République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE DE MEDEA

Faculté de la technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du Diplôme de master en Génie des Procédés

Option : Pollution chimique et gestion Environnementale

Thème

Traitement des effluents laitiers par procédé d'oxydation avancée

Réalisé par :

- Mlle. HEDJRI Imane
- Mlle. RAIS Wahiba

Dirigé par :

Dr. KERMET SAID Hadjira

Promotion 2016-2017

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu le Tout Puissant de nos 'avoir donné la volonté, la Santé et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer toute nos gratitudes à Madame KERMET SAID Hadjira, Dr à l'université de Dr YAHIA Farés Médéa, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide tout au long de ces années de travail commun. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements qui nous avons permis de progresser, et d'élargir nos champ de vision du travail de recherche.

Une très grande reconnaissance à Madame ZOUAMBIA Yamina, *Dr à l'université de Dr YAHIA Farés Médéa, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury de ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à notre travail.*

Nous adressons également nos sincères remercîments à madame TERKMANE Naila *Dr à l'université de Dr YAHIA Farés Médéa d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter ses critiques tant contractives.*

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui aidez-nous de prés ou de loin.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A *mes chers parents Belkacem et Hafida pour leur encouragement,*

et leur patience et leur amour… ils sont l'origine de

toute ce que j'ai accompli de bien

A *mes frères,Ahmed Chérif ,Abd Elkader,Rabeh .*

A *toute ma famille Rais et Mezaad et mes copines toute mes amies*

A *tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

RAIS Wahiba

Dédicaces

Grâce à dieu tout puissant, je dédie
Ce modeste travail à toutes les personnes
Qui m'ont aidé de prés ou de loin à la réalisation
De ce mémoire plus particulièrement :

A mes très chers parents, Mohamed
Et Oualida tout mon respect et affection
En témoignage de leur soutien, sacrifice,
Patience, ainsi que pour leurs conseils et
Orientations dans ma vie.
A tous mes très chers frères et mes sœurs
SidAli,Feteh, Ryma, Hanane , Abd Elssalem,
Raouf

Mes niéces Oula serine, farrah
A mes meilleurs chers amis.
A tous ceux qui me sont chers et à ceux
Qui ont contribué à ma formation.

Hedjri Imen

ملخص
يهدف هذا العمل إلى تحديد الشروط المثلى لتحلل الملوثات الناجمة عن صناعة الألبان(نفايات الألبان سائلة اصطناعية) من خلال عملية أكسدة متقدمة ألا وهي عملية الفنتون .تم تصميم وتحديد الظروف المثلى للتجارب باستخدام منهجية استجابة السطوح وذلك باستعمال مستوى مركب متمركز الوجوه .(CCF)لقد تم تكييف وتحليل البيانات التجريبية المحصل عليها بمعادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية باستخدام الانحدار المتعدد و من خلال تحليل التباين . (ANOVA) معامل الارتباط (R^2) المحصل عليه يساوي 0.836 بالنسبة طلب الأكسجين الكيميائي (ط.ا.ك)و 0.87 للعكارة ، مشيرا إلى أن البيانات التجريبية تنسجم تماما مع البيانات المتوقعة من خلال تطبيق نماذج من الدرجة الثانية .معدلات التدهور المثلى المحصل عليها كانت في درجة الحموضة الأولية = 3.52، تركيزكبريتات حديد يساوي 0.0093 مول / لتر, تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 0.392 مول / لتر وزمن تفاعل يساوي 60 دقيقة .في ظل هذه الظروف، تم العثور على معدلات تدهور تعادل 99.94٪ بالنسبة للعكارة و72.72٪ بالنسبة ل (ط.ا.ك)

كلمات مفتاحية: نفايات البان سائلة ,تدهور, الفنتون, طلب الأكسجين الكيميائي, العكارة , منهجية استجابة السطوح

Résume
Ce travail a pour objectif de déterminer les conditions optimales de dégradation des polluants laitiers (effluent laitier synthétique) par un procédé d'oxydation avancée à savoir le procédé fenton. La conception et l'optimisation des expériences ont été réalisées à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponse et ceci en utilisant un plan composite à faces centrées (CCF). Les données expérimentales obtenues ont été adaptées à une équation polynomiale de second ordre à l'aide des régressions multiples et ont également été analysés par analyse de variance (ANOVA). Le coefficient de corrélation obtenu a été trouvée égal à 0,836 pour la DCO et 0,87 à pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Les taux de dégradation optimales ont été trouvé à un pH initial = 3.52, une concentration de $FeSO_4$ de 0,0093 mol/l, une concentration de H_2O_2 de 0, 392, et un temps de réaction de 60 min. Dans ces conditions, les taux de dégradation ont été trouvés égaux à 99.94% pour la turbidité et de 72.72% pour la DCO.

Mots clés : Effluent laitier, dégradation, Fenton, DCO, turbidité, RSM.

Abstrat
The aim of this work is to determine the optimum conditions for degradation of pollutants from dairy industry (synthetic dairy effluent) by an advanced oxidation process, namely the fenton process. The design and optimization of the experiments was carried out using response surface methodology using a central composite faces centered design (CCF). The experimental data obtained were adapted to a second-order polynomial equation using multiple regressions and were also analyzed by analysis of variance (ANOVA). The correlation coefficient (R^2) obtained was found equal to 0.836 for COD and 0.87 to for turbidity, indicating that the actual data fit well with the predicted data, applying the quadratic models. Optimum degradation rates were found at an initial pH = 3.52, a FeSO4 concentration of 0.0093 mol / l, a H_2O_2 concentration of 0.392, and a reaction time of 60 min. Under these conditions, degradation rates were found to be 99.94% for turbidity and 72.72% for COD.

Key words: dairy effluent, degradation, Fenton, COD, turbidity, RSM .

Liste des tableaux

Chapitre I	**Etude bibliographique**	
Tableau I-1	Composition moyenne du lait entier.	8
Tableau I-2	Comparaison des pouvoirs oxydant de divers oxydant chimique.	21
Tableau I-3	Différents modes d'action du radical hydroxyle.	22
Tableau I-4	Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes.	24
Tableau I-5	Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+}.	27
Chapitre II	**Etude expérimentale**	
Tableau II-1	les compositions du lait Milkospray.	34
Tableau II-2	matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs.	42
Tableau II-3	Les facteurs et leurs niveaux.	43
Tableau II-4	Les données expérimentales établies pour la conception CCF.	44
Tableau II-5	Résultats d'analyse de variance (ANOVA).	45
Tableau II-6	Coefficients estimés pour la DCO et la turbidité aux unités codées.	47
Tableau II-7	listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D).	55

Liste des figures

Chapitre I	**Etude bibliographique**	
Figure I.1	Composition de la matière grasse du lait.	06
Figure I.2	Décantation lamellaire de l'eau sortie bassin de coagulation.	17
Figure I.3	Aération de surface d'un bassin d'aération en laiterie.	18
Figure I.4	Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.	21
Figure I.5	Spéciation des espèces de Fe^{+3}en fonction du PH.	25
Figure I.6	Schéma réactionnel du procédé photo Fenton.	29
Chapitre II	**Étude expérimentale**	
Figure II.1	lait en poudre (Milkospray).	34
Figure II-2	Thermo réacteur, DCO Analyse - ECO 6.	38
Figure II.3	Digestion des échantillons.	39
Figure II.4	points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs.	42
Figure II.5	Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction Des valeurs prédites (DCO).	46
Figure II.6	Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (Turbidité).	46
Figure II.7	Effets des facteurs sur le taux d'abattement de la DCO.	48
Figure II.8	Effets des facteurs sur le taux d'abattement de la turbidité.	48
Figure II.9	Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	49
Figure II.10	Effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	50
Figure II.11	Effet du pH et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	51
Figure II.12	Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	52
Figure II.13	Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	52
FigureII.14	Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.	53

Liste des abréviations

AG	Acide gras	
CCF	Central composite face-centered	
CM	Concentration molaire	mol/l
Cm	Concentration massique	g/mol
d	Densité	
DBO	Demande Biochimique en Oxygène	mg /l
DCO	Demande chimique en oxygène	mg /l
DF	Freedom degree (degree de liberté)	
EF	L'électro-flottation	
Eq	Equation	
F	f-test(f-distribution)	
HPLC	High performance liquid chromatography	
iter	les itérations	
M	Métal	
MES	Matière en suspension	mg /l
MS	Mean square (moyenne quadratique)	
MSR	Méthodologie des surfaces de réponses	
N	Normalité	
NTU	Néphélométrie Turbidity Unit	
$OH^{\cdot}$	Radical hydroxyle	
P	Value-p (valeur de probabilité)	
pH	Potentiel d'hydrogène	
POA	Procédés d'oxydation avancées	
R	Radicaux organiques	
S	Standard deviation	
SS	Sum square (somme des carrés)	
Turb	Turbidité	NTU
U	Ultra-violet	

Nomenclatures et symboles

Symbole	Signification	Unité
ρ	Masse volumique	Kg/m^3
°D	degree Doronic	°D
E°	Potentiel d'oxydation	V/ESH
λ	longueur d'onde	nm
Log (D)	logarithme de la distance totale	
m	Masse	g
ν	La fréquence	Hz
R^2	Coefficient de corrélation	
t	Temps	min
T	Température	C°
T	Taux de réduction	%
V	Volume	ml

Sommaire

Listes des figures

Liste des tableaux page

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Les effluents laitiers 4

I .1.1. Introduction 4

I.1.2. Définitions du lait 4

I.1. 3. Composition du lait 5

A.Eau 5

B. Matière grasse 6

C. Protéines 6

D. Lactose 7

E .Minéraux 7

F. Vitamines 7

G .Enzymes 7

I.1.4.Propriétés physico-chimiques du lait 8

I.1.4.1Masse volumique 8

I.1.4.2. Point de congélation 9

I.1.4.3. Point d'ébullition 9

I.1.4.4. Acidité du lait 9

I.1.4.5. La densité 10

I.1.4.6. Le pH 10

I.2. Les eaux résiduaires dans l'industrie Laitière 10

I.2.1. polluants des eaux usées de laiterie 10

I.2.2. Origines de la pollution 12

a. Réception du lait 13

b .Tanks de stockage 13

c. Pasteurisateur 13

d. Fromagerie 13

e. Beurrerie 14

f. Ateliers de poudre de lait 14

g. Eau de lavage des sols 14

h. Effluents généraux 14

I.3.Traitement des eaux laiteries 15

I.3.1. Principales filières de traitement des eaux résiduaires 15

I.3.2. Traitement physicochimique 15

a)Coagulation – floculation 16

b) Décantation 16

c)Filtration 17

I.3.3. Traitement biologique 17

I.3.4. Traitement électrochimique 18

a) Electrocoagulation 18

b)Electro-flottation 19

I .4. Les procédés d'oxydation avancée (POA) 20

I.4.1 .Réactivité des radicaux hydroxyles 22

I.4.2.génération des radicaux OH• : procédés d'oxydation avancée 23

I.4.2.1 : Procédé Fenton : 23

Historique 23

- Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton 24

- *Influence du pH* 24
- *Influence de la concentration du catalyseur* 25
- *Influence du rapport des réactifs [H2O2]/ [Fe^{2+}]* 25
- *Inconvénients du système Fenton* 26

I.4.3. Procédé photochimique 26

I.4.4. Photo-Fenton $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ (photocatalyse homogène) 26

I.4.5. Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2 28

- *Avantage des procédés photo-Fenton* 29
- *Inconvénients du procédé photo-Fenton* 29

I.4.6.Procédés électrochimiques : 30

I.4.7.Le procédé électro-Fenton : 30

- *Les avantages du procédé électro-Fenton* 30
- *Inconvénients procédé-électro-Fenton* 31

I.4.8. Procédé d'ozonation 31

I.4.8.1. Ozonation (O_3) 31

I.4.8.2. Peroxonation (H_2O_2/O_3) 31

I .5. Conclusion 32

Chapitre II : étude expérimental

II.1. Introduction 34

II.2. Matériels, produits et méthodes 34

II.2.1.Produit et réactif chimique 34

a .Lait en poudre (Milkospray) 34

b. Réactifs chimiques 35

II.2.2. Matériels 36

II2.3. Protocol experimental 36

II.2.4.Techniques d'analyse 37

II.2.4.1.Turbidité 37

II.2.4.2.Demande chimique en oxygène (DCO) 37

- ❖ Principe 37
- ❖ Réactifs chimiques 38
  - *Solution standard de dichromate 0,250 N* 38
  - *Réactif à l'acide sulfurique* 38
  - *Solution standard de sulfate de fer ferreux et ammonium 0,125 N* 38
  - *Solution d'indicateur ferroine* 39
  - *Sulfate de mercure* 39
- ❖ Procédé 39
  - *Digestion de l'échantillon* 39
  - *Titrage de l'échantillon* 40

II.3. Planification expérimentale 40

a .Principe 40

b. Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF) 41

II.4. Résultats et discussion 43

II.4.1. Analyse de la conception d'expériences 43

II.4.2. Effet des facteurs sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité 47

II.4.3. Etude des interactions entre facteurs 48

II.4.4. Optimisation 54

II.5. Conclusion 56

Conclusion générale 57

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'Algérie est un pays de tradition laitière. Le lait et les produits laitiers occupent une place prépondérante dans la ration alimentaire des algériens ils apportent la plus grosse part de protéines d'origine animale. En regard de son contenu en énergie métabolisable, le lait présente une forte concentration en nutriments. Elle est le plus important consommateur de lait dans le Maghreb. Les besoins algériens en lait et produits laitiers sont considérables. Avec une consommation moyenne de 110 litres de lait par habitant et par an (Ghaoues, 2011).

L'industrie laitière, grande consommatrice d'eau, déverse directement ses effluents liquides fortement polluants dans des oueds réputés inaptes à assurer la moindre auto épuration notamment en période de sécheresse. la présence des polluants et des matières organiques dans les rejets laitiers peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère .Le dysfonctionnement et la corrosion des installations industrielles peut également génère d'autres pollutions (organiques) qui engendrent des effets néfastes sur la faune et la flore aussi sur les populations humaines qui consomment des eaux non traitées. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

Plusieurs travaux publiés en vue de déterminer un rendement important de dégradation portent sur la technique floculation et de coagulation, l'oxydation ou la réduction chimique, etc. (Sheng et al ,1993 ; Zayani et al,2002). Cependant, du fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la complexité de la manipulation des produit chimiques, la plupart de ces méthodes conventionnelles commencer à s'avère insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs. Au cours des dernières années, les procédés électrochimiques commencent à attirer l'attention et à remplacer les procédés traditionnels en raison leurs avantages tels que l'efficacité élevée, la facilité de fonctionnement et la compatibilité environnementale (Melliti et al., 2013).

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques font aujourd'hui l'objet de plusieurs études, notamment les procédés d'oxydation avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$) qui sont de puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2et H_2O (Kesraoui-Abde ssalem, 2008).

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de

décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($OH^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Lin et Lo, 1997).

L'objectif de notre étude est d'utilisé le procédé fenton comme POA pour le traitement des effluents laitiers. Le réactif de Fenton a été choisi, en raison de sa simplicité, comme procédé d'oxydation avancée susceptible d'être mis en œuvre dans une filière de traitement des eaux usées laitières.

Notre travail est structuré en deux grandes parties

- ✓ La première partie est consacrée à une étude bibliographique qui décrit en premier lieu le lait, sa composition, ces propriétés et les origines de la pollution engendrés par les effluents laitiers. En second lieu, nous avons cité les différents procédés de traitement en vue d'éliminer ou de dégrader ces substances polluantes. nous avons présentés les principaux procédés d'oxydation avancée, avec leurs mécanismes, et leurs applications en particulier le procédé fenton
- ✓ La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Dans cette partie nous avons décrit le matériels, les produits, le protocole expérimentale ainsi que les méthodes analytiques utilisés. Nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus lors de traitement des rejets laitiers par procédé fenton. L'influence des paramètres du procédé fenton sur le taux de dégradation a été bien étudiée .L'optimisation de l'efficacité de traitement se fait en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses (MSR).
- ✓ L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

CHAPITR 01 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Les effluents laitiers

I .1.1. Intoduction

L'Algérie est le premier consommateur de lait au Maghreb, avec près de 3 milliards de litres par an (Kirat, 2007). Cet aliment occupe une place prépondérante dans la ration alimentaire des algériens, il apporte la plus grande part de protéines d'origine animale. Acteur clé de l'industrie agroalimentaire, la filière Lait connaît une croissance annuelle de 8%. Avec un taux de collecte inférieur à 15%, cette filière reste, cependant, fortement dépendante de l'importation de poudre de lait (Silait ,2008).

En Algérie, de nombreuses industries agroalimentaires (industrie laitière …), grandes consommatrices d'eau, déversent directement leurs effluents liquides fortement polluants dans des oueds réputés inaptes à assurer la moindre auto épuration notamment en période de sécheresse. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement.

