Aussi le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est instable au milieu basique, il se décompose en O_2 et H_2O selon cette équation :



B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 44 nous avons représenté la variation de l'énergie électrique consommée et l'abattement de la DCO en fonction du pH de la solution pour un temps de 20 minutes du traitement.

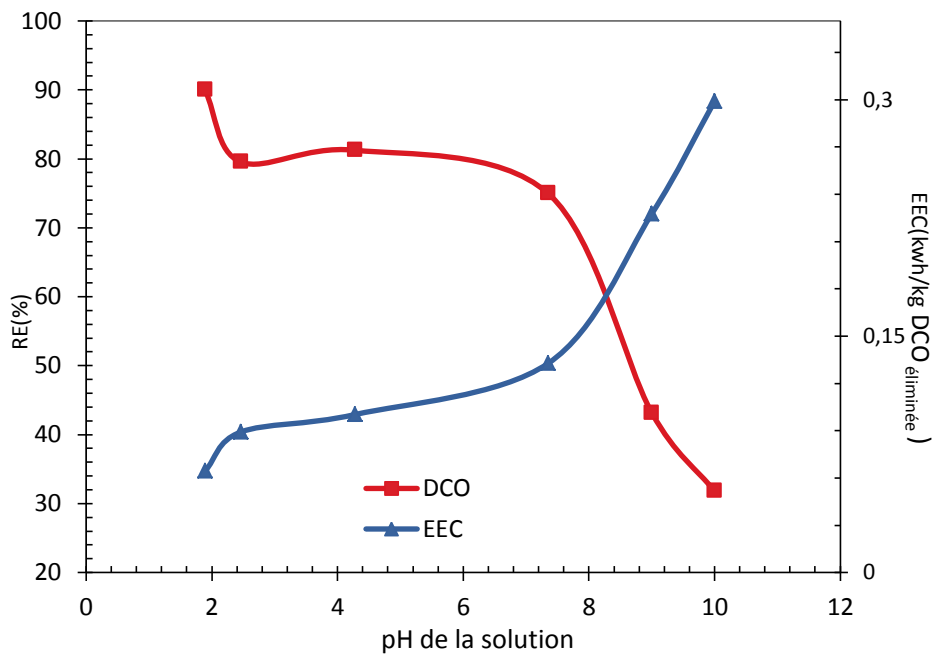


Figure 44 : Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $t=10mn$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019M$, Fe/Al).

Les résultats montrent que c'est au milieu acide à $pH=1,89$ qu'on a un maximum abattement de la DCO de 90% avec une minimum énergie électrique consommée de $0,063(kwh/kg DCO_{éliminée})$.

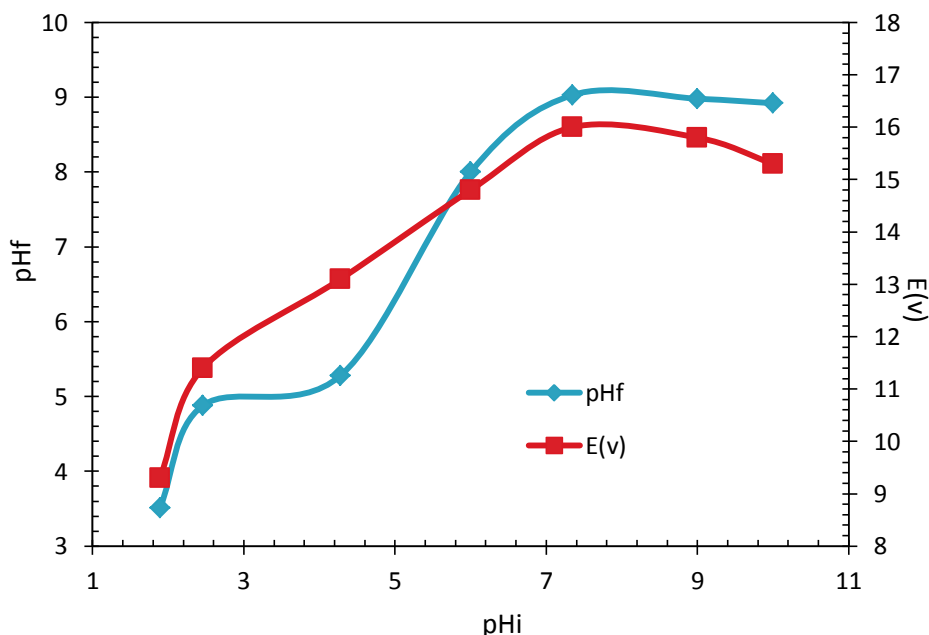


Figure 45 : Variation du pH_f en fonction du pH_i ($i=15,56(mA/cm^2)$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $t=60mn$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019M$, Fe/Al).

Selon cette figure nous remarquons que le pH final et le potentiel augmentent Si le pH initial du rejet est acide ou neutre. avec l'augmentation du pH de la solution.

5.3.2.3 Effet de la densité de courant

A. Sur le taux d'élimination de la DCO

Pour déduire l'effet de la densité de courant sur l'abattement de la DCO, nous avons fait varier les valeurs entre 15,56 et 28 (mA/cm²), les autres paramètres sont maintenus constants et les résultats sont représentés sur la Figure 46.

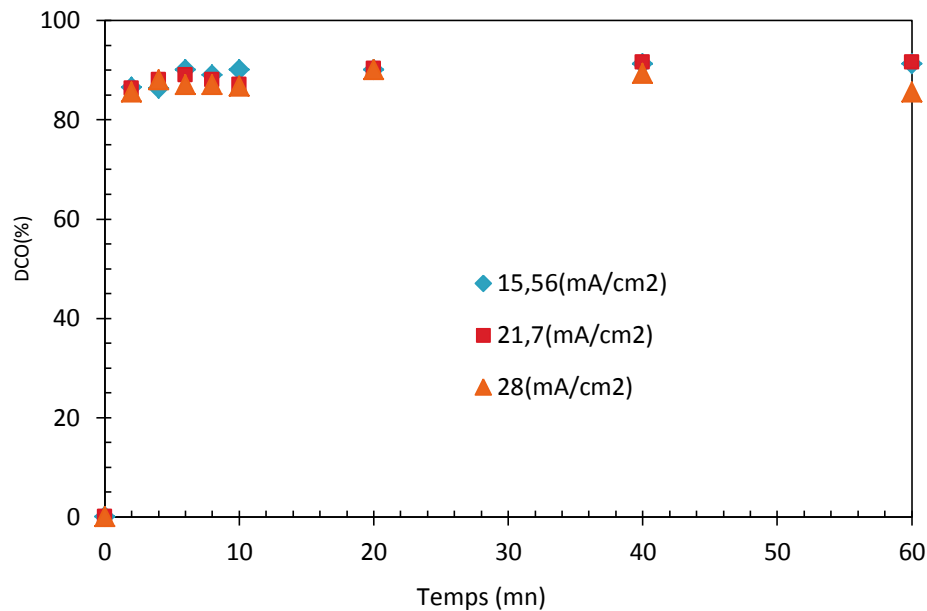


Figure 46 :Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO ([NaCl]=1(g/l), d=2cm, T=25°C, [H₂O₂]=0,019M, Fe/Al, DCO=20 g/l).

D'après cette figure nous remarquons que l'abattement de la DCO est le même quel que soit la densité de courant appliquée.

B. Sur l'énergie électrique consommée

Dans la Figure 47, nous avons représenté l'effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'énergie consommée pour un temps de 10 minutes de traitement. Les résultats montrent que le maximum d'abattement de la DCO atteint est de 90% pour toutes les densités de courants appliquées, contrairement à l'énergie électrique consommée qui augmente parce que le potentiel électrique augmente avec l'augmentation du courant appliqué.

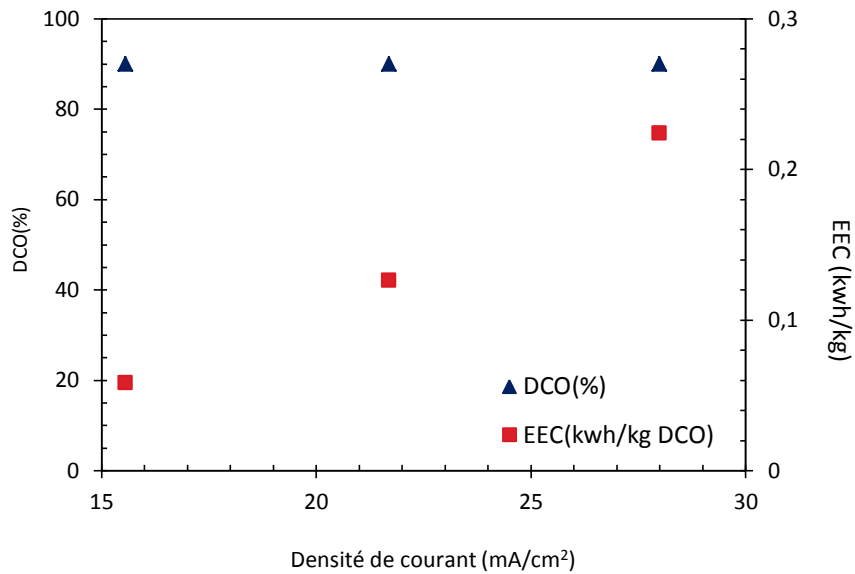


Figure 47: Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et sur l'EEC ([NaCl]=1(g/l), d=2cm, T=25°C, [H₂O₂]=0,019M, t=10 mn, Fe/Al).

