République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université De Médéa
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement

Thèse de Doctorat

Spécialité : Génie des procédés

Présentée par

Kermet-Said Hadjira

Couplage des procédés électrochimiques à la photocatalyse ou à l'adsorption pour le traitement des polluants organiques

Soutenu devant le jury composé de :

Krea Mohamed	Professeur, Université de Médéa	Président
Aouabed Ali	Professeur, Université de Blida	Examinateur
Taleb Ahmed Mourad	Professeur, USTHB	Examinateur
Moulai-Mostefa Nadji	Professeur, Université de Médéa	Directeur de Thèse

Médéa, 2015

Remerciements

Tous d'abord, je remercie Allah pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire des matériaux et environnement (LME) de l'université de Médéa et aux laboratoires d'analyses de la Filiale Saidal de Médéa, sous la direction du Professeur N. Moulai-Mostefa. Je tiens à lui exprimer ma gratitude, pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé cette thèse. Je lui suis reconnaissante pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Sa vision scientifique et ses précieux conseils m'ont guidé tout au long de ces années de thèse. Ila toujours été très disponible et curieux pour discuter de mes travaux. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et ma plus grande reconnaissance.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Krea Mohamed, Professeur à l'université de Médéa et directeur de laboratoire LME de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury.

Je remercie également Messieurs Aouabed Ali et Taleb Ahmed Mourad, Professeurs à l'Université de Blida 1 et à l'USTHB, pour avoir accepté de sacrifier une partie de leur précieux temps pour être membres du jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier la direction et les responsables des laboratoires de l'unité Saidal de Médéa pour m'avoir permis d'utiliser le matériel d'analyse et effecteur une partie de mes expériences.

Je voudrais saluer tous les collègues du laboratoire LME que j'ai croisés durant ces années et que j'estime beaucoup.

Ce travail n'aurait pas pu se faire bien sûr sans les encouragements de ma famille, mes parents qui ont toujours veillé de près à ma réussite scolaire et personnelle ainsi que mes frères et sœurs dont je suis fière et qui m'ont transmis le goût des aventures ainsi que leur ouverture d'esprit.

Pour finir, je voudrais adresser une pensée amicale à tous ceux qui ont participé de loin à ce travail.

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux usées en utilisant deux types de technologie, il s'agit des procédés électrochimiques en particulier l'électrocoagulation et les procédés d'oxydation avancés, notamment le procédé fenton et la photocatalyse en milieu hétérogène. En plus, le couplage de ces deux types de procédés est réalisé dans le but d'améliorer la performance de traitement.

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été utilisée avec succès pour optimiser les paramètres opérationnels affectant le traitement des effluents pharmaceutiques réels par électrocoagulation. Les données expérimentales obtenues étaient adaptées à une équation polynomiale de second ordre à l'aide de régressions multiples et ont également été analysés par analyse de variance (ANOVA). Les tracés de contours dérivés des modèles mathématiques ont été appliqués afin de déterminer les conditions optimales (pH de 5.31, une densité de courant de 46.83 mA /cm^2 et un temps d'électrolyse de 17.99 min). Dans ces conditions, les taux de réductions expérimentales en termes de DCO et la turbidité ont été trouvés égaux à 75.64 et 96.34%, respectivement, qui étaient en accord avec les valeurs prédites par le modèle

Le procédé fenton a été appliqué à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de pesticides. L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 60 mg/l pour la métribuzine et de 10 mg/l pour l'hexaconazole. Les résultats obtenus ont montrés qu'aux conditions optimales de pH initial, de concentration de H_2O_2, de concentration de $FeSO_4$, de concentration initiale de pesticides et de temps de traitement, des taux de dégradation maximale ont été atteints, 97.63 % pour métribuzine et 76.66 % pour l'hexaconazole.

Une série d'essais a été réalisé dans un réacteur électrochimique fonctionnant en batch en utilisant des électrodes en fer avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène. Ce montage est réalisé pour étudier l'efficacité du couplage d'un procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) à l'électrocoagulation dans la dégradation d'aspirine. Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH égale à 5, une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, une concentration du peroxyde d'hydrogène égale à 1100 mg/l, une concentration d'aspirine de 100 mg/l et un temps de dégradation de 110 min, nous avons eu de très bons taux de dégradation (99.23%).

Le processus photocatalyse hétérogène couplé à l'électrocoagulation a été utilisé pour le traitement d'une eau usée pharmaceutique en utilisant le TiO_2 comme catalyseur. Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé avec succès pour la conception expérimentale et l'analyse des résultats. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0.952 pour la DCO et 0,922 pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques.

Mots clés : Effluent pharmaceutique, Pesticide, Electrocoagulation, Fenton, Electro-fenton, Photocatalyse , DCO, Turbidité.

Abstract

This work was carried out in the field of water treatment using two electrochemical methods especially electrocoagulation and advanced oxidation processes, including Fenton process and heterogeneous photocatalysis. In addition, the coupling of these two types of processes was performed in order to improve their performances.

Response surface methodology (RSM) was successfully used to optimize operating parameters affecting the treatment of real pharmaceutical effluents by electrocoagulation. The obtained experimental data were fitted to a second-order polynomial equation using multiple regressions and were also analyzed by variance analysis (ANOVA). The contour plots derived from the mathematical models were applied to determine the optimal conditions (pH of 5.31, current density of 46.83 mA/cm^2 and electrolysis time of 17.99 min). Under these conditions, the experimental COD and turbidity removals were found equal to 75.64 and 96.34% respectively, which were in agreement with the values predicted by the model.

Fenton process was applied to the degradation and mineralization of aqueous solutions containing pesticides. The study focused on synthetic samples with an initial concentration of about 60 mg/l for metribuzin and 10 mg/l for hexaconazole. The obtained results showed that at optimal conditions of initial pH, concentration of H_2O_2, concentration of $FeSO_4$, initial concentration of pesticides and treatment time, a maximum degradation rates were achieved 97.63% for metribuzin and 76.66% for hexaconazole.

A series of tests was performed in an electrochemical reactor operating in batch using iron electrodes with the addition of hydrogen peroxide. This installation is performed to study the efficiency of coupling an advanced oxidation process (electro-Fenton) with electrocoagulation in aspirin degradation. The results have shown that with a pH equal to 5, a current density of 40 mA/cm^2, a concentration of hydrogen peroxide equal to 1100 mg/l, a concentration of aspirin of 100 mg/l and a degradation time of 110 minutes, we had very good degradation rate (99.23%).

The heterogeneous photocatalysis process coupled with electrocoagulation was used for the treatment of a pharmaceutical waste water using TiO2 as catalyst. A full factorial *central composite face-centered* design (CCF) has been successfully used for experimental design and analysis of results. The resulting correlation coefficient R2 was found equal to 0.952 and 0.922 for COD for turbidity, respectively, indicating that the actual data fit very well with the predicted data, applying the quadratic models.

Keywords: Pharmaceutical Effluent, Pesticide, Electrocoagulation, Fenton, Electro-Fenton, Photocatalysis, COD, Turbidity.

الملخص

تم هذا العمل في مجال معالجة مياه الصرف الصحي باستخدام نوعين من التكنولوجيا، يتعلق الأمر بالطرق الكهروكيميائية خاصة عملية التخثير الكهربائي وعمليات الأكسدة المتقدمة بما في ذلك عملية الفنتون والتحفيز الضوئي الغير متجانس. بالإضافة إلى ذلك تم إجراء اقتران هذين النوعين من العمليات من أجل تحسين أداء المعالجة

لقد استخدمت منهجية استجابة السطح بنجاح لتحديد عوامل التشغيل المثلى التي تؤثر على معالجة النفايات الصيدلانية السائلة الحقيقية عن طريق التخثير الكهربائي

تم تكييف البيانات التجريبية التي المحصل عليها بمعادلة متعددة الحدود من الدرجة الثانية باستخدام الانحدار المتعدد وحللت أيضا من خلال تحليل التباين. لقد تم تطبيق المخططات المحيطية المشتقة من النماذج الرياضية لتحديد الظروف المثلى (درجة حموضة تساوي 5.31، كثافة تيار تساوي 46.83 مللي أمبير/ سم^2 ووقت تحليل كهربائي يساوي 17.99 دقيقة). في ظل هذه الظروف، فإن معدل التخفيضات التجريبية من حيث العكارة وطلب الاكسجين الكيمياوي كان مساويا ل 75.64 و96.34٪ على التوالي، والتي تتفق مع القيم التي تنبأ بها النموذج

تم تطبيق عملية الفنتون من اجل تدهور ومعدنة محاليل مائية محملة بمبيدات. وركزت الدراسة على عينات اصطناعية مع تركيز ابتدائي يساوي 60 ملغ / لتر بالنسبة للميتريبوزين و 10 ملغ / لتر بالنسبة للهيكزاكونازول وقد أظهرت النتائج المحصل عليها في الظروف المثلى من درجة حموضة أولية تركيز بيروكسيد الهيدروجين تركيز كبريتات الحديد تركيز مبيد ابتدائي ووقت معالجة تحقيق أقصى معدلات التدهور، 97.63٪ للميتريبوزين و 76.66٪ للهيكزاكونازول

تم إجراء سلسلة من الاختبارات في مفاعل كهروكيميائي يعمل في شكل دفعة واحدة باستخدام أقطاب من الحديد مع إضافة بيروكسيد الهيدروجين. تم انجاز هذا التركيب من اجل دراسة كفاءة اقتران عملية الأكسدة المتقدمة (الفينتون الكهربائي) مع التخثير الكهربائي في تدهور الأسبرين. وقد أظهرت النتائج المحصل عليها أن بدرجة حموضة تساوي 5، كثافة تيار تساوي 40 مللي أمبير/ سم^2، تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 1100 ملغ / لتر، تركيز أسبرين ابتدائي يساوي 100 ملغ / لتر وزمن تدهور يساوي 110 دقيقة، تحصلنا على معدل تحلل جيد جدا (99.23٪)

استخدمت عملية التحفيز الضوئي الغير متجانس إلى جانب التخثير الكهربائي لعلاج النفايات السائلة الصيدلانية باستخدام ثاني أكسيد التيتانيوم كمحفز. تم تطبيق تصميم تجريبي بواجهة مركزية بنجاح لتصميم وتحليل النتائج التجريبية. لقد جدنا ان معامل الارتباط المحصل عليه يساوي 0.952 و0.922 من اجل طلب اكسجين كيمياوي وعكارة على التوالي مبينا ان البيانات الفعلية تتناسب بشكل جيد للغاية مع البيانات المتوقعة بتطبيق نماذج من الدرجة الثانية

الكلمات المفتاحية

النفايات السائلة الصيدلانية، المبيدات الحشرية، التخثيرالكهربائي، الفنتون، الفينتون الكهربائي، التحفيز الضوئي، طلب الاكسجين الكيمياوي، التعكر

SOMMAIRE

Introduction Générale

Chapitre I : Eléments de bibliographique

I.1. Introduction 5

I.2. Les effluents pharmaceutiques 5

I.2.1. Les substances pharmaceutiques 5

I.2.2. Définitions des substances pharmaceutiques 5

I.2.3. Problèmes liés à la présence de produits pharmaceutiques 6

I.2.3.1. Présence dans l'environnement 6

I.2.3.2. Présence dans les stations d'épuration 9

I.2.3.3. Présence dans l'eau potable 9

I.2.4. Risques liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement 9

I.2.5. Impacts environnementaux 10

I.3. Les effluents agricoles 11

I.3.1 Les pesticides 11

I.3.2. Définitions 11

I.3.3. Classification 12

I.3.3.1. Les insecticides 12

I.3.3.2. Les fongicides 12

I.3.3.2. Les herbicides 13

I.3.4. Efficacité des pesticides 13

I.3.5. Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement 13

I.3.5. Impacts environnementaux des pesticides 14

I.3.6. Impact des pesticides sur la santé 16

I.3.7. La toxicité des pesticides 17

I.4. Procédés de traitement 18

I.4.1. Les procèdes classiques 18

I.4.1.1. Procédés biologiques 18

I.4.1.2. Procédés physiques 19

I.4.1.2.1. Adsorption sur charbon actif 19

I.4.1.2.2. Filtration membranaire 20

I.4.1.3. Procédés chimiques 20

I.4.1.4. Procédés physico-chimiques 21

I.4.1.5. Comparaison des procédés 21
I.4.2. Méthodes électrochimiques 22
I.4.2 .1 Electrocoagulation 23
I.4.2 .2. Electro-flottation 23
I.5. Procédé d'électrocoagulation (EC) 23
I.5.1. Historique du procédé 23
I.5.2. Principes de l'électrocoagulation 25
I.5.3.Réactions aux électrodes (Loi faradique) 26
I.5.4. Différents matériaux utilisés pour les électrodes 28
I.5.5. Différents types d'électrodes et de connexions électriques 29
I.5.6.Principales lois de l'électrolyse 32
I.5.6.1. Cinétique de transfert de charge ou loi de Buttler-Volmer 32
I.5.6.2. Loi de Faraday 34
I.5.6.3. Tension de cellule 35
I.5.6.4.Energie et rendements d'électrolyse 36
I.5.7. Facteurs influant sur l'électrocoagulation 36
I.5.7.1. Effet de la densité de courant ou de charge en cours de chargement 36
I.5.7.2. Effet du pH 37
I.5.7.3. Effet de la Température 38
I.5.8. Avantages et inconvénients du procédé d'EC 39
I.6. Procédés d'oxydation avancée (POA) 40
I.6.1. Définition et principe des POA 40
I.6.2. Radicaux hydroxyles 43
I.6.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles 44
I.6.4 Production des radicaux hydroxyles •OH 46
I.6. 4.1. Procédé Fenton 46
I.6.4. 2.Procédés photochimiques 50
I.6.4.2.1 Photochimie assistée : Photolyse de H_2O_2 51
I.6.4.2. 2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène) 52
I.6.4.3. La photocatalyse hétérogène 53
I.6.4 .4. Photolyse d'O_3 57
I.6.4.5. Sonolyse 58
I.6.4.5. Procédés électrochimiques 59

I.6.4.5 .1 Oxydation anodique 59
I.6.4.5 .2.Electro-Fenton 60
I.7. Conclusion 62

Chapitre II : Matériels et Méthodes
II-1 .Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques 63
II. 1. 1 : Effluents et réactifs chimiques utilisés 63
II. 2 : Protocoles expérimentaux : 67
II2.1 : Traitement d'un effluent pharmaceutique réel par procédé d'électrocoagulation 67
II.2.2. Dégradation des pesticides en milieux aqueux par procédé d'oxydation avancée « Fenton » 68
II.2.3. Couplage du procédé fenton à l'électrocoagulation pour la dégradation des polluants pharmaceutiques (l'aspirine) 68
II.2.4. Couplage du procédé photocatalyse hétérogène à l'électrocoagulation pour le traitement des effluents pharmaceutiques réels 69
II.3. Techniques d'analyse 70

Chapitre III : Traitement d'un effluent par électrocoagulation-Modélisation des isothermes d'adsorption et analyse des coûts
III. 1 .1. Introduction 77
III. 1 .2. Plan expérimentale 77
III.1.3. Isothermes d'adsorption 79
III.1.4. Calcul des coûts d'exploitation 80
III.2 Résultats et discussion 81
III.2.1. Analyse de la conception d'expériences 81
III.2.2. Effet des facteurs sur l'abattement de la COD et de la turbidité 85
III.2.3. Optimisation 89
III.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption 92
III.2.5. Coût d'exploitation 94
III.3. Conclusion 95

Chapitre IV : Dégradation des pesticides par le processus Fenton
IV .1 Introduction 98

IV.2 : effets des facteurs affectant le procédé fenton 98
IV.2. 1 : Effet du pH initial 98
V.2.2 Effet de la concentration initiale de H_2O_2 100
IV.2.3 : Effet de la concentration en ions ferreux 102
IV.2.3 L'effet du temps de traitement 103
IV. 3. Conclusion 104

Chapitre V : Couplage du procédé électro-Fenton à l'électrocoagulation pour la dégradation d'un polluant pharmaceutique (cas de l'aspirine)
V.1 Introduction 106
V.2. Effet des paramètres opérationnels sur le taux de dégradation : 106
V.2.1. Effet du pH initial 106
V.2.2. Effet de la densité du courant 107
V. 2.3. Effet de la concentration de (H_2O_2) 107
V. 2. 4. Effet du temps de traitement 107
V. 2.5. Effet de la concentration initiale de l'aspirine 107
V.1.3. Résultats et discussion 107
V. 3.1. Effet du pH initial 107
V. 3.2. Effet de la densité de courant 110
V. 3.3 : Effet de la concentration de H_2O_2 : 111
V. 3.4. Effet de la concentration initiale d'aspirine 112
V. 3.5. Effet du temps d'électrolyse 113
V. 4. Conclusion 114

Chapitre VI : Couplage du procédé d'électrocoagulation à la photocatalyse hétérogène pour le traitement des effluents pharmaceutiques réels
VI.1.Introduction 115
VI.2 Conception expérimentale 115
VI .3 Effet des facteurs sur la minéralisation photocatalytique 121
VI .4 Conclusion 125

Conclusion Générale

Références bibliographiques

Liste des figures

Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique d'après Heberer 8
Figure I.2. Interactions entre les pesticides et les écosystèmes 15
Figure I.3 Devenir des pesticides dans l'environnement 16
Figure I.4 Schéma du principe de l'électrocoagulation 26
Figure I.5 Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH 28
Figure I.6 Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires 30
Figure I.7 Connexion en série d'électrodes monopolaires 30
Figure I.8 Connexion des électrodes bipolaires 31
Figure I.9 Les étapes de transfert de matière dans une cellule électrochimique 33
Figure I.10 Décomposition de la tension de cellule 35
Figure I.11 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles 42
Figure I.12 Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle 46
Figure I.13 Schéma réactionnel du procédé photo Fenton 53
Figure I.14 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur 55
Figure I.15 Recombinaison des charges photo induites 56
Figure I.16 Piégeage des électrons en surface ou en profondeur 57
Figure I.17 Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles 58
Figure I.18 Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro- fenton 61
Figure II.1 Formule chimique de l'Aspirine 64
Figure II.2 Activité photocatalytique de TiO_2 67
Figure II. 3 Dispositif expérimental du procédé d'électrocoagulation 67
Figure II.4 Dispositif expérimental utilisé pour le traitement fenton 68
Figure II.5 Dispositif utilisé pour le procédé fenton couplé à l'électrocoagulation 69
Figure II.6 Dispositif utilisé pour le procédé photocatalyse hétérogène 70
Figure II.7 Thermoréacteur, DCO Analyse - ECO 6 72
Figure II.8 Formation d'un complexe (dianionsalicylate) lors de la réaction de l'aspirine avec de l'hydroxyde de sodium 73

Figure II.9 Formation du complexe chélaté de l'acide salicylique avec l'ion fer 73

Figure II.10 La courbe d'étalonnage de L'acide acétylsalcylique à λ max = 530 nm. 73

Figure II.11 Spectre d'absorption de la métribuzine dans le domaine UV-visible (C_0=60mg/l). 74

Figure II.12 Courbe d'étalonnage de la métribuzine à λ max = 293 nm. 75

Figure II.13 Spectre d'absorption de l'hexaconazole dans le domaine visible (C_0=18 mg/l) 75

Figure II.14 La courbe d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203 nm. 76

Figure III.1 Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (DCO) 83

Figure III.2 Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (Turbidité) 84

Figure III. 3 : Effets des facteurs pour : (a) élimination de la DCO; (b) élimination de la turbidité 86

Figure III. 4 Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité 88

Figure III. 5 Effet du pH et du temps de réaction sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité 89

Figure III. 6 Effet de la densité de courant et du temps de réaction sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité 89

Figure III. 7 Les valeurs de Log (D) en fonction du nombre d'itérations pour chaque simplexe 91

Figure III. 8 Représentations des taux de réduction de la DCO et de la turbidité en fonction du nombre d'itérations 91

Figure III. 9 Isotherme d'adsorption de Freundlich 93

Figure III. 10 Isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich 93

Figure III. 11 les valeurs de qe en fonction de Ce (expérimentales, modèles de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich) 94

Figure III. 12 Evolution des coûts d'exploitation dans les expériences de traitement par électrocoagulation 95

Figure IV.1 Effet du pH initial sur le taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole 99

Figure IV.2 Effet de la concentration de H_2O sur le taux d''élimination de : (a) la 101

métribuzine et (b) l'hexaconazole

Figure IV.3 : Effet de la concentration de $FeSO_4$ 1.5 H_2O sur le taux de dégradation de : (a) la métribuzine et (b) l'hexaconazole 103

Figure IV.4 Influence du temps de traitement sur le taux d'oxydation de : (a) la métribuzine et (b) l'hexaconazole 104

Figure V.1 Effet du pH initial sur les taux d'élimination 108

Figure V.2 Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination. 111

Figure V.3 Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination. 112

Figure V.4 Effet de la concentration initial de l'aspirine sur les taux de dégradation (%). 113

Figure V.5 Effet du temps d'électrolyse sur le taux de dégradation (%)**.** 114

Figure VI.1 Graphes représentant les résultats expérimentaux en fonction et des valeurs prédites 119

Figure VI. 2 Effets des facteurs pour : (a) DCO; (b) turbidité 122

Figure VI. 3 Effet du pH et de la dose de TiO_2 sur : (a) DCO, (b) turbidité 123

Figure VI. 4 Effet du pH et du temps de traitement sur : (a) DCO, (b) turbidité 123

Figure VI. 5 Effet la dose de TiO_2 et du temps de traitement sur : (a) DCO, (b) turbidité 125

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement 7
Tableau I-2 Comparaison des différents procédés de dépollution 21
Tableau I.3 : Matériaux d'électrodes utilisés en EC 29
Tableau I.4 : Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux 43
Tableau I-5 : Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les 47
Tableau II-1 Caractéristique physico-chimique de l'effluent pharmaceutique 63
Tableau II-2 Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine et de l'Héxaconazole 64
Tableau II. 3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels 65
Tableau II-4 : Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés. 65
Tableau II-5 : Propriétés du dioxyde de titane 66
Tableau III-1 : les Facteurs et leurs niveaux 78
Tableau III-2 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF 81
Tableau III- 3 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA) pour l'abattement de la DCO et de la turbidité 82
Tableau III-4 : Coefficients estimés pour la DCO et la Turbidité aux unités codées 85
Tableau III-5 : Listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log (D) 92
Tableau III- 6 : Les constantes des isothermes pour l'adsorption de la DCO 92
Tableau VI-1 : Les Facteurs et leurs niveaux 116
Tableau VI-2 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF 116
Tableau VI-3 : Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour la DCO et la turbidité 117
Tableau VI.4 Coefficients estimés pour la DCO et la Turbidité aux unités codées 120

Liste des abréviations

A	Surface de travail de l'électrode (cm^2)
Abs	Absorbance
BC	Bande de conduction
BDD	Boron-doped diamond
BI	Bande Interdite
BV	Bande de valence
C	Concentration (mol/l)
CAS	Chemical Abstracts Service
CCF	Composite central à face centré
Ce	Concentration à l'équilibre (mg/l)
CRC	Chemical Rubber Company
D	Distance globale à la cible
DBO5	Demande biochimique en oxygène (mg/l)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg/l)
DDT	Dichloro-diphenyl-trichloro-ethane
DF	Degrees of freedom
DL50	Dose létale médiane
DT_{50}	Temps de dégradation de 50% de la concentration
E	Energie libre (kJ/mol^{-1})
E°	Potentiel standard (v)
Ec	Consommation d'énergie (kwh/m^3)
EC	Electrocoagulation
E_{el}	Consommation d'électrodes (kg/m^3)
ESH	Electrode standard à hydrogène
EA	Energie attractive (J)
Ea-Ec	Différence de potentiel entre cathode et anode (V)
f-value	f-distribution value
F	Nombre de Faraday 96486 $C.mol^{-1}$

GC	Gas chromatography
h	constante de Planck soit $6{,}63.10^{-34}$ J.s
IUPEC	International Union of Pure and Applied Chemistry
kf	Constante d'adsorption de Freundlich (mg/L)
i	Densité de courant ($A.m^{-2}$)
i_0	Densité de courant d'échange (A.m-2)
LC	Liquid chromatography
m	masse du métal dissous (g)
MS	Mean square
M.S	*Mass spectrometry*
MSR	méthodologie des surfaces de réponse
n	Constante dépendant de la nature de l'adsorbat (0,3 <n <0,5)
p	Nombre d'electrodes
P	Probability
pH	*Potentiel d'hydrogène*
pKa	*Constante d'acidité*
POA	Procédés d'oxydation avancée
qe	Quantité adsorbée (mg/g)
qm	Capacité théorique maximale adsorbées (mg/g)
Q_e	débit d'alimentation de la cellule (m^3/h)
Qm	débit massique de métal dissous ($kg.h/m^3$)
R	Constante des gaz parfaits (J/K.mol)
R_s	Résistance ohmique (Ohms)
SD	Standard deviation
SS	Sum of squares
STEP	Stations d'épuration
t	Temps (s)
T	Température (°C)
U	Tension de cellule (V)
Uc	Tension de cellule (V)
UV	Ultra violet
wi	Poids

z	Nombre d'électrons

Liste des symboles grecs

α	Fraction des chocs efficaces
β	constant d'isotherme de Dubinin-Radushkevich, ($mmol^2/J^2$)
ΔG	Variation d'enthalpie libre de Gibbs (kJ mol-1)
Δt	Durée (s)
κ	Conductivité (mS/cm)
υe	Nombre d'électrons
ε	potentiel de Polanyi
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$)
ν	fréquence en Hz
η	Surtension (V)
Φ	Potentiel total à l'interface (V)
Φ_0	Potentiel différentiel dans la couche adsorbée (V)

Introduction Générale

Introduction Générale

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité.

La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule par des sols qui a un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Les industries pharmaceutiques génèrent beaucoup de déchets dont leur présence dans le milieu aquatique pose de graves problèmes (Lateef, 2004, Daughton et Ternes, 1999). Il convient de noter que des tonnes de différentes classes de médicaments sont présents dans l'environnement, qui sont utilisées et extraites par les eaux usées et les eaux usées des unités de traitement (Gros et al, 2007, Santos et al, 2007).

Les pesticides sont majoritairement employés pour des usages agricoles. La pollution d'origine agricole a grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines, en raison des facilités d'accès et d'emploi de ces produits de synthèse. On estime à 2 million et demi de tonnes la quantité de pesticides utilisés chaque année dans le monde (Murati, 2012). L'Algérie utilise environ 6 000 à 10 000 tonnes de pesticides par an (Moussaoui et al., 2001).

Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Les méthodes traditionnelles sont essentiellement les processus biologiques et physico-chimiques (Raj et Anjaneyulu, 2005, Deegan et al., 2011). Cependant, ces techniques ont montré un succès limité pour le traitement des eaux usées. Elles sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue).

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). Jain et al. (2009) ont appliqué un procédé électrochimique pour la dégradation d'un colorant azoïque (l'amarante pharmaceutique) dans les eaux usées en utilisant des électrodes en fibres de charbon actif (ACF). Dominguez et al. (2012) ont étudié l'effet de deux paramètres opérationnels à savoir la densité de courant et le débit à différents temps

traitement sur la dégradation d'un effluent pharmaceutique réel par un procédé électrochimique avec une anode en BDD. Brillas et Sires (2012) ont présenté un aperçu sur les méthodes électrochimiques conçues pour le traitement des résidus pharmaceutiques des solutions synthétiques et des eaux usées pharmaceutiques réelles. L'électrocoagulation (EC), une méthode électrochimique, a montré un grand potentiel pour surmonter largement les inconvénients des techniques de traitement classiques. Dans l'électrocoagulation, le coagulant est libéré dans la solution in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Le processus d'EC est caractérisé par un équipement simple et facile, un faible temps d'exploitation et sans l'ajout de produits chimiques. En outre, les avantages de l'EC par rapport à la coagulation chimique classique comprennent la réduction de l'acidité et l'alcalinité des eaux usées, la faible dose de coagulant et la possibilité d'automatisation du système de traitement (Gengec et al., 2012). Il a été rapporté que l'EC a été appliquée avec succès pour le traitement des eaux usées contenant différents types de contaminants (Do et al, 1994 , Hu et al, 2003 , Larue et al, 2003).

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques font aujourd'hui l'objet d'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_2 et H_2O (Kesraoui-Abdessalem., 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^o, $HO_2{}^o$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques (Lin et Lo, 1997).

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. C'est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. Il y a alors photo-génération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du photo-catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu environnant pour former des espèces oxydantes et réductrices (Fujishima et al ., 2008).

Le couplage des procédés électrochimiques au POA a fait l'objectif de différentes recherches. Farhadi et al. (2012) ont comparé les processus d'électrocoagulation, de

photoelectrocoagulation, de peroxielectrocoagulation et de peroxy-photoelectrocoagulation utilisés pour l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) des eaux usées pharmaceutique. Boroski et al. (2009) ont appliqué l'électrocoagulation en employant des électrodes de fer, suivie par la photocatalyse hétérogène pour le traitement des effluents des usines de produits pharmaceutiques et cosmétiques.

L'objectif de ce travail consiste d'une part à montrer l'intérêt de l'utilisation des procédés électrochimiques, des procédés d'oxydation avancée et le couplage entre ces deux types, d'autre part, pour la dégradation des polluants organiques. On s'est intéressé dans cette étude en premier lieu au traitement d'un effluent pharmaceutique (réel ou synthétique) par électrocoagulation seule et couplée au procédé électro-Fenton et à la photocatalyse. En second lieu, on a utilisé le procédé Fenton pour l'oxydation de deux types de pesticides. Le choix de ces polluants est basé sur leur large utilisation et leur l'impact environnemental.

Notre travail est structuré en six chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui décrit en premier lieu deux types de polluants, il s'agit de polluants organiques issus des industries pharmaceutiques et agricoles. En second lieu, nous avons cité les différents procédés de traitement des effluents en vue d'éliminer ou de dégrader ces substances polluantes. Deux types de méthodes sont pris en considération, les méthodes électrochimiques et en particulier le procédé d'électrocoagulation. pour cela on a fait un rappel sur le principe du procédé, les différentes lois d'électrolyse, les facteurs qui influent sur le processus et les travaux faisant appel à ce type de procédé. Le deuxième type de méthode est les procédés d'oxydation avancée en décrivant le principe de fonctionnement à l'aide des radicaux hydroxyles et les différentes méthodes (Fenton, électro-Fenton, photocatalyse… etc)
- Le deuxième chapitre décrit les montages expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude et les méthodes analytiques. Il explique le choix des différentes expériences réalisées et la composition des effluents étudiés.
- Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus lors de traitement d'un effluent pharmaceutique par électrocoagulation, il détaille l'influence des paramètres de l'EC sur les taux de réduction de la DCO et de la turbidité. Il étudie l'optimisation de l'efficacité de traitement en utilisant la MSR, le mécanisme d'adsorption et l'exploitation des couts des procédés

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des effets des paramètres opérationnels sur le procédé Fenton dans la dégradation de deux pesticides (la métribuzine et la héxaconazole).
- Le cinquième chapitre représente les résultats obtenus lors du couplage du procédé d'électro-Fenton à l'électrocoagulation pour la dégradation de l'aspirine.
- Le sixième chapitre est consacré à la représentation des résultats obtenus lors de traitement d'un effluent pharmaceutique par l'électrocoagulation couplé à la photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 comme semi-conducteur.

L'étude se termine enfin par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

Chapitre I
Eléments de bibliographie

I.1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines: pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées (Haddou, 2010).

I.2. Les effluents pharmaceutiques

I.2.1. Les substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes.

I.2.2. Définitions des substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon:

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques…),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine…), et
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants) (Roig, 2008).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les

milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre (Roig, 2008).

I.2.3. Problèmes liés à la présence de produits pharmaceutiques

I.2.3.1. Présence dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçus beaucoup d'attention jusqu'à ce que, le lien a été fait entre le ethynylestradiol et ses effets sur les poissons (Kim et al., 2007).

Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau potable et l'eau de mer (Gros et al., 2006).

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectes jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales (Heberer, 2002 ; Gros et al., 2006), incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques. Le Tableau I.1 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Des efforts considérables ont été accomplis dans la mise au point de techniques d'analyse pour la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (y compris les eaux usées et les boues) et dans l'évaluation de leur devenir dans l'environnement (sorption, biodégradabilité). Actuellement, les techniques les plus couramment utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont : GC-MS et LC-MS ou LC - MS-MS (Nikolaou et al., 2007). Malgré ces efforts, cette tache analytique continue à être un composant limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. La difficulté réside dans la complexité de la matrice (ex : eaux résiduaire), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées.

Tableau I-1 Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement (Hernando et al., 2006)

Groupe	Produit Pharmaceutique
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxycillin, Spiramycin. Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
Antidépressifs	Mianserin
Tranquillisants	Diazepam
Antiépileptiques	Carbamazepine
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenoprofen, Paracetamol
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.
Estrogènes et Hormones	17-β-estradiol, 17-α-ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
Beta-Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

La figure I.1 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composes sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet (Heberer, 2002).

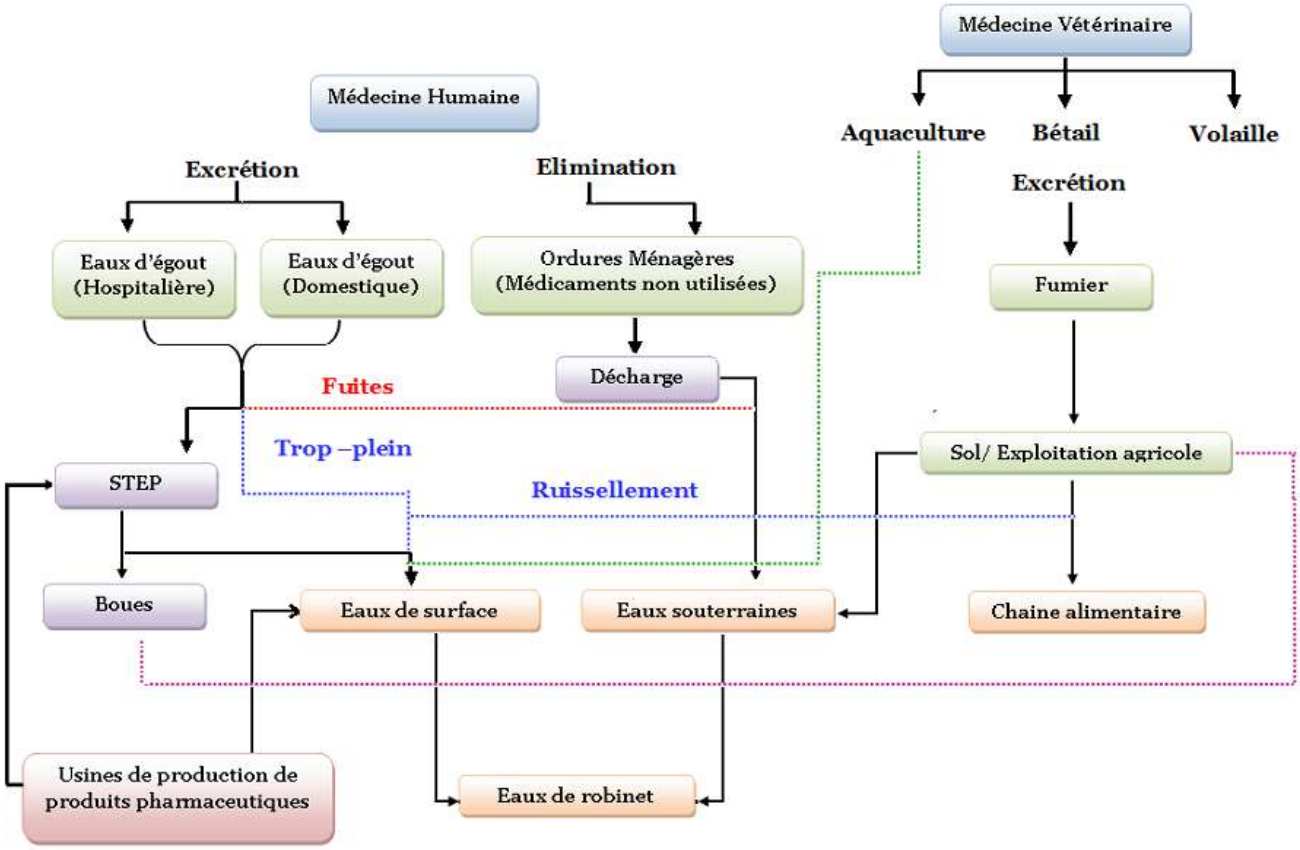


Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique d'après Heberer (2002).

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques.

Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolisés varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration (Kummerer et al., 1997). De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose administrée en 24 heures se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les fèces (Heberer 2002), et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques.

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse. Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement : le hydroxy et carboxyibuprofen.

La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composes parents .Certaines études de

dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composes parents (Della Greca et al., 2004).

I.2.3.2. Présence dans les stations d'épuration

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration et dans l'environnement (Kummerer, 2001). Effectivement, des études dont le terrain est la STEP montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices (Clara et al., 2005).