I.1.2. Définitions du lait

Le lait était défini en 1908 au cours du congrès international de la répression des fraudes à Genève comme étant « Le produit intégral de la traite totale et ininterrompue d'une femelle laitière bien portante, bien nourrie et nom surmenée. Le lait doit être recueilli proprement et ne doit pas contenir du colostrum » (Pougheon et Goursaud ,2001).

Selon Aboutayeb (2009)**,** le lait est un liquide blanc, opaque, de saveur légèrement sucrée, constituant un aliment complet et équilibré, sécrété par les glandes mammaires de la femme et par celles des mammifères femelles pour la nutrition des jeunes.

Le lait cru est un lait qui n'a subi aucun traitement de conservation sauf la réfrigération à la ferme. La date limite de vente correspond au lendemain du jour de la traite. Le lait cru doit être porté à l'ébullition avant consommation (car il contient des germes pathogènes). Il doit être conservé au réfrigérateur et consommé dans les 24h (Fredot ,2006). Jeantet et al (2008) rapportent que le lait doit être en outre collecté dans de bonnes conditions hygiéniques et présenter toutes les garanties sanitaires. Il peut être commercialisé en l'état mais le plus souvent après avoir subi des traitements de standardisation lipidique et d'épuration microbienne pour limiter les risques hygiéniques et assurer une plus longue conservation .

I.1. 3. Composition du lait

Franworth et Mainville (2010), évoquent que le lait est reconnu depuis longtemps comme étant un aliment bon pour la santé. Source de calcium et de protéines, il peut être ajouté à notre régime sous plusieurs formes.

Les laits sont les seuls aliments naturels complets qui existent, chacun d'eux étant adapté à la race qu'il permet de développer (Mittaine ,1980). Selon Favier (1985), le lait est une source importante de protéines de très bonne qualité, riches en acides aminés essentiels, tout particulièrement en lysine qui est par excellence l'acide aminé de la croissance. Ses lipides, caractérisés par rapport aux autres corps gras alimentaires par une forte proportion d'acides gras à chaîne courte, sont beaucoup plus riches en acides gras saturés qu'en acides gras insaturés. Ils véhiculent par ailleurs des quantités appréciables de cholestérol et de vitamine A ainsi que de faibles quantités de vitamine D et E.

Les principaux constituants du lait par ordre croissant selon Pougheon et Goursaud (2001) sont:

- L'eau, très majoritaire.
- Les glucides principalement représentés par le lactose.
- Les lipides, essentiellement des triglycérides rassemblés en globules gras.
- Les sels minéraux à l'état ionique et moléculaire.
- Les protéines, caséines rassemblées en micelles, albumines et globulines solubles.
- Les éléments à l'état de trace mais au rôle biologique important, enzymes, vitamines et oligoéléments.

Fredot (2006), rappelle que le lait est constitué de quatre phases :

- Une émulsion de matières grasses ou phase grasse constituée de globules gras et de vitamines liposolubles (A, D).
- Une phase colloïdale qui est une suspension de caséines sous forme de micelle.
- Une phase aqueuse qui contient les constituants solubles du lait (protéines solubles, lactose, vitamines B et C, sels minéraux, azote non protéique).
- Une phase gazeuse composée d'O_2, d'azote et de CO_2 dissous qui représentent environ5 ٪du volume du lait.

A. Eau

D'après Amiot et al (2002), l'eau est le constituant le plus important du lait, en proportion. La présence d'un dipôle et de doublets d'électrons libres lui confère un caractère polaire. Ce caractère polaire lui permet de former une solution vraie avec les substances

polaires telles que les glucides, les minéraux et une solution colloïdale avec les protéines hydrophiles du sérum. Puisque les matières grasses possèdent un caractère non polaire (ou hydrophobe), elles ne pourront se dissoudre et formeront une émulsion du type huile dans l'eau. Il en est de même pour les micelles de caséines qui formeront une suspension colloïdale puisqu'elles sont solides**.**

B. Matière grasse

Jeantet et al (2008) , rapportent que la matière grasse est présente dans le lait sous forme de globules gras de diamètre de 0.1 à 10µm et est essentiellement constitué de triglycérides (98%). La matière grasse du lait de vache représente à elle seule la moitié de l'apport énergétique du lait. Elle est constituée de 65% d'acides gras saturés et de 35% d'acides gras insaturés. La figure I.1 présente un globule gras du lait. La membrane est constituée de phospholipides, de lipoprotéines, de cérébrosides, de protéines, d'acides nucléiques, d'enzymes et d'oligoéléments (métaux) et d'eau (Bylund ,1995).



Figure I.1: Composition de la matière grasse du lait (Bylund ,1995)

C. Protéines

Selon Jeante et al (2007), le lait de vache contient 3.2 à 3.5 % de protéines réparties en deux fractions distinctes :

- Les caséines qui précipitent à pH 4.6, représentent 80٪des protéines totales.
- Les protéines sériques solubles à pH 4.6, représentent 20٪des protéines totales.

D. Lactose

Mathieu (1999), évoque que le lait contient des glucides essentiellement représentés par le lactose, son constituant le plus abondant après l'eau. Sa molécule $C_{12}H_{22}C_{11}$, est constituée d'un résidu galactose uni à un résidu glucose. Le lactose est synthétisé dans les cellules des acini à partir du glucose sanguin. Celui-ci est en grande partie produit par le foie. Le lactose est quasiment le seul glucide du lait de vache et représente 99% des glucides du lait de monogastriques. Sa teneur est très stable entre 48 et 50 g/l dans le lait de vache. Cette teneur présente de faibles variations dans le sens inverse des variations du taux butyreux. Le lactose est un sucre spécifique du lait (Hoden et Coulon ,1991).

E .Minéraux

Selon Gaucheron (2004), le lait contient des quantités importantes de différents minéraux. Les principaux minéraux sont calcium, magnésium, sodium et potassium pour les cations et phosphate, chlorure et citrate pour les anions.

F. Vitamines

Selon Vignola (2002), les vitamines sont des substances biologiquement indispensables à la vie puisqu'elles participent comme cofacteurs dans les réactions enzymatiques et dans les échanges à l'échelle des membranes cellulaires. L'organisme humain n'est pas capable de les synthétiser. On distingue d'une part les vitamines hydrosolubles (vitamine du groupe B et vitamine C) en quantité constantes, et d'autre part les vitamines liposolubles (A, D, E et K) (Jeantet et al,2008).

G .Enzymes

Pougheon (2001), définit les enzymes comme des substances organiques de nature protidique, produites par des cellules ou des organismes vivants, agissant comme catalyseurs dans les réactions biochimiques. Environ 60 enzymes principales ont été répertoriées dans le lait dont 20 sont des constituants natifs. Une grande partie se retrouve dans la membrane des globules gras mais le lait contient de nombreuses cellules (leucocytes, bactéries) qui élaborent des enzymes la distinction entre éléments natifs et éléments extérieurs n'est donc pas facile.

La composition moyenne du lait entier est représentée dans le tableau I-1.

Tableau I-1 : Composition moyenne du lait entier (Fredot ,2006).

Composants	**Teneurs (g/100g)**
Eau	89.5
Dérivés azotés	3.44
Protéines	3.27
Caséine	2.71
Protéines solubles	0.56
Azote non protéique	0.17
Matières grasses	3.5
Lipides neutres	3.4
Lipides complexes	<0.05
Composés liposolubles	<0.05
Glucides	4.8
Lactose	4.7
Gaz dissous	5 % du volume du lait
Extrait sec total	12.8g

I.1.4.Propriétés physico-chimiques du lait

Les principales propriétés physico-chimiques utilisées dans l'industrie laitière sont lamasse volumique et la densité, le point de congélation, le point d'ébullition et l'acidité (Amiot et al, 2002).

I.1.4.1Masse volumique

Selon Pointurier (2003), la masse volumique d'un liquide est définie par le quotient de la masse d'une certaine quantité de ce liquide divisée par son volume. Elle est habituellement notée ρ et s'exprime en $Kg.m^{-3}$ dans le système métrique. Comme la masse volumique dépend étroitement de la température, il est nécessaire de préciser à quelle température (T) La masse volumique du lait entier à 20°C et en moyenne de $1030Kg.m^{-3}$.La densité d'un liquide est une grandeur sans dimension qui désigne le rapport entre la masse d'un volume donné du liquide considéré et la masse du même volume d'eau .Comme la masse volumique de l'eau à 4°C est

pratiquement égale à 1000Kg.m^{-3}, la densité du lait à 20°C par rapport à l'eau à 4°C est d'environ 1.030 ($d_{20/4}$). Il convient de signaler que le terme anglais «density» prête à confusion puisqu'il désigne la masse volumique et non la densité (Pointurier ,2003).

I.1.4.2. Point de congélation

Neville et Jensen (1995), ont pu montrer que le point de congélation du lait est légèrement inférieur à celui de l'eau pure puisque la présence de solides solubilisés abaisse le point de congélation. Cette propriété physique est mesurée pour déterminer s'il y a addition d'eau au lait. Sa valeur moyenne se situe entre - 0.54 et - 0.55°C, celle-ci est également la température de congélation du sérum sanguin. Ils ont constate de légères fluctuations dues aux saisons, à la race de la vache, à la région de production. Ils ont par exemple signalé des variations normales de - 0.530 a - 0.575°C. Le mouillage élève le point de congélation vers 0°C, puisque le nombre de molécules, autres que celles d'eau, et d'ions par litre diminue. D'une manière générale tous les traitements du lait ou les modifications de sa composition qui font varier leurs quantités entrainent un changement du point de congélation (Mathieu ,1999).

I.1.4.3. Point d'ébullition

D'après Amiot et al (2002), on définit le point d'ébullition comme la température atteinte lorsque la pression de vapeur de la substance ou de la solution est égale à la pression appliquée. Ainsi comme pour le point de congélation, le point d'ébullition subit l'influence de la présence des solides solubilisés. Il est légèrement supérieur au point d'ébullition de l'eau, soit 100.5°C.

I.1.4.4. Acidité du lait

Selon Jean et Dijon (1993), l'acidité du lait résulte de l'acidité naturelle, due à la caséine, aux groupes phosphate, au dioxyde de carbone et aux acides organiques et de l'acidité développée, due à l'acide lactique formé dans la fermentation lactique. L'acidité titrable du lait est déterminée par dosage par une solution d'hydroxyde de sodium en présence de phénolphtaléine. Bien que l'acide lactique ne soit pas le seul acide présent, l'acidité titrable peut être exprimée en grammes d'acide lactique par litre de lait ou en degré Dornic (°D). 1°D =0.1g d'acide lactique par litre de lait. Un lait cru au ramassage doit avoir une acidité ≤ 21 °D. Un lait dont l'acidité est ≥27 °D coagule au chauffage ; un lait dont l'acidité est ≥ 70 °D coagule à froid.

I.1.4.5. La densité

Elle oscille entre 1,028 et 1,034. Elle doit être supérieure ou égale à 1,028 à 20°C. La densité des laits de grand mélange des laiteries est de 1,032 à 20°C. La densité des laits écrémés est supérieure à 1,035. Un lait à la fois écrémé et mouillé peut avoir une densité normale (Vierling ,2008).

I.1.4.6. Le pH

Le pH renseigne précisément sur l'état de fraicheur du lait. Un lait de vache frais a un pH de l'ordre de 6,7. S'il y a une action des bactéries lactiques, une partie du lactose du lait sera dégradée en acide lactique, ce qui entraine une augmentation de la concentration du lait en ions hydronium (H_3O^+) et donc une diminution du pH, car : pH= log 1/ [H_3O^+]. A la différence avec l'acidité titrable qui elle mesure tous les ions H^+ disponibles dans le milieu, dissociés ou non (acidité naturelle + acidité développée), reflétant ainsi les composés acides du lait (CIPC lait, 2011).Un lait mammiteux, contenant des composés à caractéristiques basiques, aura un pH = 7 et le colostrum un pH voisin de 6 (Luquet ,1985)

I.2. Les eaux résiduaires dans l'industrie Laitière

Le problème du rejet des eaux usées industrielles prend chaque jour davantage d'importance et cette évolution est particulièrement nette dans les usines laitières qui doivent toutes envisager d'avoir à épurer, dans un avenir plus ou moins proche, leurs eaux polluées.

I.2.1. polluants des eaux usées de laiterie

On peut trouver dans les effluents de laiterie deux catégories principales de polluants :

- Les produits laitiers eux-mêmes, matières premières ou produits finis.
- Les réactifs utilisés pour les lavages et qui sont le plus souvent des produits acides (acide nitrique), des produits basiques (à base de soude) et des produits stérilisants (eau de javel). Il s'agit essentiellement de réactifs minéraux qui n'entraînent pas de pollution spécifique (les composés minéraux n'apparaissant pas dans les textes officiels), et qui sont de toute façon en faible concentration. Par contre, ils peuvent entraîner des pointes de pH soit dans le domaine basique, soit dans le domaine acide. Il faut également signaler le risque de pollution accidentelle qui peut exister du fait de la présence de compresseur à ammoniac. Il est souhaitable de prendre des précautions préliminaires pour éviter le rejet massif d'ammoniac en cas de rupture de tuyauteries.

Les produits laitiers se caractérisent, en ce qui concerne la pollution par une teneur en insolubles et par une demande biochimique en oxygène (DBO_5) élevée. En fait, il est surtout importantes de considérer la DBO car les matières en suspension sont difficiles à séparer et sont constituées surtout de matières organiques qui ont elles-mêmes une DBO.

On trouve les valeurs suivantes pour quelques produits courants:

- Lait entier (à 3,6 p. 100 de matières grasses) :103000mg/l de DBO_5.
- Lait écrémé (à 0,1 p. 100 de matières grasses) :73000mg/l de DBO_5.
- Lait concentré (à 7,9 p. 100 de matières grasses) : 208000mg/l de DBO_5.
- Lait en poudre écrémé (à 0,9 p. 100 de matières grasses) :737000mg/kg de DBO_5.
- Crème (à 40 p. 100 de matières grasses) :399000mg/l de DBO_5.
- Petit lait : 32000mg/l de DBO_5.
- Babeurre : 72000rng /l de DBO_5.

On voit que ces valeurs sont particulièrement élevées, mais il est important de noter que pour le lait le rapport DBO/ DCO (demande chimique en oxygène) est relativement proche de 1, ce qui traduit la bonne aptitude à la dégradation biologique des composés chimiques contenu dans le lait. Cette remarque ne fait que confirmer que le lait constitue aussi pour les micro-organismes un excellent aliment équilibré en azote et phosphore et qu'il est possible d'épurer les effluents contenant du lait par un processus biologique.

Il faut cependant signaler que le babeurre et le sérum n'ont pas les mêmes rapports DBO /N et DBO/P que le lait. Ils seront donc moins aptes à la synthèse de matière vivante, ce qui explique la difficulté de leur élimination quand ils ne sont pas mélangés avec des produits plus riches qu'eux en azote et phosphore. Il est bien évident que le lait n'est pas un produit toxique en lui-même. S'il est rejeté en quantité modérée dans les rivières il constituera un bon aliment pour les poissons. Si les masses évacuées dans le milieu naturel augmentent, la DBO du milieu va augmenter et deviendra à un moment supérieur à la capacité de réoxygénation. La teneur en oxygène dissous va donc diminuer et il en résultera un danger de mort par asphyxie du poisson, alors même qu'il se trouve en présence d'une nourriture abondante. Ceci explique que l'on voit souvent de nombreux poissons autour d'une buse de rejets de laiterie, alors qu'en aval là ou l'oxygène dissous a disparu les poissons meurent. Il faut remarquer également que la pollution par des produits laitiers est provisoire, leur caractère de biodégradabilité qui fait leur danger, entraîne également qu'ils sont progressivement détruits et que la rivière retrouve, après un certain temps, une qualité sinon d'origine du moins suffisante. Il apparaît ainsi que les risques présentés par les rejets ne seront pas proportionnels

à l'augmentation de sa capacité (donc de ses rejets) mais pourront atteindre un seuil critique au-delà duquel la vie aquatique ne sera plus possible en aval du point de rejet (Burgaud ,1969)

I.2.2. Origines de la pollution

L'eau est utilisée à deux fins essentielles dans une usine laitière:

- Le refroidissement.
- Le lavage des appareils, des récipients et des sols.

Le refroidissement n'entraîne pas de pollution autre que thermique.

Il est cependant assez fréquent de trouver des eaux dont la température dépasse parfois le seuil de 30° C fixé par la législation. (Burgaud ,1969). Les eaux résiduaires industrielles laitières se composent exclusivement de rinçage et de nettoyage. Ces eaux sont constituées à la réception du lait ou au poste de remplissage des récipients, au nettoyage des camions-citernes, des stérilisateurs et évaporateurs ainsi que les diverses installations de laiteries. Elles sont polluées par des traces de lait, parfois aussi par les produits chimiques utilisés pour le nettoyage et la désinfection (l'acide nitrique, la soude et le désinfectant). Pour les eaux provenant de l'atelier de beurrerie, celles-ci vu leur teneur en graisses et en sels nutritifs, sont évacuées avec les eaux résiduaires. (Meinok et al. ,1977) La réglementation en matière de gestion de ce type d'effluents ; donc les opérations de lavages sont celles qui sont à l'origine de la pollution ; elles entraînent, ainsi que nous l'avons vu, le rejet de lait ou de produits laitiers et des produits utilisés pour le lavage. La pollution essentielle sera due au lait et aux produits laitiers et sera ainsi due aux pertes qui peuvent exister à chaque poste.