C. Sur La consommation de l'anode

Dans la Figure 48 nous avons représenté la variation de l'abattement de la DCO et de la masse de l'anode consommée en fonction de la densité de courant pour 10 minutes du temps de traitement par peroxi-électrocoagulation.

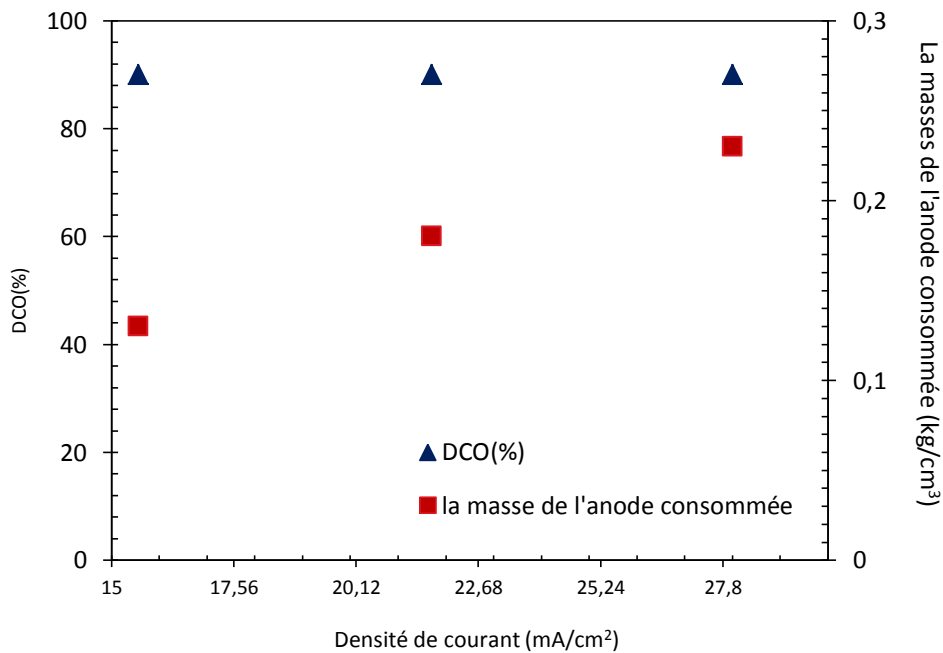


Figure 48 : Effet de la densité de courant sur le taux d'élimination de la DCO et sur la masse de l'anode consommée ([NaCl]=1(g/L), d=2cm, T=25°C, [H₂O₂]=0,019M, Fe/Al, t=10 mn).

D'après cette figure nous remarquons que le taux d'élimination de la DCO reste constant à une valeur de 90% avec l'augmentation de la densité de courant malgré l'augmentation de la

masse de l'anode en fer consommée, Cela revient à dire que les ions du fer qui se présentent en solution vont former d'autres complexes en solution (avec les chlorures).

La différence entre la masse de l'anode consommée expérimentalement et théoriquement augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse et avec l'augmentation de la densité de courant comme on peut le voir sur la Figure 49.

$$Dm = \text{masse expérimentale} - \text{masse théorique} \quad (5.1)$$

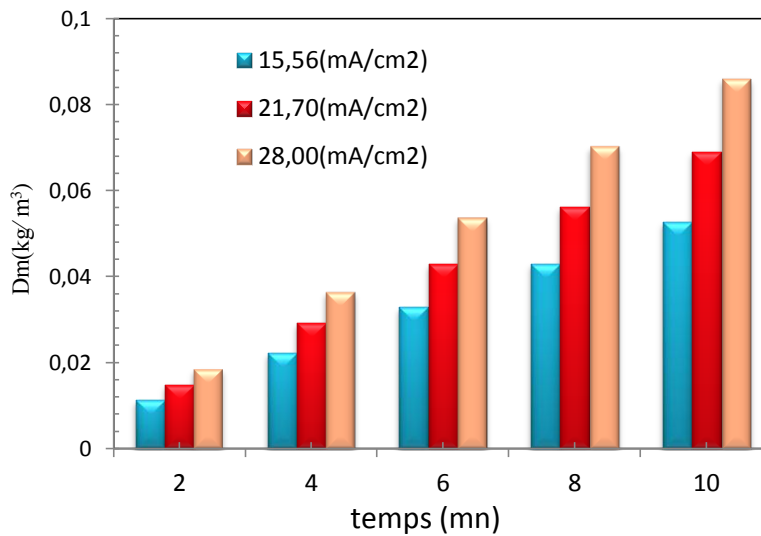


Figure 49: Variation de Dm en fonction du temps d'électrolyse et de la densité de courant. ($[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019M$, Fe/Al).

La concentration en sel ajoutée est fixe, elle est de $1(g/L)$. A force qu'on applique une grande densité de courant, le potentiel appliqué augmente. Aux grande valeurs du potentiels, des réactions secondaires peuvent avoir lieu, comme la corrosion de l'anode par les chlorures.

5.3.2.4 Effet de la surface des électrodes

Afin de savoir l'effet de l'augmentation de la surface des électrodes sur l'abattement de la DCO du rejet pharmaceutique, nous avons varié la surface des électrodes de $16,06$; $23,36$ à $32,12 \text{ cm}^2$ en gardant les autres paramètres constants et les résultats sont représentés en Figure 50.

D'après ces résultats nous remarquons que le taux d'abattement de la DCO est de 90% atteinte après 10 minutes du temps de traitement, et elle reste fixe malgré l'augmentation de la surface des électrodes et l'augmentation du temps de traitement.

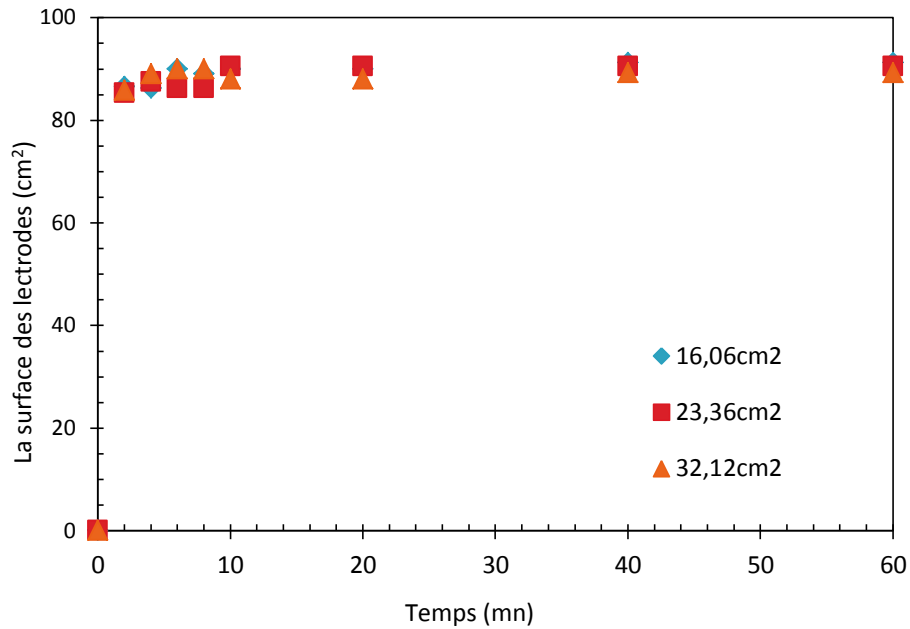


Figure 50 : Effet de l’augmentation de la surface des électrodes sur le taux d’élimination de la DCO ($I=0,5A$, $[NaCl]=1(g/L)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019 M$, Fe/Al).

Dans la Figure 51, nous avons représenté l’effet de l’augmentation de la surface des électrodes sur l’énergie consommée et sur l’abattement de la DCO pour un temps de 10 minutes de traitement.

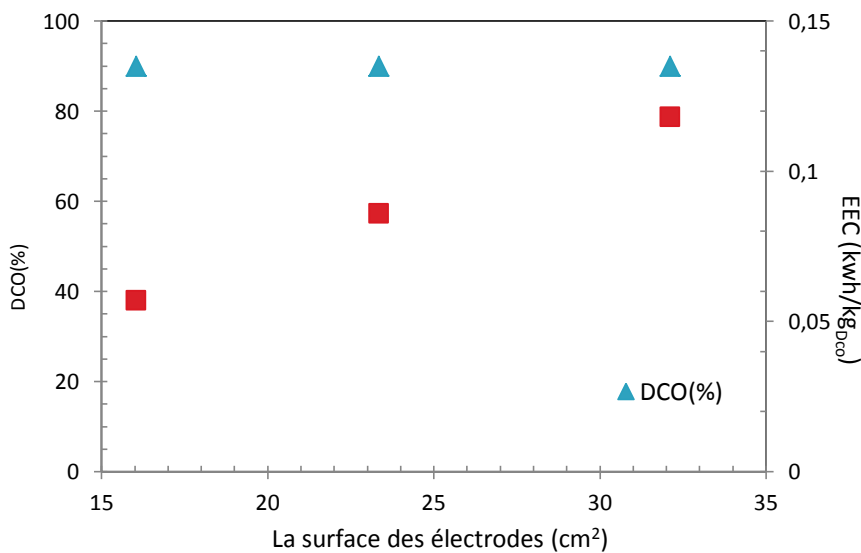


Figure 51 : Effet de l’augmentation de la surface des électrodes sur le taux d’élimination de la DCO et sur l’EEC ($[NaCl]=1(g/l)$, $d=2cm$, $T=25^{\circ}C$, $[H_2O_2]=0,019M$, $t=10mn$, Fe/Al).