I.2.3.3. Présence dans l'eau potable

Même si les procédés de traitement sophistiques sont largement utilises, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable. Jones et al. (2002) ont trouvé un métabolite du médicament dimethylaminophenazone, le métabolite AMDOPH, à des concentrations autours de 0,9 µg/L dans l'eau potable de Berlin. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques a des procédés avancés de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avancés (Jones et al., 2005).

I.2.4. Risques liés à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

Le risque potentiel associe à la présence de produits pharmaceutiques à des faibles concentrations dans des milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats. Dans le milieu aquatique, sauf pour les hormones stéroïdiennes, aucune étude in situ permettant d'évaluer objectivement le rôle de la présence des médicaments sur des perturbations d'organismes ou de communautés n'est actuellement disponible, néanmoins, il ne peut être exclu, sur la base des connaissances actuelles, qu'a long terme la présence continue de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestre ne soit source de danger (Garric et Ferrari, 2005).

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposés à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatiques à des concentrations très

faibles bien au-dessous des doses thérapeutiques utilisées, elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques àun niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique..) (Daughton et Ternes, 1999).

I.2.5. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie pharmaceutique concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie pharmaceutique, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer la substance organique d'apprêt ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie pharmaceutique est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- produits d'encollage.
- produits de préparation.
- impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme d'effluents pharmaceutiques traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (Bouafia, 2010)

I.3. Les effluents agricoles

I.3.1 Les pesticides

Les pesticides sont très largement utilisés dans l'agriculture mais également en quantités non négligeables pour des usages domestiques, l'entretien des parcs et jardins publics ou de la voirie, afin d'éradiquer les indésirables. Ce sont des produits toxiques ; une fois dispersés dans l'environnement, ils peuvent affecter d'autres espèces que celles visées par les traitements et par conséquent altérer l'environnement (eau, air, sol).

I.3.2. Définitions

Le terme Pesticide dérive du mot anglais « Pest » qui désigne tout animal ou plante (virus, bactérie, champignon, ver, mollusque, insecte, rongeur, oiseau et mammifère) susceptibles d'être nuisible à l'homme et à son environnement, se terminant par le suffixe -cide (latin -cida, du verbe latin caedo, caedes, caedere, caedi, caedum : « tuer ») (Periquet,1986**)**, et regroupe toute substance destinée pour protéger les cultures contre leurs ennemis ou bien utilisée pour l'assainissement des locaux, matériels et véhicules qui sert pour l'élevage des animaux domestiques ou encore dans la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale (El Bakouri, 2006).

Les pesticides à usage agricole peuvent être désignés de différentes façons : produits phytosanitaires pour les firmes qui les fabriquent et les vendent, produits Phytopharmaceutiques pour la réglementation européenne et produits agro pharmaceutiques pour les scientifiques agronomes.

Dans les textes relatifs à la réglementation européenne, on distingue :

Les produits phytopharmaceutiques (au sens de la Directive 91/414/CE du 15 Juillet 1991) : ils sont utilisés principalement pour la protection des végétaux en agriculture contre les attaques de champignons parasites, d'insectes, d'acariens, de rongeurs champêtres ou encore pour lutter contre les adventices ou "mauvaises herbes". Leurs utilisations peuvent s'élargir dans d'autres secteurs (sylviculture, aménagement des paysages et entretien des abords d'axes de transport, jardinage amateur). Le décret n°94-359 du 5 mai 1994 relatif au contrôle des produits phytopharmaceutiques désigne par produits phytosanitaires « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentes sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et destinées à protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action.

Les biocides (au sens de la directive 98/8/CE) : les produits dénommés anciennement «pesticides à usage non agricole» sont maintenant appelés « produits biocides». Ils concernent « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou les combattre de toute autre manière par une action chimique ou biologique». Les biocides sont destinés à des usages domestiques, par exemple dans des applications comme la protection du bois contre les champignons ou les termites, les insecticides ménagers, les produits antiparasitaires (anti-acariens, antipuces).

En ce qui concerne les produits utilisés pour le jardinage, ils sont vendus séparément des produits à usage professionnel, étiquetés « emploi autorisé dans les jardins » depuis l'arrêté du 23 Décembre 1999 (Maysaloun, 2008).

I.3.3. Classification

On classe les pesticides d'après la nature des cibles que l'on veut contrôler en herbicides, insecticides, fongicides molluscicides, nématicides, et selon leur structure chimique, le mode et le type d'action. Les trois principales classes sont :

I.3.3.1. Les insecticides

Un insecticide est une substance destinée à détruire les insectes, leurs larves, leurs œufs, les acariens, les pucerons. Il existe des insecticides de surface, déposés à la surface des feuilles ou de tout autre support, qui pénètrent dans l'insecte par inhalation ou par contact. Il est également possible de distinguer les insecticides systémiques absorbés par les parties aériennes de la plante ou ses racines et véhiculés par la sève. Et pour finir les insecticides gazeux à grande efficacité mais qui sont les plus dangereux (Carrier, 2009)

I.3.3.2. Les fongicides

Ils servent à combattre la prolifération des champignons phytopathogènes. Ils permettent de lutter contre les maladies cryptogamiques qui causent de graves dommages aux végétaux cultivés. Le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentait autrefois de véritables fléaux. Ces affections sont provoquées par l'invasion des divers tissus des plantes par le mycélium de champignons microscopiques. Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante : carbamates (carbendazine, mancozèbe,…), triazoles (bromuconazole,

triticonazole…), dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozène), dicarboximides (folpel, iprodione,…) (Murati, 2012).

I.3.3.2. Les herbicides

Les herbicides sont appelés parfois désherbants, notamment en horticulture. Ce sont des matières actives ou des produits formulés ayant la propriété de tuer les végétaux (Coulibaly, 2005). Ce sont des produits aux structures chimiques complexes. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive (Benmahdi, 2008**).**Les plus utilisés des pesticides en tonnages et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes (Kesraoui-Abdessalem, 2008).

I.3.4. Efficacité des pesticides

Les formulations commerciales de pesticides se composent de deux éléments, la matière active, souvent hautement toxique, et les adjuvants qui lui servent de support. En raison de cette toxicité élevée, il est indispensable que tout traitement phytosanitaire soit au préalable très soigneusement étudié.

L'efficacité de l'action toxique d'un produit, tout comme sa capacité à atteindre un certain stade de l'organisme cible, sont largement fonction de sa persistance dans le milieu, et donc des processus de dégradation ainsi que de la vitesse de dégradation. Il a été constaté depuis quelques décennies que certains pesticides très employés, en particulier la plupart des insecticides organochlorés, présentent une remarquable stabilité dans le temps. Leur composition chimique reste inchangée. Ils peuvent être stockés, à des doses sublétales, par les organismes vivants, et sont ainsi susceptibles d'être progressivement accumulés et concentrés tout au long de la chaîne alimentaire. La vie animale toute entière se trouve ainsi menacée, même l'homme, qui se trouve à la tête de la chaine alimentaire peut être touché (Kesraoui-Abdessalem, 2008).

I.3.5. Processus de dégradation des pesticides dans l'environnement

La vitesse de disparition, ou le degré de persistance d'un produit, dépend d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être (Piart, 1978) :

- Mécaniques (pluie, vent) ou physiques (tension de vapeur, solubilité dans l'eau ou les lipides, co-distillation avec l'eau, phénomènes d'adsorption...) ;

• Chimiques (hydrolyse, oxydation, réduction, décarboxylation, isomérisation, photodégradation...) ;

• Biologiques (action des micro-organismes dans le sol et réactions enzymatiques dans les végétaux dans le cas des produits endothérapiques...) (Kesraoui-Abdessalem, 2008).

La vitesse de dégradation des pesticides est souvent exprimée en termes de demi-vie (DT_{50}), indiquée en années, mois ou en jours. Chaque pesticide se caractérise par sa propre valeur de demi-vie. Au terme de cette période, la moitié seulement de la quantité initiale de pesticide reste en place, tandis que l'autre moitié a été éliminée sous l'effet des processus de dégradation.

Des facteurs extérieurs tels que la température, le rayonnement lumineux et l'acidité des sols influent sur la vitesse de dégradation des différents pesticides. En règle générale, la dégradation d'un composé est considérée comme terminée après une période égale à cinq fois la demi-vie de ce produit. Par conséquent, le déversement des pesticides ne provoquera pas nécessairement la contamination des sols, si une période de plus de cinq demi-vies des pesticides considérés s'est écoulée depuis leur déversement (Murati, 2012).

I.3.5. Impacts environnementaux des pesticides

Les recherches consacrées à la dispersion des pesticides dans l'environnement ont prouvé la présence de ces produits dans plusieurs points de la biosphère qui n'ont subi aucun traitement **(**Schomburg et Glotfelty, 1991 ; Gregor et Gummer, 1989). Les mécanismes de dispersion sont variés. Lors de l'application qui s'effectue généralement sous forme de «spray», une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface, puis les eaux souterraines (Murati, 2012). Les phénomènes de transfert qui affectent les produits phytosanitaires sont très complexes et les réactions possibles de l'écosystème à leur présence sont largement méconnues (Weber, 1991**)**. La figure suivante présente les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les pesticides et les écosystèmes.

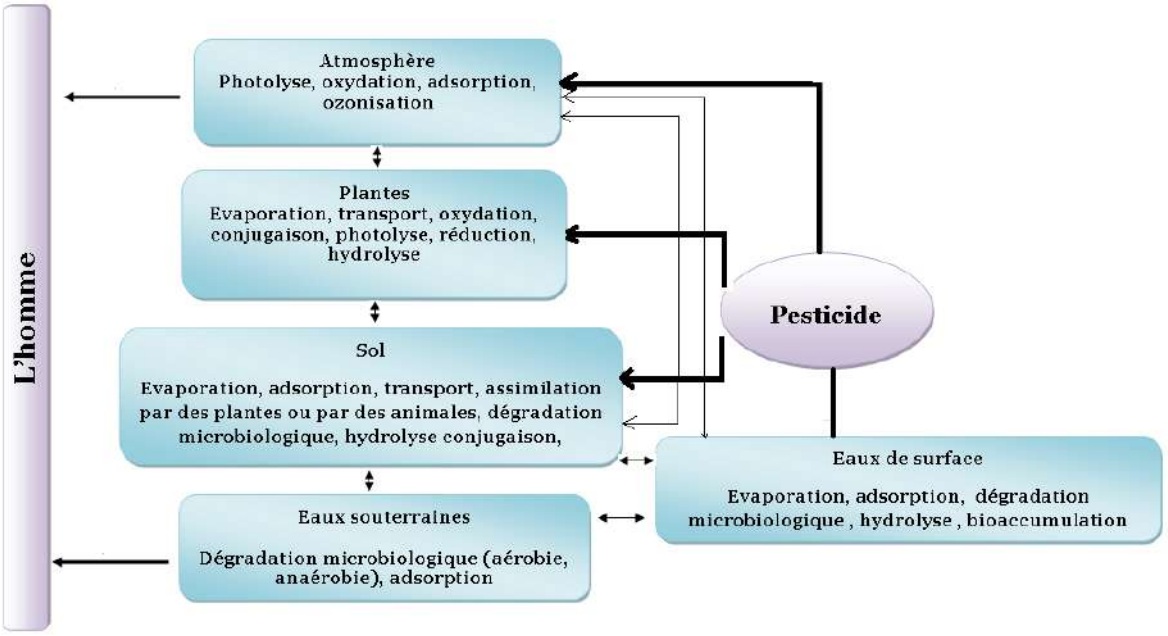


Figure I.2. Interactions entre les pesticides et les écosystèmes (El Bakouri, 2006).

Le transport des produits de traitement est gouverné par quatre facteurs majeurs:

• Les propriétés chimiques du produit : solubilité dans l'eau, ionisation, volatilité, persistance dans le milieu, présence ou l'absence de groupes réactionnels, etc.

• Les propriétés du sol : structure, type et quantité d'argiles, pourcentage de matière organique, pH, taux d'humidité, faune et flore, etc.

• Les conditions et le type d'application : taux d'application, surface traitée, nature de la cible, nature de la formulation, moment d'application, etc.

• Les conditions climatiques et hydrogéologiques : intensité et fréquence de la pluie, température du sol, profondeur de la nappe, etc. (El Bakouri, 2006)

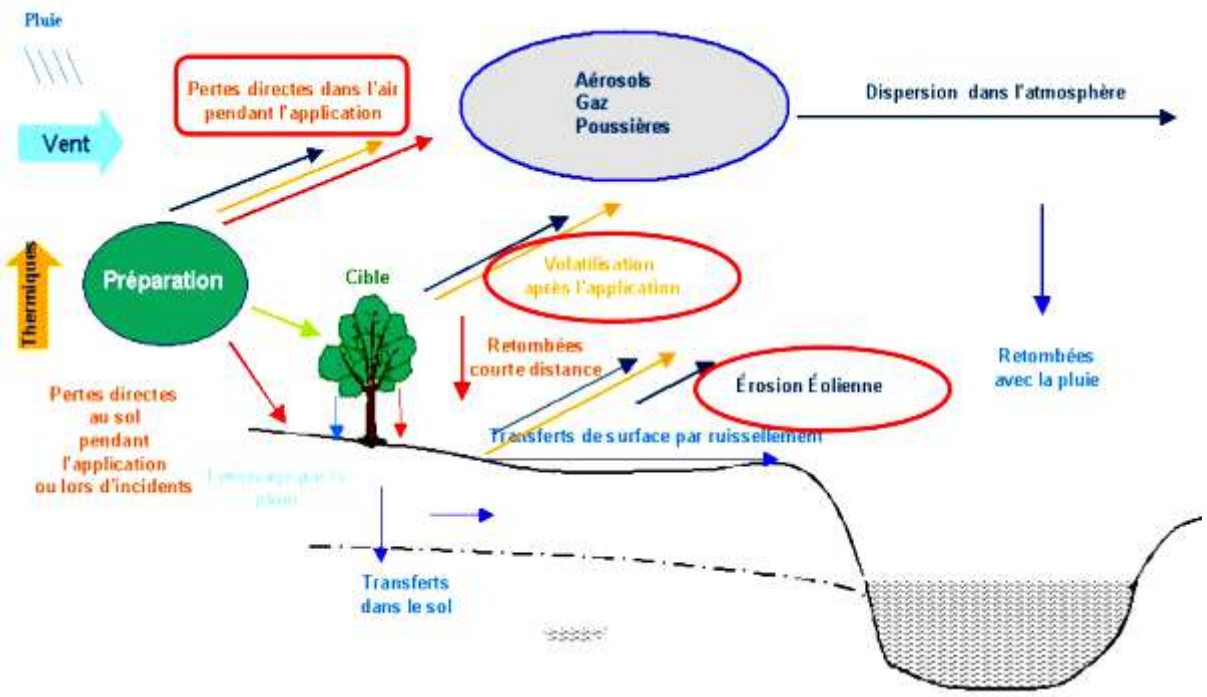


Figure I.3 Devenir des pesticides dans l'environnement (Aubertot *et al.*, 2005).

I.3.6. Impact des pesticides sur la santé

La contamination de l'homme par les pesticides peut se faire par différentes voies. Il peut les absorber via les aliments, l'eau, par contact avec la peau ou encore par inhalation. De plus, les pesticides regroupent un grand nombre de molécules dont les effets sur l'homme sont différents. Certains produits qui présentent une toxicité aiguë importante peuvent être éliminés facilement par l'organisme. A l'inverse, d'autres substances de toxicité moindre sont susceptibles de s'accumuler dans l'organisme et d'induire des effets à plus long terme qui sont difficilement quantifiables. Néanmoins, les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont probablement plus importants que leur toxicité directe. Ils peuvent être divisés en deux catégories : d'une part les effets chroniques sur la santé et d'autre part les effets écologiques.

Certains pesticides sont par ailleurs reconnus aujourd'hui comme étant des polluants organiques persistants, Leurs principales caractéristiques sont la persistance dans l'environnement, mais aussi la nocivité pour la santé tels que l'endrine, l'aldrine, la dieldrine, le chlordécone, le lindane ou encore le chlordane (El Mrabet, 2008).

De manière générale, dans la littérature scientifique, il a été montré que les résidus de pesticides peuvent entraîner des désagréments pour la santé comme des troubles de la reproduction, du développement et du système nerveux. Une toxicité neurologique aiguë,

l'affaiblissement du développement neurologique chronique, un dysfonctionnement des systèmes immunitaire, de reproduction et endocrinien ont également été rapportés. L'exposition aux pesticides peut aussi être la cause du développement de cancer (Hercegová et al., 2009). Les risques modérés liés à une mauvaise application incluent des maux de tête, des éruptions cutanées ou encore des troubles de la vision (Rekha et al., 2006). Les résultats issus de différentes études illustrent certains des effets néfastes pouvant être observés. Il a été effectivement mis en évidence qu'une exposition à certaines substances pouvait entraîner un dérèglement du système immunitaire (Rekha et al., 2006). Certains pesticides sont aussi considérés comme étant des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils interfèrent avec les hormones en simulant leur action. Par ailleurs, il a été montré que chez les agriculteurs, les cancers de la prostate et de l'estomac étaient plus fréquents (Meyer et al., 2003). Ce comportement a été confirmé par l'équipe de Quintanilla-Vega qui a identifié certains pesticides et leurs produits de dégradation comme des agents susceptibles de nuire à la fertilité masculine en particulier via une toxicité testiculaire (Sánchez-Peña et al., 2004). Par ailleurs, une étude conduite aux Etats Unis a mis en évidence la présence de résidus de pesticides dans différentes matrices : urine, sang, tissus adipeux et lait maternel. Le lien éventuel entre la présence de ces molécules dans le lait maternel et le développement anormal du fœtus et des malformations congénitales a été également souligné (Levario-Carrillo et al., 2004)

I.3.7. La toxicité des pesticides

En dépit de leur sélectivité et mode d'action spécifique, les pesticides exercent leur nocivité envers les organismes involontairement exposés, suite à la contamination de l'environnement et de la chaîne alimentaire. Ils sont cytotoxiques, neurotoxiques, embryotoxiques, mutagènes, tératogènes ou carcinogènes (Jawich, 2006).

La toxicité des pesticides dépend d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels on cite la nature de la formulation (solide, liquide ou gaz), les moyens d'application et d'emploi (pulvérisation, dispersion, etc.) et les conditions d'utilisation. Mais le facteur principal qui conditionne la toxicité de ces produits concerne le mode de pénétration et le devenir du produit dans l'organisme. Le schéma ci-dessous résume cet aspect toxicocinétique (Periquet, 1986**)**.

• La pénétration par voie respiratoire est la plus redoutable car l'air pulmonaire et le sang circulant sont directement en contact.

• La pénétration par voie cutanée dépend de l'affinité du produit pour la barrière cutanée, de l'état de la peau et de la surface exposée.

• Le mode de pénétration digestive est rare pour des quantités importantes (suicide), mais il est d'une importance capitale pour les ingestions répétées de petites quantités de produits (El Bakouri, 2006).

I.4. Procédés de traitement

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques, biologiques, électrochimiques et par procédés d'oxydations avancées. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée. Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

I.4.1. Les procèdes classiques

I.4.1.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines (Vroumsia et al., 1996 , Daumer et al., 2007). Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas de contaminants non favorables au traitement biologique (difficilement minéralisables), il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs plus efficaces que ceux adoptés dans des procédés de traitement conventionnels. De plus, ces techniques génèrent des quantités de boues biologiques importantes à retraiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DBO5/DCO>0.5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 0.2 **(**Loehr, 1977). Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro (Bliefert et Perraud., 2001). Actuellement, il est admis que les procédés biologiques représentent un faible impact environnemental et rentrent donc bien dans la liste des technologies économiques utilisables pour le traitement de l'eau.

Les procédés biologiques font appel à des microorganismes tels que les bactéries, les levures ou les moisissures pour la réduction de la charge organique des eaux résiduelles ou

l'élimination des micropolluants toxiques spécifiques, récalcitrants aux techniques de la filière physiques de traitement de l'eau.

Dans certains cas, des traitements tertiaires (désinfection, oxydation avancé,…) sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. A titre d'exemple, les rejets dans les eaux de baignade, dans des lacs souffrant d'un phénomène d'eutrophisation ou dans des zones d'élevage de coquillages sont concernés par ce troisième niveau de traitement. La réduction des odeurs peut encore être l'objet d'attentions particulières.

Bien qu'ils soient les procédés moins onéreux, les procédés biologiques restent souvent insuffisants dans le traitement de la pollution due aux substances non biodégradables et/ou toxiques. Ils présentent aussi des quantités importantes de boues biologiques nécessitant des opérations supplémentaires (Murati, 2012).

I.4.1.2. Procédés physiques

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que l'adsorption sur charbon actif ou la filtration membranaire (Murati, 2012).

I.4.1.2.1. Adsorption sur charbon actif

Le traitement des eaux polluées par des pesticides peut, selon la situation, faire appelle à l'utilisation de charbon actif en poudre ou de charbon actif en grain. Le choix du charbon actif adapté dépend notamment de la concentration de pesticides présents dans l'eau à traiter, du mode d'utilisation du charbon actif (en poudre ou en grain) et des autres composés à éliminer de l'eau.

Le charbon actif en poudre permet de faire face à une pollution accidentelle ou saisonnière de la ressource, provoquée par des rejets d'effluents agricoles ou industriels (Chilton et al., 2002). Il peut être introduit au sein d'une installation de production d'eau potable ou de dépollution des eaux usées, en amont d'une filière de traitement de l'eau, ou encore être injecté directement dans les eaux de surface.

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu des pesticides et autres polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en pesticides et autres matières organiques présentes dans l'eau (Murati, 2012).

I.4.1.2.2. Filtration membranaire

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dans le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer.

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et de solide en suspension (Gomella et Guerrée, 1978), et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation, nano-filtration et osmose inverse. Parmi ces procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques, en l'occurrence les pesticides de petite taille moléculaire. L'osmose inverse reste la plus répandue (Murati, 2012).

I.4.1.3. Procédés chimiques

Les traitements primaires regroupent les procédés physiques ou physico-chimiques visant à éliminer par décantation une forte proportion de matières minérales ou organiques en suspension. A l'issue du traitement primaire, seules 50 à 60 % des matières en suspension sont éliminées. Ces traitements primaires ne permettent d'obtenir qu'une épuration partielle des eaux usées. Ils ont d'ailleurs tendance à disparaître en tant que traitement unique, notamment lorsque l'élimination de la pollution azotée est requise. Pour répondre aux exigences réglementaires, une phase de traitement secondaire doit être conduite.

L'oxydation chimique est utilisée dans le traitement des eaux, principalement dans le but de dégrader des composés soit toxiques, soit peu ou pas biodégradables. L'ozone, (O_3), à cause de son pouvoir oxydant élevé, est majoritairement utilisé, la chloration étant réservée à la désinfection de l'eau potable avant sa distribution (Okumura, 1992). Ainsi, l'ozonation permet la dégradation de nombreux composés toxiques (tels que les pesticides) lors de la potabilisation des eaux de surface ou souterraines avant la filtration sur charbon actif. L'ozonation est également mise en œuvre dans le cas de l'épuration des rejets toxiques ou non biodégradables (effluents industriels ou agricoles).

I.4.1.4. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires (Kim et al., 2008), les techniques d'adsorption, d'échange d'ions, de séparation sur charbon actif et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation). Le principe de ces techniques est de concentrer les polluants, puis de les incinérés ou les mettre en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

I.4.1.5. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau I.2 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I.2 Comparaison des différents procédés de dépollution (Kesraoui-Abdessalem, 2008, Glaze et Chapin, 1987)

Procédés	**Caractéristiques**	**avantages**	**Inconvénient**
Biologiques	Utilisation de culture bactérienne	-Peu onéreux -Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradables -faible cout de traitement -approprié pour les polluants particulaires	-production importante de boue - non efficace contre les polluants toxiques - grands besoins énergétiques -nécessite des grands réservoirs d'aération
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatif	Séparation des polluants particulaire ou dissous	-Cout d'investissement et énergétique élevé -génération des concentras
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales -utilisation simple et rapide -réduction significative de la DCO	-utilisation de produits chimiques -formation de boues -pré et post traitements nécessaire - produits d'oxydation inconnus
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2, O_3)	Oxydation chimique des polluants -peu ou pas de déchets -augmentation de la biodégradabilité	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires) -gestion des oxydants

I.4.2. Méthodes électrochimiques

I.4.2.1 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.

I.4.2.2. Electro-flottation

L'électroflottation 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'électroflottation 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'électroflottation. 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'électroflottation. (Mallikarjunan et Vencatachalam, 1984).

I.5. Procédé d'électrocoagulation (EC)

I.5.1. Historique du procédé

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20ème siècle. Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (rapporté par Picard, 2000) qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande-Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter l'eau de mer par électrolyse. Une demande de licence a été déposée par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures (Zongo, 2009). En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium (Debillemont, 1996). En 1912, deux autres stations de traitement des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

Matteson et al., (1940) décrivait un ‘’coagulateur électronique’’ qui faisait dissoudre l'aluminium (à partir de l'anode) par voie électrochimique, en faisant réagir ceci avec des ions hydroxyles(à partir de la cathode) pour former des hydroxydes d'aluminium.

L'hydroxyde d'aluminium floculent et coagulent les solides en suspension et purifie ainsi de l'eau. En 1946, Stuart a étudié plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina (1947) s'est basé sur les résultats de Stuart pour réaliser une comparaison économique des deux procédés. Il a estimé que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes. Holden (1956) s'est intéressé à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) a proposé un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. Back et al., (1974) employaient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, Strokach en URSS, évoque divers « électrocoagulateurs », permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik a réalisé un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques (Bennajah, 2007).

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt.

L'EC a commencé à regagner de l'importance à la fin du XXe siècle avec les progrès des procédés électrochimiques et la réglementation sur les rejets de plus en plus stricte (Khemis, 2005), imposant d'étendre le spectre des solutions de traitement. Son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels utilisent maintenant l'électrocoagulation pour le traitement de leurs effluents. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Celle-ci a été démontrée sur divers polluants (Daneshvar et al., 2007 , Petsriprasit et al., 2010). Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et ont montré une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. L'électrocoagulation est efficace

pour l'élimination des métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la demande chimique en oxygène (DCO), du carbone organique total (COT), des matières en suspension (MES), des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses. D'autres effluents industriels ont été épurés avec succès avec cette technique (Moreno et al., 2007a). Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est dû en partie aux coûts d'investissement et d'exploitation relativement moins élevés que pour les autres procédés (Yilmaz et al., 2007).

I.5.2. Principes de l'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

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.

Il est généralement admis que l'électrocoagulation implique trois étapes successives (Mollah et al., 2001):

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique des électrodes sacrificielles
- La déstabilisation des contaminants, des matières en suspension et la rupture des émulsions
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

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

- Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées, ce qui est réalisé par l'interaction des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, du passage du courant à travers la solution.
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans les eaux usées, ceci est causé par

les contre-ions, produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent les répulsions électrostatiques interparticulaires pour que les forces de van der Waals prédominent, ce qui provoque ainsi la coagulation.

- Formation de flocs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

Le procédé d'électrocoagulation (Figure I.4) peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

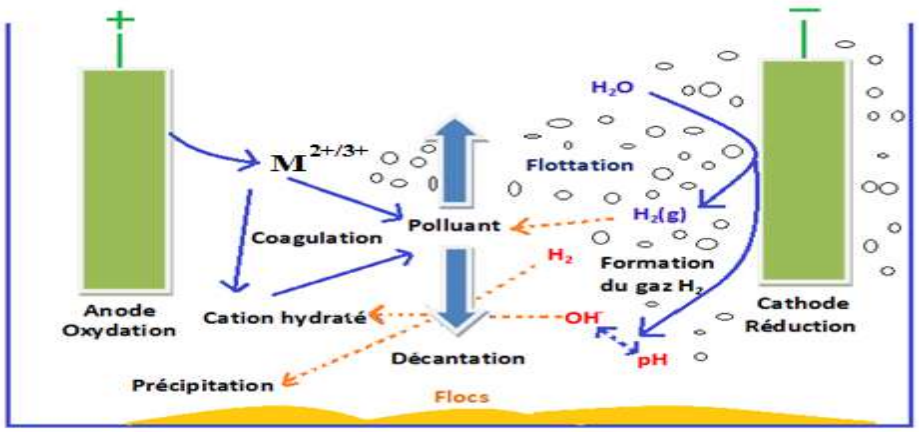


Figure I.4 Schéma du principe de l'électrocoagulation

I.5.3.Réactions aux électrodes (Loi Faradique)

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances. Les réactions électrochimiques peuvent être résumées comme suit :

- A l'anode, on a l'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon les réactions suivantes (Chen et Hung, 2006, Belhout et al , 2010)

Pour une anode en aluminium, on a les réactions suivantes :

$$Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+} \qquad \text{(I .1)}$$

Dans des conditions alcalines

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \qquad \text{(I .2)}$$

Dans des conditions acides

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad \text{(I .3)}$$

Pour une anode en fer, on a :

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+} \quad \text{(I .4)}$$

Dans des conditions alcalines

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \quad \text{(I .5)}$$

Dans des conditions acides

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{2+} + 3OH^- \quad \text{(I .6)}$$

En outre, il y a réaction de dégagement d'oxygène:

$$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2 \quad \text{(I .7)}$$

La réaction à la cathode est la suivante :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad \text{(I .8)}$$

Les ions ferriques à des niveaux variés d'hydratation forment dans l'effluent les hydroxydes ferriques qui sont responsables des flocs bruns qui précipitent. Même s'il est souvent ressorti que les hydroxydes ferriques favorisent le traitement, plusieurs autres hydroxydes et oxydes sont souvent cités (Treille, 1973 , Dalrymple, 1995).

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu.

Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques (Yilmaz et al., 2005 , Mollah et al, 2004):

- les monocomplexes: $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
- les polycomplexes: $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$
- les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, Al_2O_3

Can et al., (2006) rappellent que les flocs polymérisent et $nAl(OH)_3$ donnent $Al(OH)_{3n}$.

La Figure I.5 schématise convenablement l'ensemble des formes des espèces de l'aluminium en solution en fonction du pH.

Dans le cas du fer, on a les complexes tels que $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$ et FeO(OH), $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$ (Gomes et al., 2007).

Les complexes s'adsorbent sur les particules et annulent aussi leurs charges colloïdales, ceci se passe en général dans le cas de la coagulation chimique. On note les différences au niveau de la source de coagulant chimique et électrochimique et au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation qui facilite la migration des espèces.

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation d'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées. La taille des microbulles est assez faible et estimée entre 20 et 30µm. Ces bulles empêchent ou réduisent la formation des

dépôts sur la cathode et donc augmentent le rendement de l'EC quel que soit le type d'électrode utilisé.

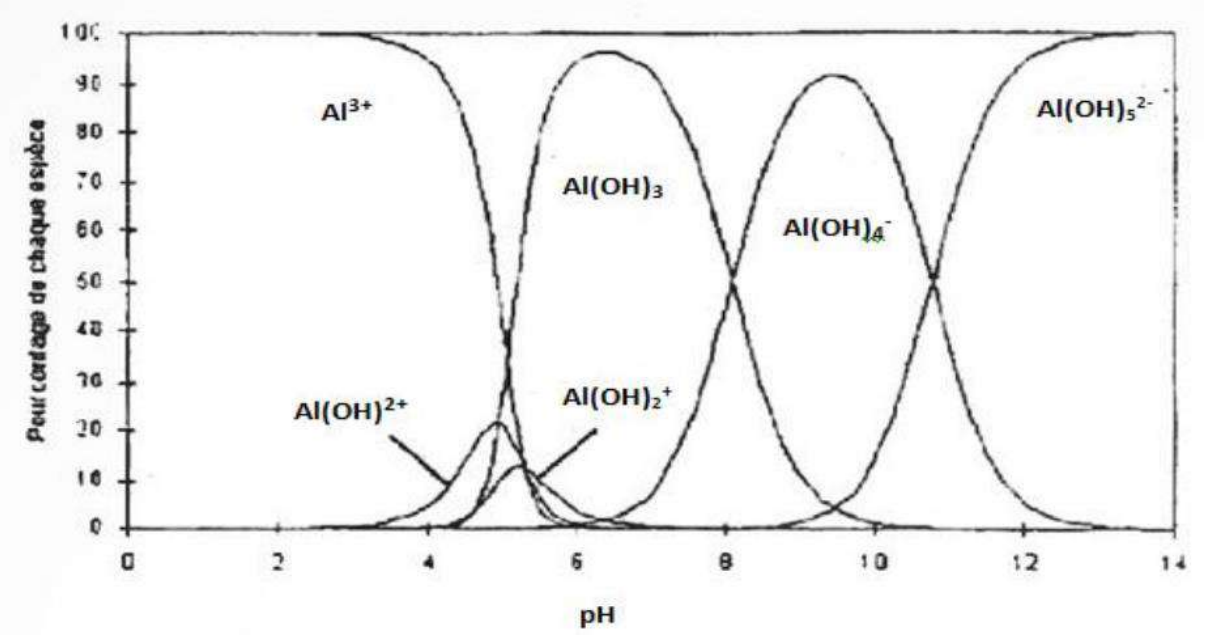


Figure I.5 : Diagramme de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH (Yilmaz et coll, 2007)

Dans le cas des électrodes en fer, l'oxydation de l'eau à l'anode par la formation d'oxygène contribue à oxyder les ions ferreux en ferriques pour rendre la flottation efficace (Drogui et al., 2007). Le rendement faradique très supérieur à l'unité lorsque les électrodes d'aluminium sont utilisées peut s'expliquer par l'oxydation chimique de l'aluminium par les ions OH^- produits selon (Picard, 2000 , Khemis, 2005) ou bien par la présence de Cl qui réduit la passivation de l'aluminium (Khemis, 2005).

I.5.4. Différents matériaux utilisés pour les électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées sont celles en fer et en aluminium. Cependant des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrode. Le Tableau I.1 illustre quelques couples d'anode/cathode qui sont utilisés en électrocoagulation.

Tableau I-3 Matériaux d'électrodes utilisés en EC

Electrodes utilisées	**Références**
Anode en plomb et cathode en acier inox	Vik et al., (1984)
Titane /Platine et Ti/Pt/Ir	Garrote et al., (1995)
Fe/Fe	Ibanez et al., (1995), Ögütveren and Koparal (1997), Ibanez et al., (1998), Hansen et al., (2006), Lai et al. (2006), Mrozowski et al. (1983), Golder et al. (2005), Wilcock et al. (1996), Christoskova et al. (1988), Do et Chen (1994), Zaroual et al. (2006), Golder et Samanta (2006), Meneses et al. (2005), Ün et al. (2006), Daneshvar et al. (2006).
Fe/Al ou Al/Fe	Gao et al. (2005), Mollah et al. (2004), Holger (1995), Damien et al. (1992), Mrozowski et Zielinski (1983), Kobya et al. (2006), Can et al. (2006).
Ti/acier	Jordao et al. (1997).
Comparaison Al et Fe Al/Al	Golder et al. (2006), Kobya et al.(2006). Murell, Wilfried Anthony (1987), Donini et al. (1994), Groterud et Smoczynski (1992), Biotys (1995), Lu et al. (1999), Rubach et Saur (Octobre 1997), Michel (1996), Khemis et al. (2006), Kobya et al. (2006), Ögütveren et Koparal (1997), Lai et Lin (2006), Mrozowski et Zielinski (1983), Do et Chen (1994).
Al/Cu et Fe/Cu	Tsai et al. (1997)
Al/Sn	Kliskic et al. (1998).
Zn/Ni	Roev et Gudin (1996)

I.5.5. Différents types d'électrodes et de connexions électriques

Plusieurs technologies d'électrocoagulation existent. Les cellules électrochimiques peuvent être montées en série ou en parallèle seules ou associées à d'autres types de procédés tels que les méthodes biologiques, les filtres presses, des décanteurs ou d'autres méthodes physiques de traitement.

Une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces (Can et al., 2003). Ceci est rendu possible par l'utilisation d'électrodes supplémentaires monopolaires ou bipolaires.

a/ Electrodes monopolaires

Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série.

- **Connexion en parallèle**

La Figure I.6 montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle.

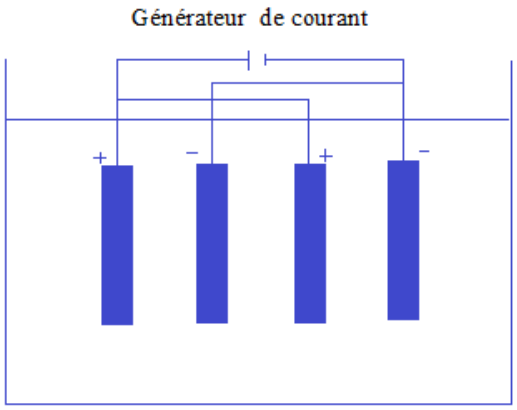


Figure I.6 Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires (Mollah et al., 2004a)

Cette cellule d'EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles ». L'anode sacrificielle abaisse le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode ; les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes (Mollah et al., 2004b).