Il est évident que pour une même perte de lait, les concentrations en DBO seront fonction de la quantité d'eau utilisée. Il faut noter que les concentrations moyennes sont de beaucoup supérieures aux normes et que pour les atteindre il faudrait une dilution tout à fait considérable. D'autre part, les taxes sont basées sur des flux de pollution et non plus des concentrations ; les volumes d'eau utilisés n'interviennent donc plus. Nous allons essayer de passer en revue les différents stades par lesquels peut passer le lait et nous donnerons quelques valeurs des flux spécifiques de pollution qui peuvent provenir de chacun d'eux. Il s'agira bien entendu de valeurs moyennes qui ne seront qu'indicatives. Il faut souligner une des caractéristiques importantes de la pollution laitière: elle provient d'opérations (lavages) qui sont essentiellement discontinues. On observera des concentrations qui varient beaucoup au cours du temps et qui rendent difficiles des mesures de pollution particulière.

a. Réception du lait

Le lait est reçu par l'usine, en bidons ou parfois en citernes. La pollution est due au lait perdu qui reste au fond du récipient savant leur lavage et dans une mesure beaucoup moindre, au lait répandu par terre au cours de son transfert. Plus les récipients qui sont utilisés sont petits, plus la perte du lait (et donc la pollution) est proportionnellement forte. La perte de lait à ce poste est souvent évaluée à 2 à 3 p. 1000 de la quantité reçue. Une source supplémentaire de pollution à ce poste est le lavage de la carrosserie des camions. Il entraîne le rejet d'insolubles en quantité souvent importante, mais n'est pas la source de beaucoup de DBO.

b .Tanks de stockage

La pollution, là encore est due au lait qui reste dans les récipients au moment où ceux-ci sont nettoyés. La forme des cuves, la place des tuyauteries de vidange auront une importance sur la quantité résiduelle du lait. Plusieurs expériences ont montré que les pertes étaient souvent notablement plus importantes à ce poste qu'au lavage des bidons et des citernes de ramassage.

c. Pasteurisateur

La quantité de DBO_5 rejetée au moment du lavage de pasteurisateurs peut être très variable suivant l'opérateur. Au cours de cette opération, on envoie en effet la solution de lavage par le circuit du lait. La pollution sera faible si la grande partie du lait contenu dans l'appareil est récupérée avant l'ouverture de la vanne de rejet. Elle peut être beaucoup plus intense si tout le lait est perdu (cette hypothèse est celle qui se rapproche le plus souvent de la réalité).

d. Fromagerie

Là encore la source essentielle de la pollution sera due aux opérations de lavage du matériel. Dans un atelier de ce type cependant la majeure partie des produits rejetés ne sera plus le lait, mais le sérum. Or, si le lait possède une valeur économique importante qui entraîne le souci d'en perdre le moins possible, le sérum est un sous-produit dont les industriels ont souvent du mal à se débarrasser. Il est donc commode d'en rejeter le maximum à l'égout. La pollution d'un atelier de fromagerie sera donc essentiellement variable suivant le taux de récupération de sérum. Rappelons cependant que tant au point de vue redevances qu'au point de vue épuration, le rejet de sérum est à limiter au maximum. Signalons que le

lavage des toiles d'égouttage et le lavage du circuit éventuel des pâtes représentent de loin les opérations les plus polluantes dans une fromagerie.

e. Beurrerie

Le babeurre présente, en ce qui concerne la pollution, les mêmes inconvénients que le sérum. Il est de l'intérêt de l'industriel d'éviter au maximum son rejet avec les eaux usées. L'eau de lavage du beurre est normalement évacuée. Il s'agit d'eaux usées qui sont, en général, très chargées et dont la DBO_5 atteint plusieurs milliers de mg/I. Les débits sont en général assez faibles.

f. Ateliers de poudre de lait

Lorsque la poudre est fabriquée dans des tours, celles-ci ne sont lavées qu'à des intervalles de temps assez éloignés (de l'ordre d'une semaine). La quantité de DBO qui est alors rejetée peut être importante car on a souvent affaire à des appareils de grande taille et parce que la poudre de lait possède une DBO très élevée. La pollution peut dépendre de la qualité de la poudre fabriquée, elle semble être maximum lorsque l'on prépare des aliments bétail avec du lait écrémé réengraissé avec du suif. La poudre colle alors beaucoup plus aux parois et les pertes sont plus importantes.

g. Eau de lavage des sols

Elle représente souvent un gros débit, qui peut être de l'ordre de la moitié de la consommation générale de l'usine (refroidissements exceptés), mais cette opération n'apporte pas une DBO importante. Dans beaucoup de cas; il est possible d'envisager une réduction de cette consommation par des consignes d'exploitation, par l'installation de robinets appropriés et parfois par la réutilisation de certaines eaux (eau d'évaporation par exemple, s'il existe des installations de concentration).

h. Effluents généraux

Le mélange de tous les effluents particuliers d'une usine laitier représente un intérêt essentiel pour le calcul des installations d'épuration. Il présente les caractéristiques principales suivantes :

- Les pointes ont une amplitude plus faible que pour les effluents partiels. Ces pointes, tant en débit qu'en concentration, restent importantes et la DBO par exemple est susceptible de varier entre moins de 100 et plus de 1 000 mg/I.

- Les pH peuvent avoir des valeurs très variables comprises par exemple entre 6 et 12.
- La mesure des matières en suspension est difficile du fait des possibilités de coagulation en fonction du pH.
- La pollution varie au cours de la journée et au cours de l'année, en fonction de la production (celle-ci est en général maximum au printemps).
- Les eaux sont putrescibles et ne peuvent être stockées long temps sans aération. Pour certaines usines, celles en particulier qui font du lait en poudre réengraissé, les effluents contiennent des matières grasses décantables. (J.L. Burgaud ,1969).

I.3.Traitement des eaux laiteries

En Algérie, de nombreuses industries agroalimentaires, grandes consommatrices d'eau, déversent directement leurs effluents liquides fortement polluants dans des oueds réputés inaptes à assurer la moindre auto épuration notamment en période de sécheresse. C'est le cas des rejets laitiers. Ces effluents, caractérisés par une variabilité des débits et des concentrations, constituent une pollution essentiellement organique, sous forme dissoute et facilement biodégradable (DCO). Le traitement de ces effluents permettra à la fois de protéger l'environnement, de réutiliser l'eau épurée en irrigation et de valoriser les boues résultantes en agriculture. (Yahi et Hami ,2008).

I.3.1. Principales filières de traitement des eaux résiduaires

On peut classer, à partir des connaissances actuelles en la matière, les différents procédés de traitements possibles ; selon l'origine, la nature de la pollution (organique ou minérale) et sa forme (soluble, colloïdale et en suspension). En fait, il est rare que l'on trouve un seul type de pollution dans un rejet qui a une composition très hétérogène, le plus souvent, on a faire d'une part à un mélange de produits organiques et minéraux et d'une autre part ces produits sont généralement présents sous les trois formes : soluble, colloïdale et en suspension. L'élimination de la production polluante conduit toujours en fonction des caractéristiques physicochimiques des rejets et du degré d'épuration souhaité à la conception d'une chaîne de traitement constituée d'une succession d'opérations unitaires ou de stades de traitements entre lesquels il peut, dans la pratique, exister des interactions.(Boeglin J.C ,1982, J3940).

I.3.2. Traitement physicochimique

C'est une séparation physique, liquide – solide, dont l'objectif est de retenir le maximum de matières en suspension présentes dans les eaux usées. Les matières en

suspension que l'on peut habituellement éliminer par décantation font l'objet classique du traitement primaire. La clarification globale des rejets nécessite l'élimination complémentaire de la pollution particulaire, colloïdale ou finement dispersée, qui peut être obtenue moyennant l'utilisation de réactifs chimiques lors d'un traitement par voie physico – chimique qui implique la mise en œuvre d'une coagulation – floculation en amont d'une séparation solide – liquide par décantation ou flottation. Certains types de stations ne comportent pas de traitement primaire. (Boeglin J.C , 1982, J3942).

a) Coagulation – floculation

Le mot coagulation vient du Latin Coagulare qui signifie « agglomérer ». En tant que processus unitaire du traitement de l'eau, la coagulation résulte de l'addition de réactifs chimiques dans une dispersion aqueuse, afin d'assembler en agrégats plus gros, les fines particules dispersées. Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après floculation, par des procédés tels la décantation ou la filtration.

La floculation est considérée ici comme processus distinct qui a lieu en fin de coagulation. Elle consiste à favoriser la croissance de flocs macroscopiques avec ou sans utilisation d'additifs tels les adjuvants de floculation. Donc la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique (coagulant) et la floculation est l'agglomération de ces particules déchargées en micro flocs. (Masschelein W.J, 1997).

b) Décantation

La décantation est la méthode de séparation la plus fréquente des matières en suspensions (MES) et de colloïdes. La décantation a pour but d'éliminer les particules en suspension dont la densité est supérieure à celle de l'eau, ces particules s'accumulent au fond du bassin de décantation qu'on extrait périodiquement. L'eau clarifiée, située près de la surface, est dirigée vers l'unité de filtration. (Degardaints R ,1990).

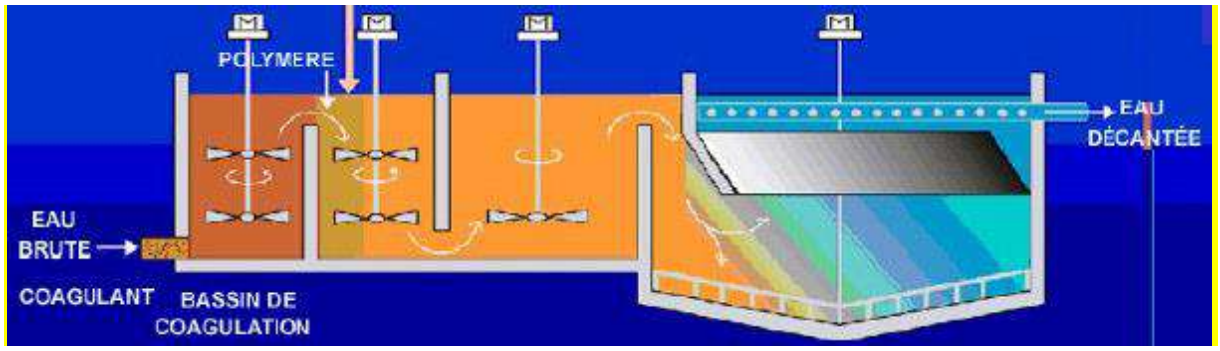


Figure I.2 : Décantation lamellaire de l'eau sortie bassin de coagulation

c)Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un liquide qui contient des matières solides en suspensions en le faisant passer à travers un milieu poreux. (Degardaints, 1990 ;Beaudry , 1984 ;Permo , 1981)Les solides en suspension ainsi retenus par le milieu poreux s'y accumulent. Il faut donc nettoyer ce milieu de façon continue ou de façon intermittente. La filtration, habituellement précédée des traitements de coagulation-floculation et de décantation, permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur, de la turbidité et indirectement de certains goûts et odeurs (Degardaints ,1990).

I.3.3. Traitement biologique

L'élimination de la pollution organique carbonée, azotée et phosphatée, lorsqu'elle présente une biodégradabilité satisfaisante, est essentiellement le fait des procédés biologiques d'épuration. Ils constituent le mode de traitement le plus utilisé des eaux résiduaires urbaines et de bons nombres d'eaux résiduaires industrielles, en raison de leur efficacité et de leur rusticité. Communément appelés traitements secondaires, les procédés biologiques sont généralement mis en œuvre dans une chaîne de traitement d'eaux résiduaires. Ils se situent à l'aval, d'une part de prétraitements assurant la séparation des matières volumineuses denses (déchets, graviers,…), gênantes (huiles, graisses,…) et d'autre part des traitements de décantation primaire dont l'objet est d'assurer l'élimination partielle de la pollution particulaire. (Boeglin , 1982)

Les techniques d'épuration biologique reposent sur les conditions qui permettent aux flores microbiennes de se développer pour assurer la dégradation des matières organiques polluantes, éliminées dans la mesure où elles servent d'aliments aux bactéries, à condition cependant qu'elles soient biodégradables.

Les procédés les plus couramment mis en œuvre pour la dépollution des rejets urbains ou industriels sont du type aérobie (présence d'air ou d'oxygène).Généralement on distingue les procédés biologiques suivants:

- La dégradation en milieu anaérobie de la pollution organique (fermentation méthanique ou bien méthanisation).
- Les procédés aérobies utilisant une culture fixée sur un support (lit bactérien).
- Les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne libre en suspension dans l'eau à traiter (épuration par les boues activée, lagunage naturel ou aéré).



Figure I.3 : Aération de surface d'un bassin d'aération en laiterie

I.3.4. Traitement électrochimique

a) Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous. Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution (Holt et al ., 2002), ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- Les phénomènes électrochimiques.
- La coagulation.
- L'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation (Rovel , 1947).En effet le champ électrique

permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre (Debillemont , 1996**)**. Et d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante. La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation (Mollah et al .,2001) résument ce processus comme suit:

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.
- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions.
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Cette dernière étape peut être résumée par les sous étapes suivantes :

- ✓ Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle.
- ✓ Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations.
- ✓ Formation de flocs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

b) Electro-flottation

L'électro flottation est une technique de séparation des matières colloïdales en suspensions, destinées à produire une eau suffisamment pure pour être recyclée et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnées ultérieurement (Novicova et al., 1987). L'électro flottation est la version électrochimique de la flottation et se distingue par le mécanisme de formation des bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter. Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse à la surface des électrodes sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'électro-flottation. Par la suite les matières en suspension et l'eau peuvent être utilisées ou recyclées séparément. Pour la récupération des éléments présents sous forme d'ions ou de cations en solution aqueuse, une étape de précipitation ou de Co-précipitation doit précéder le procédé d'électro-flottation. (Mallikarjunan et Vencatachalam ,1984).

I .4. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pression et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau (Glaze et al.,1987).

Les POA sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants organiques en CO_2, H_2O et ions inorganique. Lorsque la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composée moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes physiques (séparation ou transfert de matière), les méthodes d'oxydation chimique visent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaire ou concentrés (filtrats, concentrats, adsorbats, boues biologiques, etc.).De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante.

Les POA sont fondés sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles **(·OH**), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant (Tableau I-2), les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader tous sortes de polluants organiques ou organométalliques. L'inconvénient de certaines de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Solen Andreozzi et al 1999), les POA conviennent pour le traitement des eaux usées lorsque la DCO≤5g L^{-1} .L'oxydation humide est optimale pour des valeurs de DCO comprises entre 20 et 200 g L^{-1} et au-delà de 200 g L^{-1} l'incinération se relève être la technique la plus efficace.

Tableau I-2 : Comparaison des pouvoirs oxydant de divers oxydant chimique

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
F_2	3.03
$OH^{\bullet}$	2.80
O•	2.42
O_3	2.07
H_2O_2 (milieu acide)	1.78
HO_2•	1.70
CL_2	1.36
O_2	1.23

Les POA peuvent être classifiés (Figure I.4) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique et sono-chimique.