D’après cette figure, nous remarquons que l’énergie consommée augmente avec l’augmentation de la surface des électrodes, et le taux d’abattement de la DCO est constant à une valeur de 90%.

5.4 Cinétique d'élimination de la DCO

5.4.1 Cinétique d'élimination de la DCO par électrocoagulation

La cinétique d'élimination de la DCO d'un rejet pharmaceutique par le procédé d'électrocoagulation, peut être déterminée par l'évaluation de la constante de vitesse de la réaction mise en jeu, qui est décrite par l'équation suivante [142]:

$$\frac{dC}{dt} = -kc^m \quad (5.2)$$

Dont,

C : DCO,

m : ordre de la réaction,

k : constante de vitesse de la réaction,

t : temps du traitement

❖ **Si la réaction est du pseudo-premier ordre** : l'équation (2.2) [142] devient :

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (5.3)$$

C_0 : La DCO initiale en (mg/L),

C_t : La DCO en (mg/L) à un temps donné t (mn).

La pente de la courbe en portant l'expression $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps nous donne la valeur de la constante de vitesse K_1 (mn^{-1}).

❖ **Si la réaction est du pseudo- deuxième ordre** : L'équation (5.2) [142] devient :

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (5.4)$$

La pente du tracé de $(1/C_t)$ en fonction du temps donne la valeur de la constante de vitesse K_2 ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Nous allons dessiner deux graphes en représentant $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ et $\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right)$ en fonction du temps de traitement, et nous comparons entre les valeurs des coefficients de corrélations R_1^2 et R_2^2 et les constantes de vitesse K_1 et K_2 , les résultats sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Représentation des valeurs de R_1^2 , R_2^2 , K_1 et de K_2 en fonction de : la température du rejet, le type d'électrodes, la conductivité, la densité de courant et la concentration en DCO

Les paramètres	Valeurs	R_1^2	R_2^2	K_1	K_2
Température (°C)	25	0,989	0,95	0,125	3.10^{-5}
	13	0,996	0,994	0,045	10^{-5}
	30	0,990	0,988	0,016	4.10^{-6}
Type d'électrodes (Anode/cathode)	Fe/Fe	0,991	0,968	0,122	3.10^{-5}
	Fe/Al	0,967	0,930	0,290	8.10^{-5}
	Al/Fe	0,988	0,945	0,184	5.10^{-5}
	Al/Al	0,991	0,942	0,122	3.10^{-5}
Conductivité (mS/cm)	1,90	0,996	0,995	0,017	4.10^{-6}
	2,67	0,997	0,990	0,067	2.10^{-5}
	3,20	0,991	0,977	0,188	3.10^{-5}
	4,79	0,960	0,975	0,287	6.10^{-5}
Densité de courant (mA/cm ²)	9,30	0,976	0,978	0,132	3.10^{-5}
	12,4	0,992	0,960	0,134	4.10^{-5}
	15,5	0,962	0,932	0,366	7.10^{-5}
	18,6	0,960	0,975	0,363	6.10^{-5}
	21,7	0,981	0,936	0,275	6.10^{-5}
	28	0,995	0,968	0,131	4.10^{-5}
Concentration en DCO (mgO ₂ /L)	5000	0,966	0,930	0,365	8.10^{-5}
	9500	0,997	0,986	0,136	5.10^{-5}
	20000	0,999	0,981	0,046	10^{-5}
	39000	0,994	0,910	0,024	6.10^{-6}

D'après ce tableau nous observons que les valeurs R_1^2 sont proches de 1 comparées à celles de R_2^2 et cela quelque soit les valeurs des paramètres appliqués. La constante de vitesse K_1 est toujours supérieurs à K_2 donc la cinétique de réduction de la DCO par électrocoagulation est du premier ordre.

5.4.2 Cinétique d'élimination de la DCO par la peroxy-électrocoagulation

Nous allons suivre le même processus comme auparavant, en calculant le R^2 et la constante de vitesse k selon les deux équations (5.3) et (5.4), nous avons pu obtenir le tableau suivant :

Tableau 6 : Représentation des valeurs de R_1^2 , R_2^2 , K_1 et K_2 en fonction de la concentration en H₂O₂ et du pH de la solution.

Les paramètres	valeurs	R_1^2	R_2^2	K_1	K_2
Concentration H ₂ O ₂ (M)	0 M	0,999	0,981	0,046	10^{-5}

	0,019	0,982	0,874	0,130	6.10^{-5}
	0,039	0,990	0,924	0,101	4.10^{-5}
	0,058	0,999	0,995	0,021	5.10^{-6}
	0,078	0,997	0,988	0,056	10^{-5}
pH de la solution	pH=1,98	0,947	0,841	0,202	5.10^{-5}
	pH=2,46	0,978	0,947	0,151	3.10^{-5}
	pH=4,28	0,973	0,952	0,155	3.10^{-5}
	pH=7,35	0,982	0,874	0,130	6.10^{-5}
	pH=9,00	0,997	0,970	0,054	2.10^{-5}
	pH=10,00	0,999	0,975	0,038	10^{-5}

D'après ce tableau nous voyons que la cinétique d'élimination de la DCO par peroxy-électrocoagulation est du premier ordre quelque soit le pH de la solution et aussi quelque soit la quantité de H_2O_2 ajoutée. Les coefficients de corrélations R_1^2 est toujours supérieurs à R_2^2 et la constante apparente de vitesse K_1 est toujours supérieure à la constante apparente de vitesse K_2 .

5.5 Calcul du coefficient de transfert de masse

La cinétique d'élimination de la DOC du rejet pharmaceutique suit le premier ordre, on applique l'équation (5.5) pour le calcul du coefficient de transfert de masse [143].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k\left(\frac{A}{V}\right)t \quad (V.5)$$

C_0, C_t : sont les demandes chimiques en oxygène avant et après traitement respectivement,

k : le coefficient de transfert de masse ($cm\ s^{-1}$),

A : la surface de l'anode (cm^2),

V : le volume de la solution (cm^3),

t : temps du traitement (s).

On trace k le coefficient de transfert de masse en fonction de la surface des électrodes, on obtient le graphe représenté en Figure 52. Les résultats montrent que le coefficient de transfert de masse diminue quand la surface des électrodes accroit.

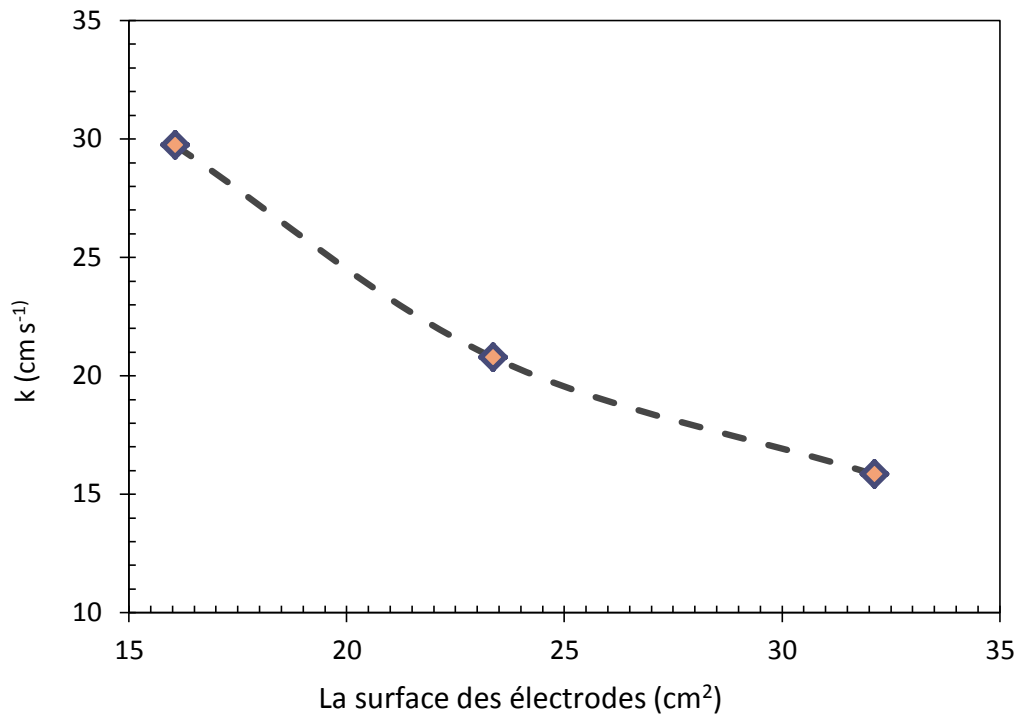


Figure 52: Effet de la surface des électrodes sur le coefficient de transfert de masse ($i=0,5\text{ A}$, $[NaCl]=1(\text{g/L})$, $d=2\text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $[H_2O_2]=0,019\text{ M}$, Fe/Al).

5.6 Aspect Economique

Dans le tableau suivant nous avons représenté l'énergie consommée pour chaque traitement.

Tableau 7 : Représentation de l'EEC, et des taux d'abattement de la DCO par traitement des différents types de rejets par le processus d'EC et de la PEC.