- **Connexion en série**

Comme le montre la Figure I.7, chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette disposition de cellules EC avec des électrodes monopolaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

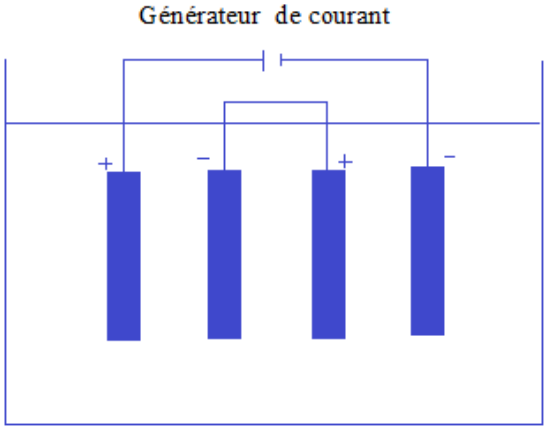


Figure I.7 Connexion en série d'électrodes monopolaires (Mollah et al., 2004a)

Dans un montage en série, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes, la tension (différence de potentiel) nécessaire sera plus importante, puisque les résistances s'additionnent. Il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées (Bennajah, 2007).

b/ Electrodes bipolaires

Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la Figure I.8.

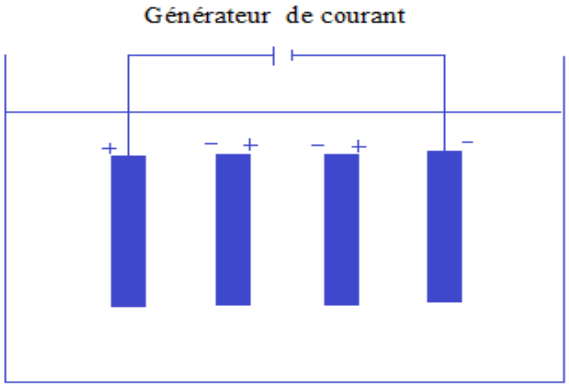


Figure I.8 Connexion des électrodes bipolaires

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

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que, pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent. En mode en série, l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes). Pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées.

Selon Prétorius et al.,(1991) et Rajeswhar et Ibanez, (1997), il est économiquement plus

rentable de transformer un courant alternatif en courant continu de faible intensité et forte tension, que de le transformer en courant continu de forte intensité et de faible tension. Pour ces raisons, Golder et al., (2006) et Ayhan et al., (2007), estiment que l'utilisation du mode en série est plus judicieux et conseillent, en outre, le fonctionnement bipolaire car celui-ci ne nécessite le branchement que de deux connexions (quel que soit le nombre d'électrodes), il en résulte donc une moindre consommation électrique.

I.5.6. Principales lois de l'électrolyse

Le procédé d'électrocoagulation met en œuvre plusieurs types de phénomènes tels que les réactions chimiques inter-ioniques, les réactions électrochimiques d'oxydoréduction, les phénomènes physiques de transfert de charge à l'interface électrode solution, les adsorptions physiques ou chimiques entre hydroxydes et polluants et adsorption chimique entre les ions métalliques et la pollution, l'hydrodynamique dans l'espace inter-électrodes, les interactions gaz-liquide plus précisément entre les gaz produits et la solution.

La compréhension de tous ces phénomènes est indispensable pour la maîtrise et l'optimisation du procédé. Cela se fait par la maîtrise d'un certain nombre de lois :

- Cinétique de transfert de charge ou loi de Buttler-Volmer
- Loi de Faraday
- Expression de la tension de cellule
- Energie consommée et rendements d'électrolyse

I.5.6.1. Cinétique de transfert de charge ou loi de Buttler-Volmer

La cinétique de transfert de charge et de matière qui se produit à l'interface électrode-solution régit les courbes courant-potentiel. On distingue essentiellement dans la réaction, le transfert de l'espèce A du sein de la solution vers la surface d'électrode, l'adsorption chimique ou physique de A selon sa nature à la surface de l'électrode, le transfert de charge entre la surface et l'espèce adsorbée conduisant à la formation de B, la désorption de l'espèce B et le transfert de l'espèce B depuis la surface vers l'électrolyte. La Figure I.9 illustre les étapes de transfert de matière dans une cellule électrochimique.

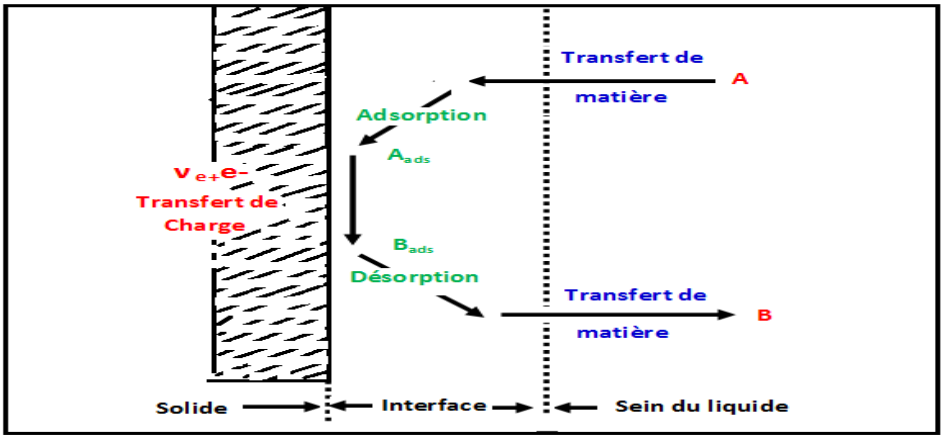


Figure I.9 Etapes de transfert de matière dans une cellule électrochimique (Khemis, 2005)

L'équation de Butler-Volmer donne la variation de la densité de courant en fonction de la surtension en absence de limitation par le transfert de matière et dans le cas d'une réaction réversible. Sa formule est donnée par la relation (I.9)

$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha.\frac{veF}{RT}\eta\right) - \exp(-(1-\alpha).\frac{veF}{RT}\eta)\right] \quad \text{(I .9)}$$

où i_0, la densité de courant d'échange est donnée, selon cette théorie, par :

$$i_0 = nFk^0(C^0_{Red})^{\alpha}(C^0_{Ox})^{1-\alpha} \quad \text{(I .10)}$$

Où km est le coefficient de transfert de charge.

La relation (I.9) peut être simplifiée dans les cas suivants :

- A faible valeur de surtension au voisinage de l'équilibre thermodynamique, la densité de courant est exprimée par une relation linéaire simple :

$$i = i_0 . \frac{veF}{RT}\eta \quad \text{(I .11)}$$

- A forte valeur absolue de surtension, l'expression de la densité de courant s'exprime par :
  - Pour l'anode

$$i = i_0 . \exp\left(\alpha.\frac{veF}{RT}\eta a\right) \quad \text{(I .12)}$$

  - Pour la cathode

$$i = -i_0 . \exp\left(-(1-\alpha).\frac{veF}{RT}\eta c\right) \quad \text{(I .13)}$$

La surtension s'exprime par la relation de Tafel : $\eta = a + b\ln|i|$

I.5.6.2. Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal,
- A la cathode, la réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I.t.M}{n.F} \qquad \text{(I .14)}$$

Où m est la masse du métal dissous ou de gaz formé (g), I est l'intensité du courant imposé (A), t est la durée d'électrolyse (s), M est le poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol), F est la constante de Faraday (96500 $C.mol^{-1}$) et, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Si le modèle d'électrolyse comprend p électrodes, et est alimenté par un liquide ayant un débit Q_e, alors :

$$Q_m = \frac{m(p-1)}{Qe} \qquad \text{(I .15)}$$

Où Q_m est le débit massique de métal dissous ($kg.h/m^3$), Q_e est le débit d'alimentation de la cellule (m^3/h), p est le nombre d'électrodes et m, la quantité théorique de métal dissous (kg).

Une partie de l'énergie imposée peut être utilisée par des réactions secondaires, d'où la notion de rendement faradique. Il se détermine par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de B sur la quantité d'électricité réellement consommée ou produite.

Soit la réaction suivante:

$$A + \nu_e e^- \longrightarrow B \qquad \text{(I .16)}$$

Le rendement faradique est donné par

$$\Phi = \frac{n.F}{Q}\frac{m_B}{M_B} \qquad \text{(I .17)}$$

Où Q est la charge électrique et m, la masse de l'espèce B formée

I.5.6.3. Tension de cellule

Lorsque le courant circule dans une cellule électrochimique, il en résulte une augmentation de la tension. Cette tension se décompose en plusieurs éléments (Figure I.10):

- Le potentiel d'équilibre réversible de l'anode, $E_{0,a}$
- La surtension d'activation à l'anode, $\eta_{Aa,}$ qui est fonction de la densité de courant
- La surtension de diffusion à l'anode, η_{Da}, résultant de la différence de concentration de l'espèce A entre l'anode et l'électrolyte, par la relative lenteur des phénomènes de diffusion-convection.
- La chute ohmique dans la masse de la solution, qui transforme une partie de l'énergie électrique fournie en chaleur par effet Joule
- La surtension de diffusion à la cathode η_{Dc}, générée par le gradient de concentration au voisinage de la cathode.
- La surtension d'activation η_{Ac} de la réaction électrochimique se produisant à la cathode
- Le potentiel d'équilibre réversible de la cathode, E0c

La tension appliquée est ainsi donnée par l'équation suivante:

$$Uc = Ea - Ec + \eta_{Aa} + \eta_{Da} + |\eta_{Dc}| + |\eta_{Ac}| + R_s.I \qquad (I.18)$$

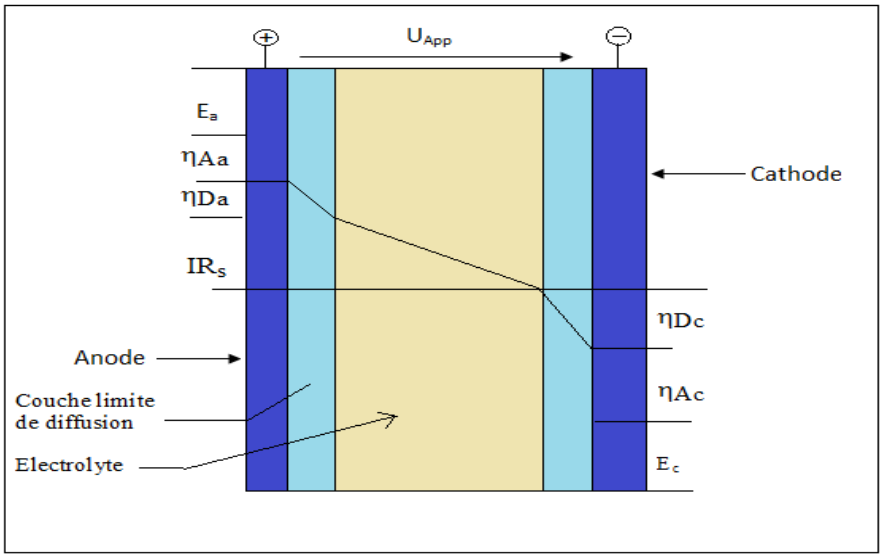


Figure I.10 Décomposition de la tension de cellule (Khemis, 2005)

R_s est la résistance ohmique de l'électrolyte.

Dans notre dispositif où les électrodes planes sont placées en parallèle et vis-à-vis à une distance d l'une de l'autre, on a :

$$R_s = \frac{d}{A.k} \qquad \text{(I .19)}$$

Où A qui représente la surface géométrique d'une face d'électrode et κ la conductivité de l'électrolyte.

I.5.6.4. Energie et rendements d'électrolyse

En plus du rendement faradique, on définit aussi un rendement par rapport à l'énergie consommée lors de la formation d'une mole de B. Ce rendement est défini par le rapport entre l'énergie théorique nécessaire à la formation d'une mole de B et l'énergie réellement consommée pendant l'électrolyse.

Ce rendement d'électrolyse peut se simplifier à

$$\Phi_E = \Phi \frac{U_0^0}{U_c} \qquad \text{(I .20)}$$

Où Φest le rendement faradique, $U_0{}^0$ est la différence de potentiel standard de la réaction anodique ou cathodique et U_c, la tension réelle de la cellule.

La différence de potentiel est proportionnelle à l'opposé de la somme des variations d'enthalpie libre des processus anodiques et cathodiques, ΔG, ce qui donne la relation suivante du rendement d'électrolyse.

$$\Phi_E = \frac{-\Delta G}{vF.U_c}\Phi \qquad \text{(I .21)}$$

Le facteur $\frac{-\Delta G}{vF.U_c}$correspond à un rendement en tension $\frac{U_0^0}{U_c}$

L'énergie électrique consommée, exprimée en Watt heure ou en Joule, s'exprime en fonction de la tension réelle U_c, de l'intensité I et de la période considérée Δt :

$$W = Uc.I.\Delta t \qquad \text{(I .22)}$$

I.5.6. Facteurs influençant l'électrocoagulation

I.5.6.1. Effet de la densité de courant ou de charge en cours de chargement

L'alimentation en courant d'un système d'EC détermine la quantité des ions Al^{3+} ou Fe^{2+} libérés à partir des électrodes respectives. Pour l'aluminium, la masse électrochimique équivalente est 335.6 mg/A.h. Pour le fer, sa valeur est de 1041 mg/A.h. Un courant fort

signifie une petite unité d'EC. Toutefois, lorsqu'un courant très fort est utilisé, il y a une forte chance de gaspiller de l'énergie électrique en chauffant de l'eau. Plus important encore, une très grande densité de courant se traduirait par une diminution significative de l'efficacité de courant. Pour que le système d'EC fonctionne pendant une longue période de temps sans entretien, sa densité de courant est suggérée d'être entre 20-25 A/m^2 sauf s'il existe des mesures prises pour un nettoyage périodique de la surface d'électrodes. La sélection de la densité de courant doit être faite avec d'autres paramètres opérationnels tels que le pH, la température ainsi que le débit pour assurer une efficacité de courant élevée. L'efficacité de courant pour une électrode aluminium peut être de 120 à 140% tandis que celle pour le fer est d'environ 100%. Pour une électrode en aluminium, les valeurs d'efficacité de courant supérieurs à 100% sont attribuées à l'effet de la corrosion par piqûres en particulier lorsqu'il y a présence des ions chlore. L'efficacité de courant dépend de la densité de courant ainsi que les types d'anions. Une efficacité de courant considérablement amélioré, jusqu'à 160%, a été obtenue lorsque des sons à basse fréquence ont été appliqués à des électrodes de fer (Kovatchva et Parlapanski, 1999). La qualité de l'eau traitée dépend de la quantité d'ions produite (mg) ou de la charge en cours de chargement, le produit du courant et du temps (A.h).

I.5.6.2. Effet du pH

Les effets du pH de l'eau ou des eaux usées sur l'EC sont réfléchis par l'efficacité de courant ainsi que la solubilité des hydroxydes métalliques. Quand il y a présence des ions chlorure, la libération de chlore serait également affectée. Il est généralement constaté que l'efficacité de courant en cas d'aluminium est plus élevée à des conditions acides ou alcalines qu'à l'état neutre. L'efficacité du traitement dépend de la nature des polluants. Le meilleur taux d'élimination des polluants a été trouvé à un pH environ 7.Cependant, la consommation d'énergie est, supérieure à un pH neutre en raison de la variation de la conductivité. Lorsque la conductivité est élevée, l'effet du pH n'est pas significatif.

Le pH des effluents après traitement par électrocoagulation augmenterait pour des affluents acides, mais diminuerait pour des affluents alcalins. C'est l'un des avantages de ce procédé. L'augmentation de pH à des conditions acides, a été attribuée à un dégagement d'hydrogène aux cathodes, la réaction (I.23) (Vik et al., 1984)

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad \text{(I. 23)}$$

En effet, outre le dégagement d'hydrogène, la formation de $Al(OH)_3$ à proximité de l'anode permettrait de dégager H^+ qui conduit à diminuer le pH.

En outre, il y a également la réaction de dégagement de l'oxygène qui conduit à la diminution du pH. En présence des ions de chlore, les réactions chimiques suivantes ont lieu :

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \quad \text{(I. 24)}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + Cl^- + H^+ \quad \text{(I. 25)}$$

$$HOCl \rightarrow OCl^- + H^+ \quad \text{(I. 26)}$$

Par conséquent, l'augmentation du pH en raison de l'évolution de l'hydrogène est plus ou moins compensée par la libération de H^+ (réaction ci-dessus).

L'augmentation du pH pour un influent acide peut être due à la libération de CO_2 à partir du barbotage de l'hydrogène, en raison de la formation de précipités d'autres anions avec l'Al^{3+}, et en raison du déplacement de l'équilibre vers la gauche pour les réactions de libération de H^+. En ce qui concerne la diminution du pH dans des conditions alcalines, il peut être le résultat de la formation d'un précipite d'hydroxyde avec d'autres cations, la formation de $Al(OH)^-_4$(Chen et al., 2000).

$$Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)^-_4 \quad \text{(I. 27)}$$

Il a été trouvé que les meilleurs taux d'élimination des polluants sont à un pH proche de la neutralité en utilisant des électrodes d'aluminium. Lorsque une électrode de fer a été utilisé dans le traitement des eaux usées issus de l'industrie textiles, l'influent alcaline a permis d'obtenir une meilleure couleur ainsi qu'un meilleur taux d'élimination de DCO (Li et al., 1995).

I.5.6.3. Effet de la Température

Bien que l'électrocoagulation existe depuis plus de 100 ans, l'effet de la température sur cette technologie n'a pas été très bien étudié. Pour le traitement de l'eau, les littératures de l'ex-URSS (Li et al., 1995) montrent que l'efficacité de courant pour une électrode en aluminium augmente initialement avec la température jusqu'à environ 60°C dans laquelle une efficacité de courant maximale a été constatée. De plus l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'efficacité de courant. L'augmentation de la température avec l'efficacité de courant a été attribuée à l'augmentation de l'activité de destruction de la couche d'oxyde d'aluminium sur la surface de l'électrode. Lorsque la température est trop élevée, il existe un rétrécissement des grandes pores du gel d'$Al(OH)_3$ résultant en flocs plus denses

qui sont plus susceptibles de se déposer sur la surface de l'électrode. Similaire à la l'efficacité de courant, la consommation d'énergie donne également un maximum à une valeur de température plus faible, 35°C, pour le traitement des eaux usées contenant des l'huiles (Pazenko et al., 1985).Cela a été expliqué par les effets opposés de la température sur l'efficacité de courant et la conductivité des eaux usées. Une Température plus élevée donne une conductivité plus élevée donc une consommation d'énergie plus faible.

I.5.7. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

Le procédé d'EC présente aussi bien des avantages que des inconvénients comparativement aux procédés physico chimiques.

I.5.7.1 Avantages

Les principaux avantages sont résumés dans ce qui suit **(**Siringi et al., 2012).

1. L'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuelle.
2. Le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au goût, claire, sans couleur et inodore.
3. l'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval.
4. Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permettre de réduire le temps et les coûts de traitement de ces boues
5. L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessite des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
6. Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.

7. La technique d'EC peut être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.

8. L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuse pollution et composés dissous tel que la DCO, MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.

9. L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

10. La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.

I.5.7.2. Inconvénients

1. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par effetd'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.

2. Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.

3. La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.

4. L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions.

I.6. Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.6.1. Définition et principe des POA

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux polluées dans des conditions de pression et de température ambiante générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles ($^{\bullet}OH$)) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau (Glaze et Chapin, 1987).Le développement des POA pour le traitement

des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $^{\bullet}OH$.

Les radicaux hydroxyles sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques contenus dans l'eau soit en sous-produits biodégradables, soit conduire à la minéralisation (transformation en eau, dioxyde de carbone et ions minéraux) (Oturan, 2000 , Murray et Parsons, 2004).

Les POA ont un certain nombre d'avantages par rapport aux procédés d'oxydation classiques (Domènech et al., 2001 , Gabardo, 2005, De Freitas et al., 2013).

- Capacité d'assimiler une grande variété de composés organiques;
- Minéralisation complète des polluants;
- Destruction des composés réfractaires résistants aux autres traitements, tels que le traitement biologique;
- Peut être intégré avec d'autres processus tels que le traitement avant ou après ;
- Utilisation dans le traitement des eaux usées ayant une toxicité très élevé qui peut provoquer des difficultés dans le processus de traitement biologique;
- Autorisation du traitement in situ;
- Développement des produits intermédiaires qui peuvent être soumis à un post-traitement qui peut être minéralisée;
- Amélioration des propriétés organoleptiques de l'eau traitée;
- Un pouvoir oxydant très fort avec une cinétique d'oxydation élevé.

Les POA peuvent être classifiés (Figure I.11) selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles : chimique, photochimique, électrochimique et sonochimique.

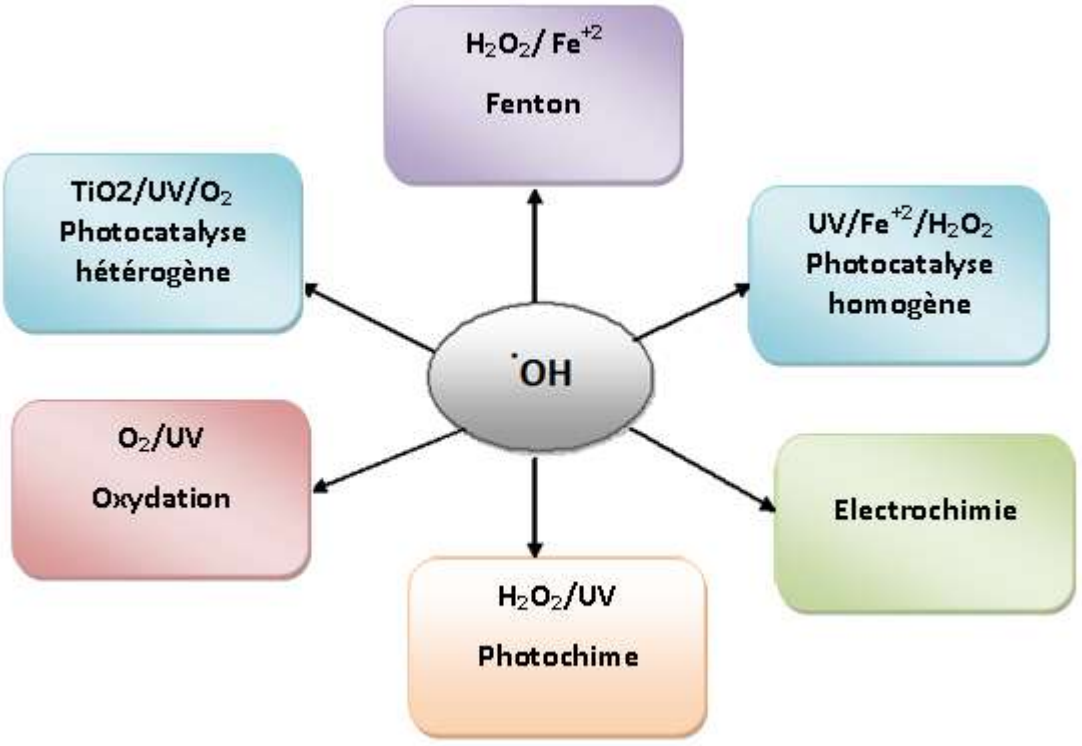


Figure I.11 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

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 $R^{\cdot}$.

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 DBO5 / 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.6.2. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH^{o}) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992a, b). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (Maestre, 1991, Pulgarin et al., 1994). Le radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$) est un oxydant fort avec un potentiel standard d'oxydo- réduction de E° = 2,8 V/ESH:

$$^{\bullet}OH + e^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O \qquad \text{(I. 28)}$$

Ces radicaux sont des espèces extrêmement réactives et par conséquent sont capables d'attaquer les polluants organiques avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10^{7} -10^{1O} mol L^{-1} $^{s-1}$(Lhomme et al, 2008). Les radicaux hydroxyles sont caractérisés également par la rapidité et la faible sélectivité qui peuvent être considérés comme des attributs utiles pour un oxydant utilisé dans le traitement des eaux résiduaires pour résoudre des problèmes de pollution (Hoigne, 1997).

Le pouvoir d'oxydation de divers oxydants chimiques est donné dans le Tableau I. 4. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisables en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor.

Tableau I-4 Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux **(**CRC Handbook, 1985*).*

Oxydant	**Réaction**	**Potentiel standard, E^0 (V/ESH)**	**Eq**
Radical hydroxyle	$^{\bullet}OH + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O$	2,80	I.29
Ozone	$O_3 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O + O_2$	2,07	I.30

Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\ e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76	I.31
Ion permanganate	$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51	I.32
Dioxyde de chlore	$ClO_2 + e^- \rightarrow Cl^- + O_2$	0.95	I.33
Chlore	$Cl_2 + 2\ e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36	I.34
Oxygène	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23	I.35

Le pKa du radical hydroxyle ($^{\bullet}OH$ / $O^{\bullet -}$) étant égal à 11.9 **(**Oturan, 2007**)**, cette entité radicalaire se trouve sous forme neutre ($^{\bullet}OH$) pour des valeurs de pH inférieures à 11.9.

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées.

I.6.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle $^{\bullet}OH$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par 3 mécanismes différents :

- **Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation):**

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,

$$^{\bullet}OH + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \qquad (I.36)$$

Le radical $R^{\bullet}$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $ROO^{\bullet}$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988)

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \qquad (I.37)$$

$$ROO^{\bullet} + n(^{\bullet}OH/O_2) \rightarrow\rightarrow\rightarrow xCO_2 + yH_2O \qquad (I.38)$$

- **Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation):**

L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques

$$RX + {}^{\bullet}OX \rightarrow HORX^{\bullet} \qquad (I.39)$$

$$ArX + {}^{\bullet}OH \rightarrow HOArX^{\bullet} \quad (I.40)$$

$$HOArX^{\bullet} + n(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow\rightarrow\rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \quad (I.41)$$

- **Transfert d'électronique**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxyles, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ.

$$RX + {}^{\bullet}O \rightarrow RX^{+\bullet} + OH^{-} \quad (I.42)$$

$$RX^{+\bullet} + n\,(O_2/{}^{\bullet}OH) \rightarrow HX + xCO_2 + yH_2O \quad (I.43)$$

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupées par des halogènes (attaque ipso), conduisant à la génération des phénols correspondants. Atkinson (Atkinson, 1987) a démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituant joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4et C_2Cl_6ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène.

Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiènyles. Les positions en ortho et para d'un substituant électro-donneur sont attaquées de préférence. Les cinétiques de dégradation définies dans une gamme très variable dépendent essentiellement de la nature du composé mis en jeu. En général, l'oxydation des composés minéraux présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées à celles des composés organiques.

En présence d'oxydants comme O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, les dérivés aromatiques hydroxylés vont subir des réactions d'oxydation conduisant finalement à la formation des composés aliphatiques suite à l'ouverture du squelette aromatique. Glaze et al ; (1987**)** estiment que la concentration des radicaux hydroxyles lors de la dégradation de la matière organique reste très faible. Elle varie entre 10^{-10}et 10^{-12} mol L^{-1}.

Le mode d'action du radical hydroxyle le plus dominant sur les alcools aliphatiques est l'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le carbone lié au groupement alcool. Ceci est lié à l'effet inductif donneur du groupement alkyle qui stabilise le radical formé **(**Glaze et

al., 1987). Il faut aussi noter que les radicaux hydroxyles ne réagissent pas sur les composés dépourvus d'atomes d'hydrogène et d'instaurations.

La Figure I.8 résume la dégradation de la matière organique par les radicaux hydroxyles selon deux cas :

- en absence d'oxygène, on assiste à des réactions de propagation, de terminaison et d'oxydoréduction après oxydation de la matière organique par les radicaux $^{\bullet}OH$;
- en présence d'oxygène, des radicaux peroxyle se forment par réaction entre les radicaux $R^{\bullet}$ et O_2. Ils réagissent soit avec les radicaux hydroperoxydes et superoxyde pour donner des chaînes sans rupture des liaisons carbone-carbone, soit entre eux-mêmes par réaction terminale ou par un mécanisme redox pouvant libérer de l'oxygène.

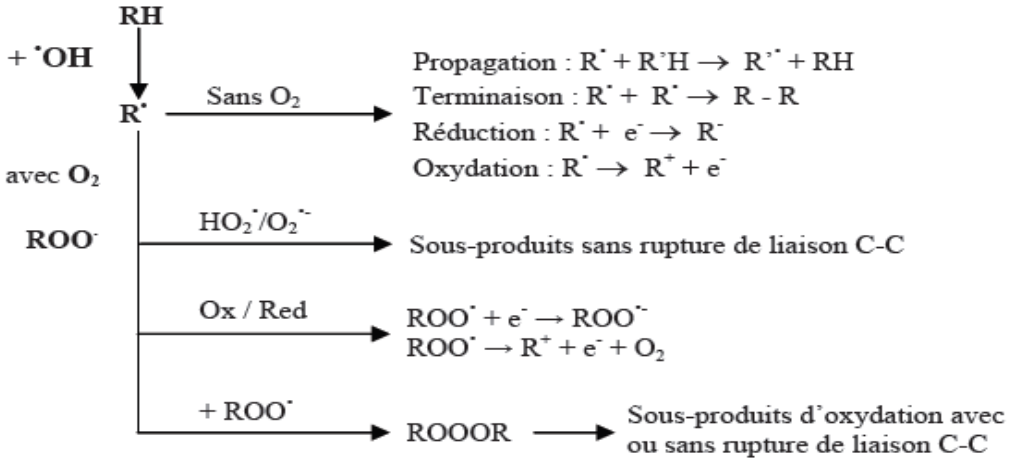


Figure I.12 Schéma d'oxydation des composés organiques par le radical hydroxyle **(**Le, 2003).

I.6.4. Production des radicaux hydroxyles •OH

Une large gamme de procédés d'oxydation avancée est connue aujourd'hui et les processus de génération des radicaux hydroxyles sont très variables. Ainsi, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits in situ de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques.

I.6.4.1. Procédé Fenton

En 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce

produit d'oxydation (Fenton, 1984), et il en déduit sa structure deux années plus tard. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer d'étapes réactionnelles, ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard (et cinq ans après la mort de Fenton), des expériences réalisées par Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à pH < 3 était le radical hydroxyle (Haber et Weiss, 1934). En 1979, la présence du radical hydroxyle OH a été directement observée par spectroscopie de résonance de spin électronique (Lai et Piette, 1979). Barb et al. (1949 ;1951) ont publié une série d'articles sur la décomposition de H2O2 en révisant et développant le mécanisme original proposé par Haber et Weiss. Ils ont montré que le réactif de Fenton génère aussi d'autres espèces oxydantes de la famille de l'oxygène telles que et qui sont moins réactives que le radical. En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO^{2+} comme espèce oxydante (Bray et Gorin, 1932 , Lopez-Cueto, 2004). En fait, l'existence de l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes a été jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation de est la plus communément admise

La réaction de Fenton (réaction I.44) en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant (E0 = 1,77 V (Venkatadri et Peters, 1993)) en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constituant l'espèce oxydante prédominante (= 2,80 V/ESH (électrode standard à hydrogène, à 25°C et en milieu acide), alors que pour H_2O_2/H_2O, E° = 1,76 V, pour $/H_2O_2$, E° = 1,44 V et pour $Fe^{3+/}Fe^{2+}$, E° = 0,77 V, dans les mêmes conditions). (Gallard et al, 1998, De Laat et al., 2004)

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe3^{+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$ k=51-76 mol/l (I.44)

En effet la réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. .

Le Tableau I.5 regroupe les réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel.

Tableau I-5 Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes **(**Bossmann et al., 1998**)**.

Réaction	**K(L .mol^{-}.S^{-1})**	**Eq**
Initiation $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} + OH^{\bullet}$	55	I.45
Catalyse (régénération du fer(II))		

$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$	$3{,}1 .10^{-3}$	I.46
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2{,}0 .10^{4}$	I.47
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5{,}0 .10^{7}$	I.48
Propagation		
$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$3{,}3 .10^{7}$	I.49
$HO_2^{\bullet} \leftrightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	$1{,}6 .10^{5}$	I.50
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	$10^{7} – 10^{9}$	I.51
$RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow RHOH^{\bullet}$	$10^{8} – 10^{10}$	I.52
Inhibition		
$Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3{,}2 .10^{8}$	I.53
$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1{,}2 .10^{6}$	I.54
$Fe^{3+} + O2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O_2$	$1{,}0 .10^{7}$	I.55
$O2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow O_2 + H_2O_2$	$9{,}7 .10^{7}$	I.56
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8{,}3 .10^{5}$	I.57
$HO_2^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O + O_2$	$9{,}1. 10^{9}$	I.58
$^{\bullet}OH + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + O_2$	$1{,}0. 10^{10}$	I.58
$^{\bullet}OH + O2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9{,}7. 10^{7}$	I.60
$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$	$5{,}2 .10^{9}$	I.61
Oxydation de matière organique		
$R^{\bullet} + R'H \rightarrow R'^{\bullet} + RH$		I.62
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$		I.63
$RHOH^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$		I.64
$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R\text{-}R$		I.65
$R^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \rightarrow R\text{-}OH$		I.66
$R^{\bullet} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + R^+$ ($R^+ + OH^- \rightarrow ROH$)		I.67
$R^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + R'$ ($R' + H+ \rightarrow RH$)		I.68

Le traitement des eaux par le procédé Fenton nécessite l'addition d'une quantité importante de peroxyde d'hydrogène et du fer ferrique. L'addition massive du réactif de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2) peut devenir un facteur limitant puisque l'ion ferreux et le peroxyde d'hydrogène se comportent comme des pièges à radicaux $^{\bullet}OH$ (réaction I.47 –I.49). De plus, à forte concentration de réactif, le système évolue vers une pollution secondaire par précipitation de fer ferrique sous forme de boues d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$, ce qui nécessite un traitement supplémentaire pour son élimination. Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche (Rodriguez et al, 2002 ; Sun et al, 2007). Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs et la température (Fe^{2+} et H_2O_2) sont les plus importants:

a/ Effet du pH

Le procédé Fenton (et les procédés basés sur la réaction de Fenton tels que photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour une valeur de pH autour de 3 (Pignatello, 1992**)**. Pour les valeurs 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 (Tang et Huang, 1996):

1. formation des complexes de fer ferreux.

2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $^{\bullet}OH$ par H_2O_2 (réaction I.49):

$$H_2O_2 + {}^{\bullet}OH \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \qquad (I.49)$$

3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux (réaction I.46):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \qquad (I.46)$$

4. l'accroissement à faible pH du rôle de piégeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène. Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+}, comme initiateur de production de radicaux $^{\bullet}OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé (Kesraoui -Abdessalem, 2008).

b/ Effet de la concentration en réactifs- rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ (Chen et al, 1997)

1. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique sans influencer le rendement de la réaction.

2. Une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique de celle-ci.

Par contre des concentrations élevées de ces réactifs entraînent la cinétique des réactions parasites I.46 et I.53.

La concentration optimale en H_2O_2 dépend de la concentration en fer, de la nature et de la concentration du polluant. Une dégradation efficace s'obtient généralement pour un rapport de $R = [H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ entre 10 et 40 selon la nature et la concentration des polluants présents dans l'eau à traiter.

c/ **Influence de la Température**

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydro

benzoïque (gamme de 11 à 41 °C) (Rivas et al., 2001).Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible minéralisation du benzo[a]pyrène (Kelley et al., 1991). Celle-ci devient possible partiellement à +24 °C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40 °C et +68 °C) diminue le pourcentage de benzo [a]pyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante.

La présence de l'O_2 joue un rôle primordial dans le processus de minéralisation. Or la concentration de l'O_2 dans la solution diminue avec l'augmentation de température, ce qui nuit la cinétique de minéralisation.

d/ Inconvénients du système Fenton

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

- Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} H^+ + HO_2^{\bullet}$) d'où son ajout continuel en cours de traitement.
- La nécessité 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 classes de composés organiques.
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.
- Consommation des radicaux $^{\bullet}OH$ par des réactions parasites

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton. Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

I.6.4. 2. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement (Wan et al ., 1994) (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc a xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires (Kochany et Maguire, 1994). La photochimie directe requière 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 des polluants organiques par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photo catalyse homogène ou hétérogène (Legrini et al ., 1993). Les procédés homogènes (photolyse de H_2O_2, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2, ZnO, etc. comme catalyseur.

I.6.4. 2.1. 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).

$H_2O_2 + H_2O \leftrightarrow HO_2^- + H_3O^+$ $pK_a = 11.8$ (I.48)

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 :

$H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO^\bullet$ (I.69)

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

$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow H_2O^\bullet + HO_2^\bullet$ (I.70)

$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2^\bullet$ (I.71)

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

$2H_2O_2 + 2\ hv \rightarrow 2H_2O + O_2$ (I.72)

Le rendement quantique de la réaction initiale (I-70) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène (I-72). Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson (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.

I.6.4. 2.2. Procédé photo-Fenton (photo catalyse homogène)

Le couplage de la réaction de Fenton avec le rayonnement ultraviolet, processus appelé « procédé photo-Fenton » ou « photo catalyse homogène » a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique (Nunez et al., 2007 ; Taha et al., 2010). Ce couplage évite d'autre part la formation de précipité $Fe(OH)_3$, puisque le Fe^{3+} est introduit en solution en quantité catalytique et le Fe^{2+} régénéré par la réduction photochimique de Fe^{3+}.