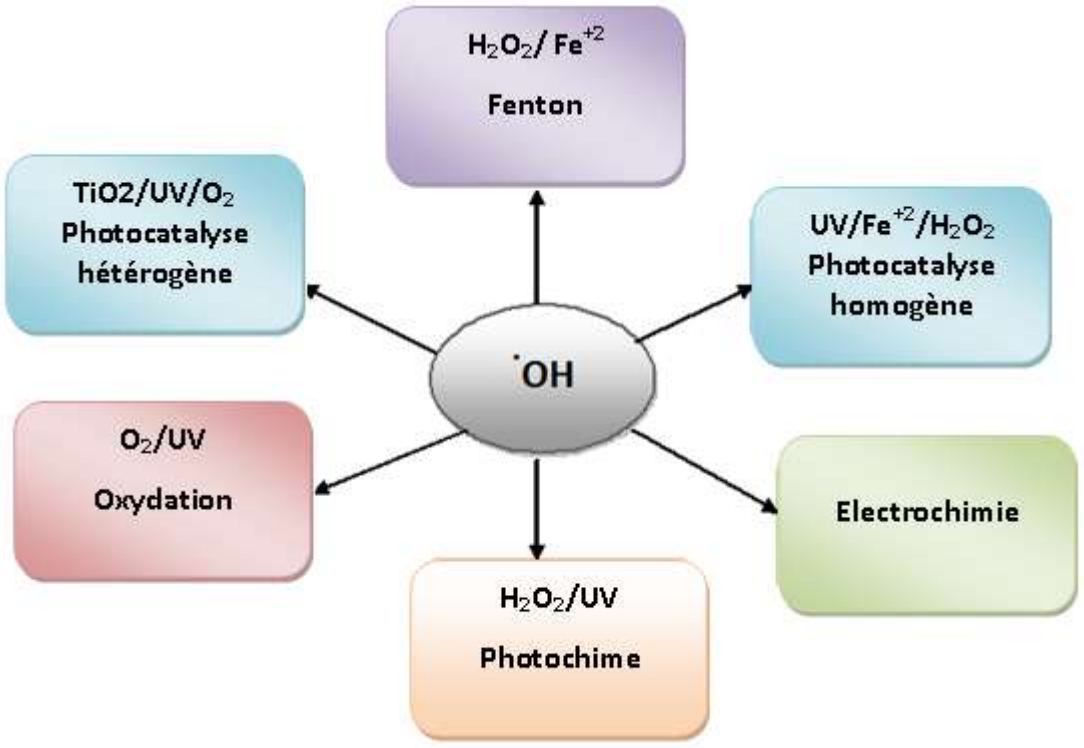


Figure I.4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte des processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation des radicaux organiques R•.Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation totale en CO_2.La dépollution des eaux résiduaires industrielles et/ou agricoles nécessite très souvent la mise en œuvre d'un POA (Andreozzi et al .,1999).Suivant la nature des effluents à traiter, les POA peuvent être utilisés pour:

- Décolorer les eaux résiduaires (industrie textile, papeterie, etc.).
- Oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures dans les effluents de traitement de surface).
- Dégrader les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micropolluants avant un traitement biologique.
- Augmenter la biodégradabilité (augmentation du rapport DBO_5 / DCO) avant un traitement biologique.
- Minéraliser les polluants organiques dans le cas d'effluents ayant une forte teneur en DCO (plusieurs g L^{-1}**).**

I.4.1 .Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle réagissent sur un très grand nombre de molécules .Leur attaque sur les composés organiques et minéraux (Tableaux I-3) se fait selon les modes suivants :

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation).
- Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation).
- Par transfert d'électrons (oxydoréduction).

Tableau I-3 : Différents modes d'action du radical hydroxyle

Mode d'action des ($OH^{\cdot}$)	**Examples**
arrachement d'un atome d'hydrogène	$RH + OH\bullet \longrightarrow R\bullet + H_2O$
addition sur une liaison double	$R= R + OH\bullet \longrightarrow R\bullet\ OH- R$
Transfert d'électrons	$RX^- + HO\bullet \longrightarrow RX^+ + OH^-$ $M^{n+} + OH\bullet \longrightarrow M^{(n+1)} + OH^-$

I.4.2.génération des radicaux OH• : procédés d'oxydation avancée

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire les OH· Par différentes techniques comme les radicaux sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimique, photochimique ou électrochimiques.

I.4.2.1 : Procédé Fenton :

Historique

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton H.J.H en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, (Haber et Weiss 1934) identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:

$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH•$ (k = 51-76 mol^{-1} L s^{-1}(Gallard et al, 1998; De Laat et al ,1998) (I-1)

Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:

$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO•_2 + H^+$ (I-2)

Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydro peroxyde du fer(III), $Fe(OH)^{2+}$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser. Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, (Haber et Weiss ,1934) ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:

$OH• + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO•_2$ (I-3)

$OH_2• + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO• + O_2$ (I-4)

Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferry le FeO^{2+}, formé d'après la réaction (Lopez et al ,2004 ; Bray et al, 1932).

$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow FeO^{2+} + H_2O$ (I-5)

Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton ; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le Tableau (I-4)

Tableau I-4 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturan M.A et al ,2004).

Réaction	**k (mol^{-1} L s^{-1})**	**Eq**
Initiation: $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	55	(I-1)
Catalyse : régénération du fer(II) : $Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet_2 + H^+$	$3{,}1 \times 10^{-3}$	(I-2)
Propagation: $OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO^\bullet_2$	$3{,}3 \times 10^{7}$	(I-3)
Inhibition: $Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$ $Fe^{2+} + OH^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	 $1{,}2 \times 10^{6}$ $4{,}3 \times 10^{8}$	 (I-7) (I-6)

❖ **Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton**

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

- ***Influence du pH***

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) Fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 (Pignatello J.J, 1992). Pour la valeur de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH 2,5 ; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes (Tang, Huang ,1996) :

1. formation de complexes ferreux (Figure I-5)
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $OH^\bullet$ par H_2O_2 :

$$HO^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^\bullet \qquad \text{(I-3)}$$

3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+ \qquad \text{(I-2)}$$

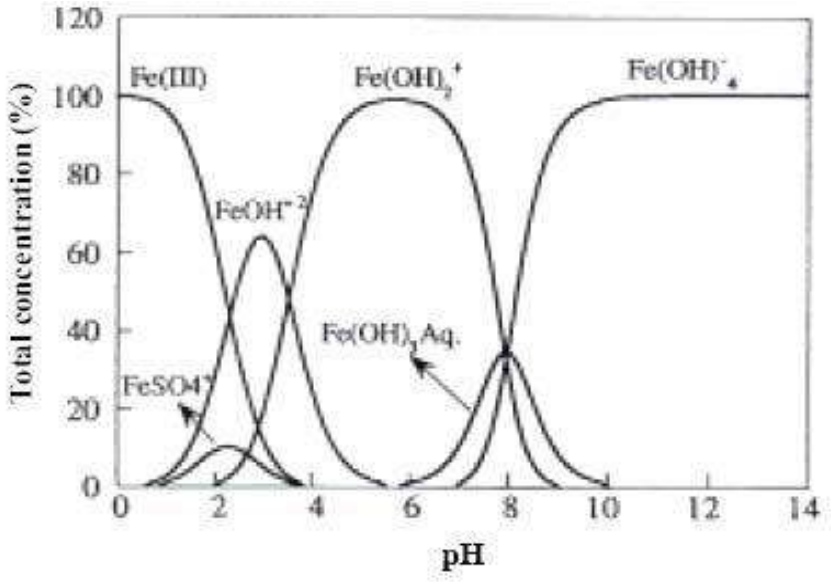


Figure I-5 : Spéciation des espèces de Fe^{+3}en fonction du pH à T=25°C, $[Fe^{3+}] = 10^{-3}$ mol/l (Safarzadeh et al. ,1996).

- ***Influence de la concentration du catalyseur***

Il a été démontré dans de nombreuses études (Brillas et al ,2004 ; Diagne et al ,2007), qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+}, dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction I-6) entre $OH^{\bullet}$ et Fe^{2+} (Oturan et al. ,1999).

$$Fe^{2+} + OH\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \qquad \text{(I-6)}$$

Guivarch (2004) a montré qu'une faible concentration de fer favorisait la dégradation de l'azobenzène, de l'acide salicylique et de la malachite green, lors de leur minéralisation par le procédé électro-Fenton.

- ***Influence du rapport des réactifs [H2O2]/ [Fe^{2+}]***

Le rapport de concentration des réactifs, R = $[H_2O_2]$ / $[Fe^{2}+]$ est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Edelahi (2004) a montré que l'augmentation du taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport R et celle de la concentration du catalyseur. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

- ***Inconvénients du système Fenton***

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- ✓ Absence de génération du Fe^{+2} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $Fe^{3+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+}+ H^{+}+HO_2\cdot$ (I-7) d'où son ajout continuel en cours de traitement.
- ✓ La nécessite d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH.
- ✓ L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classe de composés organiques
- ✓ La production de boues d'hydroxydes ferrique $Fe(OH)_3$.
- ✓ Consommation des radicaux OH• par des réactions parasites.

I.4.3. Procédé photochimique

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessité une source artificielle de rayonnement (Wan et al .,1994). Ou l'irradiation par des rayonnements solaires (Kochany et al .,1994). La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo-catalyse homogène ou hétérogène, irradiation par les ultrasons (Sun et al ,1995).Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, Photolyse de O_3, Photo-peroxonation O_3/H_2O_2/UV etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. pour la catalyse.

I.4.4. Photo-Fenton Fe^{2+}/H_2O_2/UV (photocatalyse homogène)

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+}. C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentour de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$. L'irradiation UV (λ> 300 nm) d'un tel système permet de générer *in situ* le Fe^{2+}, qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend:

$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^{+} \qquad \text{(I-8)}$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\upsilon \longrightarrow Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (I\text{-}9)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe(OH)^{2+} + HO^{\bullet} \quad (I\text{-}10)$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \longrightarrow 2HO^{\bullet} \quad (I\text{-}11)$$

La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical •OH dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. Les valeurs de rendement quantique. Pour les différentes espèces du fer ferrique sont présentées sur le tableau I -5:

Tableau I-5 : Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe^{3+} (Kinght et al .,1975 ; Faust et al .,1990) .

λ (nm)	**Espèces**	**Rendement quantique de production de OH•**
254	Fe^{3+}	0,065
313	$Fe(OH)^{2+}$	0,140
360	$Fe(OH)^{2+}$	0,017

Le complexe $Fe(OH)^{2+}$ possède une valeur de rendement quantique la plus élevée (0,14) à 313 nm, deux fois plus grand que celle de l'ion ferrique mais pour des longueurs d'onde différentes. Il se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu. La production des OH• à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 (réaction I-11) est négligeable (Zhao et al ,2004), car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles. Le complexe $Fe(OH)^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles (Mazellier et al .,1997). La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* à la fois par photolyse de Fe^{3+} et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydrox ferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique. L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier (Fdil et al ., 2003). Selon Huaili et al (2007), l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse dégradation du colorant acide Eosin Y. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles.

Par ailleurs, ils ont montré que la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale et qu'au de là De cette valeur (600 mg/L), le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances bio récalcitrantes, comme par exemple les phénols (Gernak et al .,2003 ; Kiwi et al.,1994), les colorants(Huaili et al.,2007 ; Bandara et al.,1996; Maitha et al.,2008) ainsi que les pesticides (Fdil et al.,2003 ; Poulopoulos et al.,2008).

I.4.5. Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).

$$H_2O_2 + H_2O \longleftrightarrow HO_2^- + H_3O^+ \qquad pK_a = 11.8 \qquad \text{(I-12)}$$

La longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à 240 $mol^{-1}\,L\,cm^{-1}$ et 18,6 $mol^{-1}\,L\,cm^{-1}$. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV. Les données bibliographiques indiquent ainsi que l'irradiation de solution de H_2O_2 à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles ($HO^\bullet$) par coupure homolytique de la liaison O-O (Nicole et al. 1990**)**. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :

$$H_2O_2 + hv \longrightarrow 2HO^\bullet \qquad \text{(I-13)}$$

H_2O_2 peut aussi entrer en réaction avec les radicaux $HO^\bullet$:

$$H_2O_2 + HO^\bullet \longrightarrow H_2O^\bullet + HO_2^\bullet \qquad \text{(I-14)}$$

$$2HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2^\bullet \qquad \text{(I-15)}$$

La réaction globale, en absence d'un composé organique est la suivante :

$$2H_2O_2 + 2\,hv \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \text{(I-16)}$$

Le rendement quantique de la réaction initiale (I-14) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-15). Cette valeur a été confirmée par (Baxendal et Wilson ,1957). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Sa photo décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. En conclusion, le rendement quantique

global de photolyse de H_2O_2est important mais son faible coefficient d'extinction (18,6 $mol^{-1}L\ cm^{-1}$) constitue le facteur limitant de ce procédé.

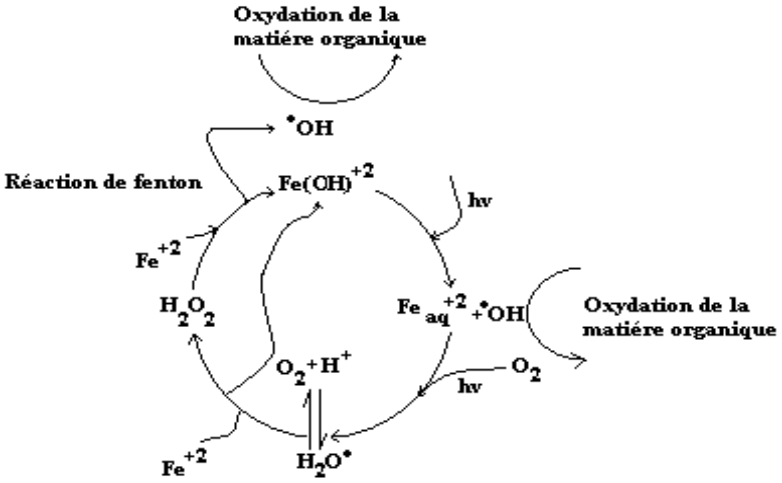


Figure I. 6 : Schéma réactionnel du procédé photo Fenton (Baxendalet Wilson, 1957)

- ***Avantage des procédés photo-Fenton***

Les avantages des procédés photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes :

- ✓ Un apport supplémentaire de radicaux OH· par la photo-réduction du Fe^{+3} (complexe ferrique $Fe(OH)^{+2}$),
- ✓ Une production in situ d'ions ferreux qui catalyse la réaction de Fenton,
- ✓ Une minimisation de la consommation des OH par le Fe^{+2} (réaction parasite) puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénérée in situ.
- ✓ Suppression de la formation des boues d'hydroxyde ferriques.

- ***Inconvénients du procédé photo-Fenton***

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continuel d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV ce qui augmenterait le cout énergétique du procédé. En effet, si l'irradiation solaire pouvait remplacer l'utilisation de lampe photochimique, cela rendrait cette méthode de dépollution très attrayante et concurrentielle pour des pays dit émergeants et qui recherchent des moyens de dépollution peu onéreux.

I.4.6.Procédés électrochimiques :

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants (OH•) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique directe ou indirecte. Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie (Oturan et al., 2000 ; Brillas et al.,2004).

I.4.7.Le procédé électro-Fenton :

Ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro génération de H_2O_2 ont été développées. Ce procédé est basé sur l'électro génération continue de H_2O_2 dans une solution acide par réduction à deux électrons de l'oxygène moléculaire.

$$O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I-17)}$$

En milieu acide, le pouvoir oxydant de H_2O_2 est nettement amélioré en ajoutant le $^{\bullet}Fe^{2+,}$ car le système H_2O_2/Fe^{2+} conduit à la formation des OH suivant la réaction de Fenton:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + OH^- \qquad \text{(I-18)}$$

Les réactifs de Fenton peuvent être produits électro-chimiquement dans la solution, avec la génération simultanée du peroxyde d'hydrogène par la réduction cathodique de l'oxygène moléculaire dissous et la régénération des ions ferreux consommés par la réaction de Fenton (Sudoh et al.,1985), selon les réactions (II-17) et (II-19).

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{+2} \qquad \text{(I-19)}$$

- ***Les avantages du procédé électro-Fenton***
  - ✓ La production in situ et en continue du peroxyde d'hydrogène de manière catalytique permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles.
  - ✓ L'opérationnalité optimale dans les conditions normales de pression et de température (température ambiante et pression atmosphérique).
  - ✓ La génération catalytique de Fe^{+2} qui permet d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton
  - ✓ Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autre POA, notamment les UV, ultrasons et le traitement biologique.

- ***Inconvénients procédé-électro-Fenton* :**

Un des inconvénients du traitement électrochimique est que la solution à traiter doit être conductrice sinon l'objet d'un électrolyte support s'impose, ce qui augmente le nombre de produits chimique à l'utiliser. De plus, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessite d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution.

I.4.8. Procédé d'ozonation

I.4.8.1. Ozonation (O_3)

L'ozone oxydant puissant (E°=2.07 V), se décompose rapidement en dioxygène atomique et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce a l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très élective sur les liaisons insaturées des alcènes et composes aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres.

$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad \text{(I-20)}$$

$$O + H_2O\ (g) \longrightarrow 2HO\bullet \qquad \text{(I-21)}$$

$$O + H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O_2 \qquad \text{(I-22)}$$

L'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement .Dans le cas d'amoxicilline, par exemple, la minéralisation est faible même pour une longue durée de traitement (Andreozzi et al ., 2003).

I.4.8.2. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène :

$O_3+H_2O_2 \longrightarrow OH\bullet + H_2O_2\bullet + O_2$ (k =6.5 10-2L mol-1s-1) (Hernandez et al., 2002). (I-23)

Même si ce procède est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2. Ce système est affecté parles mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3, la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètre tels que le pH, la température,

les réactions parasites consommant les OH• et le type de polluant.(Hernandez et al. ,2002).En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procèdes avec radiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau a forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transitivité des rayonnements dans l'effluent.

I .5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les effluents issus des industries laitiers et les différents procédés de traitement de ces effluents. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux industrielles contenant les polluants organiques.