Rejet chargée en DCO	600(mg/L)	5000(mg/L)	5000(mg/L)	20000(mg/L)	20000(mg/L)	20000(mg/L)
Technique du traitement	EC	EC	EC	EC	PEC	PEC
Anode/Cathode	Al/Al	Al/Al	Fe/Al	Fe/Al	Fe/Al	Fe/Al
La quantité de H ₂ O ₂	/	/	/	/	0.019 M	0.019 M,
pH du milieu	pH=7	pH=7	pH=7	pH=7	pH=7	pH=1.89
L'énergie électrique consommée (wh)	2,5	1,92	1,82	1,54	2,57	1,65
E(v)	15	11.5	10.9	9.2	15.5	9.9
DCO(%)	95,41	70	95	73,68	80	90
Les conditions expérimentales : $i=15,56\text{ (mA/cm}^2\text{)}$, $[NaCl]=1(\text{g/L})$, $d=2\text{ cm}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=20\text{ mn}$.						

L'énergie électrique (w.h) est calculée selon l'équation suivante :

$$EC = U \times I \times t$$

Le cout du traitement est calculé selon l'équation suivante :

Le Cout du traitement

= le Cout (l'énergie électrique consommée)

+ le Cout (la masse de l'anode consommée)

+ le Cout (volume d'H₂O₂).

Tableau 8: Représentation du cout du traitement par traitement des différents types de rejets par le processus d'EC et de la PEC.

Rejet chargée en DCO	600(mg/L)	5000(mg/L)	5000(mg/L)	20000(mg/L)	20000(mg/L)	20000(mg/L)
Le processus du traitement	EC	EC	EC	EC	PEC	PEC
Le cout de la masse de l'anode consommée (€)	$0,77 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$	$0,10 \cdot 10^{-4}$
Le cout de l'énergie électrique consommée (€)	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$3,82 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
Le cout de la quantité de H ₂ O ₂ utilisée (€)	/	/	/	/	0,085	0,085
Le cout total du traitement(€)	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$3,66 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$8,53 \cdot 10^{-2}$	$8,52 \cdot 10^{-2}$
<i>Les conditions expérimentales : $i=15.56$ (mA/cm²), [NaCl] = 1(g/L), d=2cm, T=25°C, t=20mn.</i>						

D'après le Tableau 8 nous remarquons que le traitement d'un rejet d'une pommade pharmaceutique par le processus d'EC est moins cher avec l'utilisation du fer comme anode comparé à l'utilisation de l'aluminium, mêmes résultats ont été prouvé par M. Bayramoglu [144].

Le cout du traitement des rejets pharmaceutiques par le processus de la PEC est trop chers comparé à l'utilisation du processus d'EC.

5.7 Analyse des boues

Dans cette partie nous allons analyser les boues formées par traitement du rejet d'une pommade pharmaceutique par la technique d'électrocoagulation. Notre rejet est liquide d'aspect laiteux comme le montre la photo représentée sur la Figure 53. Les principaux composés de ce rejets sont : L'Oxyde de zinc, Butyle hydroxyl anizole, salicylate de methyle, Vaseline blanche, Anoline anhydre et Essence de geraliom.



Figure 53: Photo du rejet de la pomade HFM avant traitement

En traitant notre rejet avec le procédés d'EC, sa couleur change en dépendant du type d'électrode utilisée comme anode, comme représenté en Figure 54.

- Couleur blanc cassé avec les électrodes en aluminium : présence d'oxyde d'aluminium.
- Couleur vert avec les électrodes en fer : présence d'oxyde ferriques.



Figure 54: Photo du rejet traité par EC en utilisant les paires d'électrodes : 1: Al/Al, 2 :Fe/Fe. ($i=15.56$ (mA/cm^2), $[\text{NaCl}]=2\text{g}/\text{l}$, $d=2$ cm, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.89$).

Après traitement, le rejet est filtré par du papier filtré, puis séché à 100°C pendant 2 heures, les photos des boues récupérés sont représentées en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

La couleur de la boue est :

- Blanche en utilisant les paires d'électrodes 1: Al/Al, 2:Al/Fe.
- Marron en utilisant les paires d'électrodes : 3: Fe/Al, 4: Fe/Fe.



Figure 55 : Photo des bous formées par traitement par EC d'un rejet d'une pommade en utilisant les paires d'électrodes : 1: Al/Al, 2: Al/Fe, 3: Fe/Al, 4: Fe/Fe.

5.7.1 Analyse des boues formées par traitement d'un rejet d'une pommade pharmaceutique par IR

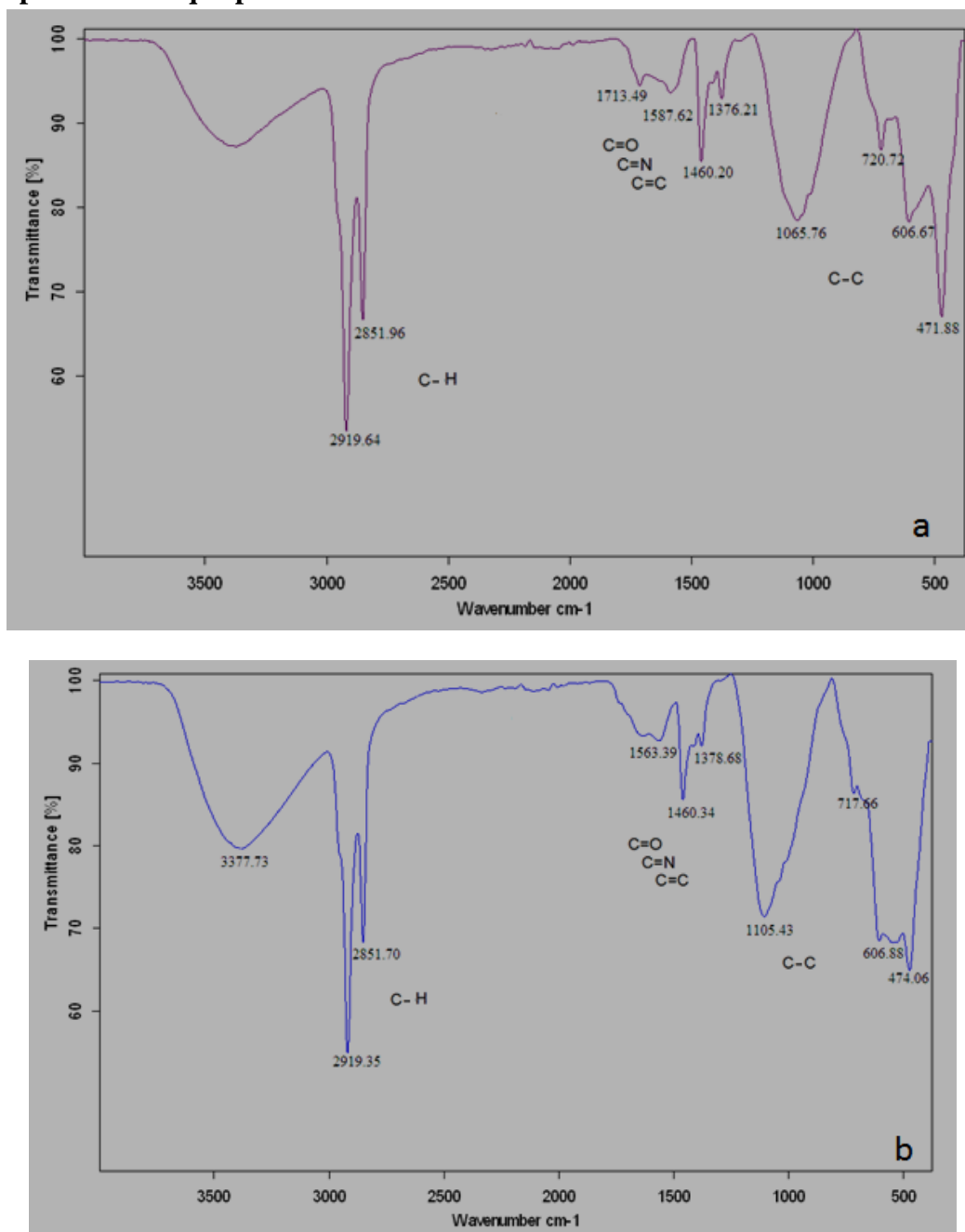


Figure 56: Analyse par Infra Rouge des boues formées par traitement par EC d'un rejet d'une pommade en utilisant les paires d'électrodes : a: Al/Fe, b: Al/Al.