Le Fe^{3+} peut former en milieu aqueux quatre complexes $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^{+}$ et $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$(Chu et al, 2005). La grande majorité des travaux antérieurs sur la spéciation du Fe^{3+} confirment que $[Fe(OH)]^{2+}$ constitue l'espèce prédominante parmi les quatre espèces précitées lorsque le pH de la solution avoisine une valeur de 3.

La photolyse du Fe^{3+} sous forme de complexe $Fe(OH)^{2+}$ en milieu acide de pH voisin de 3, conduit à la formation des ions Fe^{2+} ainsi que des radicaux hydroxyles (réaction I.73):

$$Fe(OH)^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + OH \qquad (I.73)$$

Cette réaction catalyse la réaction du Fenton tout en produisant des radicaux OH supplémentaires. Le procédé photo-Fenton est ainsi basé sur la réaction de Fenton assistée photo chimiquement. Il combine le réactif de Fenton et le rayonnement ultraviolet ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$) en régénérant de manière continue les ions ferreux et plus de OH par combinaison des réactions I.73 et I.74 :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe\ (OH)^{2+} + OH \qquad (I.74)$$

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* simultanément par photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires qui accélèrent la vitesse de dégradation de la matière organique.

En milieu aérobie, la réaction entre le Fe^{2+} et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyle et superoxyle (HO_2 et O_2^-) qui peut réagir avec le Fe^{2+} également pour régénérer du peroxyde d'hydrogène (Figure I.9).

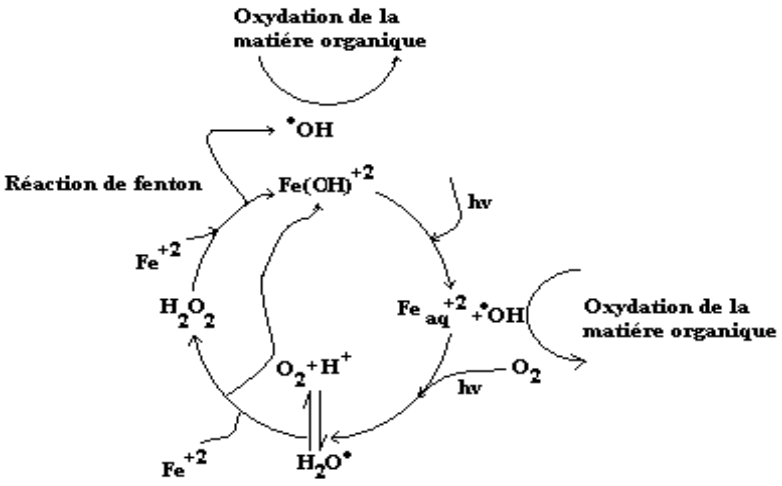


Figure I.13 Schéma réactionnel du procédé photo Fenton **(**Baxendal et Wilson, 1957)

- **Avantages du procédé photo-Fenton**

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes :

(i) Un apport supplémentaire de radicaux OH par la photo-réduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $Fe(OH)^{2+}$).

(ii) une production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;

(iii) une minimisation de la réduction des $^{\bullet}OH$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré in situ.

(iv) 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 coût énergétique du procédé. En effet, si l'irradiation solaire pouvait remplacer l'utilisation de lampes photochimiques, 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.6.4.3. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes (Becquerel, 1839). Un siècle plus tard, les propriétés photocataytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 (Fujishim et Honda., 1972). Quatre ans plus tard, Carey et al réalisèrent la dégradation du biphényle et du chlorobiphényle en présence de TiO_2 (Carey et al., 1976). Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution

- **Excitation du photocatalyseur**

A la différence d'un conducteur métallique qui possède un continuum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (*BI* ou « band gap »). La bande interdite est de quelques eV et sépare la bande occupée la plus haute en énergie (la bande de valence, *BV*) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, *BC*.). Sous excitation, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie (HOMO) d la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction. Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de la bande de valence appelée « trou » et noté h^+ « hole », et une surcharge électronique notée « e- », au niveau de la bande de conduction (Eq. I-75).

$$\text{Semiconducteur} \xrightarrow{h\nu} (e^- ; h^+) \qquad \text{(I.75)}$$

L'excitation peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

- ***Réactions avec les substances adsorbées***

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Eq. I.76 et I.77) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction

(Linsebigler et al., 1995). Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur (Matthews, 1988).

$$h^+ + D \longrightarrow D^{\bullet +} \qquad (I.76)$$

$$e^- + A \longrightarrow A^{\bullet -} \qquad (I.77)$$

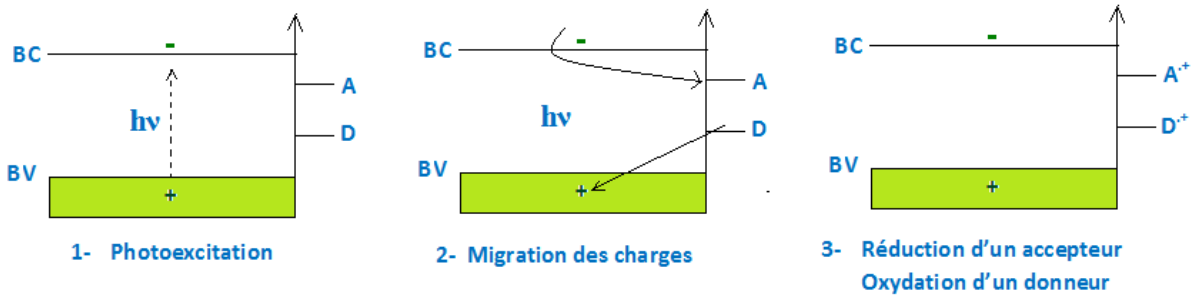


Figure I.14 Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photocatalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Eq. I.76 et I.77) peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

a) réagir entre eux
b) réagir avec d'autres substrats adsorbés,
c) transférer leur charge au semi-conducteur,
d) diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

- **Recombinaison et piégeage des charges photo-induites**

La recombinaison de la paire (e-, h+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie (Figure I.15). Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible. Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée (Nosaka et Fox, 1988) (une nanoseconde pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide

que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation

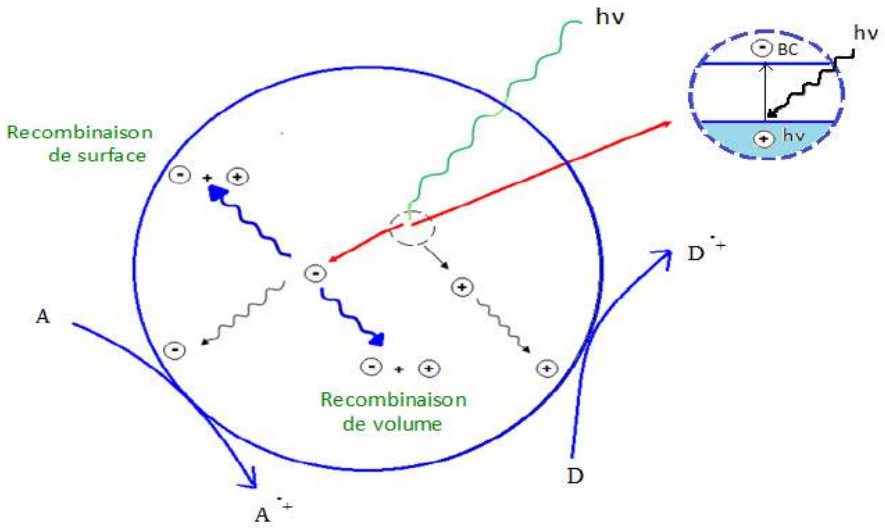


Figure I.15 Recombinaison des charges photo induites

- **Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline**

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photo-catalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semi-conducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semi-conducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison (Figure I.16) (Archer et Nozick, 2008). Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 1018par cm3dans les semi-conducteurs commerciaux.

La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

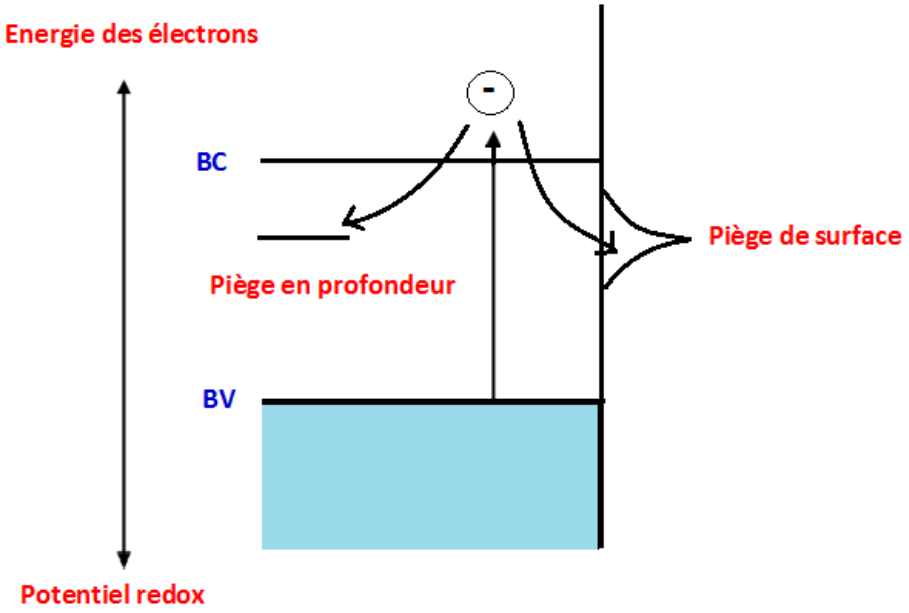


Figure I.16 Piégeage des électrons en surface ou en profondeur

- **Piégeage des trous par un donneur d'électron**

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone, H_2O) adsorbés à la surface du photocatalyseur (Shiragami et al., 1989).

Dans le cas de l'oxydation de H_2O, il y a formation de HOH•+ qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO• et un proton (Gerischer, 1993).

- **Piégeage des électrons par un accepteur**

Dans le cas du TiO_2, le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène (Gerischer et Heller., 1992). C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photocatalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyle sont formés (Eq. I.78 et I.79).

$$O_{2\,(ads)} + e^{\cdot} \longrightarrow O_2^{-\cdot} \qquad (I.78)$$

$$O_2^{-\cdot}{}_{(ads)} + H^{+} \longrightarrow HO_2^{\cdot} \qquad (I.79)$$

I.6.4.4. Photolyse d'O_3

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires

(Kochany et Maguire, 1994). Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 à 254 nm est de l'ordre de 3600 mol^{-1} L cm^{-1}. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est complexe, parce que les radicaux $^{\bullet}OH$ sont produits à travers différents chemins réactionnels:

$$O_3 + H_2O + hv \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (I.80)$$

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\bullet} \quad (I.81)$$

$$H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2 \quad (I.82)$$

Le coefficient d'absorption molaire ε d'O_3 est (3600 mol^{-1}L cm^{-1}) largement supérieur à celui de H_2O_2 (18,6 mol^{-1}L cm^{-1}) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

I.6.4.5. Sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction (Figure I.17).

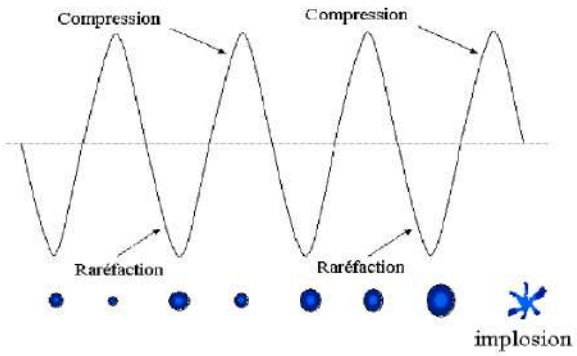


Figure I.17 Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles (Murati, 2012).

L'irradiation ultrasonique de l'eau conduit, d'autre part, à la formation des radicaux hydroxyles ou peroxyles. Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à des réactions secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène. Les fréquences des ultrasons utilisées variant de 20 MHz à 400 MHz **(**Ragaini, 2001**).**

La dégradation des polluants organiques a lieu par les radicaux hydroxyles, d'une part, et part la combustion dans des bulles de cavitation (≈3000 °C), d'autre part. L'efficacité du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques (Francony et Petrier**,** 1996).

- Des composés hydrophiles et non-volatiles sont oxydés par les radicaux fortement réactifs (comme $^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH$ produit par sonolyse de l'eau) dans la solution et/ou à l'interface de liquide-bulles selon les concentrations de substrat.
- Des composés hydrophobes et volatils sont dégradés principalement par la décomposition pyrolytique directe qui a lieu dans la région interface chaude ou dans la phase gazeuse des bulles implosées.

Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de photo catalyse (Kesraoui -Abdessalem, 2008).

I.6.4. 5. Procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton 'électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie (Brillas et al., 1998 ; Brillas et al., 2005).

I.6.4. 5.1. Oxydation anodique

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés $(^{\bullet}OH)_{ads}$ sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau (réaction I.83):

$$H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH_{abs} + H^+ e^- \qquad (I.83)$$

L'oxydation anodique des polluants organiques est habituellement exécutée dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où dans une cellule non divisée, à l'aide d'une anode comme le Pt **(**Comninellis et Pulgarin**,** 1991) le PbO_2, SnO_2 (Comninellis et Pulgarin**,** 1993, Tahar et Savall, 1999) ou le diamant dopé au bore (BDD) **(**Zollinger et al., 2004 , Sirés et al ., 2007).

La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les $^{\bullet}OH$.

I.6.4.5.2. Electro-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 (Brillas et al., 2003 ; Hanna et al ., 2005).

Ces méthodes sont basées sur la production continue de H_2O_2 en milieu aqueux contaminé par la réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée : nappe de mercure (Oturan et Pinson, 1992 ; Oturan et Pinson, 1995), graphite modifié (Do et Chen ,1994), feutre de carbone (Oturan et Pinson, 1992), ou cathode à diffusion d'oxygène (Zollinger et al., 2004). Il est couramment appliqué avec une anode de Pt (Tahar et Savall, 1999 , Oturan et al ., 2000) mais d'autres matériaux d'anode telles que le PbO_2 (Comninellis et Pulgarin, 1991 , Fardel, 2012) le diamant dopé au bore (Sirés et al, 2007); ou le fer (Zollinger et al., 2004) peuvent être utilisés dans une cellule divisée (3 électrodes) ou non divisée (2 électrodes). Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles.

Une quantité catalytique (< 1mM) d'ions Mn+ (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} …) est ajoutée à la solution à traiter afin d'augmenter le pouvoir oxydant du H_2O_2 généré électro chimiquement. Le réactif de Fenton (H_2O_2 + Fe^{2+}) produit in situ, conduit à la formation des radicaux hydroxyles :

$$O_2+2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E° = 0.69\ V/\ ESH \qquad (I.84)$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}\ E° = 0,\ 77\ V/\ ESH \qquad (I.85)$$

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+{}^{\bullet}OH+OH^- \qquad (I.86)$$

La génération in situ du réactif de Fenton dans la solution permet d'éviter la consommation de grandes quantités de réactifs (H_2O_2 et Fe^{2+}). L'électrochimie permet de contrôler la réaction de Fenton en évitant l'accumulation de Fe^{3+} dans le milieu réactionnel et par conséquent la formation de boues de processus. Dans ce système, le peroxyde d'hydrogène est généré par réduction d'oxygène moléculaire en milieu acide à partir d'une solution saturée d'oxygène (réaction I.84) au début d'électrolyse par barbotage d'air comprimé. Les ions ferreux sont électro générés soit par réduction des ions ferriques introduits à la solution en quantité catalytique (réaction I.85), soit par les ions ferriques

formés par la réaction de Fenton (dans le cas où le catalyseur est l'ion Fe^{2+}). Ces deux réactions ont lieu à la cathode simultanément :

L'oxygène moléculaire nécessaire à la production de l'eau oxygénée (réaction I.87) est fabriqué à l'anode par oxydation de l'eau:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (I.87)$$

Ces réactions sont représentées schématiquement dans la figure I.18 (la régénération d'ions ferreux et de H_2O_2). L'équation-bilan (réaction I.88) correspondant au procédé électro-Fenton peut être obtenue par la somme des réactions I.13, I.41- I.43:

$$1/2O_2 + H_2O + \text{énergie. él.} \rightarrow 2^{\bullet}OH \quad (I.88)$$

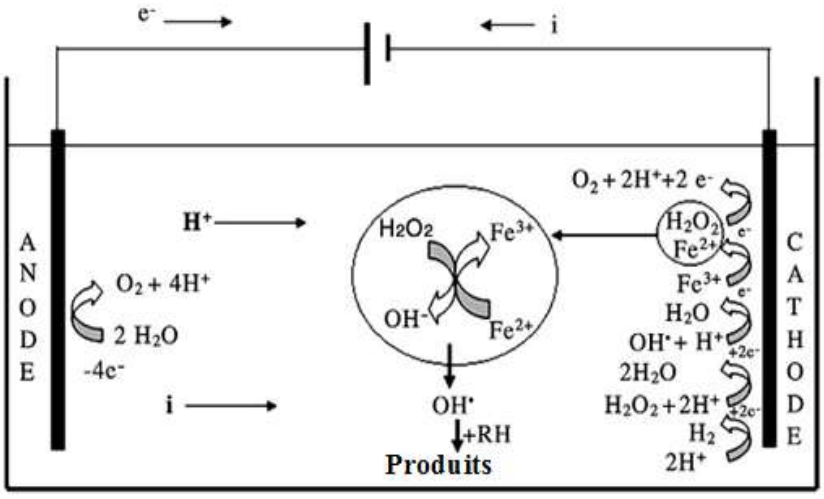


Figure I. 18 Production électrocatalytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro- fenton (Nidheesh et Gandhimathi, 2012).

En plus des paramètres influençant le procédé Fenton (pH du milieu, concentration du catalyseur et température), Le procédé électro-Fenton simple dans son principe fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamiques (température) et cinétiques (concentration en catalyseur [Fe3+])(Kesraoui -Abdessalem, 2008).

- **Avantages du procédé électro-Fenton**

Les avantages du traitement des effluents par le procédé électro-Fenton sont :

(i) De générer le H_2O_2 et le Fe^{2+} en solution de manière catalytique.

(ii) De contrôler la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique.

(iii) D'éviter de manipuler le H_2O_2 qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation.

(iv) De faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques.

(iv) De supprimer la formation de boues de processus.

- **Inconvénients du procédé électro-Fenton**

Un des inconvénients du traitement électrochimique est que la solution à traiter doit être conductrice sinon l'ajout d'un électrolyte support s'impose, ce qui augmente le nombre de produits chimiques à utiliser. De plus, comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité 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.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les effluents issus des industries pharmaceutiques et agricoles et les différents procédés de traitement de ces effluents. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants organiques (substances pharmaceutiques et pesticides). La dépollution d'eaux usées 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 eaux usées procédés électrochimiques. L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux rencontrés dans des rejets liquides. Les POA 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.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1 Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

II.1.1 Effluents et réactifs chimiques utilisés

1. Effluent réel

L'effluent pharmaceutique réel utilisé dans cette étude a été obtenue à partir d'une usine de produits pharmaceutiques (complexe d'antibiotique, Saidal) qui est une unité de fabrication des produits pharmaceutiques orales et injectables (antibiotiques) qui comprennent les dérivés β-lactamines, à savoir la pénicilline (l'ampicilline, l'amoxicilline et l'oxacilline et) et les tétracyclines (la chlortétracycline et la doxycycline). L'effluent a été recueilli dans un réservoir d'une unité de traitement des eaux usées placé en aval d'une ligne de produits finis en utilisant la technique d'échantillonnage qui se fait généralement par la méthode manuelle. Toutes les expériences ont été effectuées sur le même échantillon, qui a les mêmes caractéristiques physico-chimiques. Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent utilisé sont présentées dans le Tableau II.1. Ces caractéristiques ont été obtenues par les méthodes d'essai standard, suivie par l'unité de traitement de l'usine qui comprennent le pH, la conductivité, de la DCO et de la turbidité.

Tableau II.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent pharmaceutique

Paramètre	**Valeur**
pH	6.46
Conductivité (µS/cm)	784
Turbidité (NTU)	48.60
DCO (mg/L)	525.51

2. Effluents synthétiques

a/ Effluent pharmaceutique

Il s'agit des solutions de médicaments (anti-inflammatoire ou asprine). L'aspirine a été choisie parce que c'est l'un des médicaments les plus consommés au monde.

L'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine, est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire. Il s'agit d'un anti-inflammatoire non stéroïdien. C'est un acide faible, dont la base conjuguée est l'anionacétylsalicylate (Kubab et al., 2014).

L'acide acétylsalicylique – alias acide acétoxy-2-benzoïque – se présente sous la forme de paillettes ou fines aiguilles incolores, brillantes, à saveur acide, très peu soluble dans l'eau et qui s'hydrolysent peu à peu en solution aqueuse. T_{fusion} lente = 134 à 138°C, T_{fusion}

instantanée = 141 à 144°C, $MC_9H_8O_4$ = 180,04 g. mol^{-1}. (Lienne, 1995, Auffret, 1996)

La formule chimique de l'Aspirine est : $C_9H_8O_4$ (Figure II.1).

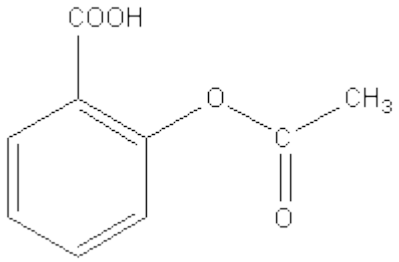
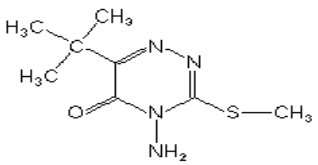
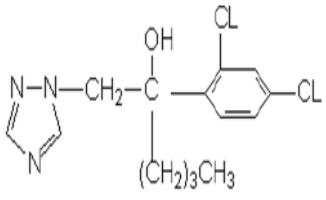


Figure II.1 Formule chimique de l'Aspirine

b/ Effluent agricole

Des solutions de pesticides ont été utilisées, il s'agit d'un herbicide (métribuzine) et d'un fongicide (hexaconazole). Ce sont deux pesticides appartenant à deux classes largement utilisées dans l'industrie agricole. Ces pesticides ont été choisis à cause de leurs solubilités dans l'eau, leurs analyses, leurs utilisations au niveau de la région de Médéa et leurs impacts environnementaux. Leurs caractéristiques sont indiquées dans le Tableau II.2.

Tableau II-2 Principales propriétés physico-chimiques et environnementales de la métribuzine et de l'héxaconazole (Chun et kocialski, 1995 , Patterson, 2004)

Fonction	Herbicide	fongicide
Numéro CAS	21087-64-9	79983-71-4
Famille chimique	Triazine	Triazole
Matière active	métribuzine	héxaconazole
Nom chimique IUPEC	4-amino-6-tert-butyl-3methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-one	2-(2,4-dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)hexan-2-ol
Formule brute	$C8H_{14}N_4OS$.	$C_{14}H_{17}CL_2N_3O$
Structure chimique		
Masse moléculaire (g/mole)	214.3	214.3
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/l)	1.05	18
Kow(log) à pH=5.6 et à 20°C	1.6	3,90
Pression de vapeur à 20 °C (mP)	1.3	0.018

DT_{50} photodégradation sol (jour)	5.2	122
DL_{50} (mg/kg)	1090-2300	2189
pKa	1.0	2.3

c) Normes des rejets liquides

Tableau II. 3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels

Paramètres	**Unité**	**Limites**
pH		6.5-8.5
Température	°C	30
DCO	mg/l	<120
MES	mg/l	<35
DBO5	mg/l	<35
Turbidité	NTU	<5

3. Produits utilisés

D'autres réactifs chimiques ont été utilisés dans ce travail. Les produits utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique et ont été utilisés sans autre purification. Ces produits sont représentés dans le Tableau II-3. Toutes les solutions utilisées dans cette étude ont été préparées avec de l'eau distillée.

Tableau II-4 Provenance et caractéristiques des additifs chimiques utilisés.

Non usuels	Formule	physiques	Fournisseur
Peroxide d'hydrogène	H_2O_2	34 g/mole, 30%	(Merck)
Hydroxide de sodium	NaOH	40 g/mole, 99%	(Sigma)
Sulfate de fer (II) hydraté	$FeSO_4.1.5H_2O$	151.91 g/mole	
Acide sulfurique	H_2SO_4	98.7 g/mole	(Sigma)
Acide chlorohydrique	HCl	36.5 g/mole, 37	(Sigma)
dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	294.1846 g/mol	(Sigma)
sulfate d'argent	Ag_2SO_4	311.7990 g/mol	(Sigma)
Sulfate *d'*ammonium ferreux hexahydraté	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	392.1388 g/mol	(Sigma)
Sulfate ferreux heptahydraté	*$FeSO_4.7H2O$*	278.0146 g/mol	(Sigma)
Phénanthroline monohydraté	$C_{12}H_8N_2.H_2O$	198.22 g/mole	(Sigma)
sulfate de mercure	$HgSO_4$	296.65 g/mol	(Sigma)

Dioxide de titane	TiO_2	79.866 g/mol	(Sigma)

Le dioxyde de titane (TiO_2) utilisé dans cette étude est un matériau semi-conducteur qui présente naturellement différentes phases cristallographiques, dont les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Il est également possible, à haute pression, d'obtenir un grand nombre de formes de TiO_2 qui peuvent présenter une non-stoechiométrie en oxygène de type (TiO_{2-x}). Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le Tableau II.4.

Tableau II.5 Propriétés du dioxyde de titane

Paramètres	**Rutile**	**Anatase**	**Brookite**
Masse molaire	79.9	79.9	79.9
Groupe de d'espace	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Point d'ébullition	à partir de 2 500 °C	à partir de 2 500 °C	à partir de 2 500 °
Point de fusion	1 830 - 1 855 °C avec décomposition à 1 860 °C	Se transforme en rutile à partir de 915 °C	Se transforme en rutile à partir de 750 °C
Paramètres de maille (nm)	a=4,5936 c=2,9587	a=3,784 c=9,515	a=9,184 b=5,447 c=5,154
Densité (g/ml)	4,13 -4,24	3,8 -3,9	4,13
Indice de réfraction	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,7
Energie de la bande interdite (eV)	3	3.2	3.14

Du fait de ces propriétés d'absorption, de son faible coût et de sa faible toxicité, le TiO_2 a été et est toujours utilisé dans grand nombre d'applications (pigments, l'industrie cosmétique, l'archi-tectonique, l'industrie agroalimentaire et l'épuration d'air ….)

Le TiO_2 présente une activité photocatalytique ayant des applications environnementales comme l'élimination de polluants organiques dans l'eau et dans l'air, ou l'auto-nettoyage des surfaces. Le dioxyde de titane, est un semi-conducteur dont la valeur de la bande interdite se situe aux alentours de 3 eV. Ainsi, lorsque TiO_2 est soumis à une illumination UV (Figure II.2), se produit la formation de paires électron-trou. Les porteurs de charge ainsi créés peuvent, s'ils ne se recombinent pas, être piégés par le titane ou les groupements hydroxyles

de surface. En présence d'oxygène et d'eau, les porteurs piégés forment alors des radicaux libres qui sont des espèces très oxydantes susceptibles de minéraliser les polluants organiques.

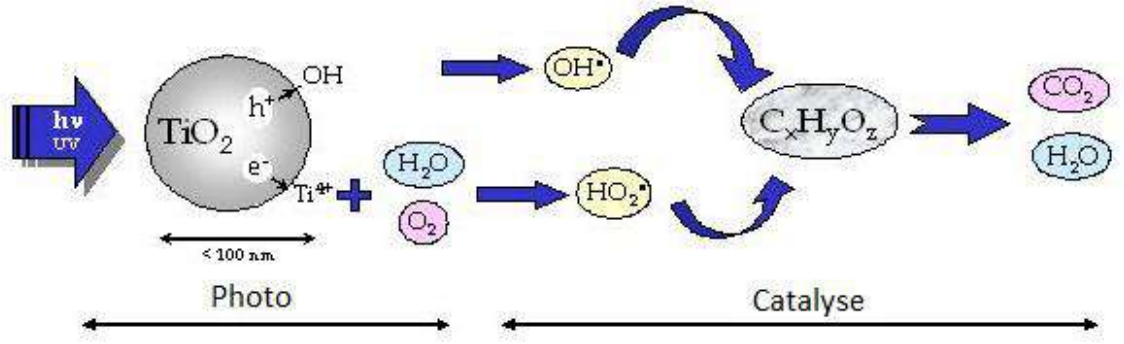


Figure II.2 Activité photocatalytique de TiO_2 (Colbeau-Justin et al., 2003)

II. 2 Protocoles expérimentaux

II.2.1 Traitement d'un effluent pharmaceutique réel par procédé d'électrocoagulation

Le dispositif d'EC utilisé dans cette étude est constitué d'une paire d'électrodes d'aluminium séparée d'une distance de 1,0 cm (Figure II.3). Les électrodes ont été reliées à un générateur de courant continu de 30 V et 2,5 A (HPS3025), fonctionnant avec une densité de courant de 20 à 80 mA/cm^2. Le traitement des échantillons par électrocoagulation a été effectué sur un système de type discontinu en utilisant 800 ml d'eau usée à des valeurs différentes de pH (4-10) et des temps de traitement de (10-30 min). Les intervalles des facteurs de processus ont été déduits d'après des expériences préliminaires. Le pH est ajusté par addition des solutions de HCl ou NaOH respectivement. Après EC, le liquide traité a été analysé en termes de DCO et de turbidité.



Figure II.3 Dispositif expérimental du procédé d'électrocoagulation

II.2.2. Dégradation des pesticides en milieux aqueux par procédé d'oxydation avancée « Fenton »

La dégradation de la matière organique par procédé fenton a été réalisée dans un bécher de 100 ml rempli par les solutions des pesticides à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies (figure II.4). L'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 60 mg/l pour la métribuzine et de 10 mg/l pour l'hexaconazole. Le pH est ajusté par addition des solutions solution de NaOH « 1N » et de HCl « 1N ». Les quantités requises de sulfate ferreux ($FeSO_4.1.5H_2O$) et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique pendant 90 min. Pour stopper la réaction, on ajoute une solution de NaOH (3M) jusqu'à un pH égale à 9. La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV-visible. Pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur le taux de dégradation des deux pesticides, on fait varier alternativement l'un des paramètres suivants : le pH de la solution, la concentration de H_2O_2, la concentration de ($FeSO_4.1.5H_2O$), la concentration initiale du pesticide et le temps de traitement toute en gardant les autres facteurs fixes à des valeurs choisies.



Figure II.4 Dispositif expérimental utilisé pour le traitement Fenton

II.2.3. Couplage du procédé Fenton à l'électrocoagulation pour la dégradation des polluants pharmaceutiques (l'aspirine)

La dégradation de l'aspirine par procédé Fenton/Electrocoagulation a été réalisée dans un bécher de 200 ml rempli par des solutions d'aspirine à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies (figure II.5). Le réglage du pH est réalisé en utilisant des solutions de NaOH « 2N » et de HCl « 1N » (Xu et al., 2013 , Ihoş, 2005). L'anode et la cathode sont des plaques en fer utilisés comme source des ions de fer pour les deux procédés dans les dimensions sont 15×3×0.2 cm. Les électrodes sont placées verticalement au centre du bécher à une distance inter-électrodes bien déterminée (2 cm). Des quantités requises du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant électrique. La connexion entre le générateur, l'Ampère mètre et les électrodes est assurée par des câbles électriques, les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique.



Figure II.5 Dispositif utilisé pour le procédé fenton couplé à l'électrocoagulation

II.2.4. Couplage du procédé photocatalyse hétérogène à l'électrocoagulation pour le traitement des effluents pharmaceutiques réels

Après traitement de l'effluent pharmaceutique par électrocoagulation aux conditions optimales en se servant de la matrice du plan d'expériences utilisé auparavant (CCF), l'effluent est soumis ensuite à un traitement photocatalyse hétérogène.

Le traitement des effluents pharmaceutiques réels par photocatalyse hétérogène en utilisant le dioxyde de titane comme semi-conducteur est réalisé dans des conditions bien déterminées. La dégradation des polluants pharmaceutiques est réalisée dans un récipient en verre pyrex équipé d'une lampe à mercure (25W). La température est maintenue constante en utilisant un système de refroidissement (figure II .6). L'étude de l'influence des paramètres opératoires sur le taux de dégradation de la DCO et de la turbidité est effectuée afin de déterminer les conditions optimales pour avoir des taux de dégradation les plus élevés (un pH= [3-11], une concentration de TiO_2 = [0.5-1.5] g/l et un temps de traitement= [30-180] min). Avant de commencer le traitement photocatalytique la solution est maintenue sous agitation, à l'abri de la lumière et sans irradiation pendant 45 min. A la fin du processus photo-catalytique, le catalyseur est séparé de la solution traité par filtration sous vide en utilisant des membranes microporeuses (45 µm).

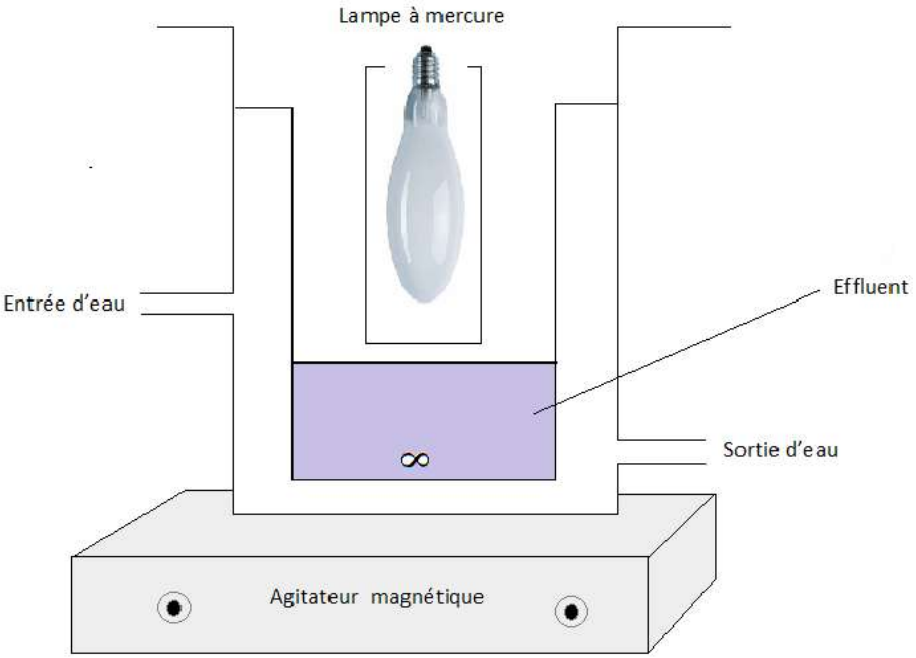


Figure II.6 Dispositif utilisé pour le procédé photocatalyse hétérogène

II.3 Techniques d'analyse

a/ pH

Le pH de la solution traitée a été mesuré en utilisant un pH mètre (Metrohm). La Conductivité électrique a été mesurée l'aide d'un conductimètre (type Mettler Toledo EL 30)

b/ 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.

c/ Demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluants présents dans un effluent industriel ou une eau usée. Cette méthode s'applique à la détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents industriels.

Pour estimer la quantité d'oxygène nécessaire à un échantillon donné pour être oxydé, la méthode normalisée prévoit l'adjonction de dichromate de potassium pour permettre l'oxydation de toutes les matières organiques ou minérales susceptibles de l'être. Cette réaction s'effectue en milieu acide et le mélange est porté à ébullition en présence d'un catalyseur (AgSO4). A l'issue de cette réaction, il suffit de titrer le dichromate restant en solution et d'estimer, par différence, la quantité d'oxygène demandée par la réaction.

Ce titrage est réalisé en réduisant le dichromate restant par une solution de sel de Mohr [FeSO4, (NH4)2SO4, 6H2O]. La ferroïne, indicateur coloré, vire du bleu au rouge lorsque cette réaction est complète (Figure II.7).



Figure II.7 Thermoréacteur, DCO Analyse - ECO 6

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

$$COD\left(^{mg}/_{l}\right) = \frac{(b-a).8000.N}{X}$$

Où b est le volume de la solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisés pour le titrage du blanc, a est le volume de la solution de sulfate de fer ferreux et ammonium utilisés pour le titrage de l'échantillon examiné, N est la normalité de la solution de sulfate de fer ferreux et ammonium et X, le volume de l'échantillon examiné.

Les réactions intéressées à l'analyse sont les suivantes:

$$K_2\,Cr_2O_7 + 6Fe(NH_4)_2\,(SO_4)_2 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + 6(NH_4)_2\,SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe(SO_4)_3 + 7H_2O \quad \text{(II.1)}$$

$$Cr_2O_7 + 6Fe^{3+} + 14\,H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O \quad \text{(II.2)}$$

d/ Analyse spectrophotométrique de l'aspirine

L'acide acétylsalicylique est facilement hydrolysé en milieu basique pour donner le dianion salicylate (figure II.8). Après acidification, l'acide salicylique obtenu peut être transformé en dérivé avec le Fe (III) pour produire un complexe de couleur violette qui peut être quantifiée à une longueur d'onde maximale égale à 530 nm (figure II.9). L'intensité de la couleur est directement liée à la concentration d'aspirine présente en solution ; Par conséquent, l'analyse spectrophotométrique peut être utilisée. Une série de solutions avec différentes concentrations d'aspirine sera préparé et complexé. L'absorbance de chaque solution est mesurée et une courbe d'étalonnage est construite. Par la suite, on utilise la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration de l'aspirine.