La dépollution des eaux industrielles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. Diverses recherches ont été rapportées dans la littérature décrivant le traitement des effluents laitiers par les POA. Ces derniers ont le pouvoir de dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux .Les POA répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants organiques.

CHAPITR 02 :
ETUDE EXPERIMENTALE

II.1. Introduction

Dans cette partie seront présentés le matériels, les produits ainsi que les méthodes utilisées pour le traitement des effluents laitiers synthétiques (poudre de lait en solution) par procédé Fenton. La conception et l'optimisation d'expériences ont été réalisé à l'aide d'une méthode statistique nommé la méthodologie des surfaces de réponses et ceci en utilisant un plan composite à faces centrées (CCF).

II.2. Matériels, produits et méthodes

II.2.1.Produits et réactifs chimiques

a .Lait en poudre (Milkospray) :

Le lait instantané Milkospray est un lait entier déshydraté (figure II.1), sa composition est représentée dans le tableau (II-1)



Figure II.1: lait en poudre Milkospray

Tableau II-1 : la composition du lait Milkospray par 100g

Composition	Quantité	Unit
humidité	3.4	g
protéines	27.1	g
Protéines brutes	26.5	g
Glucides	38.7	g
Lipides	26.3	g
AG saturée	15.7	g
AG mono-insaturés	8.25	g
AG polyinsaturés	0.9	g
Cholestérol	101	mg

Sodium	322	mg
Magnésium	88	mg
Phosphore	706	mg
Potassium	1195	mg
Calcium	947	mg
Manganèse	0.04	mg
Fer total	0.45	mg
Cuivre	0.15	mg
Zinc	3.33	mg
sélénium	7.8	µg
Iode	71	µg
Rétinol	337	µg
Bêta-carotène	175	µg
Vitamine D	0.35	µg
Activité vitaminique E(en équivalents alpha-tocophéral)	0.7	Mg
Vitamine C	5	Mg
Vitamine B1 (Thiamine)	0.27	Mg
Vitamine B2 (Riboflavine)	1.47	Mg
Vitamine B3 (Niacine)	0.68	Mg
Vitamine B5 (Acide pantothénique)	2.8	Mg
Vitamine B6 (Pyridoxines)	0.26	Mg
Vitamine B9 (Folates totaux	53	µg
VitamineB12 (cobalamines)	2.7	µg

b. Réactifs chimiques

Les expériences de dégradation des effluents laitiers selon la méthode de Fenton sont menées en des produits de qualités analytiques qui sont les suivants :

- Sulfate de fer heptahydraté ($FeSO_4$ .7 H_2O, 278 .0146 g/mol).
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) , à 10V.
- Acide sulfurique (H_2SO_4 98.08 g /mol).
- Chlorure d'hydrogène (HCl;36.46 g/mol).
- Hydroxyde de sodium (NaOH;39.99 g/mol).
- Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$; 294.1846 g/mol).
- Sulfate de mercure ($HgSO_4$;296.65 g/mol).
- Sulfate d'argent (Ag_2SO_4 ; 311.7990 mol/l).

- Sulfate d'ammonium ferreux hexahydraté ou sel de mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$; 392.1388 g/mol).
- Phénanthroline monohydrate ($C_{12}H_8N_2.H_2O$; 198.22 g/mol).

II.2.2. Matériels

1. Verrerie de laboratoire.
2. pH-mètre type <<JENWAY 3505 pH meter>>.
3. Une balance électronique 10^{-3} de précision.
4. Un agitateur de marque (GFL Analogue Orbital Shaker Model 3005).
5. Turbidimètre : Eutech instrument turbidimeter TN100.
6. Thermo-réacteur,DCO Analyse-ECO6

II.2.3.Protocol expérimental

La dégradation de la matière organique par procédé Fenton a été réalisée dans un erlenmeyer de 250 ml rempli par des effluents laitiers synthétiques (solutions préparées à partir du lait en poudre, Milkospray avec une concentration initiale de 3g/l qui correspond à une DCO de 2750 mg/l et une turbidité de 1150 NTU) et ceci dans les conditions opératoires choisies. Le pH des solutions préparés a été suivi par un pH –mètre ; l'ajustement du pH des solutions a été réalisé par l'ajout des solutions de NaOH (1.4 M) et de H_2SO_4 (3M) (pH=[2-4]). Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4$ .7 H_2O :0.0093-0.0263 mol/l) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 :0.343-0.519 mol/l) ont été ajoutées dans le milieu réactionnel. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 200tr/min et en utilisant un barreau magnétique pendant une période de temps variable (20-60min). Les intervalles des facteurs de processus ont été déduits d'après des expériences préliminaires et des travaux antérieurs (Loures et al ,2013 ; Loures et al ,2014). Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH jusqu'à un pH égale 7. Les solutions sont laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra a été analysé en termes de DCO et de turbidité.

II.2.4.Techniques d'analyse

II.2.4.1.Turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des fines particules de matières organiques ou minérales (Zongo, 2009). La turbidité se mesure par la technique

optique : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Les mesures de la turbidité des effluents sont réalisées à l'aide d'un turbidimètre de type Micro 950 Turbidimètre. La turbidité est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

La mesure NTU est une méthode néphélométrique actuellement normalisée pour mesurer la turbidité de l'eau. Le turbidimètre néphélométrique mesure l'intensité de la lumière dispersée à un angle de 90 degrés par rapport au trajet de la lumière incidente. Cette mesure détermine donc le coefficient angulaire de diffusion ß90. Dans le cas de petites particules, on calcule le coefficient de diffusion totale, b, à partir de ce paramètre ß90. Cette diffusion est surtout liée aux matières en suspension et elle dépend de la taille, de la forme et de l'indice de réfraction des particules ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente. Le taux de réduction en termes de Turbidité a été calculé par l'équation suivante

$$T(\%)(Tub) = \frac{\mathrm{Tub_0 - Tub_f}}{\mathrm{Tub_0}} * 100 \qquad \text{(II.1)}$$

Avec

$Turb_0$: turbidité initiale (NTU)
$Turb_f$: turbidité finale (NTU)

II.2.4.2.Demande chimique en oxygène (DCO)

❖ **Principe**

La détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) permet de doser des substances oxydables chimiquement avec des oxydants puissants, comme le dichromate de potassium, en solution fortement acide. Le pH acide est obtenu par la présence d'acide sulfurique concentré. Les composés inorganiques ou les substances organiques peuvent être oxydés.

La détermination DCO est réalisée par "titrage en retour" de l'excès de dichromate, ajouté en quantité établie, une fois l'oxydation de la solution contenant des substances oxydables chimiquement terminée. La quantité de substances oxydables présentes dans l'échantillon est proportionnelle à la quantité de dichromate consommée. L'adjonction de sulfate d'argent comme catalyseur sert à accélérer l'oxydation des alcools et des acides en chaîne linéaire mais elle n'influe pas sur l'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

Les réactions intéressées à l'analyse sont les suivantes:

$$K_2\,Cr_2O_7 + 6Fe(NH_4)_2\,(SO_4)_2 + 8\mathrm{H_2SO_4} \rightarrow 2\mathrm{KHSO_4} + 6(NH_4)_2\,SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe(SO_4)_3 + 7\mathrm{H_2O}(\text{II.1})Cr_2O_7 + 6Fe^{3+} + 14\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7\mathrm{H_2O} \qquad \text{(II-2)}$$



Figure II.2 : Thermo réacteur**,** DCO Analyse - ECO 6

❖ **Réactifs chimiques**

- ***Solution standard de dichromate 0,250 N***

On sèche à 150 °C 15-20 g de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) pendant deux heures. Après refroidissement on pèse 12,259 g et on la dissoudre dans 400-500 ml d'eau distillée. Ensuite on porte au volume de 1000 ml avec de l'eau distillée.

- ***Réactif à l'acide sulfurique***

On ajoute 5,4 g de sulfate d'argent ($Ag_2 SO_4$) dans 1 kg d'acide sulfurique concentré 96%($H_2 SO_4$ d =1,835) correspondant à 545 ml. Pour la dissolution complète du sulfate d'argent, il faut attendre deux jours. Le réactif, en bouteille de couleur foncée et bien bouchée, se conserve indéfiniment.

- ***Solution standard de sulfate de fer ferreux et ammonium 0,125 N***

On pèse 49,02 g de Sulfate d'ammonium ferreux hexahydraté ($Fe(NH_4)_2 (SO_4)_2. 6H_2O$). On dissout cette masse dans 0,5 l environ d'eau distillée. Ensuite on verse lentement dans la solution de sel de mohr, 20 ml d'acide sulfurique concentré 96% avec agitation. En fin on porte le volume à 1000 ml avec de l'eau distillée. Cette solution doit être gardée en bouteille ambre.

- ***Solution d'indicateur ferroine***

On pèse 1,48 g de 0-phénanthroline (1,60 g de phénanthroline monohydraté) et 0,695 g de sulfate ferreux heptahydraté ($FeSO_4$ * $7H_2O$). On dissout les deux réactifs avec 50 ml environ d'eau distillée et on porte à 100ml.

- ***Sulfate de mercure***

Cristaux fins de sulfate mercurique ($Hg\ SO_4$).

❖ **Procédé**

- ***Digestion de l'échantillon***

On introduit les réactifs et l'échantillon à analyser au moyen de pipettes graduées dans les éprouvettes de digestion propres, en suivant l'ordre et les quantités suivantes :

- Sulfate de mercure: 400mg
- Solution d'acide sulfurique + Ag_2SO_4: 30 ml
- Dichromate de potassium (0,25 N):10ml
- Echantillon: 20ml

Après un temps de chauffage de 120 min. à 150 °C (*), signalé acoustiquement, on enlève les éprouvettes et on les laisse se refroidir (dans un porte éprouvettes métallique approprié).



Figure II.3 : Digestion des échantillons

- ***Titrage de l'échantillon***

Après chauffage ; on ajoute pour chaque éprouvette environ 80 ml d'eau distillée et on laisse refroidir. Après le refroidissement, on ajoute 5 ou 6 gouttes d'indicateur à la ferroine et on titre avec une solution standard de sel de mohr jusqu'au moment où la couleur de la solution change de vert bleu à orangé (on note le volume de solution titrante)

La valeur de la DCO de l'échantillon examiné est calculée par la formule suivante:

$$DCO\left({}^{mg}/_{l}\right) = \frac{(b-a).8000.N}{X} \qquad \text{(II.3)}$$

Où 'b' est le volume de la solution de sel de mohr utilisé pour le titrage du blanc, 'a' est le volume de la solution sel de mohr utilisé pour le titrage de l'échantillon examiné, N est la normalité de la solution de sel de mohr et X, le volume de l'échantillon examiné.

Le taux de réduction en termes de DCO a été calculé par l'équation suivante :

$$T(\%)(DCO) = \frac{\mathrm{DCO_0 - DCO_f}}{\mathrm{DCO_0}} * 100 \qquad \text{(II.4)}$$

DCO_0 : DCO initiale (mg/l)
DCOf : DCO finale (mg/l)

II.3. Planification expérimentale

a. Principe

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d' un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association expérimentique (Louvet,2005) présente de façon claire les plans d'expériences

et propose une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants (Baléo, 2003):

- La sélection des facteurs influent sur la réponse.
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle.
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ❖ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres.
- ❖ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

- ➢ Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :
- ➢ définitions des objectifs et critères.
- ➢ définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental.
- ➢ Construction du plan d'expériences.
- ➢ Expérimentation.
- ➢ analyse des résultats.
- ➢ conduit éventuelle d'essais supplémentaires.
- ➢ validation des résultats.
- ➢ conclusion de l'étude.

b. Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF)

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure II.4). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connait aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La

valeur de α est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.

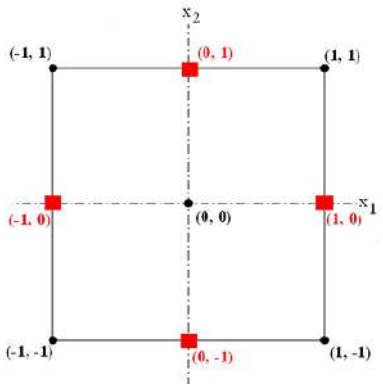


Figure II.4 : points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le tableau II-2.

Tableau II-2 : matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs (Khoder, 2011)

Plan CCF	Numéro d'expériences	X1	X2
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points en étoile	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
Point au centre du domaine	9	0	0

Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé afin d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée. La conception du CCF a été choisi parce qu'elle fournit des prédictions relativement élevés de qualité sur l'espace entier de conception et ne nécessitent pas l'utilisation des points en dehors de la gamme des facteurs d'origine (Mary et al., 2003). Cette conception a été utilisée pour l'optimisation de divers procédés de traitement (Sleimana et al., 2007 ; Aleboyeh et al., 2008).

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient le pH (X_1), la concentration de H_2O_2 (X_2) la concentration de $FeSO_4$ (X_3) et le temps de traitement (X_4). La réponse est Y (% de réduction de réduction de la DCO et de la turbidité). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences. Le codage des variables a été fait selon l'équation suivante:

$$x_i = \frac{X_i - Xcp}{\Delta X_i} \quad , I = 1, 2, 3 \ldots k \qquad \text{(II-5)}$$

Où xi est une valeur sans dimension d'une variable indépendante, Xi est une valeur réelle d'une variable indépendante, X_{CP} est une valeur réelle d'une variable indépendante au point de centre et ΔXi est le pas de variation.

Les niveaux initiaux pour les facteurs du procédé sont indiqués dans le tableau II-3. Les expériences ont été réalisées en double ceci est nécessaire pour estimer la variabilité des mesures. La relation entre les variables indépendantes et les réponses a été calculé par l'équation polynomiale du second (Eq.II-6):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{(II-6)}$$

Où Y désigne la réponse prévue, xi désigne les niveaux codées des variables d'entrée, β0, ßi, βii, βij sont les coefficients de régression et n est le nombre total des variables du plan. Les valeurs des coefficients de l'équation. (II-6) ont été calculées et testées pour leur importance (Bezerraa et al., 2008 ;Bas et Boyaci., 2007).

L'ajustement du modèle et les simulations graphiques ont été obtenus en utilisant le logiciel Modde-6 (Umetrics).

Tableau II-3 : Les facteurs et leurs niveaux

facteur	Signification	Domaine expérimentale	Unite
X_1	pH	2-4	/
X_2	Concentration de $FeSO_4$	0.0093-0.0263	mol/l
X_3	Concentration de H_2O_2	0.343-0.519	mol/l
X_4	Temps de traitement	20-60	min

II.4. Résultats et discussion

II.4.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 24 séries d'expériences, les arrangements comprennent trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (Tableau II-4)

Tableau II-4 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF

pH (X1)	H_2O_2 (X2)	$FeSO_4$ (X3)	Temps (X4)	T (%) (DCO) (Exp)	T (%) DCO (RSM)	T(%)Turbidité (Exp)	T(%) Turbidité (RSM)
2	0.343	0.0093	20	22.72	21.8837	99.99	99.5747
4	0.343	0.0093	20	54.54	52.9693	99.69	100.322
4	0.519	0.0093	20	31.81	30.8118	98.31	98.0896
2	0.343	0.0263	20	45.45	52.9976	94.38	94.7919
4	0.343	0.0263	20	63.63	64.3713	97.73	97.4333
2	0.519	0.0263	20	59.09	58.2404	98.88	98.7094
4	0.519	0.0263	20	68.18	59.5426	99.99	100.33
2	0.343	0.0093	60	31.81	40.4543	99.99	100.483
4	0.343	0.0093	60	81.81	82.8114	99.84	99.4165
2	0.519	0.0093	60	36.36	36.8652	99.29	99.0638
4	0.519	0.0093	60	77.27	69.1509	96.73	96.9765
2	0.343	0.0263	60	36.36	34.2913	96.63	96.1874
4	0.343	0.0263	60	59.09	56.9366	96.19	97.0151
2	0.519	0.0263	60	50	48.031	99.74	99.8969
4	0.519	0.0263	60	54.54	60.6048	99.88	99.7041
2	0.431	0.0178	40	56.81	41.5929	98.53	98.7081
4	0.431	0.0178	40	50	63.4225	99.42	98.9852
3	0.519	0.0178	40	22.72	30.9294	99.85	99.2679
3	0.431	0.0263	40	50	52.9882	99.74	98.7371
3	0.431	0.0178	20	56.81	60.2491	99.82	99.2371
3	0.431	0.0178	60	72.72	70.0655	99.9	99.3783
3	0.431	0.0178	40	54.54	49.7701	98.73	99.2605
3	0.431	0.0178	40	56.81	49.7701	98.69	99.2605
3	0.431	0.0178	40	45.45	49.7701	98.15	99.2605

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les quatre facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. II-6). Le modèle de régression quadratique pour la DCO (Y1) et la Turbidité (Y2) sont donnés par Eq. II-7 et Eq. II-8 respectivement.

$$Y1\ (DCO) = 50.8696 + 9.31636\ X1 - 1.4678\ X_2 + 3.85343X_3 + 4.74955X_4 + 2.01853X_1^2 - 11.6426X_2^2 - 1.66857X_3^2 + 11.3453X_4^2 - 1.80326X_1X_2 - 3.5109X_1X_3 + 2.07768X_1X_4 + 2.99795X_2X_3 + 1.52133X_2X_4 - 6.63941X_3X_4 \quad (II\text{-}7)$$

$$Y2\ (Turb) = 99.227 + 0.106994X1 + 0.386526X_2 - 0.407053X_3 + 0.0564912X_4 - 0.305119X_1^2 - 0.251808X_2^2 - 0.00658081X_3^2 + 0.0348317X_4^2 - 0.182704X_1X_2 + 0.33744X_1X_3 - 0.334336X_1X_4 + 0.887365X_2X_3 - 0.0372645X_2X_4 + 0.0867084X_3X_4 \quad (II\text{-}8)$$

L'analyse globale des modèles consiste à déterminer les valeurs des coefficients de détermination (R^2). Pour la turbidité, les résultats obtenus ont montrés un R^2 acceptable pour la turbidité (R^2= 0,87 (Tableau II-5)), ce qui indique que 87.0 % de la variabilité dans la

réponse pourrait être expliquée par le modèle. 13 % de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,669) a également été satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Pour la DCO, R^2 était 0,836, ce qui suggère une corrélation acceptable entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux; cela indique que 16,4% de la variation totale ne pourrait être expliqué par le par le modèle empirique et exprime assez bien l'ajustement quadratique pour naviguer dans l'espace de conception. Ces valeurs confirment que les équations des modèles sont plus ou moins fiables. Cela indique également que les termes du modèle sont assez significatifs. Les modèles sont également reproductibles; les valeurs de reproductibilité sont proches de 1.