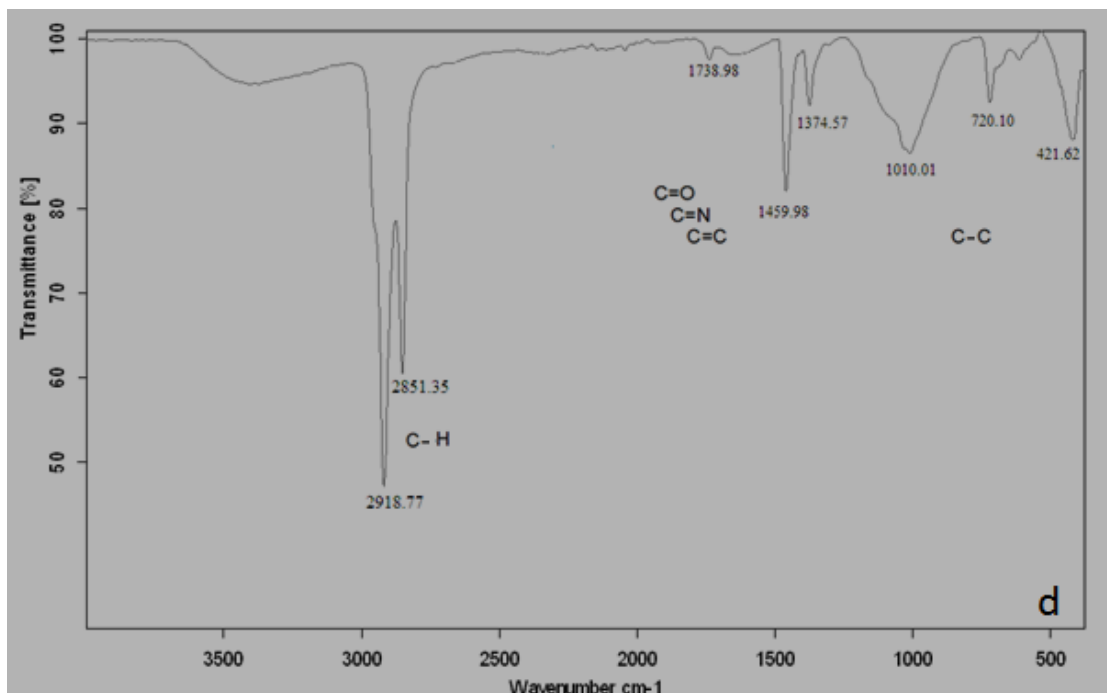
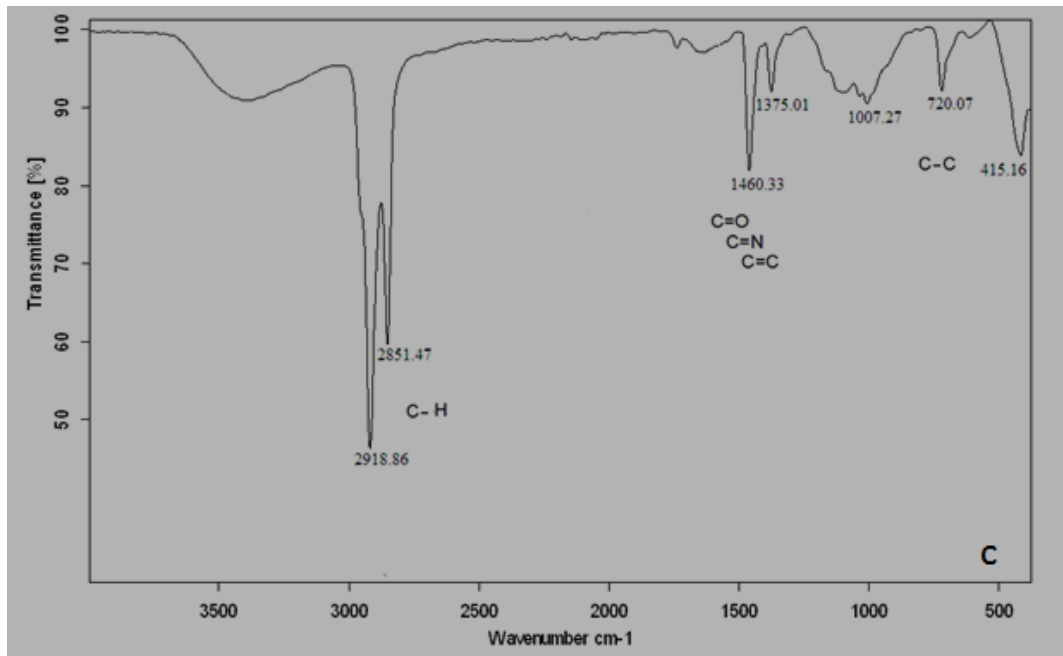


Figure 57: Analyse par Infra Rouge des boues formées par traitement par EC d'un rejet d'une pommade en utilisant les paires d'électrodes : c : Fe /Al, d : Fe /Fe.

D'après les spectres des Figure 56 et Figure 57, nous ne remarquons pas de différence notable entre les liaisons qui sont formées entre les coagulants et les polluants en utilisant l'anode soit en Fer ou en Aluminium comme cathode, c'est l'intensité de quelques pics qui varie légèrement.

La différence apparaît quand on change le type d'électrode utilisé comme anode entre le fer et l'aluminium.

Conclusion

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de la matière organique et de la turbidité d'un rejet d'une pommade pharmaceutique à l'aide de deux procédés l'électrocoagulation et la peroxy-electrocoagulation.

Nous avons pu aboutir à des taux de 95,41 et 98,80% en rendement d'élimination de la DCO et de la turbidité respectivement, en traitant un rejet chargée de 600(mg/L) en DCO et 425 NTU en turbidité par le procédés d'électrocoagulation seulement après 15 minutes du temps de traitement, en consommant une énergie de 1,29 (kwh /kgDCO_{éliminée}) et en utilisant les deux électrodes en aluminium, sous les conditions opératoires suivantes :

- 7,78 (mA/cm²) de densité de courant,
- 1(g/L) la concentration en sel NaCl,
- 2cm la distance inter électrode,
- un pH neutre

En appliquant la même technique et les mêmes conditions précédentes pour le traitement d'un deuxième type de rejet à savoir un effluent fortement chargé issu d'une pommade pharmaceutique (5000 mg/L en DCO et de 5425 NTU en turbidité), le rendement d'élimination de la DCO obtenu est de l'ordre de 82,50 % avec un temps d'électrolyse de 45 minutes. Et le taux d'élimination de la turbidité lui aussi diminue à 85 % et le temps de traitement augmente à 35 minutes, respectivement. Mais c'est en optant pour la paire d'électrodes en Fe/Al, avec une densité de courant appliquée de 15,56(mA/cm²) que des taux d'élimination de la DCO et d'abattement de la turbidité optimaux sont obtenus à savoir 95 et 98% respectivement après seulement un temps de traitement 20 minutes et consommation d'énergie 0,48(kwh/kg DCO _{éliminée}).

Nous avons pu obtenir des performances similaires dans le cas d'un rejet très fortement chargé de l'ordre de 20 g/L à savoir un rendement d'élimination en DCO de l'ordre de 89,47 après un temps de traitement de 60 minutes par le processus d'EC et une consommation énergétique de 0,817(kwh/kg DCO _{éliminée}).

Avec l'application de la peroxy-electrocoagulation des performances en termes de rendements d'abattement en DCO et en turbidité très probantes sont obtenues mais seulement après un temps de traitement de 10 minutes et une consommation très réduite en énergie de

0,064(kwh/kgDCO_{éliminée}), sous les conditions opératoires suivantes : pH=1,89, 0,019M en H₂O₂

Le cout du traitement des rejets pharmaceutiques par le processus de la PEC est trop cher comparé à l'utilisation du processus d'EC.

Donc pour le traitement des rejets pharmaceutiques trop chargés en matière organique, nous pourrions faire un couplage entre l'électrocoagulation et d'autres méthodes moins couteuses comme les méthodes biologiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: P.H. Roberts, K.V.Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci Total Environ.*, 356 (2006) 143–153.
- [2]: S. Wiegel , A. Aulinger , R. Brockmeyer , H. Harms , J. Löffler , H. Reincke, R. Schmidt, B. Stachel , W. von Tümpling , A. Wanke .Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries, *Chemosphere*, 57(2)(2004) 107-126.
- [3]: P. Stackelberg , ET. Furlong , MT. Meyer , SD. Zaugg , AK. Henderson , DB. Reissman. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329(1-3)(2004) 99–113.
- [4]: N.Corvaisier. Les substances médicamenteuses rejetées dans les eaux usées urbaines .office international de l'eau 2000.
- [5]: A. Rhone Poulenc, France. Rhône Poulenc et les perturbateurs endocriniens. In *Hygiène Sécurité Environnement*, Rhône Poulenc, 1998, p. 20.
- [6]: R. Renner, Drugs mixtures prove harmful. *Environ. Sci. Technol.* 37(2002)1713-1719.
- [7]: D. Suman Raj., Y Anjaneyulu.,Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochem.*, 40 (1), (2005)165-175 .
- [8]: S. Snyder, S. Adham, A. Redding, F. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E.Wert, Y Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (1-3) (2007), 156-181.
- [9]: H. Zazou. Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse doctorat, Université Paris-Est et Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, France, Maroc, 2015.
- [10] : T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, et K. Lindner. Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Manag.*, 19, (1999), 77- 99.
- [11] : A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, et C. Feidt. Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. *Chemosphere*, 91, (2013) 530- 535.
- [12] : T. Wang, Y. Wang, C. Liao, Y. Cai, et G. Jiang. Perspectives on the Inclusion of Perfluorooctane Sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1. *Environ. Sci. Technol.* 43, (2009), 5171- 5175.
- [13] :G.Gabet, Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface. Thèse Université Claude Bernard Lyon 2009.
- [14]: M. Carballa, F.Omil, JM. Lema, M. Lompart, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M. Gomez, T.Ternes,Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.*, 38(2004)2918-2926.
- [15]: A .Joss, E. Keller, AC. Alder, Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment, *Water Res.*, 39(2005) 3139-3152.
- [16]: J.P.Besse Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse Université de Metz-Cemagref – 2010.