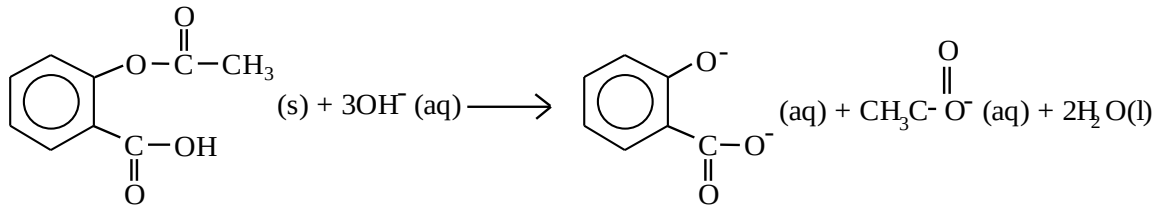


Figure II.8 Formation d'un complexe (dianion salicylate) lors de la réaction de l'aspirine avec de l'hydroxyde de sodium

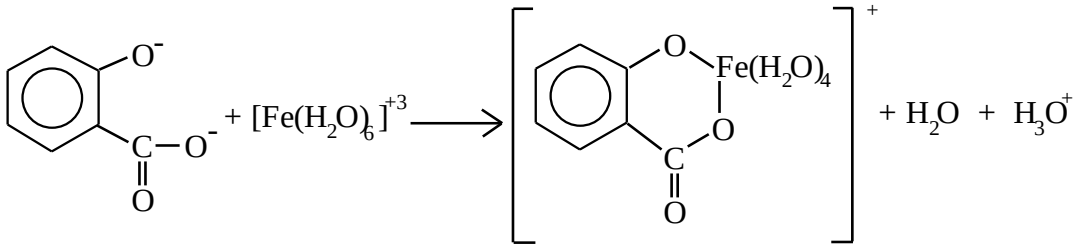


Figure II.9 Formation du complexe chélaté de l'acide salicylique avec l'ion fer

La courbe d'étalonnage a été réalisée en exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de l'acide acétylsalicylique. Elle est représentée sur la Figure II.10, cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation.

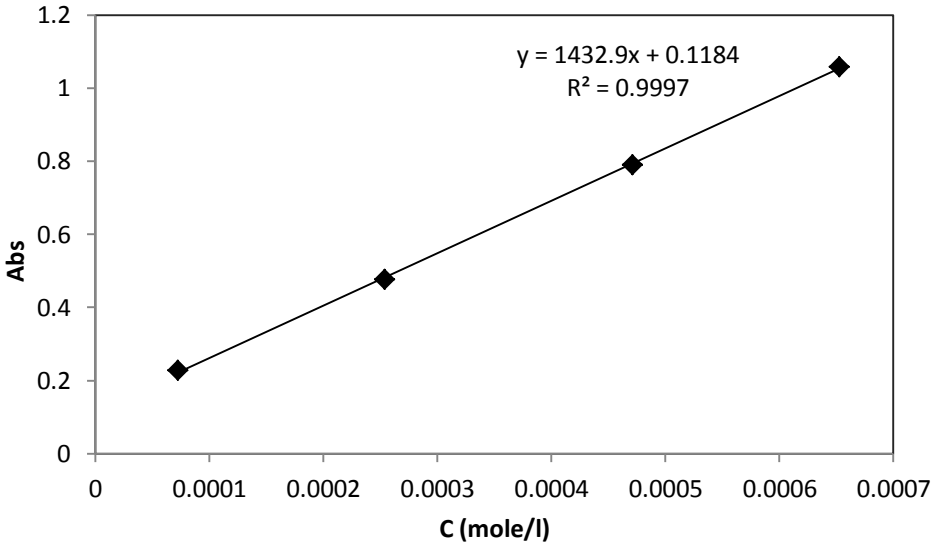


Figure II.10 La courbe d'étalonnage de L'acide acétylsalcylique à λ max = 530 nm.

e/ Analyse spectrophotométrique des pesticides

Le spectrophotomètre UV/Visible utilisé est de la marque « Shimadzu ». Pour déterminer les longueurs d'ondes maximales de la métribuzine et de l'exaconazole, nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 900 nm.

Les résultats obtenus ont montrés que λ max de la métribuzine est de 293 nm et de l'hexaconazole est de 203 nm (Figures II.11 et II.13). Sur la base des maximums d'absorption de chaque pesticide, nous avons procédés à l'établissement des courbes d'étalonnages.

- **La métribuzine**

La Figure II.11 représente le spectre d'absorption de la métribuzine dans le domaine UV-visible.

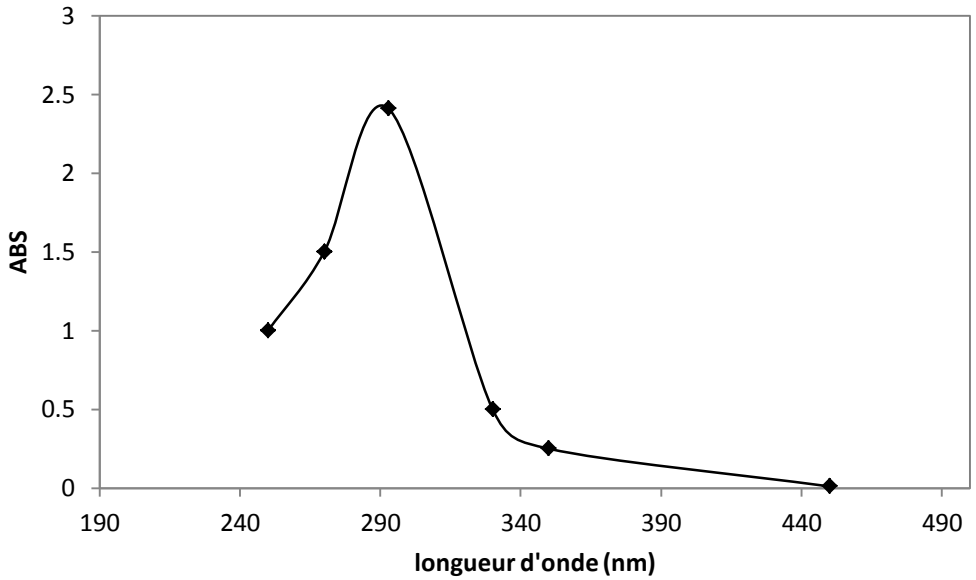


Figure II.11 Spectre d'absorption de la métribuzine dans le domaine UV-visible (C_0=60mg/l).

On a réalisé une courbe d'étalonnage exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en métribuzine. Elle est représentée sur la (Figure II.12), cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation. Elle est établie à λ max = 293 nm.

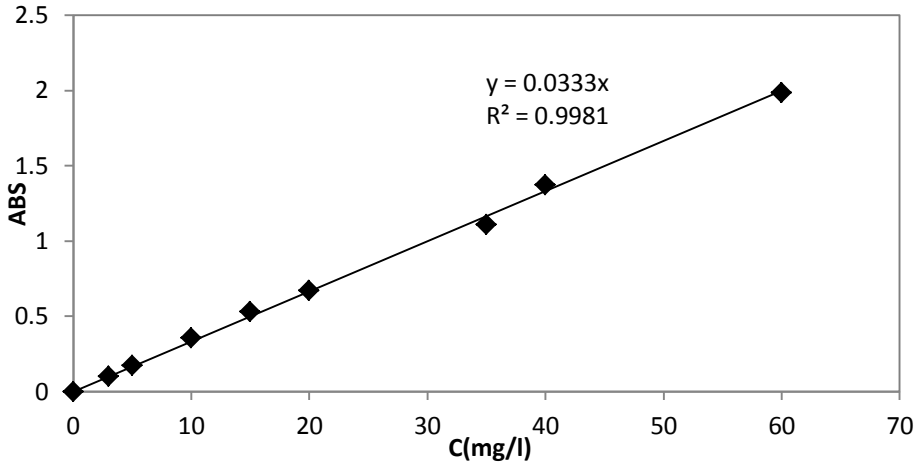


Figure II.12 Courbe d'étalonnage de la métribuzine à λ max = 293 nm

L'hexaconazole

La figure II.13 représente le spectre d'absorption de l'hexaconazole dans le domaine UV-visible.

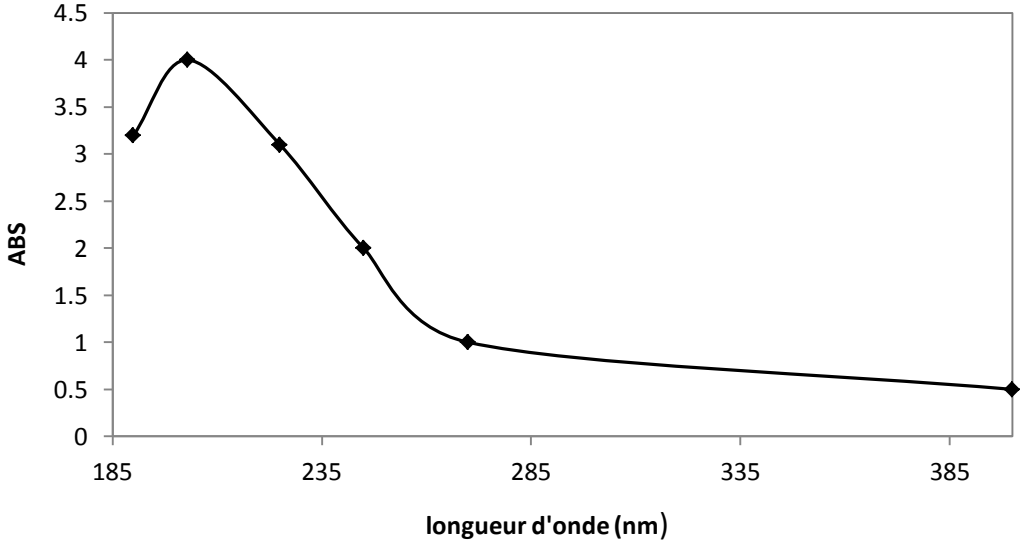


Figure II.13 Spectre d'absorption de l'hexaconazole dans le domaine visible (C_0=18 mg/l)

Le Tableau II.7 représente l'absorbance de chaque solution en fonction de la concentration de l'hexaconazole.

La Figure II.14 représente la courbe d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203nm.

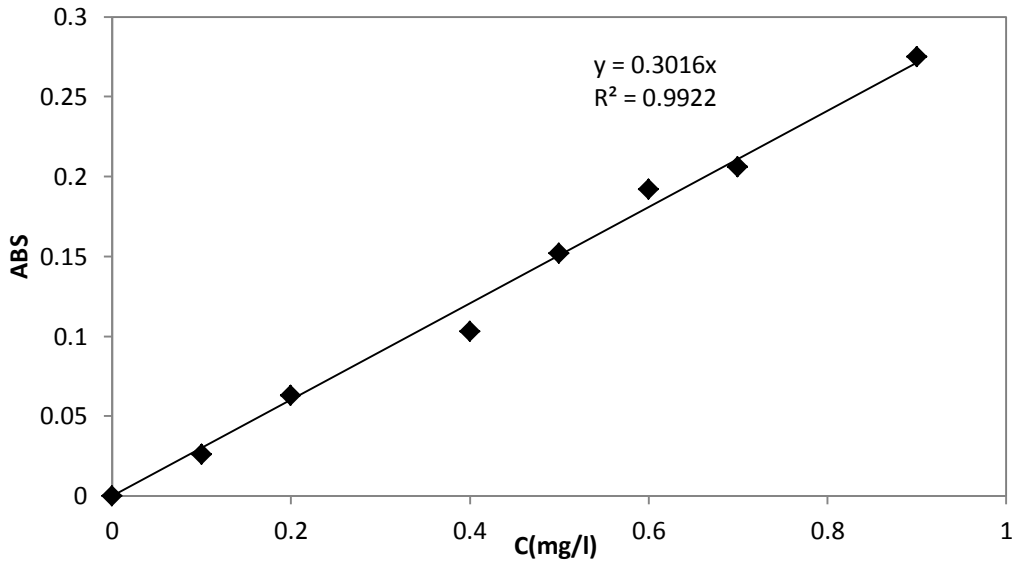


Figure II.14 Courbes d'étalonnage de l'hexaconazole à λ max = 203 nm.

Chapitre III

Traitement d'un effluent par électrocoagulation-Modélisation des isothermes d'adsorption et analyse des coûts

III.1 Introduction

L'électrocoagulation (EC) est un procédé de traitement électrochimique en utilisant des anodes sacrificielles et en résultant en production de coagulants actifs. Dans ce processus, de nombreux mécanismes sont utilisés pour enlever les polluants des effluents aqueux. L'Oxydation anodique et la production d'adsorbants (hydroxydes d'aluminium hydraté dans le cas de l'utilisation des électrodes en aluminium) ont eu lieu simultanément avec des réactions cathodiques et un dégagement d'hydrogène responsables à la flottation des absorbants. Les hydroxydes métalliques qui sont formées ont une grande surface et adsorbent rapidement les produits organiques. Par conséquent, les flocs formés peuvent être éliminés par flottation avec un gaz ou par sédimentation.

Pour une meilleure approche expérimentale, les techniques statistiques ont été préférées pour l'identification d'une combinaison optimale de facteurs et de leurs interactions. Ces techniques présentent les avantages de réduire le temps et étudier les coûts (Montgomery, 2008). La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) est une méthode statistique utilisée pour la conception et l'optimisation d'expériences et, lorsque les réponses expérimentales sont adaptés sur des fonctions quadratiques (Kalil et al., 2000). La MSR a été utilisé avec succès dans la modélisation et l'optimisation des procédés de traitement des eaux usées (Desai et al .,2008 , Imandi et al., 2008).

Dans cette étude, on a appliqué le procédé d'EC pour le traitement des eaux usées pharmaceutique en utilisant des électrodes en aluminium. Les ions générés par la dissolution de l'aluminium sont utilisés comme coagulants pour la réduction de la DCO et de la turbidité. L'étude a été menée pour tester l'hypothèse que l'EC peut être optimisée pour les trois variables habituellement nécessaires pour le traitement des eaux usées (le pH, la densité de courant et le temps de traitement). L'efficacité de réduction de la DCO et de la turbidité a été optimisée en utilisant la MSR et en particulier un plan composite central à face centré (CCF). Pour la description du mécanisme d'adsorption en termes de DCO, les isothermes de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich ont été appliquées. En outre le coût d'exploitation (consommation d'énergie et d'électrodes) pendant le processus d'EC a été calculé.

III.2. Planification expérimentale

Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé afin d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur l'abattement 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 densité de courant (X_2) et le temps de traitement (X_3). Les réponses sont Y_1 (% de réduction de la DCO) et Y_2 (% de réduction 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:

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

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 III-1. 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 deuxième ordre (Eq.III.2):

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

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. (III.2) 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 III-1 les Facteurs et leurs niveaux

facteur	Signification	Domaine expérimentale	Unite
X_1	pH	4-10	/
X_2	Densité de courant	20-80	mA/cm^2
X_3	Temps	10-30	min

III.1.3. Isothermes d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, l'équilibre solide/liquide est étudié à travers la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité adsorbée (qe) sur un solide selon l'équilibre de la concentration du composé adsorbable (Ce) à l'équilibre, à une température donnée. Les courbes qe = f (Ce) représentent les isothermes d'adsorption qui sont déterminées expérimentalement. Les données expérimentales peuvent ensuite être corrélées avec des modèles mathématiques représentant les meilleures isothermes d'adsorption expérimentales dans une large gamme de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développés par différents chercheurs. Parmi ces isothermes, les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité d'adsorption maximale de la matière et la constante Kads d'adsorption qui caractérise les interactions d'adsorbant-adsorbat (Boulinguiez et al., 2008 ; Kavitha et Namasivayam, 2007). A partir de ces isothermes, deux paramètres peuvent être déduits: la constante d'équilibre adsorbat-adsorbant et l'énergie d'adsorption. Encore plus, les modèles récents de Kiselev et Dubinin-Radushkevich (DR) sont utilisés pour la détermination de la constante de la formation du complexe entre les molécules adsorbées et la surface solide (Kavitha et Namasivayam, 2007).

Dans ce travail, deux modèles ont été utilisés: les isothermes de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich. Le premier est généralement empirique et donne une très bonne représentation des résultats expérimentaux, et le second est généralement appliqué afin de découvrir les mécanismes d'adsorption. L'équation de Freundlich est basée sur une adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est utilisé dans le cas d'une éventuelle formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface, et les sites sont hétérogènes avec différentes énergies de fixation. L'isotherme est exprimée par l'équation:

$$e = k_f . {c_e}^{1/n} \qquad \text{(III.3)}$$

Cette équation peut être *linéarisé* comme suit :

$$\ln q_e = \ln k_f + (1/n).\ln c_e \qquad \text{(III.4)}$$

Où K_f (mg/L) est la constante d'adsorption de Freundlich et "n" une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température (0,3 <n <0,5 pour une bonne vérification du modèle).

L'isotherme Dubinin-Radushkevich est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène (Dabrowski, 2001). L'équation est exprimée comme suit:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{(III.5)}$$

L'équation III.5 peut être linéarisé comme suit:

$$lnq_e = lnq_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{(III.6)}$$

Où qm représente la capacité théorique maximale d'adsorbat adsorbées sur la surface solide et ε correspond au potentiel de Polanyi. Ce potentiel est donné par l'équation.III.7

$$\varepsilon = RTln\left(1 - \left({}^{1}/_{ce}\right)\right) \quad \text{(III.7)}$$

Où R, T et Ce représentent la constante des gaz, la température absolue et la concentration d'adsorbat à l'équilibre, respectivement.

La constante β représente l'adsorption de molécules sur l'adsorbant après son transfert à partir de la solution. β et l'énergie E sont liés par l'équation suivante (Özcan et SafaÖzcan, 2005):

$$E = 1/(2\beta)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.8)}$$

Ainsi, en représentant graphiquement ln (qe) en fonction ε^2, il est possible d'obtenir la valeur de β et qm. Les valeurs de E indiquent si l'adsorption suit un mécanisme d'adsorption d'échange d'ions ou un mécanisme d'adsorption physique.

Si E est comprise entre 8 et 16 kJ.mol^{-1}, le procédé suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour des valeurs de E <8 kJ.mol^{-1}, le processus d'adsorption et de type physique et si E> 16 kJ. mol^{-1} le processus est dominé par diffusion intra-particulaire (Xu et al., 2013).

III.1.4. Calcul des coûts d'exploitation

La consommation d'énergie et d'électrodes est un outil économique très important dans le calcul des coûts d'exploitation pour le processus d'électrocoagulation. Les autres coûts tels que le travail, l'entretien, la déshydratation des boues et d'autres dispositions sont supposées fixe et ne sont pas inclus dans les calculs (Ghosh et al., 2008, Drouiche et al., 2007). Le coût de fonctionnement peut être calculé par la relation suivante (Eq.III.9):

$$\text{Coût d'exploitation} = X.Ec + Y.E_{el} \quad \text{(III.9)}$$

Où Ec est la consommation d'énergie et E_{el} est la consommation d'électrodes pour l'élimination de la pollution. X et Y sont les prix de l'électricité et des matériaux des électrodes respectivement. Les prix obtenus du marché algérien en septembre 2013, sont les suivants: X = 0,0423 US $/kWh et Y = 0,3 US $/kg pour l'aluminium.

La consommation d'énergie (Ec) a été calculée à partir de l'expression:

$$Ec = \frac{U.I.t}{V} \quad \text{(III.10)}$$

Où U est la tension de la cellule (V), I est le courant (A), t est le temps d'électrolyse (s) et V est le volume (m^3) des eaux usées traitées.

La consommation d'électrodes (E_{el}) peut être calculée par la relation (Eq. III.11) (Ghosh et al., 2008) :

$$Eel = \frac{I.t.M}{z.F.V} \quad \text{(III.11)}$$

Où I est le courant (A), t est le temps d'électrolyse (s), M est la masse moléculaire de l'aluminium (26,98 g mol^{-1}), z est le nombre d'électrons transférés (z = 3), F est la constante de Faraday (96500 C. mol^{-1}) et V est le volume (m^3) des eaux usées.

III.2 Résultats et discussion

III.2.1. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 16 séries d'expériences incluant trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (Tableau III-2).

Tableau III-2 Les données expérimentales établies pour la conceptionCCF

série	X_1	X_2	X_3	Y_1 Exp	Y_2 Exp	Y_1 RSM	Y_2 RSM
1	4	20	10	85.51	91.45	81.26	93.46
2	10	20	10	20.01	99.82	27.88	99.73
3	4	80	10	68.05	96.23	64.87	96.47
4	4	20	30	49.17	96.43	58.96	96.38
5	10	20	30	28.32	99.82	40.89	99.90
6	4	80	30	42.54	95.69	55.56	96.46
7	10	80	30	20.01	99.25	26.45	99.69
8	4	50	20	86.93	93.64	80.95	95.14
9	10	50	20	25.56	99.59	39.70	99.89
10	7	20	20	60.41	99.67	53.06	98.54
11	7	80	20	12.73	99.50	37.64	99.93
12	7	50	10	31.92	99.85	47.90	99.01
13	7	50	30	54.40	99.16	49.75	99.09

14	7	50	20	46.16	98.67	54.98	98.87
15	7	50	20	59.34	99.46	54.98	98.87
16	7	50	20	58.52	99.31	54.98	98.87

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les trois facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. III.12). Les modèles de régression quadratique pour la DCO (Y1) et la turbidité (Y2) sont donnés par Eq. III.12 et Eq. III.13 respectivement

$$Y_1 = 54{,}9854 - 20{,}6256\,X_1 - 7{,}71003\,X_2 - 0{,}926337\,X_3 + 5{,}34273\,X_1^2 - 9{,}6318\,X_2^2 - 6{,}15411\,X_3^2 - 2{,}76042\,X_1X_2 + 8{,}8284\,X_1X_3 + 3{,}24999\,X_2X_3 \quad \text{(III.12)}$$

$$Y_2 = 98.8728 + 2.37251\,X_1 + 0{,}609592\,X_2 + 0{,}0424751\,X_3 - 1{,}35475X_1^2 + 0{,}368543X_2^2 + 0{,}184353\,X_3^2 - 0{,}0733418\,X_1X_2 - 0{,}685851\,X_1X_3 - 0{,}731546\,X_2X_3 \quad \text{(III.13)}$$

L'analyse globale des modèles consiste à déterminer les valeurs des coefficients de détermination (R^2). R^2 est égal à 0,970 pour la turbidité (Tableau III.3), ce qui indique que 97% de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 3% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,924) a également été satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Pour élimination de la DCO, R^2 était 0,877, ce qui suggère une corrélation acceptable entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux; cela indique que seulement 12,3% 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 fiables. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs. Les modèles sont également reproductibles; les valeurs de reproductibilité sont proches de 1.

Tableau III-3 Résultats d'analyse de variance (ANOVA) pour l'abattement de la DCO et de la turbidité

Réduction de la turbidité(a)	DF	SS	MS	F	p	SD
Total	16	153672	9604.47			
Constante	1	153574	153574			
Total corrigé	15	97.6406	6.50938			2.55135

Régression	9	94.6715	10.5191	21.2568	**0.001**	3.24331
Résiduel	6	2.96914	0.494857			0.703461
Absence de Fit	4	2.61708	0.654269	3.71673	0.223	0.808869
Erreur pure	2	0.35206	0.176034			0.419564
Réduction de la DCO (b)						
Total	16	42412.7	2650.79			
Constante	1	34650	34650			
Total corrigé	15	7762.75	517.516			22.749
Régression	9	6810.18	756.687	4.76621	**0.035**	27.5079
Résiduel	6	952.565	158.761			12.6
Absence de Fit	4	741.714	185.428	1.75885	0.394	13.6172
Erreur pure	2	210.851	105.426			10.2677

(a) R^2=0.970,R^2_{adj}=0.924;(b)R^2=0.877,R^2_{adj}=0.693.

Les courbes représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure III.1 et Figure III.2) montrent que les modèles polynomiales de deuxième ordre corrèlent 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 III-4 résume les résultats d'analyse de variance pour l'abattement de la DCO et de la turbidité (Y1 et Y2).

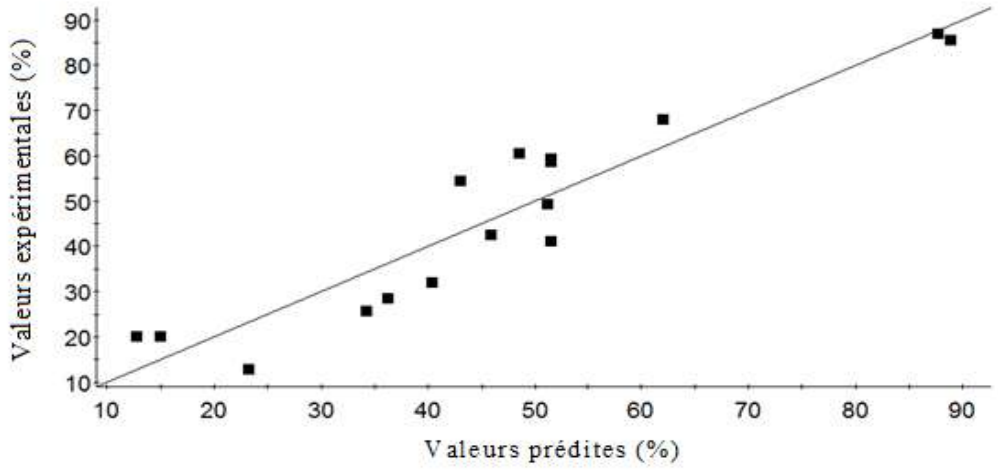


Figure III.1 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (DCO)

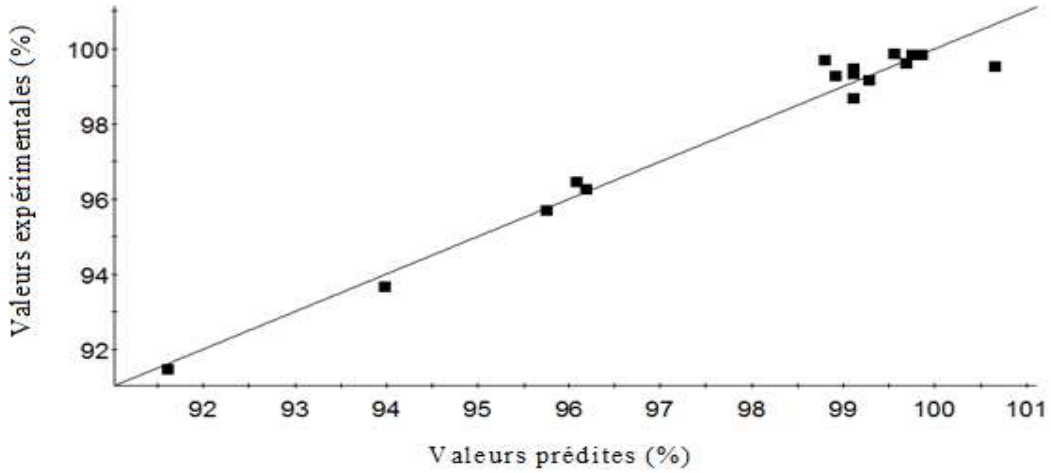


Figure III.2 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (Turbidité)

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau III-4).

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 l'abattement de la DCO, il a été noté que les effets linéaires de pH (X_1), le terme d'interaction entre le pH et le temps de réaction ($X_1 X_3$) sont des termes signifiants du modèle. Les Effets linéaires de (X_2), (X_3), la contribution quadratique de X_1^2, X_2^2, X_3^2 et le terme d'interaction entre X_1X_2, X_2X_3 n'affectent pas l'abattement de la DCO. Toutefois, pour l'abattement de la turbidité, il a été remarqué que les effets linéaires de X_1, X_2, le terme d'interaction entre (X_1X_3), (X_2X_3) et la contribution quadratique X_1^2 sont des termes signifiants du modèle. Autres coefficients tels que (X_3), X_2^2, X_3^2 et X_1X_2 sont révélés insignifiants.

Tableau III-4 Coefficients estimés pour la DCO et la Turbidité aux unités codées

Termes de Model term	Coefficient estimé		Erreur Standard		Valeur-P	
	DCO	Turbidité	DCO	Turbidité	DCO	Turbidité
const	54.0331	98.873	5.5274	0.308594	$6.59169.10^{-5}$	$6.23879.10^{-14}$
X_1	-20.6099	2.37274	3.59478	0.200696	0.00122275	$2.21356.10^{-5}$
X_2	-7.72926	0.608265	3.59478	0.200696	0.0750923	0.0230748

X_3	-0.93312	0.0400998	3.59478	0.200696	0.803867	0.848234
X_1^2	5.56543	-1.35637	4.65876	0.260098	0.277314	0.00198605
X_2^2	-9.39469	0.368297	4.65876	0.260098	0.0903293	0.206534
X_3^2	-5.91096	0.185416	4.65876	0.260098	0.251517	0.502696
$X_1 X_2$	-2.69852	-0.0758448	3.36681	0.187969	0.453402	0.700569
$X_1 X_3$	8.76609	-0.683093	3.36681	0.187969	0.040462	0.0109118
$X_2 X_3$	3.20216	-0.731755	3.36681	0.187969	0.378278	0.00804916

III.2.2. Effet des facteurs sur l'abattement de la COD et de la turbidité

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. La figure III.3 représente les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur l'abattement de la DCO et de la turbidité d'un effluent pharmaceutique réel. Ces effets représentent les coefficients dans les modèles de surface de réponse (Eq.III.12 et Eq.III.13).

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.

Il est apparu que le pH (X_1), la densité de courant (X_2) et le temps de réaction (X_3) ont un effet négatif sur l'abattement de la DCO mais ils ont un effet positif sur l'abattement de la turbidité. Une diminution en pH initial, en densité de courant et en un temps de traitement résulte en une augmentation en taux d'élimination de la DCO mais ceci a un faible effet sur le pourcentage de d'élimination de la turbidité. Il a été observé que les termes d'interaction X_1X_3, X_2X_3 ont un effet positif sur la DCO, mais un effet négatif sur la turbidité. Pa contre le terme d'interaction X_1X_2 a un effet négatif à la fois sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité. Les termes de second ordre X_1^2 ont un effet négatif sur l'abattement de la DCO et un effet positif sur l'abattement de la turbidité. Enfin, les termes de second ordre X_2^2 et X_3^2 ont un effet négatif sur le taux d'élimination de la DCO, mais ils ont un effet positif de la turbidité.

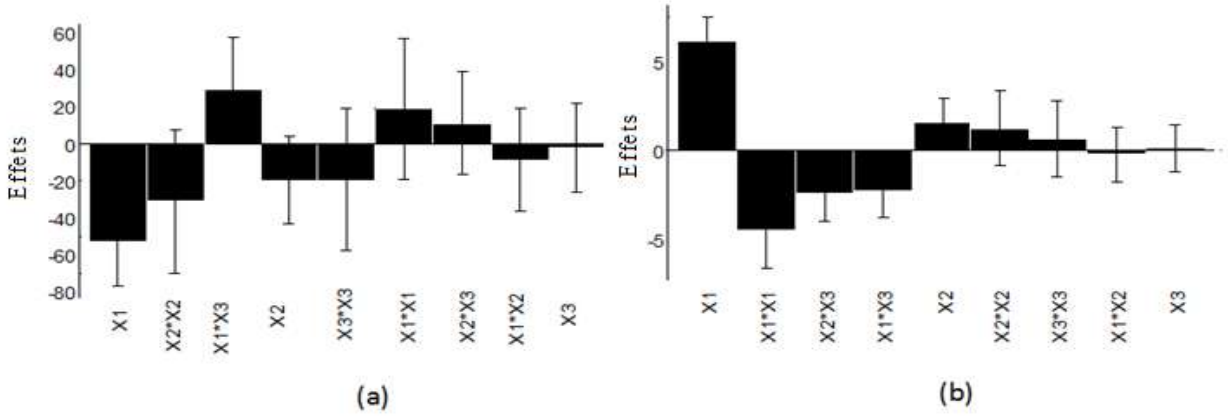


Figure III.3 : Effets des facteurs pour :(a) élimination de la DCO; (b) élimination de la turbidité

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 III.4, Figure III.5 et Figure III.6). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse en trois dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe. Ces tracés peuvent être utiles pour comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

La Figure III.4 montre l'effet du pH et de la densité de courant sur l'abattement de la DCO et de la turbidité, le temps de réaction a été maintenu constant à la valeur centrale (20 min). L'effet du pH peut s'expliquer en tenu compte l'équilibre aluminium/ antibiotiques (les tétracyclines et les dérivés b-lactames) associées à des valeurs de pH. Il a été noté qu'un taux d'enlèvement élevée de la DCO a été trouvé à pH <= 5 et une densité de courant entre 20 et 65 mA/cm^2. L'augmentation du taux de réduction de la DCO à ce niveau de pH peut s'expliquer par la transformation de Al_3^+ en espèces monomères solubles tels que $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)_2^+$ en milieu acide, et $Al(OH)_4^-$ en milieu alcalin . Ces espèces sont convertis en insoluble flocs de $Al(OH)_3$ par une cinétique de précipitation complexe. $Al(OH)_3$ amorphe fraîchement formée peut absorber les ions et même des composés organiques solubles et / ou retenir des particules colloïdales, qui coagulent ensuite pour produire des particules qui précipitent, généralement à proximité d'un neutre. Il est important de noter que dans des conditions acides (pH <3), les pénicillines subissent une isomérisation lié à la décomposition de l'anneau bêta-lactamines et la formation de l'anneau d'imidazoline, se transformant en acides phénoliques et les TC existent sous forme TCH_3^+. A un pH entre 3,3 et 7, les TC existent sous forme $TCH_2^{\pm}$, due à la perte du proton à partir du groupement

phénoliquedicétone. À un pH > = 10, où les TC présentent sous TC_2^-, et les pénicillines sont sous forme anionique, Al (OH) $^-_4$ prédomine et par conséquent la coagulation diminue rapidement (Brillas et al., 2012 , Aitouaissa et al., 2014, Merzouk et al., 2009 , Ghernaout et al 2009, Li et al, 2010). Toutefois, les effets du pH et de la densité de courant sur l'élimination de la turbidité ne sont pas importants, car il n'y avait pas un changement remarquable dans le taux d'élimination de la turbidité (≈ 93% -100%). Ce résultat peut être expliqué par la faible variation de la turbidité des effluents pharmaceutiques.

Les effets du pH et du temps de réaction sont présentés dans la figure III.5. La densité de courant a été maintenue constante à sa valeur centrale (i = 50 mA/cm^2). A partir du tracé des contours, on a remarqué que l'abattement de la DCO a pris des valeurs maximales si le pH initial a été maintenu moins de 5 et le temps de traitement est entre 10 et 22 min. Pour ces conditions, la turbidité a varié légèrement et nous n'avons pas remarqué des effets importants. Afin d'étudier l'effet de la densité de courant et le temps de réaction sur le taux d'élimination de la DCO et de la turbidité, les expériences ont été menées à pH = 7 sous différents temps de traitement et densités de courant. Les résultats sont présentés sur la figure III.6 où les courbes montrent clairement une zone optimale d'élimination de la DCO à une densité de courant entre 32.3 et 42.9 mA / cm^2 et un temps de traitement entre 17.4 et 21,8 min. le % de DCO diminue avec l'augmentation de la densité de courant au-delà de 50 mA / cm2. Il est bien connu que l 'EC est fortement affectée par la densité de courant (Tir et Moulai-Mostefa., 2008, Vasudevan et al., 2011). Cet effet peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation en dissolution anodique d'aluminium se produit avec une densité de courant élevé qui en résulte en formation d'une quantité de précipité pour l'élimination des polluants. En outre, le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leurs tailles diminuent lorsque la densité de courant augmente. En outre, le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leurs tailles diminuent lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace des polluants. Le fait de travailler à des densités de courant élevées peut provoquer d'autres réactions secondaires dans le voisinage de l'anode, comme l'oxydation directe de l'un des constituants du contaminant, ou la formation d'oxygène qui réduit l'efficacité de l'électrocoagulation. Par contre, une densité de courant élevée provoque la passivation de la cathode par réduction; elle conduit à une forte consommation d'énergie par effet Joule. Il serait intéressant de travailler avec des densités de courant légèrement élevés. Du point de vue des consommateurs, en particulier en ce qui concerne la consommation de l'énergie et des électrodes, les meilleures conditions correspondent à une faible densité de courant et un temps d'électrolyse importante. Pour

surmonter la génération inutile de Al $(OH)_3$ dans les eaux usées, en fin de compte il est important d'éviter de travailler à des densités de courant trop élevées et à fixer les valeurs de i inférieure à 50 mA / cm². L'efficacité de la réduction des contaminants dépend de la production d'Al (III) par l'anode, donc un temps élevé d'électrolyse entraînerait une production plus élevée de ces hydroxydes d'aluminium, qui sont à leur tour responsables du processus de coagulation (Ghernaout et al, 2014). Le taux de réduction de la DCO et de la turbidité a également augmenté en fonction du temps, et après 22 min d'électrolyse aucun changement d'efficacité est observés quoi que le temps de traitement a augmenté.