Tableau II-5 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

DCO (a)	DF	SS	MS	F	P	SD
Total	24	69569.9	2898.75			
Constant	1	63913.8	63913.8			
Total Corrected	23	5656.07	245.916			15.6817
Regression	14	4729.68	337.835	3.28214	**0.039**	18.3803
Residual	9	926.382	102.931			10.1455
Lack of Fit	7	854.105	122.015	3.37632	**0.247**	11.046
Pure Error	2	72.2769	36.1384			6.01153
Turb (b)	**DF**	**SS**	**MS**	**F**	**P**	**SD**
Total	24	234106	9754.4			
Constant	1	234055	234055			
Total Corrected	23	50.25	2.18478			1.4781
Regression	14	43.7432	3.12451	4.3217	**0.016**	1.76763
Residual	9	6.50684	0.722982			0.850284
Lack of Fit	7	6.29697	0.899568	8.57271	**0.108**	0.948455
Pure Error	2	0.209868	0.104934			0.323935

(a) R^2=0.836, R^2adj=0.581 ;(b) R2=0.947,R^2_{adj}=0.879.

Les courbes représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure II.5 et Figure II.6) montrent que les modèles polynomiales de deuxième ordre corrèlent assez bien les résultats expérimentaux. Afin de tester la validité des modèles, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la

pertinence des modèles. Les résultats de variance pour les modèles quadratiques résument l'analyse de chaque réponse et montrent les termes significatifs de modèles.

Le tableau II-5 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de dégradation en termes de DCO et de turbidité.

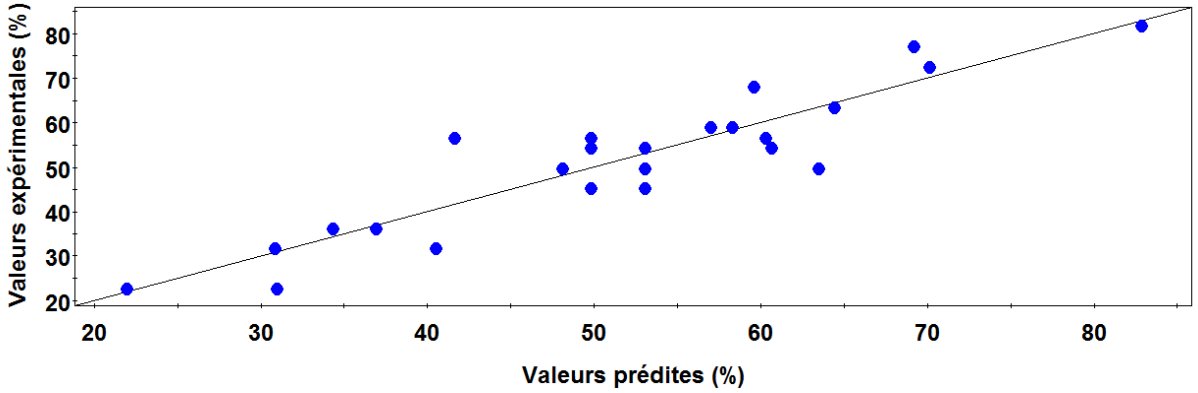


Figure II.5 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites(DCO)

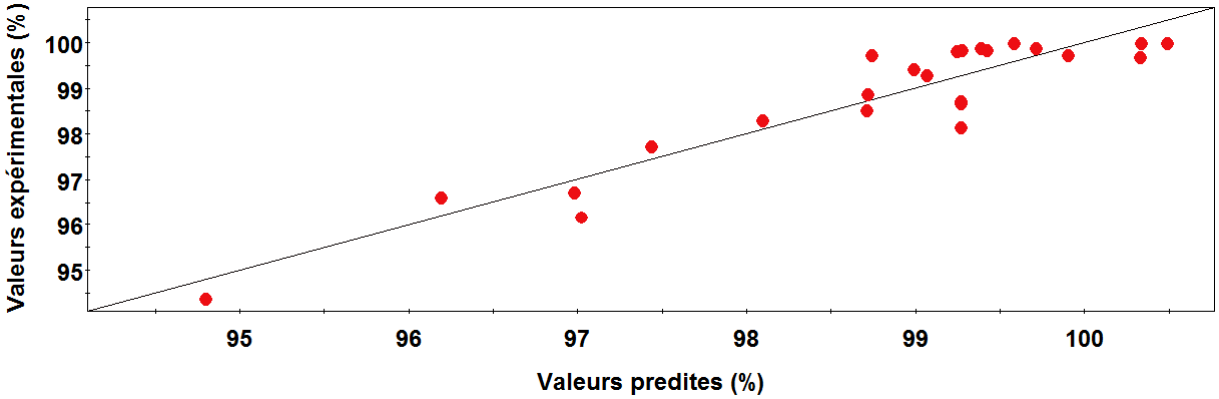


Figure II.6 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (Turbidité)

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau II-6).

Une petite valeur de p (moins de 0,05) indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses. Pour la DCO, il a été noté que l'effet linéaire de pH (X_1) et le terme d'interaction entre le pH et le temps de réaction ($X_1 X_4$) sont des termes signifiants du modèle. Les Effets linéaires de (X_2), (X_3), (X_4), les contributions quadratiques de X_1^2, X_4^2 , X_2^2, X_3^2 et les termes d'interaction entre X_1X_2, X_1X_3, X_2X_3, X_2X_4, X_3X_4 n'affectent pas le taux de dégradation de la DCO . Toutefois, pour la turbidité, il a été remarqué que le terme d'interaction entre (X_2X_3) est des termes signifiants du modèle. Autres

coefficients tels que (X_1), (X_3), X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2, X_1X_2, X_1X_3, X_1X_4, X_2X_4 et X_3X_4 sont révélés insignifiants.

Tableau II-6 : Coefficients estimés pour la DCO et la turbidité aux unités codées

Termes de Model	Coefficient estimé		Erreur Standard		Valeur-P	
	DCO	Turbidité	DCO	Turbidité	DCO	Turbidité
const	50.8696	99.227	4.1966	0.351711	7.06573e-007	4.49441e-019
X_1	9.31636	0.106994	2.2375	0.187521	0.00243415	0.582254
X_2	-1.4678	0.386526	2.24863	0.188455	0.530235	0.0704959
X_3	3.85343	-0.407053	2.28681	0.191654	0.126259	0.0626401
X_4	4.74955	0.0564912	2.2375	0.187521	0.0627612	0.770067
X_1^2	2.01853	-0.305119	5.13053	0.429982	0.703156	0.495919
X_2^2	-11.6426	-0.251808	5.96219	0.499683	0.0826037	0.626411
X_3^2	-1.66857	-0.00658081	5.96556	0.499965	0.786029	0.989785
X_4^2	11.3453	0.0348317	5.13053	0.429983	0.0543267	0.937209
X_1 X_2	-1.80326	-0.182704	1.98251	0.166151	0.386753	0.300037
X_1 X_3	-3.5109	0.33744	1.97216	0.165284	0.108736	0.0715816
X_1 X_4	2.07768	-0.334336	2.04102	0.171055	0.335278	0.0823621
X_2 X_3	2.99795	0.887365	1.91562	0.160546	0.152022	0.000367064
X_2 X_4	1.52133	-0.0372645	1.98251	0.166151	0.462512	0.827548
X_3 X_4	-6.63941	0.0867084	1.97216	0.165284	0.00830205	0.612533

II.4.2. Effet des facteurs sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. Les figures II.7et II.8 représentent les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité. Ces effets représentent les coefficients dans les modèles de surface de réponse (Eq.II-7 et Eq.II-8).

Un coefficient avec un signe plus (+) signifie que le facteur a un effet synergique; cela signifie qu'en faisant varier le facteur la réponse augmente. Tandis qu'un un signe moins (-) indique que le facteur a un effet antagoniste; il suggère qu'en faisant varier le facteur, la réponse diminue.

Pour la DCO, Il est apparu que le pH (X_1), la concentration de $FeSO_4$ (X_3), le temps de réaction (X_4), les termes de second ordre X_1^2 et X_4^2 et les termes d'interaction X_1X_4, X_2X_3, X_2X_4 ont un effet positif sur le taux de dégradation. Une augmentation en pH initial, en

concentration de $FeSO_4$ et en un temps de traitement résulte en une augmentation en taux d'abattement de la DCO. Il a été observé que la concentration de H_2O_2 (X_2), les termes de second ordre X_2^2 et X_3^2, les termes d'interaction X_1X_2, X_1X_3, X_3X_4, ont un effet négatif sur le taux de dégradation (figure II.7)

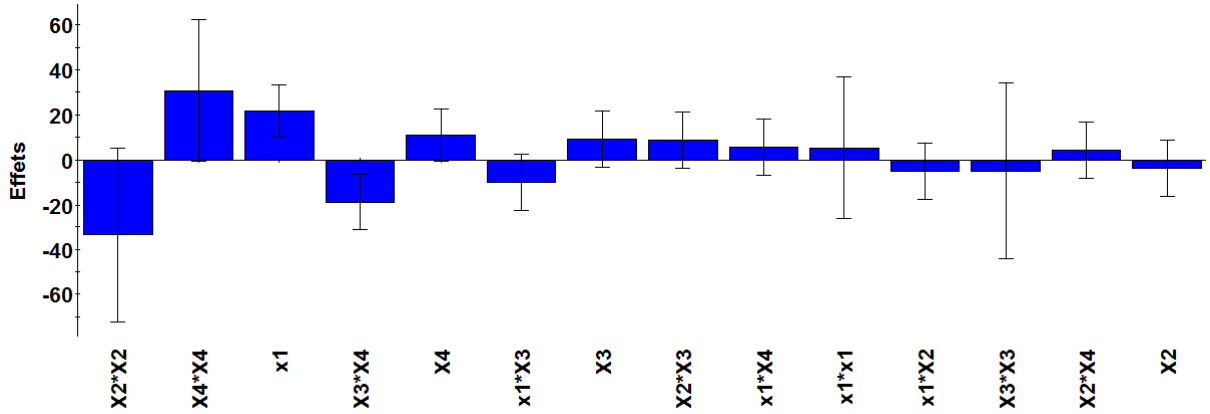


Figure II.7 : Effets des facteurs sur le taux d'abattement de la DCO

Pour la turbidité, Il est apparu que le pH (X_1), concentration de H_2O_2 (X_2), le temps de traitement (X_4), les termes de second ordre X_4^2, les termes d'interaction X_1X_3, X_2X_3, X_3X_4 ont un effet positif sur le taux de réduction. Une augmentation en pH initial, en concentration de H_2O_2 et en temps de traitement résulte en une augmentation en taux de réduction. Il a été observé que la concentration de FSO_4(X_3), les termes d'interaction X_1X_2, X_1X_4, X_2X_4, termes de second ordre X_1^2 X_2^2et X_3^2ont un effet négatif (Figure II.8).

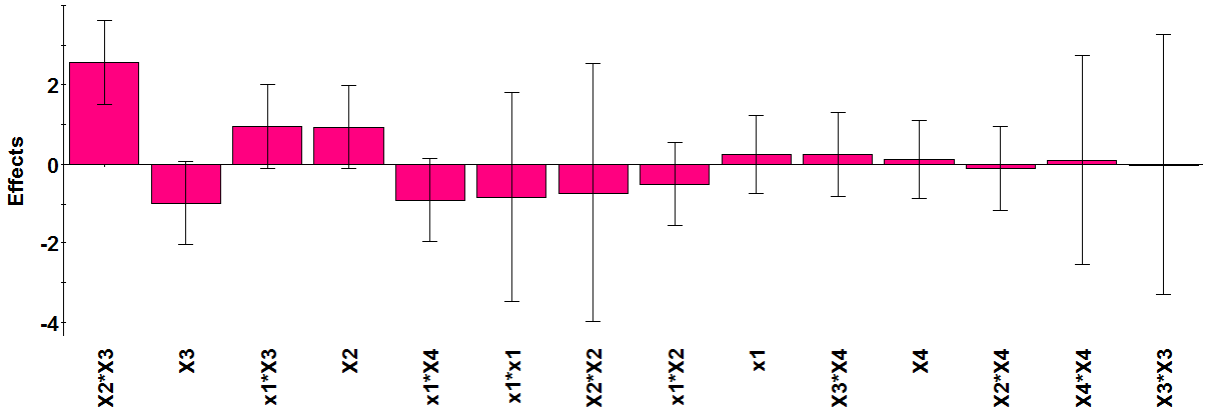


Figure II.8 : Effets des facteurs sur le taux de réduction de la turbidité

II.4.3. Etude des interactions entre facteurs

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure II.9, II.10,

II.11, II.12, II.13 et II.14). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse à deux dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe (généralement valeur centrale). Ces tracés peuvent être utiles pour comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

La figure II.9 représente l'effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux de d'abattement de la DCO et de la turbidité. La concentration de $FeSO_4$et le temps de réaction a été maintenu constante à la valeur centrale (0.018 mol/l et 40 min). Il a été observé qu'un pH de 3.75 à 4 et une concentration de H_2O_2 de 0.376 à 0.4618mol/l, le taux d'abattement de la DCO prend des valeurs maximales. Tandis que pour la turbidité, une zone optimale a été remarquée à un pH entre 2.35 et 3.67 et une concentration entre 0.418 et 0.519 mol/l.

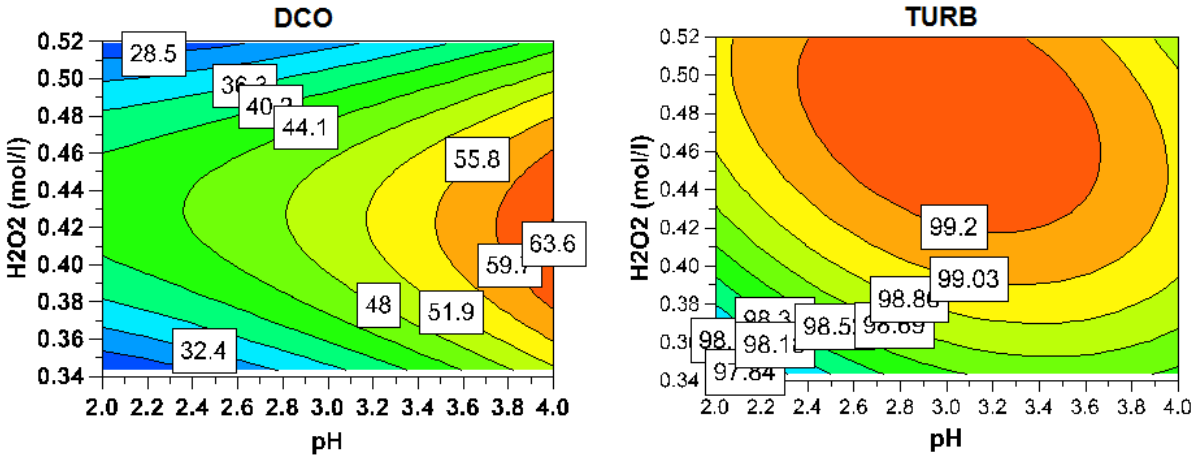


Figure II.9 : Effet du pH et de la concentration de H_2O_2 sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

La Figure II.10 montre l'effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité, la concentration de H_2O_2 et le temps de réaction ont été maintenu constant à la valeur centrale (0.431 mol/l et 40 min). Pour la DCO, Il a été noté qu'un taux de dégradation élevé est trouvé à un pH allant de 3.5 à 4 et une concentration de $FeSO_4$ de 0.0093 à 0.0263 mol/l. Pour la turbidité, un pH de 2 à 3.4 et une concentration de $FeSO_4$ de 0.0093 à 0.0123 8mol/l, le taux d'abattement de la DCO prend

des valeurs maximales.