- [17]: Pills, 2010. Projet de coopération européenne Les résidus pharmaceutiques dans le système aquatique - un défi pour l'avenir.
- [18]: M.Collette-Bregand, A.James,C. Munshy, G. Bocquenec, Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques, Analyse des risques chimiques en milieu marin, 2009.
- [19]: M. Bocaly , Impact des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques Office nationale de l'eau 2010.
- [20]: ORS BRETAGNE (2001). Effets chroniques des pesticides sur la santé : Etat actuel des connaissances.
- [21] : Fiche de données de sécurité :conforme au Règlement (CE) n° 453/2010, récupéré du site : <https://www.jostchemical.com>
- [22] : Fiche d'information sur le BHT et le BHA, récupéré du site : <http://www.sabotage-hormonal.org>.
- [23]: A. Ménesguen ,L'eutrophisation des eaux marines et saumâtres en Europe, en particulier en France. Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral.2011.
- [24]: X. Pan, C. Deng, D. Zhang, J. Wang, G. Mu, J. Chen, Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, 89(4) (2008)207–213.
- [25]: T.Midtvedt, Quinolones in the environment. *The Lancet*. 28 octobre 1989, p 1490.
- [26]: M. Fenske , G. Maack , C. Schafers ,H. Segner . An environmentally relevant concentration of estrogen induces arrest of male gonad development in zebrafish, *Danio rerio*. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(2005)1088-1098.
- [27]: H.R. Andersen, L. Wollenberger, B. Halling-Sorensen, K.E. Kusk Development of copepod nauplii to copepodites. A parameter for chronic toxicity including endocrine disruption. *Environmental toxicology and chemistry*. 20(12) (2001) 2821-2829.
- [28]: J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M.J.I. Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A.A. Khan, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*. 427(2004)630-633.
- [29]: B.W. Brooks, C.K. Chambliss, J.K. Stanley, A. Ramirez, K.E. Banks, R.D. Johnson, R.J. Lewis, Determination of select antidepressant in fish from an effluent-dominated stream. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(2005)464-469.
- [30]:M. Cleuvers, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett* 142 (2003)(185-194).
- [31]: D. Suman Raj, Y. Anjaneyulu, Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment. *Process Biochem.* 40 (1) (2005) 165-175.
- [32]: J. Noble, GE ZeeWeed MBR, technology for pharmaceutical wastewater treatment. *Membrane Tech*, (9) (2006) 7-9.
- [33]: C. Chang, J. Chang, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, Pharmaceutical wastewater treatment by membrane bioreactor process- a case study in southern Taiwan. *Desalination*, 234(1-3) (2008) 386-392.
- [34]: A. Gangagni Rao, G. Venkata Naidu, K. Krishna Prasad, N. Chandrasekhar Rao, S. Venkata Mohan, A. Jetty, P.Sarma. Anaerobic treatment of wastewater with high suspended

- solids from a bulk drug industry using fixed film reactor (AFFR). *Bioresour. Tech.* 96(1) (2005) 87-93.
- [35]: A. Enright, S. McHugh, G. Collins, V. O'Flaherty, Low-temperature anaerobic biological treatment of solvent containing pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 39 (19) (2005)4587-4596.
- [36]: S. Chelliapan, T. Wilby, P. Sallis, Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res* 40 (3) (2006) 507-516.
- [37]: N.,Ince, O.,Ince, B.,. Effet of wastewater composition on methanogenic activity in an anaerobic reactor. *J. Environ. Sci. Heal. A.*39(11-12)(2004) 2029-2042.
- [38]: C. Bellona, J. Drewes, Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water Res.* 41(17) (2007)3948–3958.
- [39]: S. Snyder, S. Adham, A. Redding, F. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (1-3) (2007)156-181.
- [40]: J. Hrubec, C. Vankreijl, C. Orra, Treatment of Municipal Wastewater by Reverse-Osmosis and Activated-Carbon-Removal of Organic Micropollutants and Reduction of Toxicity. *Sci. Total Environ.* 27 (1) (1983) 71-88.
- [41]: M. Annesini, F. Gironi, M. Ruzzi, C. Tomei, Adsorption of organic compounds onto activated carbon. *Water Res* 21 (5) (1987) 567-571.
- [42]: Y. Zhang, J. Zhou, Removal of estrone and 17 β estradiol from water by adsorption. *Water Res* 39 (16) (2005)3991–4003.
- [43]: C. Hartig, M. Ernst, M. Jekel, Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. *Water Res.* 35 (16) (2001) 3998-4003.
- [44]: A. Alum, Y. Yoon, P. Westerhoff, M. Abbaszadegan, Oxidation of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 α ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environ.Toxicol.* 19 (3) (2004) 257-264.
- [45]: Z. Qiang, J. Macauley, M. Mormile, R. Surampalli, C. Adams, Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *J. Agr. Food Chem.* 54 (21) (2006) 8144-8154.
- [46]: S. Khetan, T. Collins, Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem.Rev.* 107 (6) (2007) 2319-2364.
- [47]: K. Pinkston, D. Sedlak, Transformation of Aromatic Ether and Amine Containing Pharmaceuticals during Chlorine Disinfection. *Environ. Sci. Tech* 38 (14) (2004) 4019-4025.
- [48]:Coagulation-floculation sur le site électronique http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich9_11.htm.
- [49]: F.Adeline Théorie et Technologie l'épuration physico-chimique des eaux (Coagulation-floculation) 1996.
- [50]: W.Atkins Peter, Chimie physique.Edition De Boeck 2000.
- [51]: D.Raymond. Le traitement des eaux. Edition école polytechnique de Montréal, 1988 canada.
- [52]: M.Yousuf., A .Mollah. Electrocoagulation (EC)-Science and application .*Journal of Hazardous Materials*, B84 (2001)29-41.

- [53]: M.Y.A.Mollah, SaurabhR.Pathak, Prashanth. Treatment of orange II azo-dye by électrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B109 (2004) 165-171.
- [54]: X.Chen, G.Chen, P.L.Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation . *Chen.Eng.Sci.*,57(2002) 2449-2455.
- [55]: M Y A.Mollah., P.Morkovsky, J A G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D L. Cocke., *Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. J. Hazard.Mater.*, B114(2004) 199- 210.
- [56]: S.Khritoskova.Possibility of purification and decoloring wastewater from the yeast industriy by electrocoagulation, *NauchniTr-Plovdski.Univ.(Bulg.)* 1 22 (1984) 177-185.
- [57]: X.Chen, G.Chen, P.L.Yue. Separation of pollutant from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep.Purif.Technol.* 19 (2000) 65-76.
- [58]: K.Tak-Hyun, P.Chulhwan,S. Eung-Bai, K.Sangyong . Decolorisation of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* 150(2002)165-175.
- [59]: T.Can., M .Bayramoglu. Decolorization of reactive dye solutions by Electrocoagulation using Aluminium electrodes. *Ind.Eng.Chem.Res.* 142 (2003) 3391-3396.
- [60]: N.Daneshvar., H.Ashasi-Sorkhabi., A.Tipzar. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.*, 31 (2003) 153–162.
- [61]: T.Picard.,G.Cathalifaund-Feuillade.,M.Mazet.,C.Vandensteendam. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Environ. Monit.* 2(2000) 77-80.
- [62]: A.Gurses, M.Yalcing, C.Dogan, Electrocoagulation of some reactive dyes : a statistical investigation of some electrochemical variables, *waste manage .* 22(2002) 491-499.
- [63]: F. Edeline. *L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et Technologie.* Cebedoc, Liège, 1985, pp 121.
- [64]: J.Labanowski. *Matière organique naturelle et anthropique : Vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation.* Thèse d'Etats.(2004).Université de Limoge
- [65]: Arya-Farias., 1999. *La clarification du jus de pomme par électroflottation.* Université Laval. Mémoire de maître ès sciences.
- [66]: J .Q. Jiang, N.Graham, C.André, G H.Kelsall, N.Brandon, Laboratory studyof electrocoagulation-flotation for water treatment. *Wat. Res.*, 36 (2002) 4064- 4078.
- [67]: M.Bennajah., these de doctorat (2007).*Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift,* institut national polytechnique de toulouse.
- [68]: P.K.Holt. *Electrocoagulation: untravelling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process.* Thèses in chemical Engineering (2002). University of Sydney, Australia.
- [69]: N.Daneshvar., A. R Khatace., A. R. A .Ghadim. Decolorization of C.I. acid yellow 23 solution by electrocoagulation process investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), *J.Hazard Mater*, 148(3)(2007) 566-572.
- [70]: A.S.Koparal, U.B. Ogutvern. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Hazard.Mater*, B89, (2002) 83- 94.