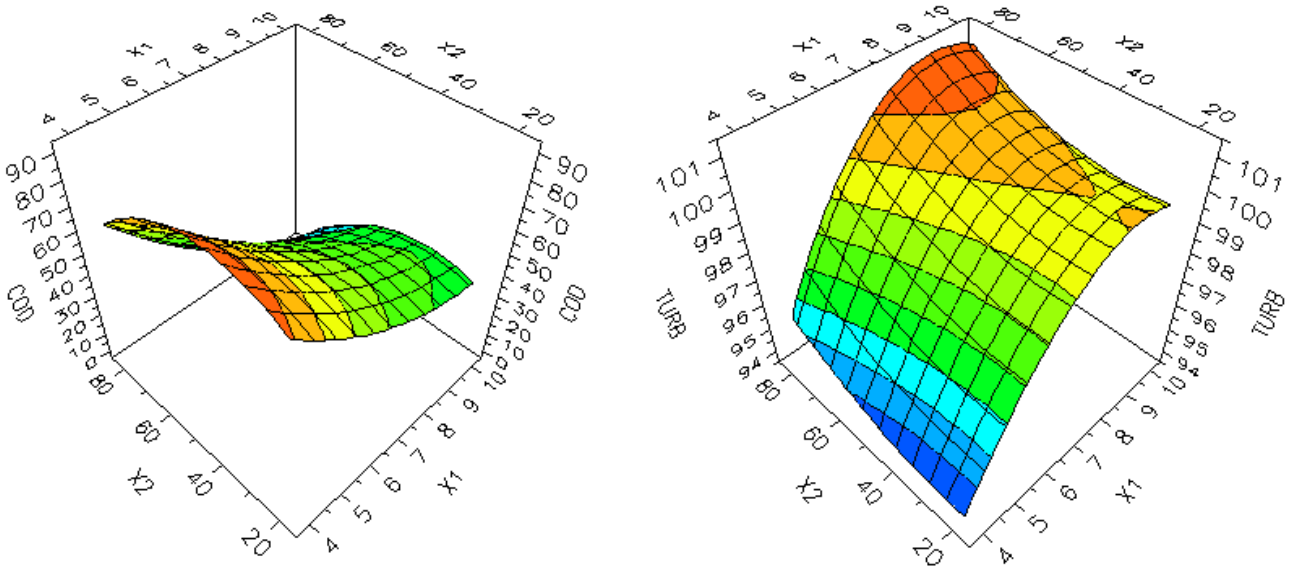


Figure III. 4 Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité

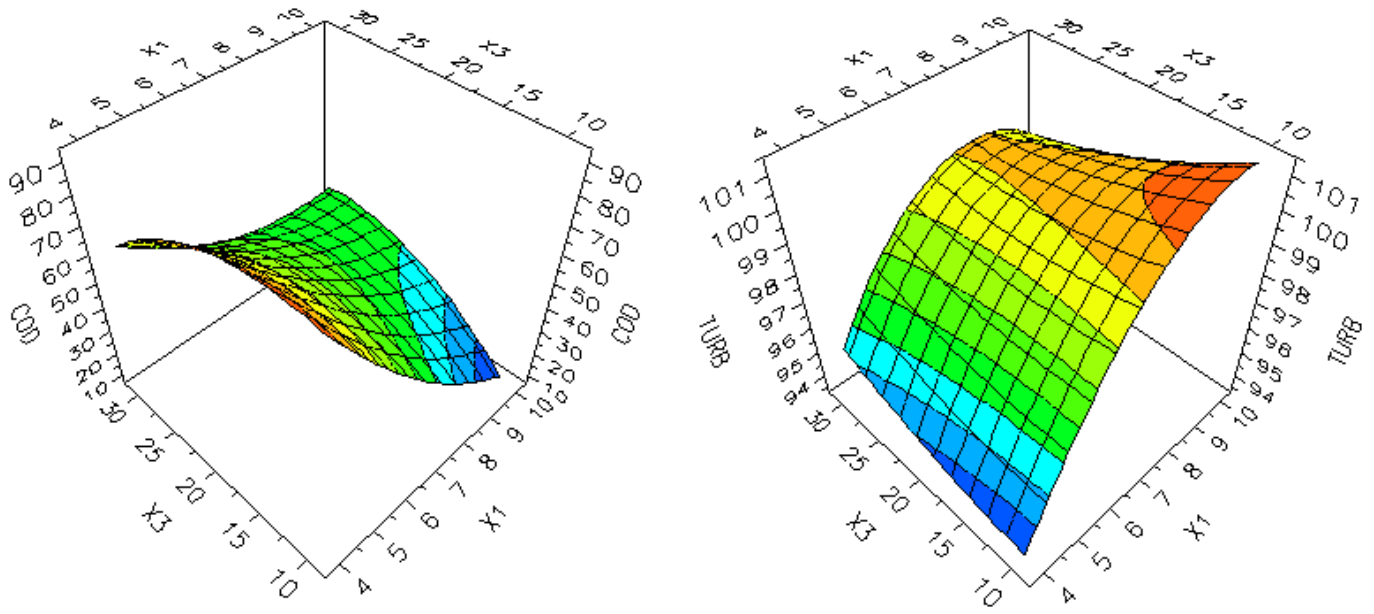


Figure III. 5 Effet du pH et du temps de réaction sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité

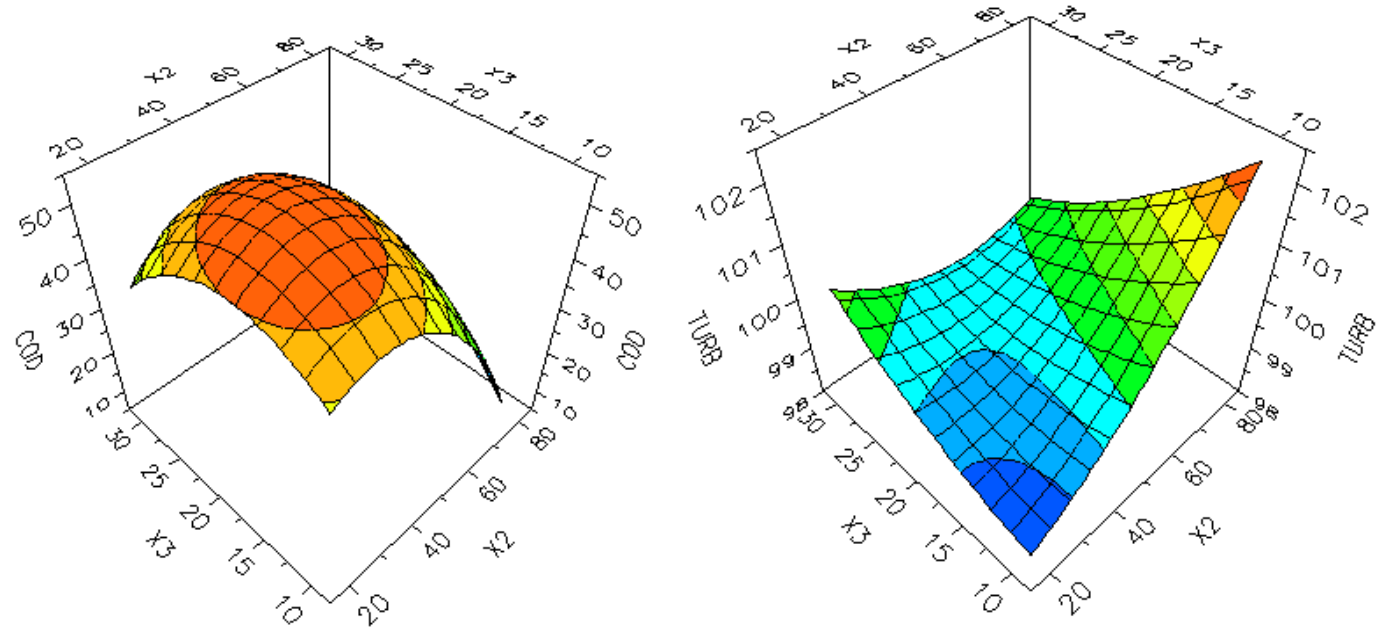


Figure III.6 Effet de la densité de courant et du temps de réaction sur le taux de réduction de la DCO et de la turbidité

III.2.3. Optimisation

Le principal objectif de l'optimisation est de déterminer les paramètres optimaux pour l'abattement de la DCO et de la turbidité au cours du processus d'électrocoagulation. 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).

$$D= \log_{10}[(\sum(wi((yi-T)/(T-L))\text{^}2))/M \quad \text{(III.14)}$$

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 -10 lorsque toutes les réponses ont atteint T.

La Figure III.7 représente, pour chaque simplex, la valeur de Log (D) par rapport au nombre d'itération. La cible et la limite acceptable(s) sont établies pour chaque réponse par des lignes (Figure III. 8). Il a été remarqué que toutes les réponses sont entre la cible et acceptable limite. Le tableau III- 5 montre la liste d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après l'exécution de l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). Dans la liste d'exécution, la ligne 1 a la plus petite valeur de Log (D) (itération 107), ce qui signifie que la ligne 1 est préférable. Les paramètres optimaux pour l'abattement de la DCO et de la turbidité sont un pH = 5,31, une densité de courant = 46,83 mA/cm^2, et un temps de réaction = 17,99 min.

Ces résultats obtenus sont été comparés à ceux déduits à partir des tracés de contour. Dans des conditions optimales, les taux de réduction de la DCO et de la turbidité sont 70,8% et 96,7% respectivement. Ces résultats sont proches de ceux estimés par l'optimiseur du logiciel. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, des expériences ont été réalisées sous ces conditions optimales. Les taux d'éliminations

moyennes de la DCO et de la turbidité égales à 75,64 et 96,34% respectivement. Cette validation expérimentale a prouvé que les modèles développés pourraient être considérées comme précises et fiables.

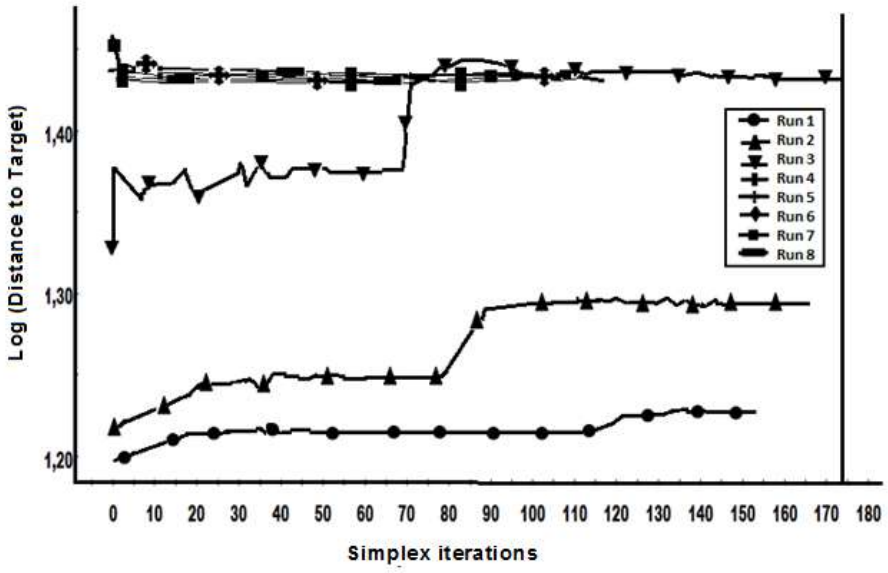


Figure III.7 Valeurs de Log(D) en fonction du nombre d'itérations pour chaque simplexe

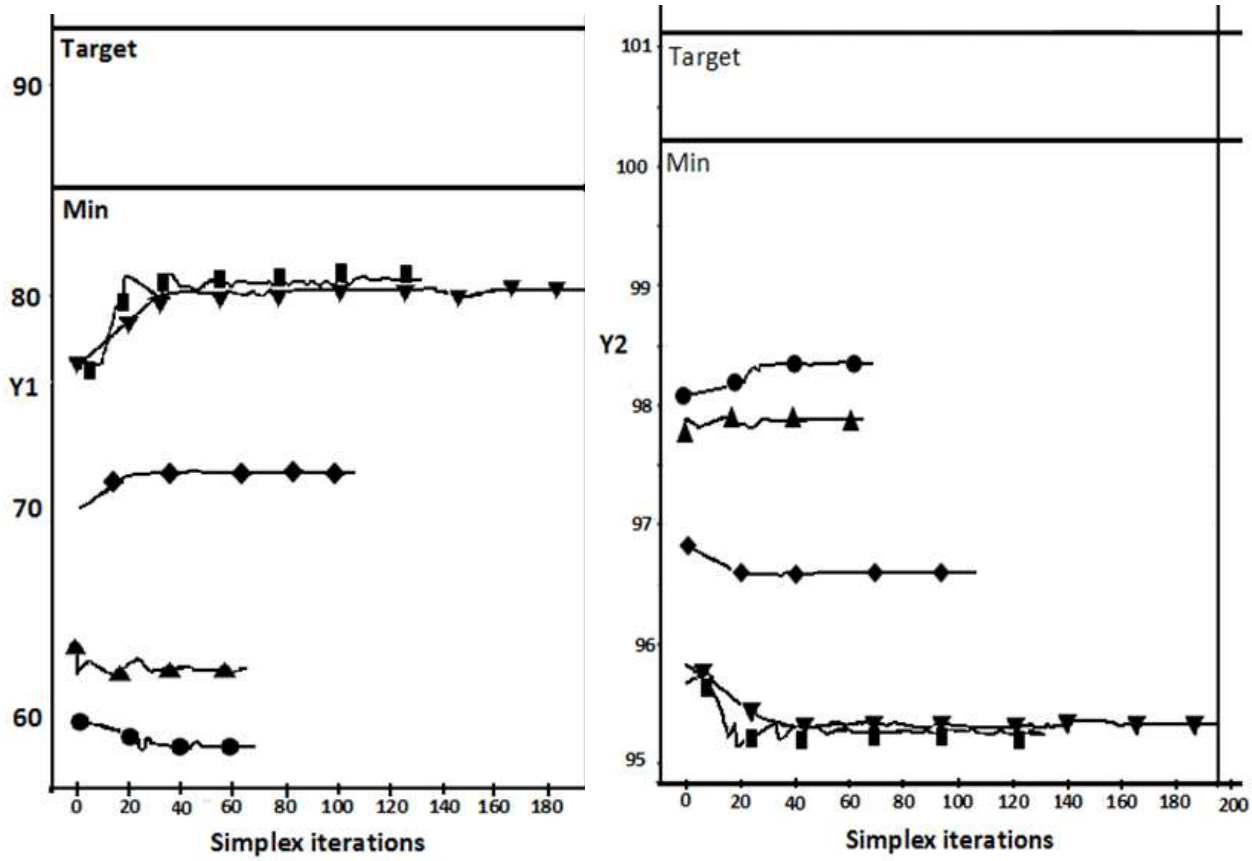


Figure III.8 Représentation des taux de réduction de la DCO et de la turbidité en fonction du nombre d'itérations

Tableau III-5 listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D)

X1	X2	X3	Y1	Y2	itérations	log(D)
5.3198	**46.8307**	**17.999**	**71.5524**	**96.5885**	**107**	**1.2148**
7.8452	56.8553	16.4135	37.2042	100.280	52	1.4320
5.1193	47.4077	17.6579	74.2346	96.204	77	1.2479
7.8398	56.9669	16.4040	37.1555	100.284	74	1.4327
7.8773	53.1551	17.7981	41.1595	100.003	69	1.3750
4.3365	49.8461	16.3348	85.7902	94.4979	59	1.4342
4.3515	49.249	16.2904	85.7672	94.5021	56	1.4337
7.8431	56.9386	16.4565	37.2184	100.279	54	1.4318

III.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption en termes de DCO, quatre expériences ont été tirés de la matrice du plan d'expérience. Les paramètres des isothermes de Freundlich et de Dubinin-Raduskovich sont présentés dans le tableau III-6. La Capacité d'adsorption de Freundlich est révélée être 0,0059L/mg. qm a été déterminée à partir du graphe linéaire du modèle Dubinin-Radushkevich, et sa valeur est d'environ 306,12 mg/g. L'énergie libre moyenne (E) est égale à 0,0062 kJ / mol. Cette valeur indique que le processus d'adsorption est un processus de type physisorption et que les forces de van der Waals sont prédominantes. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme d'électrocoagulation. Il est généralement admis que, dans le processus d'électrocoagulation, la coagulation est provoquée essentiellement par la réduction de la charge de surface nette jusqu'à ce que les particules colloïdales, préalablement stabilisée par répulsion électrostatique, pouvant être proche des forces de van der Waals pour les tenir ensemble et permettre l'agrégation.

Tableau III- 6 Les constantes des isothermes pour l'adsorption de la DCO

Freundlich	K_f(mg/L)	n		R^2
	0.0059	0.577		0.972
Dubinin–Radushkevich	qm (mg/L)	β	E(kJ/mo	R^2
	306.12	0.013	0.0062	0.914

La Figure III.9 et Figure III.10 montrent que les mesures expérimentales de la DCO donnent un bon ajustement pour le modèle de Freundlich avec un bon coefficient de régression linéaire (R^2 = 0,972) et un ajustement acceptable pour l'isotherme Dubinin-Raduskovich (R^2 = 0,914). Cependant, l'isotherme de Freundlich semble être mieux que l'isotherme de Dubinin-Raduskovich. On peut en conclure que la nature de la surface d'aluminium est hétérogène.

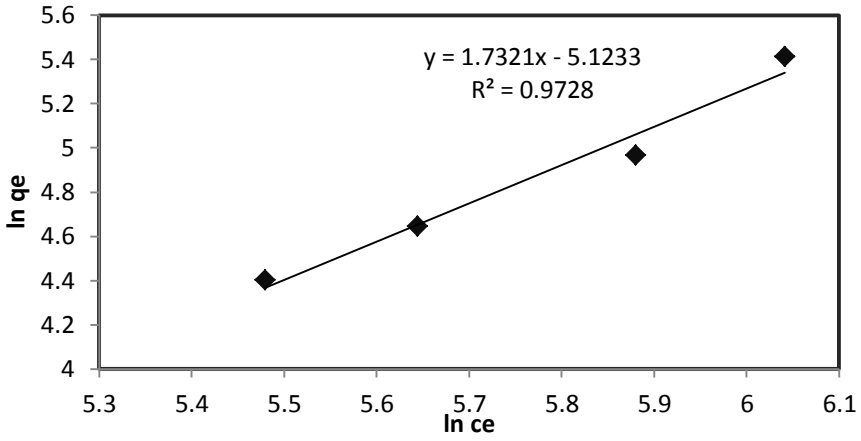


Figure III. 9 Isotherme d'adsorption de Freundlich

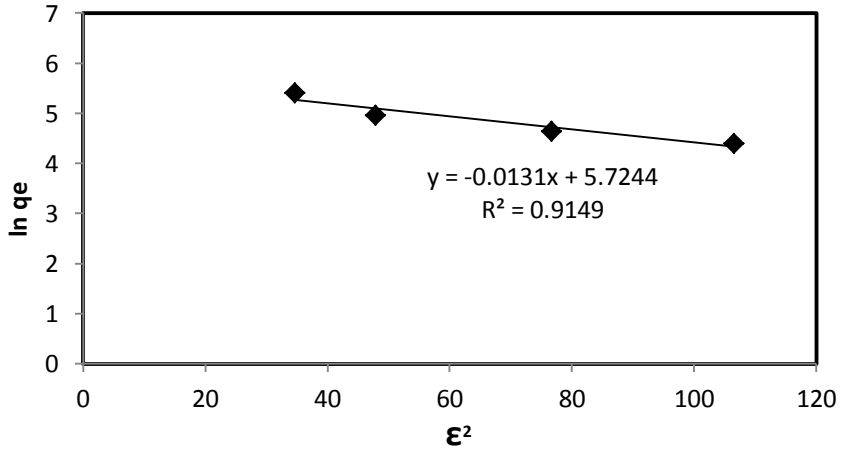


Figure III. 10 Isotherme d'adsorption de Dubinin-Radushkevich

Les tracés des résultats expérimentaux contre les isothermes d'adsorption de Dubinin-Raduskovich et de Freundlich sont présentés dans Figure III.11. La comparaison des résultats a révélé que l'isotherme d'adsorption de Freundlich était le meilleur modèle pour l'adsorption de la DCO. Par conséquent, les valeurs prédites par le modèle de Freundlich sont très proches des données expérimentales pour des valeurs de Ce inférieure à 300 mg / L, tandis que pour

des valeurs plus élevées de (C_e) ce modèle montre une certaine différence par rapport aux données expérimentales.

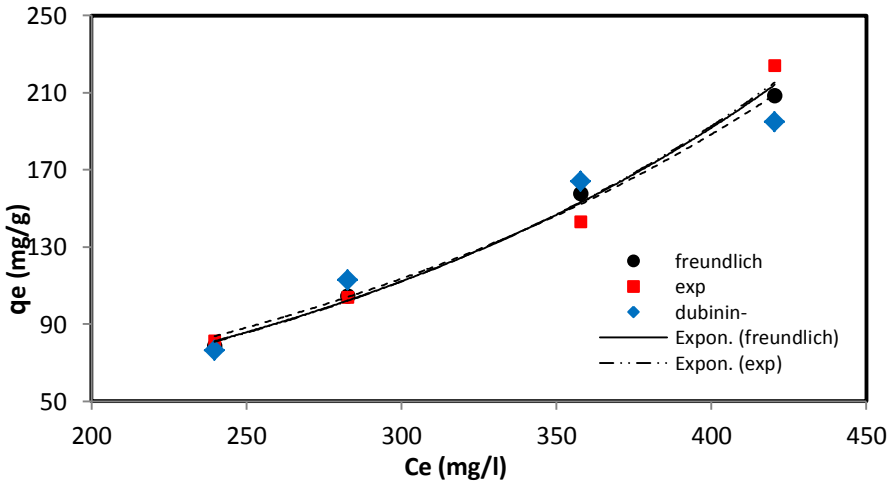


Figure III. 11 Valeurs de qe en fonction de Ce (expérimentales, modèles de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich)

III.2.5. Coût d'exploitation

Les variations des coûts d'exploitation pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques sont présentées sur la Figure III.12. Lorsque la densité de courant accrue de 20 à 80 mA / cm2 et le temps de réaction de 10 à 30 min, la consommation d'électrodes augmente de 0,02471536 à 0,49721484 kg/m^3 et de consommation d'énergie accrue de 0,7366 à 37,2968 kWh / m3. On a remarqué que, le coût de fonctionnement maximale est révélée être égale à 2,8289 $ US / m3, ce qui correspond à une densité de courant de 80 mA/cm^2 et un temps d'électrolyse de 30 minutes. Cela est dû à l'augmentation de la vitesse de dissolution du métal et du niveau élevé de consommation d'énergie. Le coût de fonctionnement minimale a été observée à une densité de courant de 20 mA/cm^2 et un temps d'électrolyse de 10 min qui était égal à 0,1053 $ US/m^3; elle correspond à une faible dissolution du métal et une faible consommation d'énergie. D'après ces résultats, il y a une relation directe entre la densité de courant, la durée d'électrolyse et le coût d'exploitation. Ce coût augmente avec l'augmentation de la densité de courant, du temps d'électrolyse et inversement. La consommation d'énergie est affectée par la charge (Q=I.t) et le potentiel d'électrolyse. Un chargement de charge plus élevée augmente la consommation d'énergie et des électrodes. La charge est très important pour le processus d'électrocoagulation qui dépend de la propriété des influents et la qualité des effluents. Dans des conditions optimales le coût général a été trouvé égal à 0,8113 $US/$m^3$. Ce résultat a montré que le procédé d'EC pour le traitement des

effluents pharmaceutique dans des conditions optimales est très économique. Ce résultat est en accord avec le travail d'Ozyonar et Karagozoglu (Ozyonar et Karagozoglu, 2011).

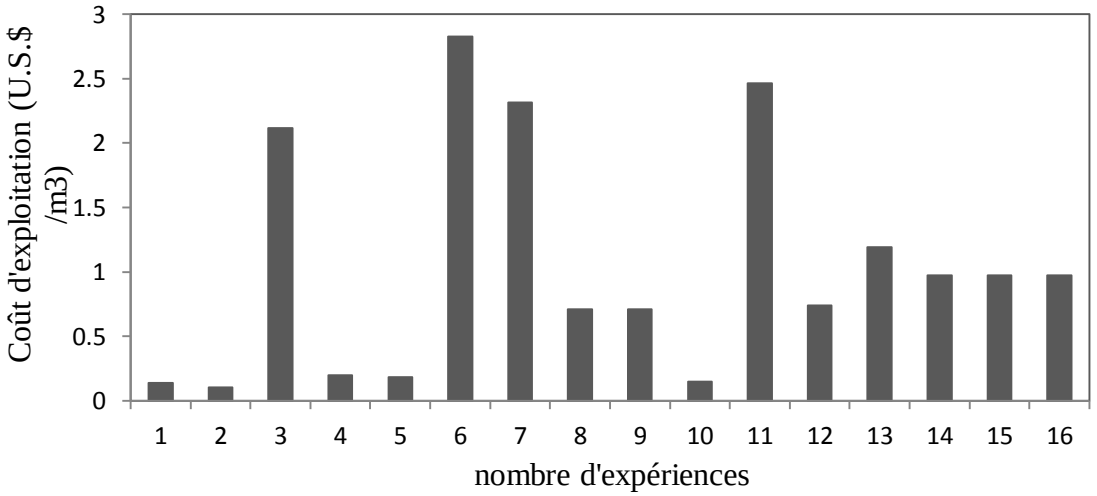


Figure III.12 Evolution des coûts d'exploitation dans les expériences de traitement par électrocoagulation

III.3. Conclusion

Dans le présent travail, le processus d'électrocoagulation a été utilisé pour le traitement d'une eau usée pharmaceutique en utilisant des électrodes en aluminium. 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 réduction de la DCO et de la turbidité. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0,97 pour la DCO et 0,877 pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Les effets du pH, de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur les conditions de fonctionnement optimales ont été évalués. L'efficacité d'élimination optimum de la turbidité et de la DCO a été trouvé à un pH initial de 5,31, une densité de courant de 46,83 mA/cm2 et un temps de réaction de 17,99 min. Les rendements d'élimination correspondant dans ces conditions optimales ont été trouvés égaux à 70,8% et 96,7% pour la DCO et la turbidité respectivement.

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des isothermes d'adsorption. La comparaison des résultats a révélé que l'isotherme de Freundlich (R^2 = 0,972) est mieux adapté que le modèle Dubinin-Raduskovich (R^2 = 0,914). Le mode d'adsorption est une physisorption avec une surface hétérogène. Dans les conditions optimales, le coût

d'exploitation a été trouvé égal à 0,8113 $ US/m^3 qui peut être considéré comme un processus économique.

Chapitre IV

Dégradation des pesticides par le processus Fenton

IV.1 Introduction

Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides, et herbicides) sont des composés chimiques dotés de propriétés toxicologiques, utilisés par les agriculteurs pour lutter contre les animaux (insectes, rongeurs) ou les plantes (champignons, mauvaises herbes) jugés nuisibles aux plantations. Le premier usage intensif d'un pesticide, le DDT, remonte à l'époque de la seconde guerre mondiale.

Malheureusement, tous les pesticides épandus ne remplissent pas leur emploi. Une grande partie d'entre eux est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusque dans les milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration). Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, eaux souterraines et zones littorales.

La dépollution des eaux usées contaminées par les pesticides comprenne plusieurs méthodes (biologiques, physiques, chimiques…). Vue la non efficacité des méthodes classiques , des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour . Le procédé Fenton est une technique de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (•OH) à température ambiante. Ces radicaux sont des puissants oxydants et capables de décomposer et de déminéraliser la plupart des composés organiques les plus récalcitrants.

Dans cette partie nous avons étudié les paramètres de fonctionnement contrôlant la dégradation de deux pesticides présents dans une solution aqueuse par procédé Fenton. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de la métribuzine et de l'hexaconazole.

IV.2 Effets des facteurs affectant le procédé Fenton

IV.2. 1 *Effet du pH initial*

Pour étudier l'influence du pH initial sur le taux de dégradation des deux pesticides, On a fait varier le pH initial de pesticide dans la gamme de 2 à 5 en utilisant une solution de NaOH ou de HCl. Le réactif de Fenton a été ajouté au pesticide avec une concentration de H_2O_2 égale à 0,01 mol / l et une concentration de $FeSO_4.1.5H_2O$ de 0,0005 mol / l. la réaction a été maintenue sous agitation pendant une durée de traitement égale à 90 min. La réaction a été

arrêté en utilisant une solution de NaOH (3M) et le mélange est laissé se décanter puis filtré. Le filtrat a été analysé par spectrophotomètre UV-visible pour déterminer le taux de dégradation des pesticides. Les résultats sont montrés sur la Figure IV.1.

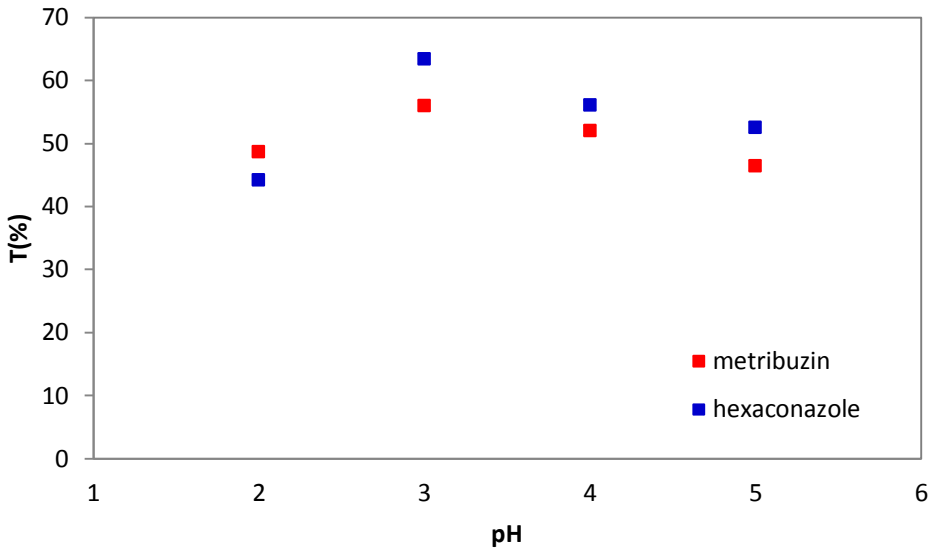


Figure IV.1 Effet du pH initial sur le taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole

On peut constater que lorsque le pH augmente de 2 à 3 les taux d'éliminations de la métribuzine et de l'hexaconazole augmentent de 37.73% jusqu'à 55.96% pour la métribuzine et de 46.79% jusqu'à 63.33%pour l'hexaconazole. Au-delà du pH=3, nous avons observé une diminution des taux de dégradation. Ceci montre clairement que le pH optimum pour une meilleure dégradation est égal à 3.

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, Lui et Le, 2004, 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 (Gallard et al., 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+}.

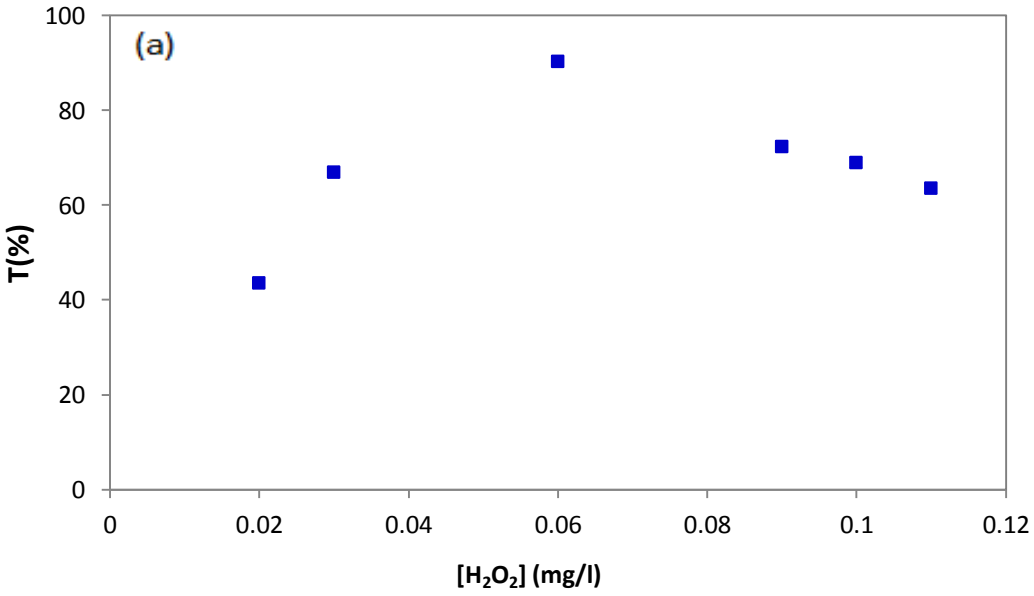
A un pH élevé, l'efficacité du processus de Fenton diminue rapidement, en particulier à un pH > 5. En effet, H_2O_2 est instable en solution basique. H_2O_2 se décompose rapidement à l'oxygène et l'eau à pH neutre ou basique (Wang et Lemley, 2001).

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium ($H_3O_2^+$) comme décrit dans l'Eq III.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).

V.2.2 Effet de la concentration initiale de H_2O_2

La concentration initiale de H_2O_2 joue un rôle important dans le processus de Fenton (Shemer et Linden, 2006). L'effet de la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène sur le taux de dégradation des deux pesticides a été étudiée en faisant varier la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène de 0,02 à 0,11 mol / l pour la métribuzine et de 0,02 à 0,26 mol / l pour l'hexaconazole avec un pH = 3, une concentration initiale de $FeSO_4$ de 0,0005 mol / l et une durée égale à 90 min. La figure IV.2 montre l'effet de la concentration initiale de H_2O_2 sur le taux de dégradation (%) de deux pesticides



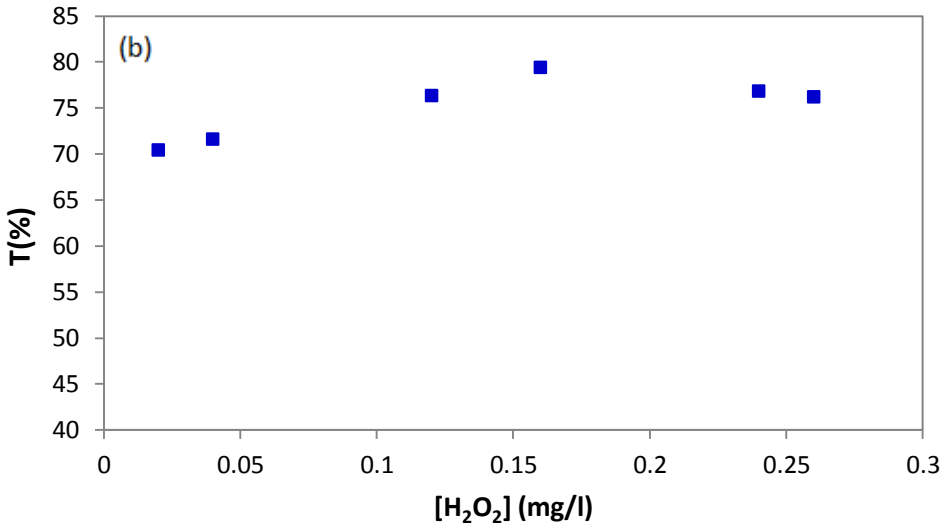


Figure IV.2: Effet de la concentration de H_2O sur le taux d'élimination de : (a) la métribuzine, (b) l'hexaconazole

Les résultats obtenus ont montré une augmentation du taux de dégradation des deux pesticides pour atteindre des valeurs maximales à 0,06 mol / l de H_2O_2 pour la métribuzine et 0,16 mol / l de H_2O_2 pour l'hexaconazole. Au-delà de ces valeurs, il y a eu une diminution du taux d'élimination pour les deux pesticides.

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 IV.1) (Ting et al., 2009).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot} \quad \text{(IV.1)}$$

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 de $OH^{\bullet}$ comme décrit dans équation IV.2 et équation IV.3.