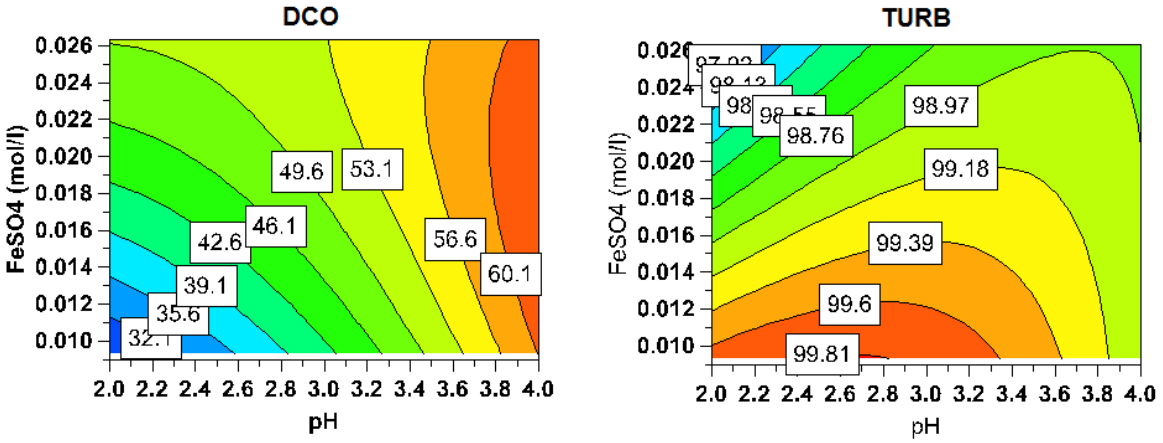


Figure II .10: Effet du pH et de la concentration de $FeSO_4$ sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus Fenton. Généralement le processus Fenton a été réalisé en milieu acide. La plupart des études ont indiqué que le pH optimal du processus Fenton est d'environ 3 (Boye et al.,2003;Sanz et al., 2003 ;Tang et al., 1996).

Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4) des ions ferriques sont précipités sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité est très stable, la réduction des Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur générant des radicaux, devient l'étape limitante du procédé.

Des travaux antérieurs ont montré que l'inactivité du réactif de Fenton à pH> 4 est attribuée à la faible production des radicaux hydroxyles (Gallardeta , 1998). Pignatello (1992) estime qu'à un pH> 2,8 le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer qui réduit le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène en raison de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et de peroxyde d'hydrogène. Qiang et al (2003) suivie séparément l'effet du pH sur la cinétique de formation de la Fe^{3+} et H_2O_2. Ils ont montré qu'un pH> 3 conduit à la précipitation de la majorité des Fe^{3+}.

A un pH élevé, l'efficacité du processus de Fenton diminue rapidement, en particulier à un pH > 5. En effet, H_2O_2 est instable en solution basique. H_2O_2 se décompose rapidement à l'oxygène et l'eau à pH neutre ou basique (Wang et Lemley, 2001).

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium ($H_3O_2^+$) (Han et Xia, 2004). L'ion oxonium rendre le peroxyde d'hydrogène stable et réduit sa réactivité avec l'ion ferreux (Walling, 1975).

En effet, des pH très acides (<2) promouvoir la complexation de Fe^{3+} et Fe^{2+} avec H_2O_2 ce qui entraine une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel conduisant à la désactivation du catalyseur (Pignatello, 1992).

La figure II.11 représente Effet du pH et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Pour un pH de 3.2 à 4 et de 3.12 à 4 d'un côté, d'autre coté avec un temps de traitement de 52 à 60 min et de 20 à 35 min nous avons eu des taux de dégradation maximales pour le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité.

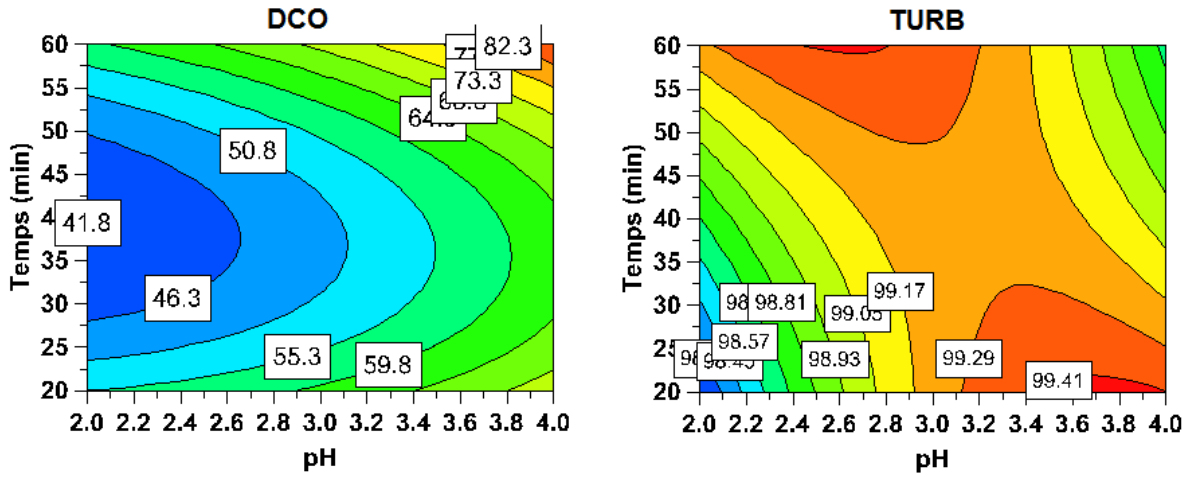


Figure II.11 : Effet du pH et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

La figure II.12 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Pour la DCO, une zone optimale a été observée à une concentration de $FeSO_4$ de 0.0182 à 0.0263 mol/l et une concentration de H_2O_2 allant de 0.398 à 0.475 mol/l. Des taux d'abattement de turbidité très élevés ont obtenus pour une concentration de $FeSO_4$ de 0.0093 à 0.011 mol/l et une concentration de H_2O_2 allant de 0.341 à 0.411 mol/l

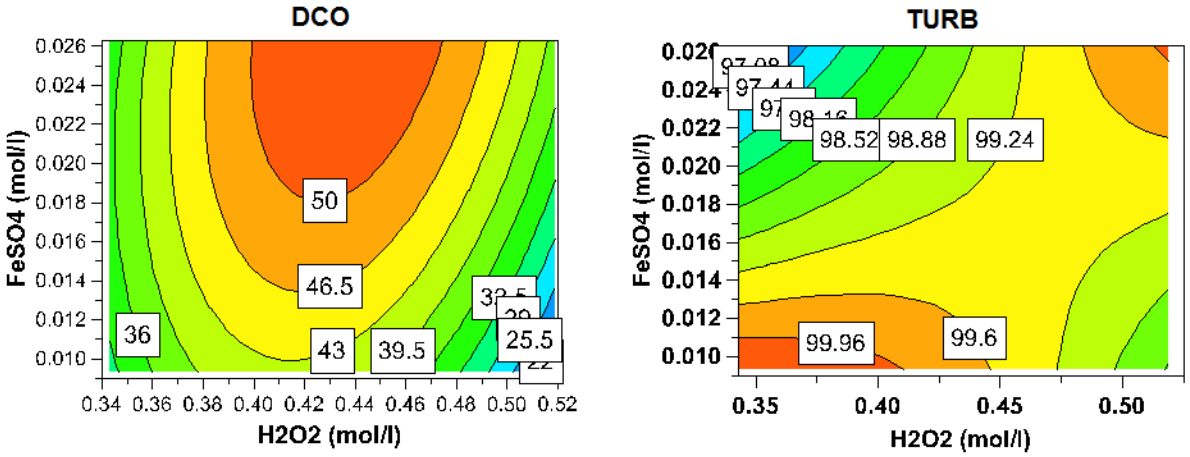


Figure II .12: Effet de la concentration de $FeSO_4$ et de H_2O_2sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

La figure II.13 représente l'effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Pour la DCO, un taux de réduction élevé a été noté pour une concentration de $FeSO_4$de 0.0045 à 0.0075 mol/l, et un temps de traitement allant de 57 à 60 min. Tandis que pour la turbidité, une concentration de $FeSO_4$ de 0.0093 à 0.0108 mol/l et un temps de traitement de 20 à 42 min correspondent à des taux d'abattement très élevés en termes de turbidité.

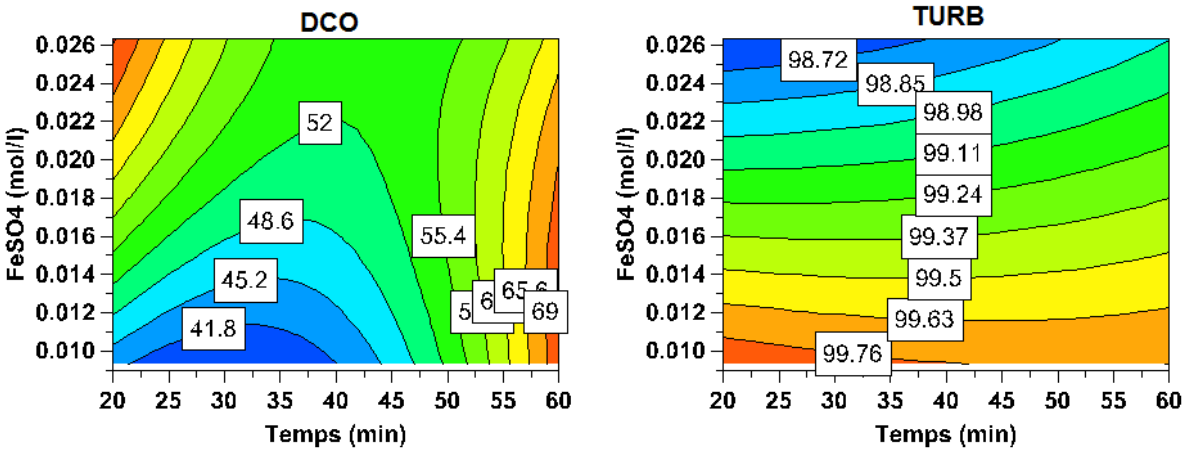


Figure II.13: Effet de la concentration de $FeSO_4$ et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité

La figure II.14 représente Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Le taux d'abattement prend des valeurs maximales à une concentration 0.392 à 0.471 mol/l et de 0.443 à 0.503 mol/l avec

un temps de réaction de 57 à 60 min et de 54 à 60 min pour la DCO et la turbidité respectivement.

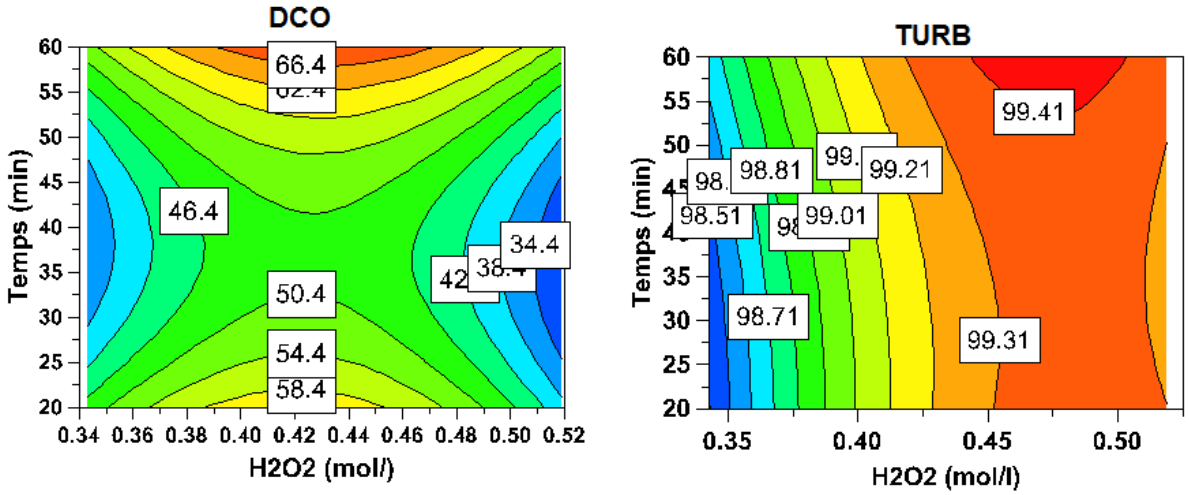


Figure II.14 : Effet de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur le taux de d'abattement de la DCO et de la turbidité

L'augmentation des taux d'élimination des polluants avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles en tant que résultat de l'addition de H_2O_2 (Eq II-9) (Ting et al., 2009).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad \text{(II-9)}$$

Zhang et al (2007) ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène pour éliminer les matières organiques dans une solution de lixiviation a diminué avec l'augmentation de la dose du réactif de Fenton.

Lors d'une forte concentration de H_2O_2, la diminution de l'efficacité de réduction peut être due à la recombinaison des radicaux hydroxyles et également la réaction entre les radicaux hydroxyles et H_2O_2, qui contribuent à la capacité de piégeage d'OH• comme décrit dans équation II-10 et équation II-11.

$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{(II-10)}$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad \text{(II-11)}$$

La concentration initiale des ions ferreux joue un rôle important dans le processus de Fenton (Bouasla et al., 2012 ;Pignatello et al ., 2006). L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de $FeSO_4$. Cette augmentation est due à

l'augmentation de la concentration du radical hydroxyle comme un résultat de l'addition de H_2O_2 (Ting et al., 2009).

II.4.4. Optimisation

Le principal objectif de l'optimisation est de déterminer les paramètres optimaux pour dégradation des polluants laitiers au cours du procédé fenton. Pour contrôler les critères d'optimisation, la fonction de poids a un rôle clé très important, ainsi que les limites raisonnables et les cibles pour les réponses. L'optimiseur du logiciel Modde utilise la méthode du simplexe Nelder Mead avec des fonctions de réponses ajustées, afin d'optimiser une fonction de désirabilité globale en combinant la désirabilité individuelle de chaque réponse. La forme de la fonction de désirabilité est contrôlée par le poids et le réglage de critères (Min, Cible, Max) de chaque réponse.

Pour chaque optimum trouvé, le logiciel fournit les valeurs optimales des facteurs d'entrée, les valeurs de réponse prédites par le modèle, le nombre d'itérations jusqu'à l'optimum et, le logarithme de la distance totale à la cible désignée comme Log (D). La "distance globale à la cible", D, est calculée par l'équation suivante (Montgomery, 2000).

$$D= \log_{10} \left[\frac{\sum\left(wi\left(\frac{yi-T}{T-L}\right)^2\right)}{M}\right] \qquad \text{(II-12)}$$

Où wi est le poids attribué représentant l'importance de la réponse, yi est la réponse qui doit être maximisée ou minimisée, T est la cible souhaitée par l'utilisateur, L est la valeur définie par l'utilisateur elle correspond à la réponse la moins acceptable et, M est le nombre de réponses. Une fonction de désirabilité globale maximale résulte en un log (D) minimale.

Pour l'optimisation, D n'est pas utilisé, mais il est affiché comme log(D) dans la liste de l'exécution .Lorsque Log (D) = 0, toutes les réponses sont entre la cible et la limite acceptable spécifié. Log(D) devient négatif lorsque les valeurs de toutes les réponses sont encore proches de la cible. La valeur de D est égale à-10lorsquetoutes les réponses ont atteint T.

Le tableau II-7 montre la liste d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après exécution, l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). La ligne 5 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 0), ce qui signifie que la ligne est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 3.52, une concentration de $FeSO_4$ de 0,0093 mol/l, une concentration de H_2O_2 de 0, 3926, et un temps de réaction de 60 min.

Dans des conditions optimales, les taux de réduction et de 81.17% pour la DCO et 99.64% pour la turbidité. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, une expérience a été réalisée sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation et de 72.72%termes de et de 99.94% en termes de DCO et de turbidité respectivement. Cette validation expérimentale a prouvé que le modèle développé pourrait être considérées comme précises et fiables.