- [71]: N.S.Kumar, S. Goel, Factors influencing arsenic and nitrates removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of Hazardous Materials* 173(2010)528-533.
- [72]: F. Bouamra, N. Drouiche, D. Si Ahmed, H. Lounici, Treatment of water loaded with orthophosphate by electrocoagulation, *Procedia Eng.*, 33 (2012) 155–162.
- [73]:S. Irdemez, Y.S .Yildiz.,V.Tosunoglu Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Separation and Purification and Purification Technology*, 52(2), (2006) 394-401.
- [74]: L.Lai. Chen and H.Lin. Sheng, Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) Wastewater from semiconductor fabrication.*Chemical Engineering Journal* 95(2003)205-211.
- [75]: M.Kobyas, H.Hiz, E.Senturk, C.Aydiner, E.Demirbas Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation.*Desalination* (2006)201-211.
- [76]: M.Ugurlu, A.Gurses, C.Dogar ,M. Yalcin. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management* 87(2008)420-428.
- [77]: K.S.Parama Kalyania, N.Balasubramanian, C.Srinivasakannan Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. *Chemical Engineering Journal* 151(2009)97-104.
- [78]: A.Shafaei, M .Rezayee, M.Arami, M. Nikazar Removal of Mn^{2+} ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. *Desalination* 9959(2010)1-6.
- [79]:M.Kobyas , E.Demirbas, A. M.T. Dedeli Sensoy , Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 173(2010)326-334.
- [80]: J. Labanowski, V. Pallier, G. Feuillade-Cathalifaud. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 179(2010)166-172.
- [81]:S.Khoufi, F.Feki, S.Sayadi. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, (2007)58-67.
- [82]: C.A.Martinez-Huitle; E.Brillas, Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Appl. Catal. B-Environ.* 87(2009)105-145.
- [83]: S.Aoudj, A. Khelifa, N.Drouiche, M.Hecini, H.Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chem. Eng.Process.* 49(2010)1176-1182.
- [84]: F.Hanafi, O.Assobhei, M.Mountadar, Detoxification and discoloration olive mill wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 174(2010)807-812.
- [85] : I. Zongo, J.Wéthé, B. Merzouk, A.Hama Maiga, Traitement de deux Effluents Textiles et d'un effluent Simulé de Tannerie par Electrocoagulation :Etude Energétique et Effet des paramètres opératoires sur le traitement des polluants ; *European Journal of Scientific Research*.62(2)(2011)216-235.
- [86] : M. Boroski, A.C. Rodrigues, J.C., Garcia ; A.P. Gerola, J. Nozaki, N. Hioka.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.
- [87]: O. Yahiaoui, H. Lounici, N. Abdi, N. Drouiche, N. Ghaffour, A. Paus, N. Mameri, Treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes, *Chem. Eng. Process.*, 50 (2011) 37–41.
- [88]: W. Balla, A.H. Essadki, B. Gourich, A. Dassaa, H. Chenik, M. Azzi, Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an external-loop airlift reactor. *J Hazard Mater.* 184(1-3)(2010)710-6.
- [89]: K. Ikehata, N. Naghashkar, M. El-Din. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone-Sci. Eng.*, 28 (6) (2006) 353-414.
- [90]: M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres, *BioScience* 23 (1992) 45-70.
- [91]: P. Maestre, Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 1991.
- [92]: C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* 28(1994) 887-893.
- [93]: P. Zaviska, G. Drogui, J.F. Mercier Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau* 4 (2009) 535-564.
- [94]: M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, TEC. DOC. Lavoisier, Paris, France, 1989, 505.
- [95]: R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 92(2002) 33-50.
- [96]: E. Cokgor, O. Karahan, I. Arslan-Alaton, S. Meric, H. Saruhan, Effect of Perozonation on Biodegradability and Toxicity of a Penicillin Formulation Effluent, *J. Environ. Sci. Heal. A.*, 41 (9) (2006) 1887 – 1897.
- [97]: I. Balcioglu, M. Ötoker, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. *Chemosphere.*, 50 (1) (2003) 85-95.
- [98]: R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *J. Hazard. Mater.* 122 (3) (2005) 243-250.
- [99]: R. Andreozzi, M. Canterino, R. Giudice, R. Marotta, Lincomycin solar photo degradation, algal toxicity and removal from wastewaters by means of ozonation. *Water Res.* 40 (3) (2006) 630-638.
- [100]: R. Dantes, S. Contreras, C. Sans, S. Esplugas, Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mater.* 150 (3) (2008) 790–794.
- [101]: T. Ternes, J. Stüber, N. Herrmann, D. Mc Dowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser, Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater. *Water Res.*, 37(8) (2003) 1976-1982
- [102]: M. Huber, S. Canonica, G. Park, U. von Gunten, Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes, *Environ. Sci. Tech.*, 37 (5) (2003) 1016–1024.
- [103]: I. Arslan-Alaton, S. Dogruel, E. Baykal, G. Gerone, Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. *J. Environ. Manage.* 73 (2) (2004) 155-163.

- [104]: F. Zaviska, P.Drogui, G. Mercier, J. Blais, Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatments: applications to degradation of refractory pollutants, *Journal of water science*, 22 (2009) 535-564.
- [105] : P. Kajitvichyanukul, M.Lu, C. Liao,, Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials B135* (2006) 337-343.
- [106]:I.Gulkaya, G.A.Surucu, Filiz B. Dilek Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, *Journal of Hazardous Materials B 136* (2006) 763-769.
- [107]: M. Kallel, C. Belaid, T. Mechichi,, Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron, *Chemical Engineering Journal 150* (2009) 391-395.
- [108] : M.I.Badawy, M.Y.Ghaly, T.A Gad-Allah, Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination 194* (2006) 166-175.
- [109]: J. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. peres, kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters, *Wat. Res. 35* (2001) 1077-1085.
- [110] : C. Benatti, C. Regina G. Tavares, T. A.Guedes, Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, *Journal of Environmental Management 80* (2006) 66-74.
- [111]: C.Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu,....., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Research, 37* (2003) 1154-1160.
- [112]: E. Neyens, J.Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater. 98* (2003) 33-50.
- [113] : H Gallard, de Laat J and Legube B, Comparative study of the rate of decomposition of H_2O_2 and of atrazine by Fe(III)/ H_2O_2 , Cu(II)/ H_2O_2 and Fe(III)/Cu(II)/ H_2O_2 .*Rev.Sci.Eau 12* (1999) 713-728.
- [114]: A.R.Yazdanbakhsh, M.R. Massoudinegad, S.Eliasi, A.S.Mohammadi, The influence of operational parameters on reduce of azithromycin COD from wastewater using the peroxi - electrocoagulation process. *Journal of Water Process Engineering 6* (2015) 51–57.
- [115]: S. Farhadi, B.Aminzadeh, A. Torabian,.....,Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials 219– 220* (2012) 35–42.
- [116]:Y. Esfandyari, Y. Mahdavi, M. Seyedsalehi, Degradation and biodegradability improvement of the olive mill wastewater by peroxi-electrocoagulation/ electrooxidation-electroflotation process with bipolar aluminum electrodes.*Environ Sci Pollut Res. 2014*.
- [117]: M. Gotsi,N. Kalogerakisa, E. Psillakisa,, Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewater. *Water Research 39* (2005) 4177-4187.
- [118]: I. Munoz, J. Peral, J. Ayllon,, Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Res., 40* (19) (2006) 3533-3540.
- [119]: R. R.Giri, H.Ozaki, Y.Takayanagi,....., Efficacy of ultraviolet radiation and hydrogen peroxide oxidation to eliminate large number of pharmaceutical compounds in mixed solution, *Int. J.Environ. Sci. Tech., 8* (1) (2011), 19-30.

- [120] : M.S. Lucas, J.A.Peres, Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1253-1259.
- [121]: R. Sauleda, E. Brillas, Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light, *Appl. Catal. B: Environ.* 29 (2001) 135-145.
- [122]: F. Benitez, J. Acero, F. Real, Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* B89 (2002) 51-65.
- [123]: C. Karunakaran, P.Anilkumar, Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion *J. Molecular Catal. A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- [124]: M.Addamo, V.Augugliaro, A.Paola, E.García-López, V.Loddo, G.Marcì, L.Palmisano. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. *J.Appl. Electrochem*, 35 (7-8) (2005) 765-774.
- [125]: T.Doll, F.Frimmel. Cross-flow microfiltration with periodical back-washing for photocatalytic degradation of pharmaceutical and diagnostic residues-evaluation of the long-term stability of the photocatalytic activity of TiO_2 . *Water Res.*, 39(5) (2005) 847-854.
- [126]: L. Perez-Estrada, M. Maldonado, W. Gernjak, A. Aguera, A. Fernandez-Alba, M. Ballesteros, S.Malato, Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale. *Catal. Today*, 101(3-4) (2005) 219-226.
- [127]: D.Vogna, R.Marotta, A.Napolitano, M.d'Ischia .Advanced oxidation chemistry of paracetamol. UV/ H_2O_2 -induced hydroxylation/degradation pathways and (15) N-aided inventory of nitrogenous breakdown products. *J. Org. Chem.* 67 (17) (2002) 6143-6151.
- [128]: F.Munoz, C. von Sonntag, The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid. *Chem Soc Perkin Trans*, 2 (2000) 2029-2037.
- [129]: P. Calza, M. Pazzi, C. Medana, C. Baiocchi,; E. Pelizzetti, The Photocatalytic process as a tool to identify metabolic products formed from dopant substances: the case of buspirone. *J. Pharmaceut. Biomed.* 35 (1) (2004) 9-19.
- [130]: S.A. Snyder, E.C. Wert, D.J Rexing, R.E. Zegers, D.D Drury. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water, *Ozone Sci Eng*, 28(2006), 445-453.
- [131]: D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, M. d'Ischia, Advanced Oxidation of the Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/ H_2O_2 and Ozone, *Water Res*, 38(2) (2004) 414-422.
- [132]: R.Andreozzi, V.Caprio, R.Marotta, D.Vogna Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2 /UV system, *Water Res.* 37(2003) 993-999.
- [133]: Méthode d'analyse : Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315 – DCO 1.0, 1999.
- [134]: M. Aoudjehane. Electrocoagulation of cutting oil emulsion, by electrocoagulation with iron Electrodes., *Water Qual.Res.J.Can.* 45 (4) (2010) 499-508.
- [135]: W.lemlikchi, S.khaldi, M.O.Mecheri, H.Lounici, N. Drouiche, Degradation of Disperse Red 167 azo dye by bipolair Electrocoagulation, *Separation Sciences and Technology*, 47(2012)1-7.