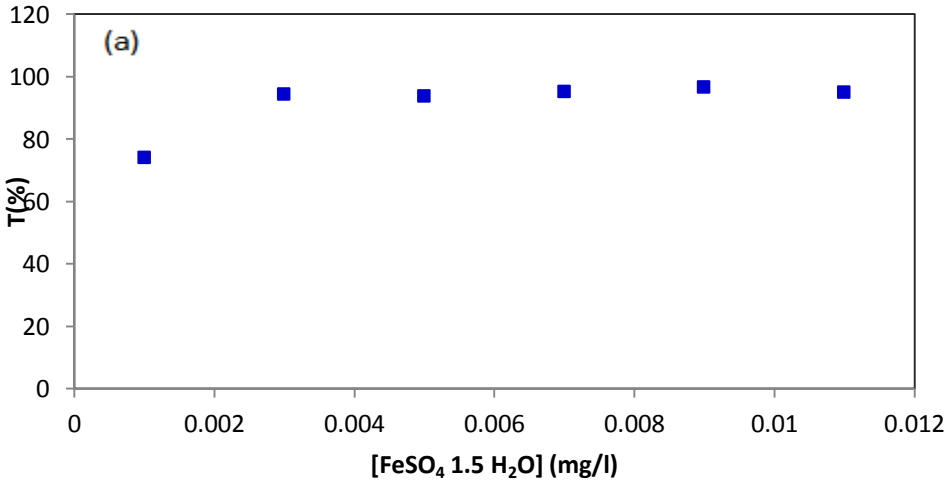
$$OH^{\cdot} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{(IV.2)}$$

$$HO_2^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \quad \text{(IV.3)}$$

IV.2.3 Effet de la concentration en ions ferreux

La concentration initiale des ions ferreux joue un rôle important dans le processus de Fenton (Bouasla et al., 2012, Pignatello et al ., 2006). L'effet de la concentration initiale en ions ferreux sur les taux de dégradation de la métribuzine et de l'hexaconazole a été étudiée en faisant varier la concentration de $FeSO_4$ de 0,001 à 0,011 mol / l pour la métribuzine et de 0,007 à 0,034 mol/l pour l'hexaconazole, le pH et la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène ont été prises à leurs valeurs optimales et un temps de réaction égal à 90 min. La figure IV.4 montre l'effet de la concentration initiale de $FeSO_4$ sur la vitesse de dégradation (%) de deux pesticides

Les résultats obtenus ont montré une augmentation du taux de dégradation des deux pesticides pour atteindre des valeurs maximales à 0,009 mo /l de $FeSO_4$ la métribuzine et 0,016 mol/l de $FeSO_4$ pour Hexaconazole. Les taux d'élimination de la métribuzine et de l'exaconazole augmentent de 37,12% à 96,71% pour la métribuzine et de 69.07% à 76.27% pour l'hexaconazole. 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 (Eq.1) (Ting et al 2009).



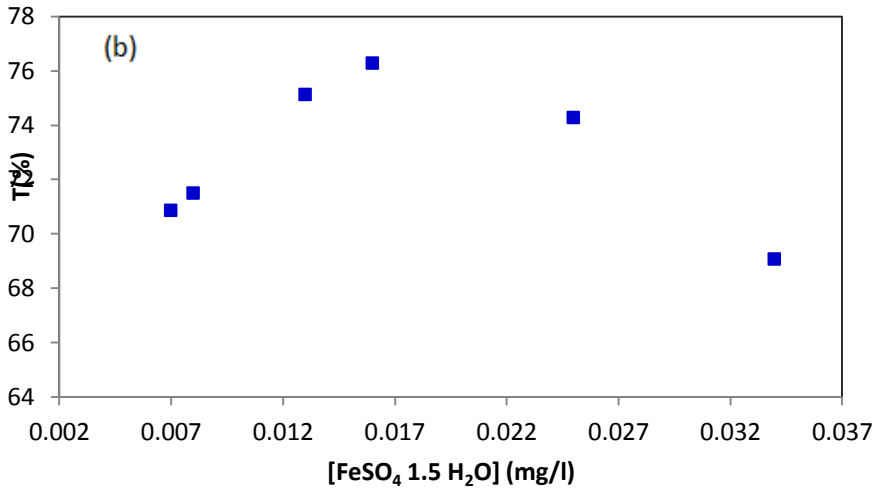


Figure IV.3 Effet de la concentration de $FeSO_4$ 1.5 H_2O sur le taux de dégradation de : (a) la métribuzine et (b) l'hexaconazole

Au-delà des concentrations optimales, il y avait une diminution des taux de dégradation des deux pesticides. Ceci peut être expliqué par les réactions d'oxydoréduction puisque les radicaux $HO^{\cdot}$ peuvent être balayés par la réaction avec le peroxyde d'hydrogène ou avec une autre molécule Fe^{2+} (Lucas et Peres, 2006).

IV.2.3 Effet du temps de traitement

L'efficacité de la dégradation des deux pesticides dépend directement de la production des radicaux hydroxyles. Afin d'évaluer l'influence du temps d'électrolyse, les autres facteurs sont maintenus constants à leur valeur optimale (un pH initial égal à 3, une concentration initiale de H_2O_2 de 0,06 mol / l pour la métribuzine et 0,16 mol /l pour l'hexaconazole et une concentration de $FeSO_4$ de 0,009 mol/l pour la métribuzine et 0,016 mol/l pour l'hexaconazole). Le pourcentage de dégradation des deux pesticides en fonction du temps d'électrolyse est représenté sur la Figure IV.4.

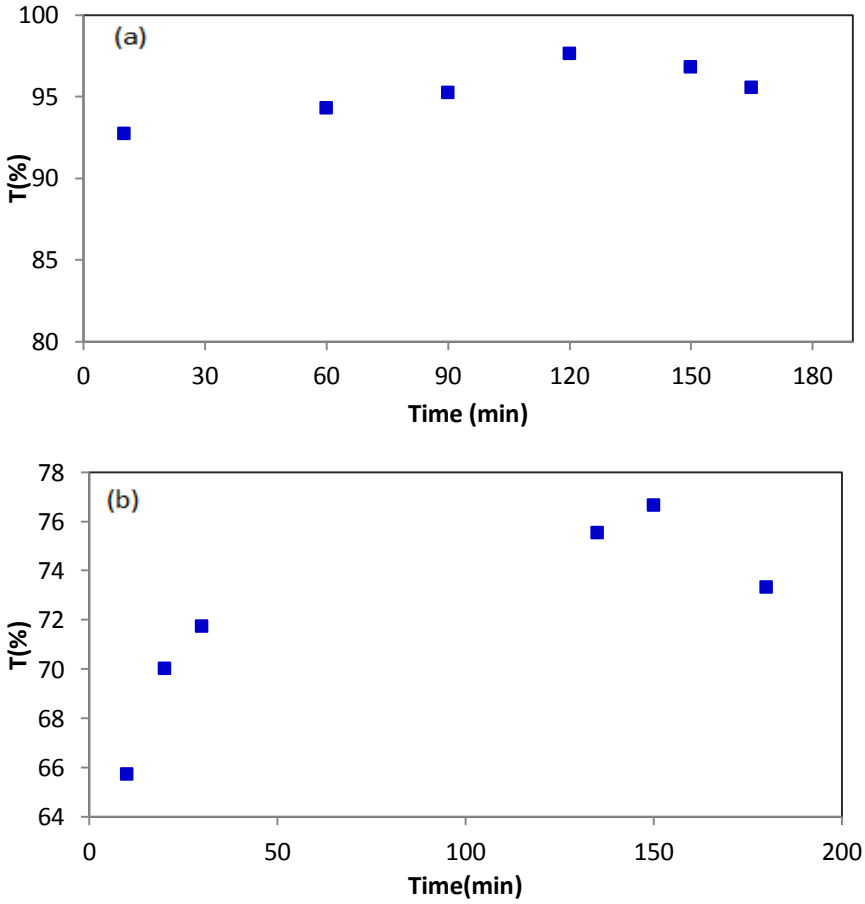


Figure IV.4 Influence du temps de traitement sur le taux d'oxydation de : (a) la métribuzine et (b) l'hexaconazole

Les résultats obtenus ont montré que, lorsque le temps de traitement passe de 10 à 120 min, le taux de dégradation de la métribuzine a augmenté de 92.73% à 97.63%. Au-delà de 120 min; il y a eu une diminution de la vitesse d'élimination. Pour l'hexaconazole, passant de 10 à 150 min, nous avons eu une augmentation du taux de dégradation de 65.74% à 76.66%. Pour une période de traitement supérieure à 150 minutes, il y a eu une réduction du taux de minéralisation.

En résumé, le taux de dégradation et de la métribuzine et de l'hexaconazole plus élevé sont obtenus à une durée de traitement comprise entre 120 et 150 min

IV.3. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier la performance du processus Fenton, qui est l'un des procédés d'oxydation avancée dans la dégradation des pesticides. Pour cela, nous avons choisi comme pesticide un herbicide (la métribuzine) et un fongicide (l'hexaconazole). L'étude des différents paramètres influençant la dégradation de deux pesticides a été réalisée

afin d'avoir des taux de minéralisation les plus élevés. La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader presque tous les polluants organiques persistants et en raison de leur potentiel oxydant très élevé (E ° = 2,70 V / ESH) et de leur non-sélectivité contre les polluants organiques. Dans ce travail, l'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'environ 60 mg/l pour la métribuzine et 10 mg/l pour l'hexaconazole. L'étude des différents paramètres (le pH, la concentration de H_2O_2, la concentration de $FeSO_4$, et le temps de traitement,) qui peuvent influer sur la dégradation des pesticides par le procédé Fenton, a été effectuée pour déterminer les valeurs optimales.

Cette étude a montré que ces paramètres ont une grande influence sur le taux de minéralisation de la métribuzine et de l'hexaconazole. Les résultats ont montré qu'avec un pH initial est égal à 3, une concentration en H_2O_2 de 0,06 mol/l pour la métribuzine et 0,16 mol / l pour l'hexaconazole, une concentration en $FeSO_4$ de 0,009 mol / l pour la métribuzine et 0,016 mol /l pour l'hexaconazole et un temps de traitement de 120 et 150 mn, nous avons obtenu de bons taux de dégradation, 97,63% pour la métribuzine et 76,66% pour l'hexaconazole.

Chapitre V

Couplage du procédé électro-Fenton à l'électrocoagulation pour la dégradation d'un polluant pharmaceutique (cas de l'aspirine)

V.1 Introduction

Les (POA) qui utilisent comme agent oxydant les radicaux $OH^{\bullet}$, permettent la dégradation et/ou la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques indésirables pour l'environnement et en particulier pour l'être humain.

Parmi les techniques de traitement des eaux et leurs rejets, nous axons sur la combinaison de deux procédés : l'électrocoagulation et le procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) via leur significative dégradation des composés organiques dans l'eau et micropolluants souvent connus par leur redoutable toxicité et leur résistance à la biodégradabilité.

L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (électro-fenton) couplé à l'électrocoagulation sur la dégradation des polluants pharmaceutiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de l'aspirine en solution aqueuse. Cet anti-inflammatoire a été choisi à cause de son forte utilisation à l'échelle mondiale et sons impacts environnementaux.

Les paramètres influençant les taux de dégradation de l'aspirine à savoir le pH, la concentration de $[H_2O_2]$, la densité de courant, la concentration initiale de l'aspirine et le temps de traitement ont été optimisé dont le but d'avoir des taux d'élimination les plus élevés.

V.2. Effet des paramètres opérationnels sur le taux de dégradation

V.2.1. Effet du pH initial

Pour mieux comprendre l'effet du pH sur la dégradation de l'Aspirine et déterminer le pH optimal de dégradation de la molécule acétylsalicylique. Différentes solutions ont été préparées à des pH distincts (3 – 5 – 7 et 10) (Kurt et al., 2007 ,Nidheesh et al., 2012 , Ait Ouaissa et al., 2014).

Pour chaque pH, on met 200 ml de la solution mère (0.01937 mol/l) dans cinq béchers. On ajoute à chaque bécher 1 g de NaCl et 1100 mol/l d'H_2O_2 (Kurt et al., 2007).Chaque bécher est maintenu sous agitation pendant un temps de traitement de : 10, 30, 50, 80 et 110 minutes.

Pour commencer le procédé de traitement, deux plaquettes en fer, déjà fixées sur un support et éloignées entre elles par une distance de 02 cm (Ait Ouaissa et al, 2014), sont placés au centre du bécher concerné jusqu'à 4.5 cm de profondeur dans la solution.

Les deux électrodes sont relies à un générateur de courant est alimenté par un courant électrique de 1.17A (40 mA/cm^2) (Eryuruk et al., 2014, Dai et al., 2012).

V.2.2. Effet de la densité du courant

Les mêmes étapes effectuées pour l'étude de l'effet du pH initial sont répétées pour l'effet de la densité du courant, tout en prenant un pH fixe (le pH optimal obtenu à partir de l'étape précédente). La densité de courant a été pris comme variable prenant les valeurs : 20mA/cm^2, 40 mA/cm^2, 60 mA/cm^2 et 80 mA/cm^2 (Eryuruk et al, 2014 , Dai et al, 2012).

V.2.3. Effet de la concentration de (H_2O_2)

Quant à l'effet de la concentration de H_2O_2, on garde le pH optimal et la densité de courant optimale obtenus précédemment et on fait varier la concentration de H_2O_2 à500mg/l, 700mg/l, 900mg/l, 1100mg/l et 1300 mg/l (Dai et al., 2012).

V.2.4. Effet du temps de traitement

Pour le temps de réaction, on répète les mêmes étapes que précédemment avec les conditions optimales obtenues pour le pH initial, la densité de courant, la concentration de H_2O_2 en suivant les expériences pendant 10 min, 30 min, 50 min, 80 min et 110 min (Dai et al., 2012).

V.2.5. Effet de la concentration initiale de l'aspirine

Pour étudier l'effet de la concentration initial de l'aspirine, les conditions opératoires ont été prises à leurs valeurs optimales, tout en variant la concentration initiale de l'aspirine à 100 mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l, 700 mg/l et 1000 mg/l (Dai et al., 2012).

V.3. Résultats et discussion

V.3.1. Effet du pH initial

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus électro-fenton ainsi que l'électrocoagulation. 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 (Ghoneim et al., 2011 ,Mei et al., 2007). Pour l'électrocoagulation, le pH qui favorise le processus est compris entre 4 et 10 (Ait Ouaissa et al., 2014, Kermet Said et Moulai-Mostefa, 2015). On peut constater à partir de la figure V.1 que lorsque le pH augmente de 3 jusqu'à 10, les taux de dégradation augmentent en prenant des valeurs maximales (97.30- 98.32 %) pour un pH égal à 5. Malgré que le pH 5 correspond aux taux d'élimination les plus élevés, on remarque qu'au pH 3, 7 et 10, les valeurs des taux de dégradation sont aussi importantes. Ceci peut être expliqué par le mécanisme de l'électrocoagulation et du processus électro-fenton .

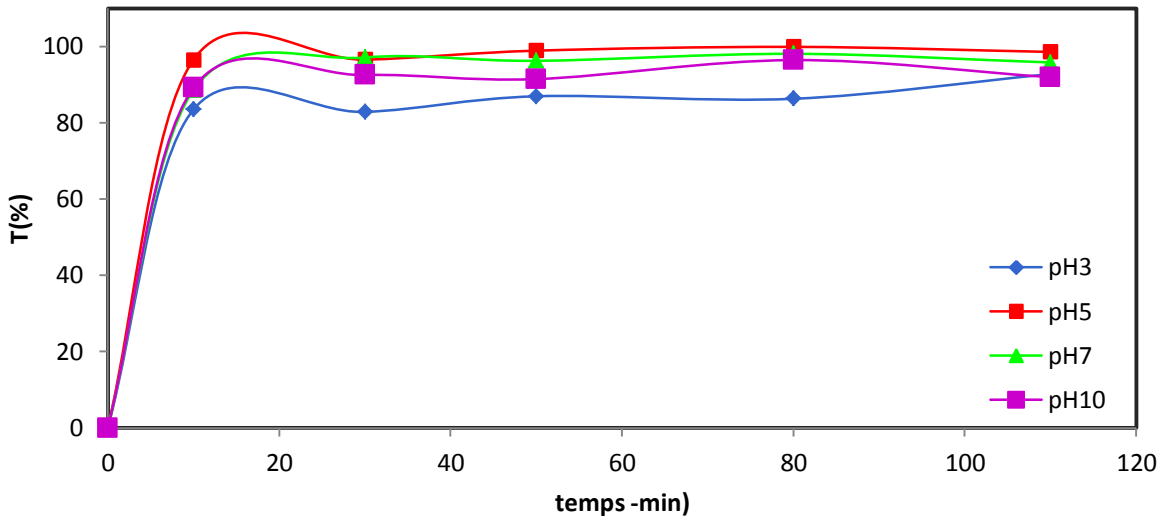


Figure V.1 Effet du pH initial sur les taux d'élimination

Dans le procédé traditionnel de Fenton, les espèces de fer commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes ferriques à des valeurs de pH plus élevées. D'autre part, les espèces fer forment des complexes stablesavecH_2O_2à des pH plus faibles, ce qui conduit à la désactivation des catalyseurs. Par conséquent, l'efficacité d'oxydation diminue considérablement. Un milieu acide est la condition favorable pour la production de H_2O_2 (EqV.1).

$$O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad (V.1)$$

Cependant, un pH bas favorise également l'évolution d'hydrogène, comme indiqué dans l'équation(V.2), ce qui réduit le nombre de sites actifs pour générer du peroxyde d'hydrogène (Wang et al., 2010).

$$H_2O_2+2H^++2\ e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (V.2)$$

En outre, à un Ph inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium (par exemple, $H_3O_2^+$ Comme dans l'équation V.3.(Ghoneim et al., 2011).

$$H_2O_2+H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \qquad (V.3)$$

Le procédé Fenton devient moins efficace à pH< 3, à cause de la régénération de Fe^{2+} par la réaction entre Fe^{3+}et H_2O_2 (Ramirez, 2008 ; Pignatello, 1992).

À des pH élevés, l'efficacité du processus Fenton diminue rapidement, surtout à des pH> 5. Cela est dû au fait que H_2O_2 est instable en solution basique. Le H_2O_2se décompose rapidement en oxygène et d'eau à pH neutre ou pH basique (Shemer et al., 2001 ; Wang et al., 2006).

L'augmentation du pH au cours du processus Fenton conduit à l'électrocoagulation par lequel les polluants sont éliminés par attraction et / ou complexation électrostatique des réactions dues à la conversion du Fe^{2+}et Fe^{3+}en Fe(OH)n (Mollah et al., 2001).

Pendant le processus d'EC, lors d'une oxydation dans un système d'électrolyse le fer produit de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, où n =2ou 3.Deux mécanismes ont été proposés pour la production de Fe(OH) n(Mollah et al., 2001).

• Mécanisme 1

Anode:

$4Fe_{(s)} \rightarrow 4Fe^{2+}_{(aq)} + 8e^{-}$(V.4)

$4Fe^{2+}_{(aq)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2\ (g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^{+}_{(aq)}$(V.5)

Cathode:

$8H^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4H_{2(g)}$ (V.6)

Réaction global :

$4Fe_{(s)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2\ (g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H_{2\ (g)}$ (V.7)

Mécanisme 2 :

Anode:

$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$ (V.8)

$Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$ (V.9)

cathode:

$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)}$ (V.10)

Réactionglobale

$Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)}$ (V.11)

Le Fe(OH)n(s) formé se trouve en solution aqueux sous forme de suspension gélatineuse, qui peut éliminer les polluants des eaux usées soit par complexation ou par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation(Mollah et al., 2001). Dans le mode de complexation de surface, le polluant agit comme un ligand(L) de fer hydraté lié chimiquement:

$L - H_{(aq)}(OH)OFe_{(s)} \rightarrow L - OFe_{(s)} + H_2O_{(l)}$ (V.12)

L'hydrogène (H_2) produit par la suite à partir de la réaction d'oxydo-réduction peut éliminer les matières organiques dissoutes ou toutes des matières en suspension. Cependant, les ions Fe^{3+}peuvent subir une hydratation et en fonction du pH de la solution, L'ion Fe^{3+} est stable seulement dans un milieu acide très oxydant, par contre l'ion Fe^{2+} est stable dans un intervalle Eh-pH relativement large. Les espèces $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$et$Fe(OH)_3$ peuvent être

présentes dans des conditions acides. Le composé insoluble $Fe(OH)_3$ est l'espèce prédominante en fer dans un large intervalle Eh-pH. Les réactions mises en jeusont :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)^{2+}_{(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \text{(V.13)}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)^{+}_{2(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \text{(V.14)}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^{+}_{(aq)} \text{(V.15)}$$

D'autres formes hydratées de l'ion Fe^{3+}, dépendant du pH, ont été suggérées (Kobya et al., 2003) : $Fe(H_2O)_2^{3+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^{-}$, $Fe(OH)_6^{3-}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^{+}$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ et $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$.

Ces complexes jouent le rôle de coagulant. Dans des conditions alcalines, les ions $Fe(OH)_6^{-}$ et $Fe(OH)_4^{-}$ peuvent également être présent (Mollah et al., 2001 , Tir, 2008).

V.3.2. Effet de la densité de courant

La densité de courant électrique correspond au rapport entre le courant appliqué et la surface de l'électrode. La densité de courant est un paramètre très important dans le processus d'électro-fenton. Elle est appliquée pour induire la réduction des boues d'hydrogène ferriques pour former des ions ferreux à la cathode. Il ne s'agit pas seulement de réduire la quantité de boues formées, mais améliore également la dégradation des composés cibles (Masomboon, 2010), Comme le courant appliqué aux électrodes augmente, la régénération d'ions ferreux à partir les ions ferriques devient très élevée (Atmaca, 2009). Dans le processus d'électrocoagulation, la densité de courant est un paramètre critique, car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Il a été suggéré que la densité de courant détermine directement le taux de génération de bulles et le dosage de coagulant (Chen, 2004).

L'effet de la densité de courant appliqué sur le pourcentage de dégradation de l'aspirine est représenté dans la figure V.2**.**

D'après les résultats obtenus on remarque que pour une densité de courant allant de 20 mA/cm^2 jusqu'à 80 mA/cm^2, on a eu de très bons taux de dégradation (≈ 98 %). Mais il est évident de noter que pour une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, nous avons eu des valeurs maximales de taux de dégradation (≈ 99.9 %).

On peut expliquer ces résultats par l'effet de la densité de courant électrique sur le phénomène d'électrolyse pour le procédé électro-fenton/électrocoagulation. Le courant appliqué est la force motrice pour la réduction de l'oxygène conduit à la production de

peroxyde d'hydrogène à la cathode. La densité de courant augmente le quantum de peroxyde d'hydrogène produit, en augmentant ainsi le nombre de radicaux hydroxyles dans le milieu électrolyte, qui sont très réactifs et responsables de la dégradation de l'effluent synthétique.

Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation (Mollah et al., 2004).

Cependant, la diminution du pourcentage de dégradation qui dans notre cas n'est pas assez remarquable pourrait être attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène en compétition, ce qui diminue l'efficacité du processus.

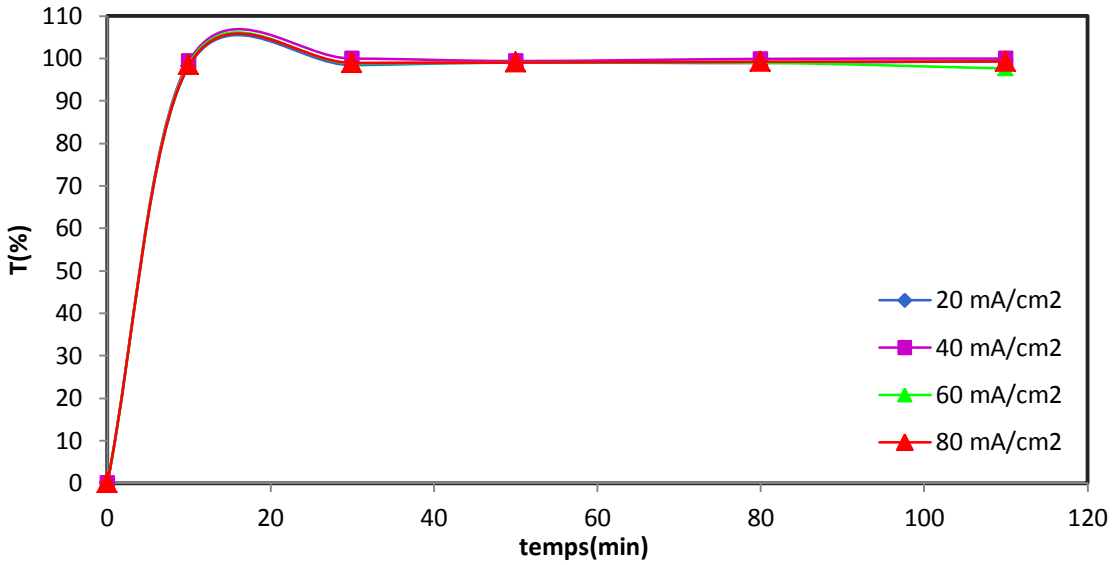


Figure V.2 Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination

V.3.3 Effet de la concentration de H_2O_2

La concentration initiale en H_2O_2 joue un rôle important dans le processus d'électro-fenton. L'effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de dégradation de l'aspirine a été représenté dans la figure V.3.

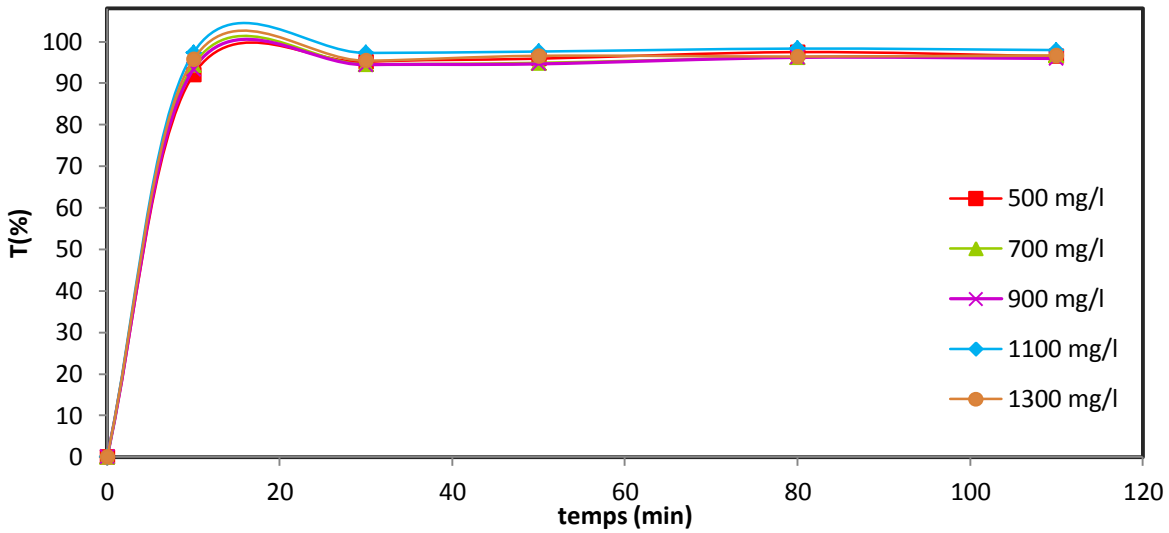


Figure V.3 Effet de la concentration de H_2O_2 sur les taux d'élimination.

Les résultats obtenus ont montré une augmentation des taux de dégradation de l'aspirine pour atteindre des valeurs maximales à 1100 mg/l de H_2O_2. Au-delà de ces valeurs, il y a eu une légère diminution des taux d'élimination.

L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles comme un résultat de l'addition du H_2O_2 (EqV.16) (Ting et al., 2009)

$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+ OH^-+OH^\bullet$ (V.16)

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 de réactif de Fenton.

Lors d'une dose élevée de H_2O_2, la diminution de l'efficacité d'élimination peut être dû à la recombinaison des radicaux hydroxyles et aussi à la réaction entre les radicaux hydroxyles et le H_2O_2, contribuant à la capacité de piégeage du l'$OH^\bullet$. Les équations (V.17, V.18, V.19)

$OH^\bullet+H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet_2+H_2O$ (V.17)

$HO^\bullet 2+OH^\bullet \rightarrow H_2O_2+O_2$ (V.18)

$2OH^\bullet \rightarrow H_2O_2$ (V.19)

V.3.4. Effet de la concentration initiale d'aspirine

La concentration initiale de l'acide acétylsalicylique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. L'effet de la concentration initiale d'aspirine sur le taux de dégradation est représenté sur la figure V.4**.**

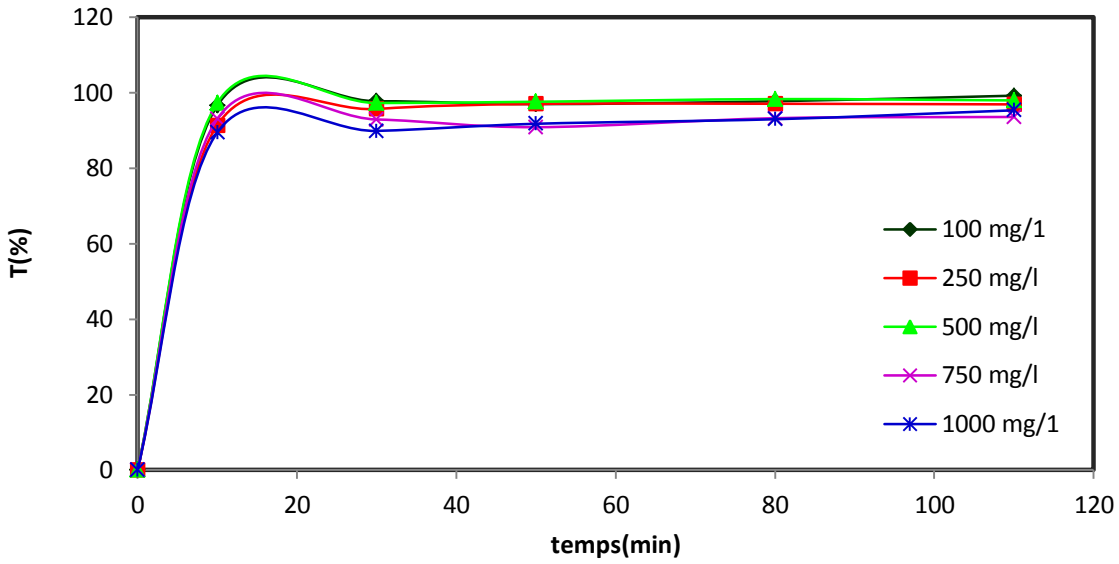


Figure V.4 Effet de la concentration initiale de l'aspirine sur les taux de dégradation (%)

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination (pour la même durée de traitement) diminue lorsque la concentration de l'aspirine augmente dans la solution traitée. L'augmentation de la concentration de l'aspirine de 100 à 1000 mg/l diminue le taux de minéralisation de 96.56% à 89.47% pour un temps de traitement de 10 min et de 99.23% à 95.35% au bout de 110 min.

L'augmentation de la concentration initiale de l'aspirine augmente le nombre de molécules l'aspirine dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, et le même nombre de molécule coagulante ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation (Zhao, 2004).

V.3.5. Effet du temps d'électrolyse

Le temps de réaction influe sur l'efficacité de traitement du processus électrochimique. L'efficacité de dégradation de l'aspirine dépend directement de la production de radicaux hydroxyles et les agents coagulants sur les eaux usées pharmaceutiques.

Le pourcentage de dégradation de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps d'électrolyse est donné dans la figure V.5.

Nous constatons que le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur l'efficacité du traitement. Le taux d'élimination augmente en fonction du temps d'électrolyse. Cette augmentation d'efficacité s'explique par une élimination de l'aspirine adsorbée dans les flocs, et une oxydation des molécules d'aspirine par les radicaux d'hydroxyles.

La figure V.5 montre une cinétique rapide de dégradation, au bout de 10 mn, 96.56 % de l'aspirine a été éliminé. Au-delà de 10 mn, on remarque qu'il n'y a pas un changement remarquable dans le taux de dégradation avec l'apparition d'un taux de dégradation maximale à 110 min (99.23%)

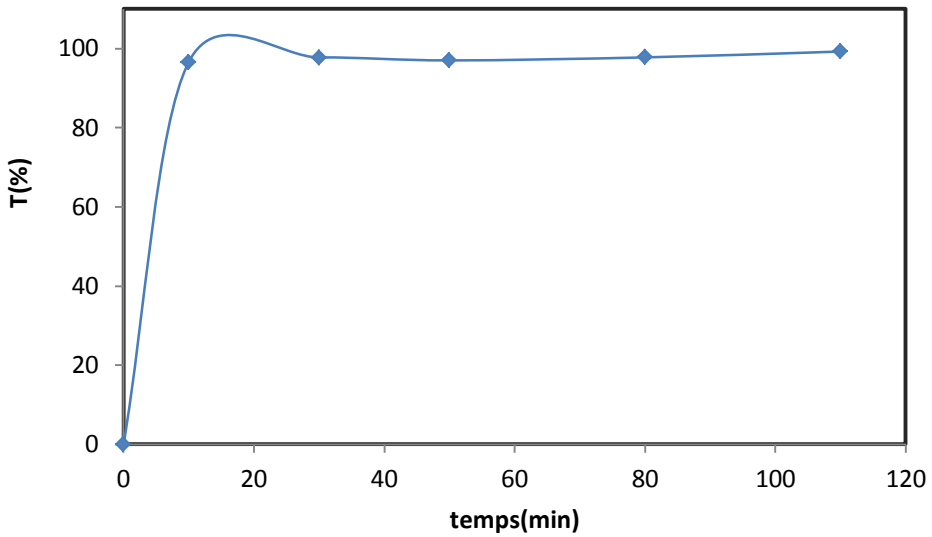


Figure V.5 Effet du temps d'électrolyse sur le taux de dégradation (%)

V.4. Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié la performance d'un procédé d'oxydation avancé (électro-fenton) couplé à l'électrocoagulation dans la dégradation d'un anti-inflammatoire (l'aspirine).

Pour cela nous avons étudié les effets des paramètres opératoires influant les taux de dégradation de l'aspirine.

Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH initial égale 5, une concentration de H_2O_2 de 1100 mol/l 0, une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, une concentration initiale d'anti-inflammatoire de 100 mg/l et un temps de traitement entre 110 min on a eu de bons taux de dégradation, 99. 23%.

Chapitre VI

Couplage du procédé d'électrocoagulation à la photocatalyse hétérogène pour le traitement des effluents pharmaceutiques réels

VI.1.Introduction

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle. La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée mettant en jeu un photocatalyseur solide (en général TiO_2) et un rayonnement ultraviolet. Cette technique complémentaire aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires a pour but la minéralisation complète des polluants organiques en CO_2 et autres composés minéraux.

Cette partie présente une étude de l'efficacité de traitement photocatalytique couplé à l'électrocoagulation pour la dégradation des polluants pharmaceutiques. L'optimisation des paramètres opérationnels pour une meilleure minéralisation photocatalytique des effluents pharmaceutiques par un système TiO_2/UV a été réalisée en utilisant un plan composite central à face centré (CCF). Le traitement photocatalytique poursuit un traitement par électrocoagulation aux conditions optimales. La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été adopté pour enquêter la valeur optimale des facteurs sélectionnés pour atteindre une minéralisation photocatalytique maximale. Les principaux facteurs étudiés étaient le pH, la concentration de TiO_2 et le temps de traitement. Les paramètres codés X_1, X_2 et X_3, consécutivement, ont été étudiés à trois niveaux (-1 et1). Les taux d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la turbidité ont été suivis pour chaque expérience, car ils sont de bons indicateurs de la qualité des eaux usées.

VI.2 Conception expérimentale

Dans la présente étude une conception composite centrale a été employée pour l'optimisation du processus de dégradation photocatalytique des effluents pharmaceutique. Afin d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité photocatalytique, trois facteurs principaux ont été retenus: le pH initial (X1) [3-11], la concentration de TiO_2(X2) [0.5-1.5] g/l et le temps de traitement (X3) [30-180] min, une série de 15 expériences ont été utilisées dans ce travail avec 3réplicationsau point de centre. Les données expérimentales sont été analysées en utilisant un logiciel Modde-6 (Umetrics).

Les variables Xi ont été codés comme xi selon l'équation suivante :

$$xi = \frac{X_i - X_0}{\delta X}, \text{ I = 1, 2, 3 ... k} \qquad \text{(VI.1)}$$

Où X_0 est la valeur de Xi au point de centre et Xδ présente l'évolution de l'étape (Nascimento et al., 2010, Khataee et al., 2010).

Les gammes expérimentales et les niveaux des variables indépendantes pour la minéralisation photocatalytiques sont donnés dans le tableau VI.1.Il convient de mentionner que des expériences préliminaire sont été effectuées pour déterminer les valeurs extrêmes des variables.

Tableau VI-1 les Facteurs et leurs niveaux

facteur	Signification	Domaine expérimentale	Unite
X_1	pH	3-11	/
X_2	Concentration de TiO_2	0.5-1.5	g/l
X_3	Temps	30-180	min

La matrice CCF à 3 facteurs et les résultats expérimentaux obtenus sont présentés dans le tableau VI-2. L'équation polynomiale du second ordre (Eq. (VI-2) a été utilisé pour établir une corrélation entre la variable dépendante et les variables indépendantes

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad \text{(VI-2)}$$

Où Y est la variable réponse. Les b_is sont les coefficients de régression pour les effets linéaires ;b_{ik} les coefficients de régression pour les effets quadratiques et xi représentent les niveaux codés des variables expérimentales.