Tableau II-7 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)

pH	H2O2	FeSO4	temps	DCO	TURB	iter	log(D)
3.9971	0.4599	0.0263	20	76.0785	99.6795	290	0.4939
3.1902	0.3979	0.0093	59.9998	74.4024	99.9258	241	0.4568
3.9997	0.4399	0.0186	20.0008	71.2328	99.4252	271	0.7532
3.5265	**0.3926**	**0.0093**	**59.9999**	**81.1734**	**99.642**	**581**	**0.3529**
3.5682	0.4904	0.0263	59.9132	64.0764	99.7499	305	0.9026
4	0.3606	0.0093	20	56.7789	100.229	180	1.0733
3.9999	0.5064	0.0263	20.0001	64.3427	100.219	143	0.8261
3.9029	0.3431	0.0093	59.9941	80.2702	99.5443	203	0.4366

II.5. Conclusion

Dans le présent travail, le procédé fenton a été utilisé pour le traitement d'un effluent laitier synthétique (poudre de lait en solution). Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé avec succès pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats.

Cette étude a montré clairement que la MSR était l'une des méthodes appropriées afin d'optimiser les conditions d'exploitation et de maximiser le taux de dégradation. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0,836 pour la DCO et 0,87à pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Les effets du pH, de la concentration de $FeSO_4$, la concentration de H_2O_2 et le temps de traitement sur les taux de réduction ont été évalués. L'efficacité d'abattement de la DCO et de la turbidité optimum a été trouvé à un pH initial = 3.52, une concentration de $FeSO_4$ de 0,0093 mol/l, une concentration de H_2O_2 de 0, 392, et un temps de réaction de 60 min. Le rendement d'abattement correspondant dans ces conditions optimales a été trouvés égal à 99.94% pour la turbidité et de 72.72% pour la DCO.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire rentre dans une thématique environnementale très actualisée.Il s'agit de la dépollution des effluents laitiers par un procédé d'oxydation avancée à savoir le procédé fenton; cette technique est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles et représente une alternative très prometteuse ; vu la composition très variable de ces eaux sur lesquelles les procédés de traitement classique n'ont parfois aucun effet.

La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé (E°= 2,70 V/ESH) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

Un plan composite centré à faces centrées (CCF) a été utilisé avec succès pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats. Cette étude a montré clairement que la MSR était l'une des méthodes appropriées afin d'optimiser les conditions d'exploitation et de maximiser les taux d'abattement de la DCO et de la turbidité . Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0,836 pour la DCO et 0,87à pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent assez bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques.

Les effets du pH, de la concentration de $FeSO_4$, de la concentration de H_2O_2 et du temps de traitement sur les conditions opératoires ont été évalués. L'efficacité d'abattement de la DCO et de la turbidité optimum a été trouvé à un pH initial = 3.52, une concentration de FeSO4 de 0,0093 mol/l, une concentration de H_2O_2 de 0, 392, et un temps de réaction de 60 min. Le rendement d'abattement correspondant dans ces conditions optimales a été trouvés égal à 99.94% pour la turbidité et de 72.72% pour la DCO.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres procédés de traitement ou de faire des couplagesentre plusieurs méthodes afin d'améliorer le taux de dépollution en termes DCO. D'autre part il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres moyens d'analyse tels que la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC), afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des eaux.

REFFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les references :

- Aboutayeb R,technologie du lait et derives laitiers,http://www.azaquar.com. .,(2011)
- Aleboyeh A., Daneshvar N. and Kasiri M.B., Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology, Chemical engineering progress., 47 , 827-832,(2008).
- Amiot J., Fourner S., Lebeuf Y., Paquin P., Simpson R et Turgeon H. Composition, propriétés physicochimiques, valeur nutritive, qualité technologique et techniques d'analyse du lait In VIGNOLA C.L, Science et technologie du lait – Transformation du lait, École polytechnique de Montréal, ISBN:3-25-29 (600 pages). ,(2002)
- Andreozzi, R., Marotta, R., Praéxus, N. A., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. Chemosphere,), 1319-1330,50 (2003).
- Andreozz,R., Caprio,V.,Insol,A.,Marotta, R.,''Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery'' ,Catal.Today,V.53, 51-59 ,(1999).
- Bandara J.,Morrison C.,Kiwi J.,Pulgarin C., Peringer P., Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 99 .,57-66, (1996).
- Bas D and Boyaci I.H., Modeling and optimization I: Usability of responsesurface methodology**,** Journal of Food Engineering., 78, 836-845(2007).
- Baxendal J.H, Wilson J.A., the photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. Transactions of the Faraday Society., 53 344-356(1957).
- Beaudry J-P. Traitement des eaux. Edition le Griffon d'argile inc. Collège Saint-Laurent, pp : 42-73, (1984).
- Bezerraa M. A.,Santelli R.E. E.P.Oliveira, L.S. Villar and L.A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta., 76 ,965-977(2008).
- Boeglin J.C. Inventaire des traitements d'eaux résiduaires. Technique de l'ingénieur, J3940, pp : 1-9, (1982).
- Boeglin J.C. Traitements biologiques des eaux résiduaires. Technique de l'ingénieur, J3942, pp : 1-27, (1982).
- Bouasla, C., Ismail, F. and El-Hadi Samar, M., Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent.

Optimization and kinetics study. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 3, 15, (2012).

- Bray W.G., Gorin M., Ferryl ion, a compound of tetravalent iron, J. Am. Chem.
- Soc. 54,2134,(1932).
- Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, Electrochim.Acta 49,4487-4496,(2004).
- Brillas E., Boye B., Sirès I., Garrido J.A., Rodriguez R.M., Arias C., Cabot P-L., Comninellis C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, Electrochim. Acta 49,4487-4496,(2004).
- Burgaud J.L.. Les eaux résiduaires dans l'industrie laitière. Le Lait, INRA Editions, 49 (487), pp.417-433. <hal-00928495>, (1969).
- Bylund G;Dairy processing handbook-Tetra pak processing systems AB S-221 86 , Lund ,Sweden : 18- 23-381(436 pages) ,(1995).
- CIPCLait Commission Interprofessionnelle des Pratiques Contractuelles,Avis relatif à la définition et aux méthodes d'analyse de l'acidité du lait n°2011-02, (2011).
- Debillemont P., Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques, Récents Progrès en Génie des Procédés 10, 129-136,(1996).
- DEGREMONT. Mémento technique de l'eau. 8éme édition ; tome 1, pp :36-38, (1978).
- Degremont. Mémento technique de l'eau. 8éme édition ; tome2,pp :596,606,613, (1978).
- Degardaints R. Le traitement des eaux. Editions de l'Ecole polytechnique de Montréal, 2éme édition, (1990).
- Diagne M., Oturan N., Oturan M.A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent, Chemosphere 66,841-848,(2007).
- De Laat J., Le G.T., Legube B., A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H2O2 and organic compounds by Fe(II)/H2O2 and Fe(III)/H2O2, Chemosphere 55,715-723,(2004).
- Edelahi M.C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée,(2004).

- Favier J.C;Dorsainvil E.Composition du lait de vache :2.Laits de consommation,Cahiers de Nutrition et de Diététique,20(5),355-363,(1985) .
- Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, J. Chem. Soc. 65; 899(1894).
- Faust B.C., Hoigne J., Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain, Atmospheric Environ. 24,79-89,(1990).
- Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation
- photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, Rev. Sci. Eau 16,123-142,(2003).
- Franworth E. et Mainville I; Les produits laitiers fermentés et leur potentiel thérapeutique, Centre de recherche et de développement sur les aliments, Saint-Hyacinthe. http://www.dos.transf.edwa.pdf., (2010) .
- Fredot E.,Connaissance des aliments-Bases alimentaires et nutritionnelles de la diététique, Tec et Doc, Lavoisier:10-14 (397 pages),(2005).
- Fredot E;Connaissance des aliments-Bases alimentaires et nutritionnelles de la diététique, Tec et Doc, Lavoisier: 25 (397 pages) ., (2006) .
- Gallard H., De Laat J., Legube B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H2O2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New J. Chem. 22,263-268,(1998).
- Gaucheron F;Minéraux et produits laitiers, Tec et Doc, Lavoisier:783 (922 pages) ., (2004) .
- Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fermandez- Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, Chemosphere 50 (1),71-78, (2003).
- Glaze, W.,Chapin ,D.,'The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation'',Ozone Sci .Eng.,V .9,335-342,(1987).
- Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- G.Zayana,L.Bousselmi,A.Ghrabi et K.Ghozzo,etude de la cinétique de dégradation photocatalityque ou colorant commercial azonique(jaune cibacron FN-2R),INRST,laboratoire eau et environnement,Hammami lif,tunis,p.838-845,(2002)..

- Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts,Proc. R. Soc. 147,332-351(1934).
- Han X. And Xia D., Study on the treatment of phenol and formaldehyde waste water using Fenton reagent, Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 6, 25–28 (2004).
- Hoden P., et Coulon H.,Composition chimique du lait, http:// www.2.vet.lyon.fr, (1991).
- Holt P.K., Barton G.W., Wark M., Mitchell C.A., A quantitative comparison between chemical dosing and electro coagulation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 211, 233-248,(2002).
- Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, J. Hazard. Mater.141,457–464,(2007).
- H. Yahi, A. Hami, Caractérisation et traitement biologique par boues activées d'effluents de laiterie. Algerian Journal of Technology,Vol 2, pp 571-580, SSN/1111-357X, Alger Algerie,(2008).
- http://www.atlantiqueindustrie.fr/agitation-aeration.php,(24-04-2017)
- Jean c., et Dijon C;Au fil du lait, Internationel Standard Book Number(ISBN) 2-86621-172-3, (1993) .
- Jeantet R., Croguennec T., Schuck P. et Brule G;Science des aliments-technologie des produits alimentaires tec et doc, Lavoisier : 17 (456 pages) ., (2007) .
- Jeantet R., Croguennec T., Mahaut M., Schuck P. et Brule G.,Les produits laitiers ,2ème édition, Tec et Doc, Lavoisier: 1-3-13-14-17 (185 pages) , (2008).
- Kinght R.J., Sylva R.N., Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, I. Inorg. Nucl. Chem. 37,779-783(1975).
- Kirat,Les conditions d'émergence d'un système d'élevage spécialisé enengraissement et ses conséquences sur la redynamisation de l'exploitation agricoleet la filière des viandes rouges bovines - Cas de la Wilaya de Jijel en Algérie.Montpellier (France): CIHEAM-IAMM.13p, (2007).
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodgradation of 2-Nitrophenols in water treatment, Appl. Catal. B: Environ. 3,335-350, (1994).
- Kochany, J., Maguire, R. J., Sunlight photodegradation of metalochlor in water. Journal of Agricol Food & Chemistry, 42,406-412, (1994).

- Lopez-Cueto G., Ostra M., Ubide C., Zuriarrain J., Fenton's reagent for kinetic determinations, Anal. Chim. Acta 515,109–116, (2004).
- Luquet F. M. Laits et produits laitiers - Vache, brebis, chèvre. Tome 1 : Les laits De la mamelle à la laiterie. Tech. & Doc., Coll. STAA, Lavoisier, Paris, (1985).
- Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S.S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, Dyes and Pigments 76,332-337, (2008).
- Mallikarjunan R; Venkatachalam, S., Elctroflotation -A review., Proceedings **of the Electrochemical Society**., 84-10 (Proc. Int. Symp. Electrochemistry in Mineral and Metal Processing), 233-256,(1984).
- Mary N., Carroll C. and Will G., Engineering Statistics handbook. Statistical Engineering Division, NIST, 968-973,(2003).
- Mathieu J;Initiation à la physicochimie du lait, Tec et Doc, Lavoisier, Paris: 3-190 (220 pages) ,(1999) .
- Masschelein W.J. Processus unitaires de traitement de l'eau potable. Edition Cebedoc Editeur. Technique et Doc, Lavoisier,(1997).
- Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M., Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution, Pestic. Sci. 49,259-267, (1997).
- Meinok F, Stooff H, Kohlschütter H. Les eaux résiduaires industrielles. Edition MASSON, Paris, 2émé édition, (1977).
- Mittaine J) ;Les laits autres que le lait de vache, http://whqlibdoc.who int/monograph/ who mono, (1980).
- Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., Electro coagulation (EC)-Science and applications, Journal of Hazardous Materials B 84 ,29-41,(2001).
- Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments, 5th ed.; John Wiley and Sons, New York, (2000).
- M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide, 'Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide by Reduction of Oxygen', Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 18, N°5, pp. 409 - 414,(1985).
- Neville M.C et Jensen R.G;The physical properties of humain and bovine milks In JENSEN R., Handbook of milk composition-General description of milks,Academic Press,Inc: 82 (919 pages), (1995) .

- Nicole I., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, Water Research. 24 ,157–168,(1990) .
- Novicova S. P., Socol L., Sleptsov G. V., Electrochemical treatment of spent wash solutions at machine plants », Soviet Journal of water chemistry and technology, 9, (1), 87-89,(1987).
- Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, Pestic. Sci. 55,558 562,(1999) .
- Oturan, M. A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J., Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Environnemental Sciences & Technologies, 34,3474-3479,(2000).
- Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée, Actual. Chimique 277-278,57-63,(2004).
- Permo. La pratique de l'eau –Usages domestiques collectifs et industriels-. Editions du Moniteur, Paris,(1981).
- Pignatello J.J., Dark and photoassisted $Fe3^{+}$-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 26,944-951,(1992).
- Pignatello JJ., Oliveros E. and Mackay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminants destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 66, 1–84,(2006).
- Pougheon S;Contribution a l'étude des variations de la composition du lait et ses conséquences en technologie laitière, Ecole Nationale Vétérinaire Toulouse, France: 34 (102 pages) ., (2001) .
- Pougheon S .et Goursaud J;Le lait caractéristiques physicochimiques In DEBRY G., Lait, nutrition et santé, Tec et Doc, Paris : 6(566 pages) .,(2001) .
- Poulopoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, J. Hazard. Mater. 153,582–587,(2008).
- Pointurier H ;La gestion matière dans l'industrie laitière, Tec et Doc, Lavoisier, France: 64 (388 pages) .,(2003).
- Qiang Z, Chang, J.H. and Huang, C.P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. Water Res., 37, p.1308-1319,(2003).

- R.Hernandez , M.Zappi , J.Colucci , R. Jones Journal of Hazardous Materials 92,(2002).
- Rovel J.M., Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, Industries Alimentaires et Agricoles, 91 ,1243-1248,(1947).
- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S., Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, Solar Energy 56,439-443,(1996).
- Samiha Hammami. _Etude de d_egradation des colorants de textile par les proc_ed_es d'oxydation avanc_ee : application _a la d_epollution des rejets industriels. Chimie. Universit_e Paris-Est; Universit_e de Tunis-El Manar, Fran_cais. <tel-00470544>,2008.
- Sanz J., Lombrana J.I., De Louis A.M., Ortueta M. and Varona F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. Environmental Chemistry Letters., 1, p. 45-50 ,(2003).
- Sheng,H.L.et Chi,M.L,Tretment of textile waste effluents by ozonation and chimecal coagulation.Wat.Res.Vol.27,N12,(1993).
- Silait Salon international du lait,Acte du 1 er salon international du lait et de ses dérivés du 27 au 29 mai 2008 Alger. http://www.agroligne.com/contenu/silait-2008-1er-salon-international-lait. (2008).
- Sleimana M., Vildozo D., Ferronato C and Chovelon J.M., Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental., 77 ,1-11,(2007).
- Sun, Y., Piganatello, J. J. ,Evidence for a surface dual hole radical mechanism in the,TiO2 photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. Environmental Sciences & Technology, 29,2065-2072,(1995).
- Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, Environ. Sci. Technol. 17,1371-1378,(1996).
- Ting W.P., Lu M.C. and Huang Y.H., Kinetics of 2, 6-dimethylaniline degradation byelectro-Fenton process, J Journal of Hazardous Materials. 161, 1484–1490,(2009).
- Transaction d'algie., Selon un rapport d'UBI France l'Algérie premier importateur africain de denrées alimentaires, http://transactiondalgerie.com,(2010).
- Vierling E. Aliments et boissons filières et produits. 3éme édition Biosciences et techniques.Paris.pp :15-16,(2008). .
- VIGNOLA C.L;Science et technologie du lait –Transformation du lait, École polytechnique de Montréal, ISBN: 29-34 (600 pages) .,(2002) .

- Walling C., Fenton's reagent revisited. Accounts of Chemical Research., 8, 125–131,(1975).
- Wan, B. H., Wong, K. M., Mok, C. Y., Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of otganophosphorus pesticides in aqueous solution. Journal of Agrical & Food Chemistry, 42,2625-2630,(1994).
- Wang Q. and Lemley A.T., Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment. Environmental Science & Technology., 35, 4509-4514,(2001).
- Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., Degradation of 4-nitrophenol in aqueous me dium by electro-Fenton method, Journal of Hazardous Materials., 145, 227–232,(2007).
- Zhao X.K., Yang G-P., Wang Y-J., Gao X-C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, J. Photochem. Photobiol. 161,215-220, (2004).
- Zongo I., Etude expérimentale et théorique du procédé d'electrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat, université de Nancy,(2009).