- [136]: D.Ghosh, C.R.Medhi, M.K.Purkait. Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere* 73(2008)1393-1400.
- [137]: Y.Demirci, L.C. Pekel, M. Albaz, Investigation of different electrodes connections connections in electrocoagulation of textile wastewater Treatment *J Electrochem.Sci.*10(2015)2685-2693.
- [138]:M.Bayramoglu, M.Eyvaz. M.Kobyia Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation Economical evaluation, *Chemical Engineering Journal* 128(2007)155-161.
- [139]: J.A.G. Gomes, P.Daida , M.Kesmez , M. Weir , H.Moreno, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, *J.Hazard.Mater.B*139 (2007) 220-231.
- [140]: W.-L. Chou, Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.*, 177 (2010) 842–850.
- [141]: G.Moussavi ,F.Majidi, M.Farzadkia, The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, *Desalination* 280 (2011) 127–133.
- [142]: W. L. Chou, C. T. Wang, and K. Y. Huang, Investigation of process parameters for the Removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation, *Desalination*. 251(1–3) (2010)12–19.
- [143] : A. Perron, Mesure de vitesse dans une solution électrolytique à force ionique élevée par une méthode électrochimique. Mémoire présenté à l'université du QUÉBEC à CHICOUTM. Juin 2003.
- [144]: M.Bayramoglu, M.Kobyia, O.T.Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and purification Technology* 37(2004)117-125.

ANNEXES

1. DOSAGE DE LA DCO (Norme MA.315D10)

1.1. Réactifs

a. Réactifs de la solution de digestion

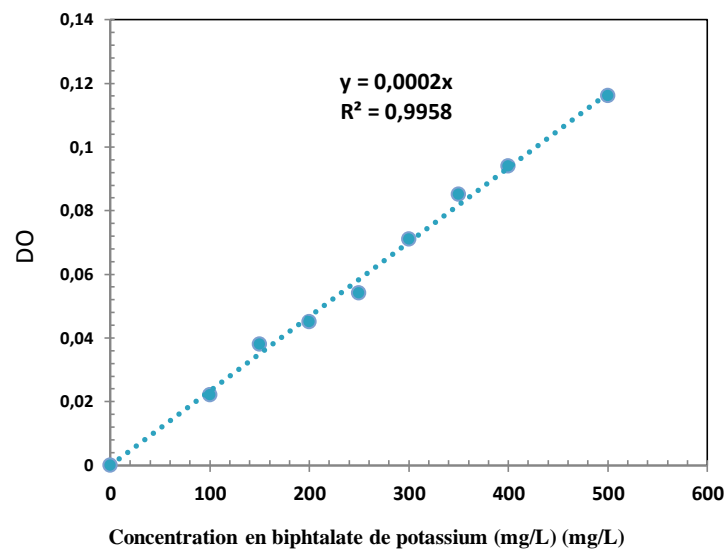
- Dissoudre 10,2 g de $K_2Cr_2O_7$, dans 500 mL d'eau distillée (solution A).
- Ajouter 167 mL de H_2SO_4 concentré à 33,3 g de $HgSO_4$, dissoudre à température ambiante (Solution B).
- Mélanger les deux solutions A et B, et compléter à 1000 mL.

b. Réactif d'acide sulfurique

- Dissoudre 5,05 g de Ag_2SO_4 dans 500 mL de H_2SO_4

1.2. Protocole

- Préparation du blanc : introduction de 2,5 mL d'eau distillée dans un tube contenant les réactifs préparés (1,5 mL de la solution de digestion et 3,5 mL de la solution d'acide sulfurique).
- Introduire 2,5 mL d'échantillon à doser dans un tube contenant au préalable les réactifs (1,5 mL de la solution de digestion et 3,5 mL de la solution d'acide sulfurique).
- Bien agiter les tubes.
- Mettre les tubes ensuite à chauffer à $148^\circ C$ pendant 2 heures, dans un DCO mètre.
- Laisser refroidir pendant environ 20 minutes.
- Lire au spectrophotomètre la valeur de l'absorbance de l'échantillon après avoir fait le zéro avec le blanc, à la longueur d'onde de 600 nm.



Annexe 1 : La courbe d'étalonnage de la DCO

2. DOSAGE DES NITRATES (AFNOR NFT 90 102)

2.1 Principe

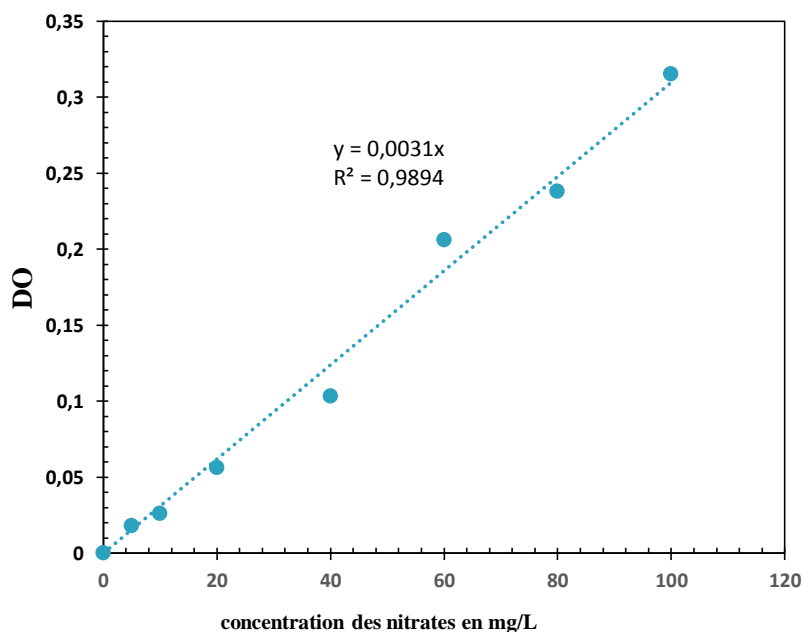
Les nitrates présents dans l'échantillon sont transformé en dérivés nitro-phénol-sulfoniques colorés à l'aide d'acide sulfo-phénique. La coloration est proportionnelle à la concentration des nitrates et est mesurée par spectrophotométrie à 440 nm.

2.2 Réactifs

- Réactif sulfophénique : dissoudre 12 g de phénol dans 144 mL d'acide sulfurique 36 N.
- Ammoniac

2.3 Mode opératoire

- Prendre 5 mL d'échantillon à analyser et le faire évaporer à sec
- Laisser refroidir puis rajouter 2 mL du réactif sulfophénique
- Attendre 10 min puis ajouter 15 mL d'eau déminéralisée et 10 à 15 mL d'ammoniac qui développe la couleur jaune
- Compléter à 50 mL avec de l'eau distillée
- Effectuer la lecture à 440 nm
- La teneur en nitrate est déduite à partir de la courbe d'étalonnage



Annexe 2 : La courbe d'étalonnage des nitrates.

3 DOSAGE DES ORTHOPHOSPHATES (Norme NF EN 1189)

3.1 Principe

Formation en milieu acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et le tartrate double d'antimoine et de potassium. Réduction par l'acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption l'une vers 700 nm, l'autre plus importante à 880 nm.

3.2 Réactifs

- **Réactif mixte**

- 13 g de heptamolybdate d'ammonium dans 100 mL d'eau distillée.
- 0,35 g de tartrate d'antimoine dans 100 mL d'eau distillée.
- Ajouter 70 mL d'eau distillée à 230 mL d'acide sulfurique 9 Mol/L, laisser refroidir.

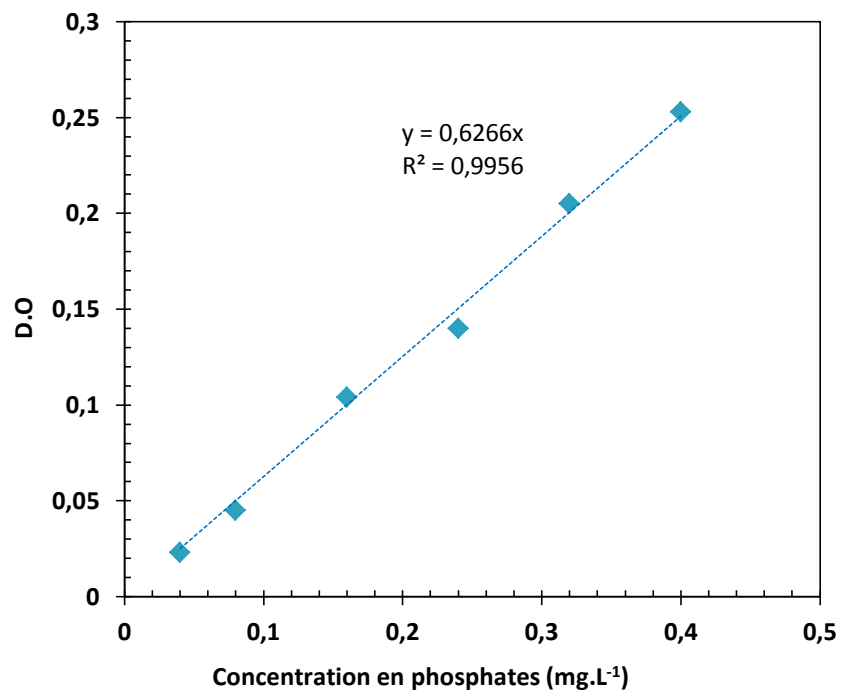
Mélanger chronologiquement, la solution de molybdate à la solution d'acide puis ajouter la solution de tartrate, conserver le réactif dans un flacon brun (utilisable pendant 2 mois).

- **Réactif de l'acide ascorbique**

Peser 10 g d'Acide ascorbique dans 100 mL d'eau distillée. Garder dans un flacon brun (maximum une semaine).

3.3 Mode opératoire

- Prendre 40 mL d'eau à analyser.
- Ajouter 1 mL acide ascorbique
- Ajouter 2 mL du réactif mixte.
- Attendre 10 mn le développement de la couleur bleue.
- Compléter le volume à 50mL dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée.
- Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.
- La teneur en phosphates est déduite du graphe d'étalonnage.



Annexe 3 : La courbe d'étalonnage des phosphates