Tableau VI.2 Données expérimentales établies pour la conception CCF

X_1	X_2	X_3	Y_1Exp	Y_2Exp	Y_1 RSM	Y_2 RSM	Y1 (EC/ Photocat)	Y2 (EC/ Photocat)
11	0.5	30	75	87.6984	70.6164	88.0458	89.3292	99.9652
3	1.5	30	82.8571	84.9206	79.6633	85.2267	92.6829	99.9573
11	1.5	30	17.1429	80.5556	15.4838	80.6989	64.6341	99.9450
3	0.5	180	88.5714	94.0476	88.8061	93.9966	95.1219	99.9831

11	0.5	180	37.1429	81.3492	38.9123	81.1353	73.1707	99.9473
3	1.5	180	97.1429	75.7937	100.102	75.5386	98.7804	99.9316
11	1.5	180	94.2857	67.8571	92.8613	67.9494	97.5609	99.9091
11	1	105	51.4286	63.8889	57.1263	63.5198	79.2682	99.8979
7	0.5	105	42.8571	83.3333	45.2365	83.2508	75.6097	99.9529
7	1.5	105	20	70.6349	23.3182	70.3483	65.8536	99.9170
7	1	30	21.4286	97.2222	30.6651	96.4254	66.4634	99.9921
7	1	180	28.5714	87.6984	25.0325	88.1261	69.5121	99.9652
7	1	105	37.1429	79.3651	32.392	76.5689	73.1707	99.941
7	1	105	48.5714	68.254	32.392	76.5689	78.0487	99.9103
7	1	105	22.8571	81.3492	32.392	76.5689	67.0731	99.9473

Sur la base de ces résultats, une relation empirique entre la réponse et les variables indépendantes a été atteints et exprimés par l'équation polynomiale de second ordre suivante : (Y1 : DCO ; Y2 : turbidité)

$$Y1 = 32.392 - 28.5183x_1 - 10.9592x_2 - 2.81634x_3 + 10.6633x_1x_2 + 14.2347x_1x_3 + 27.2704x_2x_3 + 53.2525x_1^2 + 1.88538x_2^2 - 4.54319x_3^2 \quad \text{(VI-3)}$$

$$Y2 = 76.5688 - 4.34728x_1 - 6.45124x_2 - 4.14966x_3 + 1.31803x_1x_2 - 0.76531x_1x_3 - 1.45976x_2x_3 - 8.7018x_1^2 + 0.230704x_2^2 + 15.7069x_3^2 \quad \text{(VI-4)}$$

L'efficacité de la dégradation photocatalytique en termes de DCO et de la turbidité a été prédite en utilisant l'équation. (VI-3 et VI-4) et présentés dans le tableau VI-2.

Tableau VI-3 Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour la DCO et la turbidité

DCO	**DF**	**SS**	**MS** (variance)	**F**	**p**	**SD**
Total	15	50753.6	3383.57			
Constante	1	39015	39015			
Total corrigé	14	11738.6	838.47			28.9563
Régression	9	11170.2	1241.13	10.9183	**0.008**	35.2297
Résiduel	5	568.373	113.675			10.6618
Absence de Fit	3	236.4	78.8	0.474737	**0.732**	8.87693
(Erreur du model)						

Erreur Pure	2	331.973	165.986			12.8836
(Erreur Répliqué)						
N = 15	Q2 =	0.022	Cond. no. =	5.9983		
DF = 5	R2 =	0.952	Y-miss =	0		
	R2 Adj. =	0.864	RSD =	10.6618		
TURB	**DF**	**SS**	**MS** (variance)	**F**	**p**	**SD**
Total	15	97937.4	6529.16			
Constante	1	96636	96636			
Total Corrigé	14	1301.46	92.9615			9.64165
Régression	9	1200.25	133.361	6.58849	**0.026**	11.5482
Résiduel	5	101.208	20.2416			4.49906
Absence de Fit	3	1.58164	0.527214	0.0105838	**0.998**	0.726095
(Erreur de Model)						
Erreur Pure	2	99.6262	49.8131			7.05784
(Erreur Répliqué)						
N = 15	Q2 =	0.829	Cond. no. =	5.9983		
DF = 5	R2 =	0.922	Y-miss =	0		
	R2 Adj. =	0.782	RSD =	4.4991		

Ces résultats indiquaient qu'il y a de bons accords entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites. Le coefficient de régression (R^2) évalue quantitativement la corrélation entre les données expérimentales et les réponses prédites (Tableau V-3). Les résultats expérimentaux et les valeurs prédites obtenues sont présentés dans la figure VI-1

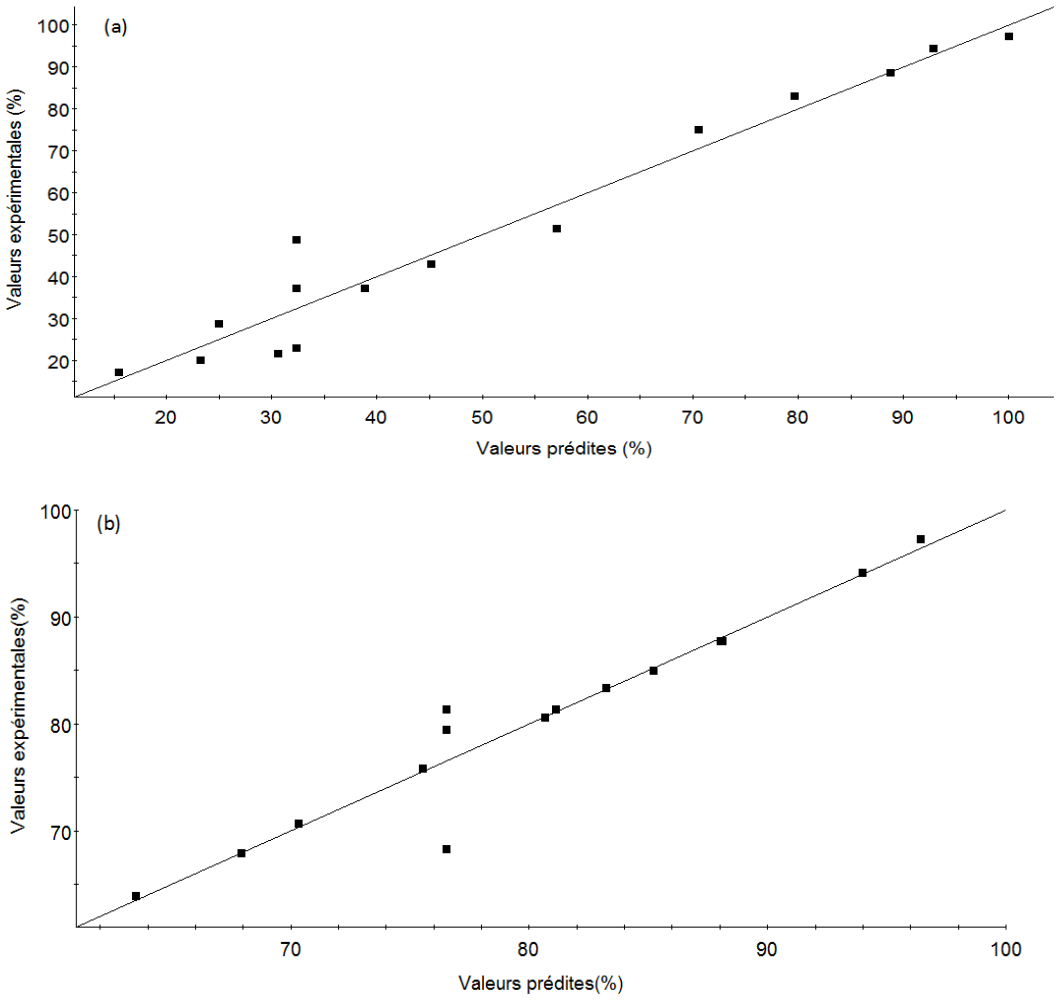


Figure VI .1 Graphes représentant les résultats expérimentaux en fonction et des valeurs prédites

Comme on peut le voir, les valeurs prédites sont en bon concordance aux valeurs expérimentales pour avec R^2 de 0,95. Ce qui indique que 95% de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Seulement 5% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. R^2 ajusté (Adj- R^2) est également une mesure de la bonté d'un ajustement, mais il est plus approprié pour la comparaison des modèles avec différents nombres de variables indépendantes. Il corrige la valeur de R^2 pour la taille de l'échantillon et le nombre de termes dans le modèle en utilisant les degrés de liberté sur ses calculs (Yi et al., 2010). Ici, la valeur Adj-R^2 (0,91) était assez proche de la R^2 correspondant (voir tableau 3). Il été trouvé que pour la turbidité, le coefficient de corrélation est t assez bien est égale à 0.92cela peut indiquer que 92% de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. 8% de la variation totale ne peut pas être expliquée par le modèle. La valeur Adj-R^2 (0, 782) est un peu loin de la valeur de R^2.

Les résultats du modèle quadratique de surface de réponse sont ajustés sous la forme d'une analyse de variance (ANOVA) (Tableau V-3). L'ANOVA est nécessaire pour tester la signification et la pertinence du modèle (Yi et al., 2010). L'ANOVA subdivise la variation totale des résultats en deux composantes: variation associée au modèle et variation associée à l'erreur expérimentale, indiquant si la variation du modèle est significative ou non par rapport à celles associées à l'erreur résiduelle (Zarei et al., 2010). Cette comparaison est effectuée par la valeur F, qui est le rapport entre le carré moyen du modèle et l'erreur résiduelle. Si le modèle est un bon prédicateur des résultats expérimentaux, la valeur F devrait être supérieure à la valeur tabulée de F pour un certain nombre de degrés de liberté dans le modèle à un niveau de signification α. La valeur F obtenue est 10.9183 pour la DCO et 6.58849 pour la turbidité. La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (tableau III-4).

Tableau VI.4 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	32.392	76.5689	4.87773	2.0583	0.00116703	$2.6438e^{-7}$
X_1	-28.5183	-4.34727	4.88499	2.06136	0.00208606	0.0887418
X_2	-10.9592	-6.45122	4.22648	1.78348	0.048661	0.0152643
X_3	-2.81632	-4.14964	4.22648	1.78348	0.534694	0.0674872
X_1^2	53.2526	-8.70179	8.60763	3.63223	0.00160892	0.0619482
X_2^2	1.88537	0.230683	7.17983	3.02973	0.803341	0.94226
X_3^2	-4.54318	15.7069	7.17983	3.02973	0.554689	0.00351285
X_1 X_2	10.6632	1.31801	4.93546	2.08266	0.0831306	0.554641
X_1 X_3	14.2347	-0.765347	4.93546	2.08266	0.0344205	0.728299
X_2 X_3	27.2704	-1.45978	4.93546	2.08266	0.0026607	0.514621

Si la valeur de p est inférieure à 5% ($p<0,05$) le coefficient de corrélation est dite « statistiquement significative ». Si la valeur de p était supérieure à 0.05, les variables indépendantes ne montrent pas une relation significative avec la variable dépendante, ou les variables indépendantes ne prédisent pas de manière fiable la variable dépendante. La P-

valeur relative au modèle de régression est faible (P-valeur = 0,008 pour la DCO et 0.026 pour la turbidité), ce qui montre la signification du modèle.

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 les effets linéaires de pH (X_1), de la concentration de TiO_2, la contribution quadratique X_2^2 et les termes d'interaction entre le pH et le temps de réaction ($X_1 X_3$) et entre la concentration de TiO_2 et le temps de réaction (X_2X_3) sont des termes signifiants du modèle. Les Effets linéaires de (X_3), la contribution quadratique X_2^2 et X_3^2et le terme d'interaction entre X_1X_2, n'affectent pas le taux de minéralisation de la DCO. Toute fois pour la turbidité, il a été remarqué que l'effet linéaire de X_2et la contribution quadratique X_3^2 sont des termes signifiants du modèle. Les autres coefficients tels que X_1, X_3, X_1^2, X_3^2, (X_1X_2), (X_1X_3) et (X_2X_3) sont révélés insignifiants.

VI.3.Effet des facteurs sur la minéralisation photocatalytique

Les effets individuels, quadratiques et interactions des différents facteurs ont été estimés (Tableau III 4). Un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur.

Il a été remarqué que le pH(X_1), la concentration de TiO2 (X_2), le temps de traitement (X_3) et le terme de second ordre X_3^2 ont un effet négatif sur la DCO. Tandis que les termes d'interaction X_1X_2, $X_1X_3X_2X_3$ et les termes de second ordre X_1^2et X_2^2 présentent un effet positif sur la minéralisation en terme de DCO. Pour la turbidité, il a été noté que le pH(X_1), la concentration de TiO2 (X_2), le temps de traitement (X_3), le terme de second ordre X_1^2, les termes d'interaction X_1X_3, X_2X_3présentent un effet négatif. Par contre, les termes de second ordre $X_2^{2,}$ X_3^2 et le terme d'interaction X_1X_2 ont un effet positif.

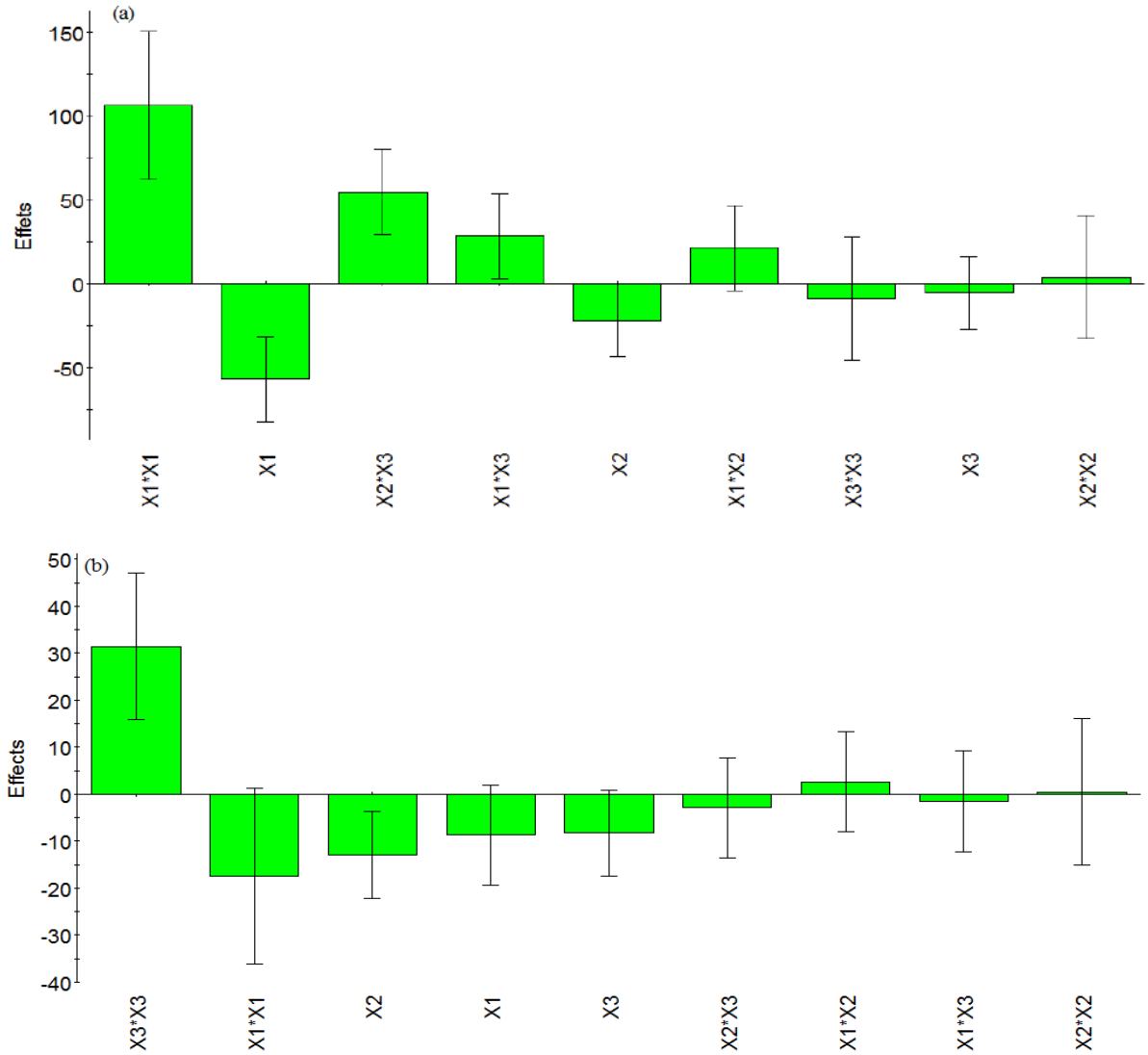


Figure VI.2 Effets des facteurs pour :(a) DCO; (b) turbidité

Afin d'étudier les effets d'interaction des trois facteurs sur la minéralisation photocatalytique de l'effluent pharmaceutique en trois dimensions, des tracés de contour sont été établis. Les figures V.3 - V.5 montrent l'existence de fortes interactions entre le pH, la concentration de TiO_2 et le temps de traitement.

La figure V. 3 montre l'effet du pH initial et de la concentration de TiO_2 sur la minéralisation photocatalytique, le temps de traitement est maintenu constant à une valeur centrale (105 min). Comme il a été illustré dans les tracés de contours, le pourcentage de dégradation de DCO augmente avec l'augmentation de la dose de catalyseur jusqu'à une zone optimale de 0.5-1.36 g/l avec un pH compris entre 3 et 4.16. Tandis que pour la turbidité, une zone optimale est apparue à un pH de 3.72 à 7.66 et une concentration de TiO_2 allant de 0.5 à 0.653 g/l.

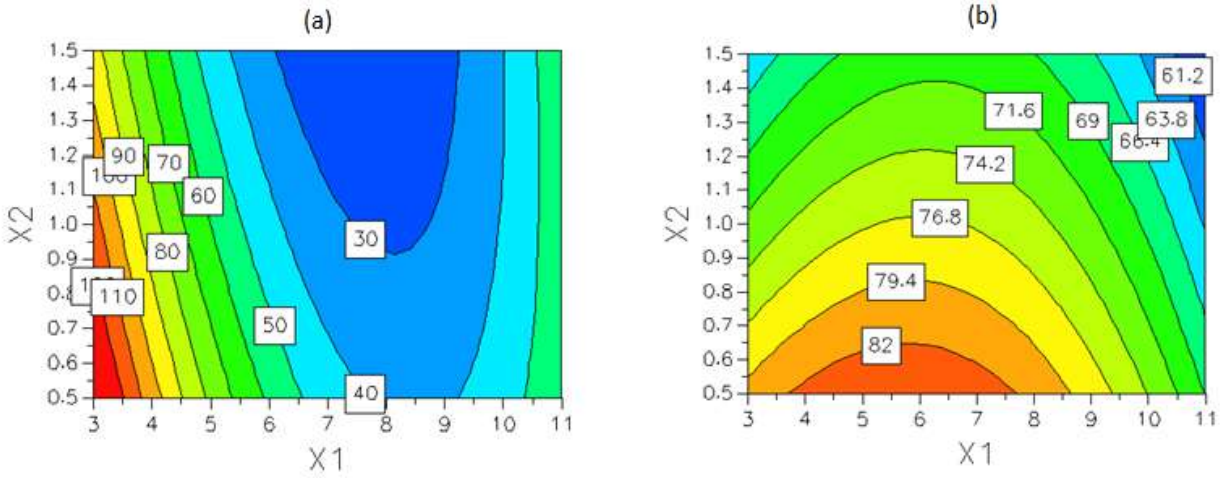


Figure VI.3 Effet du pH et de la dose de TiO_2 sur : (a) DCO, (b) turbidité

La figure VI.4 représente l'effet du pH initial et du temps de traitement sur la minéralisation photocatalytique, la concentration de TiO_2 est maintenue constant à une valeur centrale (1g/l). Il est clair de noter que la minéralisation en termes de turbidité prend des valeurs maximales à un pH entre 4 et 8.5 et un temps de traitement inférieur à 36 min. Tandis que pour la DCO, on peut remarquer qu'à un pH inférieur à 3.77 et un temps de réaction entre 30 et 155 min, le taux de réduction atteint des valeurs maximales.

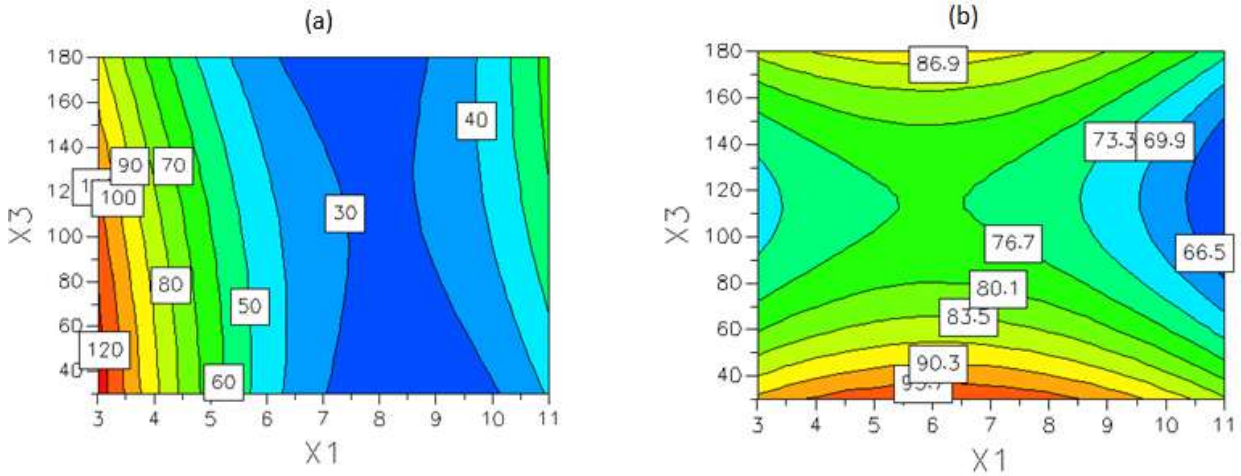


Figure VI.4 Effet du pH et du temps de traitement sur : (a) DCO, (b) turbidité

Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le pHi (5.5) (ou pH ZPC), pour lequel on a : i/ une charge de surface globalement positive si pH <pHi, ii/ une charge

globalement négative si pH >pHi et iii/ une charge globalement neutre si pH ≈pHi (4,5<pH<7).

La surface du TiO_2 aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendra fortement du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à pH >pHi et celles chargées négativement à pH <pHi. En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH (Piscopo et al, 2001). A un pH supérieur à 3 les tétracyclines se trouvent sous la forme zwittérionique (Aitouaissa et al., 2014) . Tandis que pour les pénicillines, à un pH>3, ces derniers se trouvent sous la forme des anions. De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur : Malato souligne que le diamètre peut alors varier de 0,3 à 4 µm en fonction de la distance au point isoélectrique (Malato et al., 2009).

Plus on se rapproche de pHi, plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, favorisant alors leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

Bien entendu, le fait de modifier la taille des particules du photocatalyseur affecte également le procédé photocatalytique puisque :

(i) la surface disponible pour l'adsorption des composés diminue et (ii) l'agrégation des particules augmente les phénomènes d'effet d'écran.

Une augmentation du pH favorise également la quantité de radicaux hydroxyles via l'oxydation par les trous des ions hydroxydes supplémentaires. En revanche, elle diminue la formation de l'espèce $HO_2^{\cdot}$ dont le pKa du couple $HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}$ est de 4,8. Or cette espèce est responsable de la formation d'eau oxygénée H_2O_2 qui est également une source de radicaux hydroxyles lorsqu'elle réagit avec les électrons photogénérés.

La figure VI.5 représente les effets d'interaction entre la dose de TiO_2 et le temps de traitement. On peut noter que le taux de dégradation en DCO augmente avec la diminution de la dose de catalyseur (<0.6 g/l) ainsi que la diminution du temps de traitement (< 60 mn). De même pour la turbidité, on peut constater une augmentation en taux de réduction avec une diminution de la dose de catalyseur (<0.6 g/l) ainsi que la diminution du temps de traitement (< 40 mn).

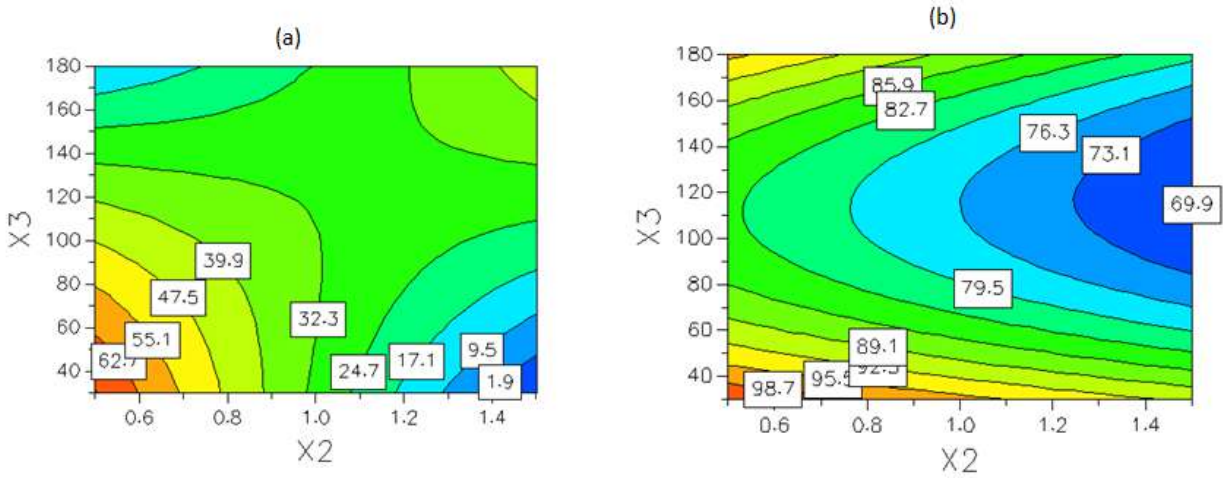


Figure VI.5 Effet de la dose de TiO_2 et du temps de traitement sur : (a) DCO, (b) Turbidité

Les paramètres optimaux pour l'abattement de la DCO et de la turbidité sont : un pH initial de 4.9, une concentration de TiO_2 de 0.5 g/l et un temps de réaction de 30 min. Les rendements d'élimination correspondant aux conditions optimales ont été trouvés égaux à 88 % et 84.49% pour la DCO et la turbidité respectivement. Pour le couplage EC/photocatalyse, les taux d'élimination obtenus aux conditions optimales sont 94.87% et 93.38% pour la DCO et la turbidité respectivement

VI. Conclusion

Dans le présent travail, le processus photocatalyse hétérogène couplé à l'électrocoagulation a été utilisé pour le traitement d'une eau usée pharmaceutique en utilisant le TiO_2 comme catalyseur. 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 réduction de la DCO et de la turbidité. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 0,952 pour la DCO et 0,922 pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Les effets du pH, de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur les conditions de fonctionnement optimales ont été évalués. L'efficacité d'élimination optimum de la turbidité et de la DCO a été trouvé à un pH initial de 4,9, concentration de catalyseur de 0.5 g/l et un temps de réaction de 30 min. Les rendements d'élimination correspondant aux conditions optimales ont été trouvés égaux à 88

% et 84.49% pour la DCO et la turbidité respectivement. Les taux d'élimination obtenu pour le couplage EC/photocatalyse sont égaux à 94.87% et 93.38% pour la DCO et la turbidité respectivement.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier la performance des procédées électrochimiques (Electrocoagulation), des procédés d'oxydation avancées (Fenton) et le couplage entre deux types de procédés (EC/électro-fenton et EC/ photocatalyse) pour la dégradation des polluants organiques.

Le processus d'électrocoagulation a été utilisé d'une manière efficace pour le traitement d'une eau usée pharmaceutique en utilisant des électrodes en aluminium. 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 le taux de réduction de la DCO et de la turbidité. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvé égal à 0.97 pour la DCO et 0.877 pour la turbidité, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques. Les effets du pH, de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur les conditions de fonctionnement optimales ont été évalués. L'efficacité d'élimination optimum de la turbidité et de la DCO a été trouvé à un pH initial de 5.31, une densité de courant de 46.83 mA / cm2 et un temps de réaction de 17.99 min. Les rendements d'élimination correspondant aux conditions optimales ont été trouvés égale à 70.8% et 96.7% pour la DCO et la turbidité respectivement.

Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des isothermes d'adsorption. La comparaison des résultats a révélé que l'isotherme de Freundlich (R^2 = 0.972) est mieux adapté que le modèle Dubinin-Raduskovich (R^2 = 0 .914). Le mode d'adsorption est une physisorption avec une surface hétérogène d'aluminium. Dans les conditions optimales, le coût d'exploitation a été trouvé égal à 0,8113 $ US / m^3 qui peut être considéré comme un processus économique.

Le procédé Fenton a été appliqué à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées de pesticides. 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. Les résultats ont montré qu'à un pH initial est égal à 3, une concentration en H_2O_2 de 0,06 mol/l pour la métribuzine et

0,16 mol / l pour l'hexaconazole, une concentration en FeSO4 de 0,009 mol/l pour la métribuzine et 0,016 mol /l pour l'hexaconazole et un temps de traitement de 120 et 150 mn, les taux de dégradation des pesticides ont atteint leur valeur maximale (97.63% pour la métribuzine et 76.66% pour l'hexaconazole).

L'étude des divers paramètres susceptibles d'influencer la dégradation de l'aspirine par le procédé électro-Fenton couplé à l'électrocoagulation, a été réalisée pour maximiser les taux de dégradation. Ces paramètres ont une grande influence sur les taux d'élimination de l'aspirine. Les résultats obtenus ont montré qu'avec un pH initial égal à 5, une densité de courant égale à 40mA/cm^2, une concentration de H_2O_2 égale à 1100 mg/l, une concentration d'antibiotique de 100 mg/l et un temps d'électrolyse égale à 110 min, le taux de dégradation atteint une valeur maximale de 99.23%.

L'optimisation des paramètres opérationnels pour une meilleure minéralisation photocatalytique des effluents pharmaceutiques par un système TiO_2/UV a été réalisée en utilisant un plan composite central à faces centrés (CCF). Le traitement photocatalytique poursuit un traitement par électrocoagulation aux conditions optimales. La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) a été adoptée pour déterminer la valeur optimale des facteurs sélectionnés pour atteindre une minéralisation photocatalytique maximale. L'efficacité d'élimination optimum de la turbidité et de la DCO a été trouvée à un pH initial de 4.9, une concentration de TiO_2 de 0.5 g/l et un temps de réaction de 30 min. Les rendements d'élimination correspondant aux conditions optimales ont été trouvés égaux à 88 % (94.87% pour EC/photcatalyse) et 84.49% (93.38% pour EC/photcatalyse) pour la DCO et la turbidité respectivement.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes de traitement à titre exemple le phénomène d'adsorption ou la séparation membranaire. 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), les méthodes couplées telles que chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC-MS) ou chromatographie en phase liquide / spectrométrie de masse (HPLC-MS) afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des effluents.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Aitouaissa Y., Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, Journal of Environmental Chemical Engineering., 2, 177 (2014).

Alba A., Analyse des métabolites de dégradation photocatalytique de divers pesticides dans les eaux de la région d'Almeria (Espagne). Actes du 30ème congrès du groupe français des pesticides, 29-37(2001).

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).

Andreozzi R., Caprio V., Insola A and Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, 53, 51-59 (1999).

Andreozzi R., Caprio V., Marotta R. and Vogna D., Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2 /UV system, Water Research., 37, 1993-1004(2003)

Archer M. and Nozick N., Nanostructured and phtoelectrochemicalsystems for solar photon conversion vol.3, Imperial College press, (2008).

Arslan-Alaton I., Kabdas I., Vardar B. and Tunay O., Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes, Journal of Hazardous Materials., 1586-1594(2009).

Atkinson R., Estimation of OH radical reaction rate constants and atmospheric lifetimes for polychlorobiphenyls, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans. *Environmental Science &Technology,* 21:305-307(1987).

Atkinson D.B. and Smith M.A., Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. The Journal of Physical Chemistry A, 98:23, p. 5797-5800 (1994).

Aubertot J.N., Barbier J.M., Carpentier A., Gril J.J., Guichard L., Luca S., Savary S., Savini S., Voltz M., Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Expertise Scientifique Collective INRA/CEMAGREF: p 64 (2005).

Auffret T., L'aspirine de la tête aux pieds, Revue du palais de la découverte – Paris, 238, 1996

Ayranci E. and Hoda, N., Studies on removal of metribuzin, bromacil, 2, 4-D and atrazine from water by adsorption on high area carbon cloth. Journal of Hazardous Materials, 112, 163-168 (2004).

Barb W.G., Baxendale J.H., George P. and Hargrave K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide . Nature., (1949), V.163, 692-694.

Barb W.G., Baxendale J.H., George P. and Hargrave K.R., Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reactio , Transactions of the Faraday Society., V.47, 591-616 (1951).

Bas D and Boyaci I.H., Modeling and optimization I: Usability of response surface 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)

Belhouta D, Ghernaout DJ, Djezzar-Douakh S, Kellil A.,Electrocoagulation of a raw water of Ghrib Dam (Algeria) in batch using aluminium and iron electrodes., Desalination and Water Treatment 16 ,1–9(2010)

Bennajah M., Thèse doctorat. Traitement des rejets industriels liquide Par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, institut national polytechnique de Toulouse (2007).

Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J.L., Plasma treatment of aqueous solutes: some chemicals properties of a gliding arc humid air. The European Physical Journal Applied Physics, 4 171- 179(1998).

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).

Biotys ; Biotysindustrie, filiale de SEREP : Priorité aux techniques innovantes de dépollution (2007).

Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Editions De Boeck Université, Paris, p. 477(2001)

Boroski M., Rodrigues A. C., Garcia J. C., Sampaio L.C., Nozaki1 J., Hioka N., Combined electrocoagulation and TiO2 photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. Journal of Hazardous Materials., 162 , 448-454(2009)

Bossmann S.H, Oliveros E, Gob S, Siegwart S., Dahlen E.P., PayawanJr, L.P, Strawb M, Worner M. and Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. The Journal of Physical Chemistry A , 102, 5542-5550(1998).

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).

Boulinguiez B., Bouzaza A., Merabet I., Wolbert D., Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer, Journal of Photochemistry and Photobiology:A., 200 ,254-261(2008).

Boye B., Dieng M.M. and Brillas, E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. Journal of Electroanalytical Chemistry., 557, 135-146 (2003).

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Applied Catalysis B: Environmental - Journal 16, 31-42(1998)

Brillas E., Sirès I., Arias C., Cabot P.L., Centellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. Chemosphere, 58, 399-406(2005).

Brillas E. and Sirés I., Electrochemical remediation technologies for waters contaminated by pharmaceutical residues, In: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert. Environmental chemistry for a sustainable world.Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution, pp. 297-346(2012).

Brisset J.L, Dubreuil N, Lelièvre.,(1995), Electrolysisprocess in dc corona discharges in humidair. Journal de Physique III5:4 447-457.

Can O. T., Bayramoglu M., Kobya M., Decolourisation of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. Industrial and Engineering Chemistry Research, 3391-3396(2003)

Can O. T., Kobya M., Demirbas E., Bayramoglu M., Treatment of the Textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere 62, 181-187 (2006)

Carrier H**,** L'emploi des produits phytosanitaires par les agriculteure le subtil dosage :

efficacité, protection, environnement, thèse de doctorat en pharmacie, université Henri Poincare –Nancyi , (2009)

Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M.,Photodechlorination of PCB® in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions**,** Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.,16,697-701(1976).

Chen R., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. Environmental Science & Technology 31: 2399–2406(1997)

Chen X., Chen G. H., and Yue P. L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.Separation and Purification Technology, 19, 65-76 (2000).

Chen G., Hung Y.T., "Electrochemical Wastewater Treatment Processes", Advanced Physicochemical Treatment Technologies Book Series: Handbook Of Environmental Engineering Series,. Volume 5, Chapter 2, Ed. Lawrence K. Wang, Yung-Tse Hung, and Nazih K. Shammas, The Humana Press Inc. Totowa, NJ, USA, (2006)

Chilton Ng. , Losso J.N., Marchall W.E., RaoR .M., Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. Bioresource Technology., 84, 177-185(2002).

Christoskova S.G., Lazarov D.L., Electrochemical method for purification and discoloration of cellulose-paper industry wastewaters, Environment Protection Engineering 14, 69-76(1988).

Chu W, Kwan, C.Y, Chan, K.H, A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation", Journal of Hazardous materials., V. 121, 119-126(2005)

Chun S., kocialski A., hexaconazole**.**, United States environmental protection agency, washington. d.c. 20460 by Melba Morrow, D.V.M., Branch Senior Scientist A.l, Registration Action Branch I Health Effects Division, 1999

Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39, 4797-4807(2005).

Colbeau-Justin C., Kunst M. et Huguenin D., Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO_2 powders studied by microwave absorption, Journal of Materials Science 38(11)) 2*429*–2437(2003).

Comninellis C., Pulgarin C., Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. Journal of Applied Electrochemistry, 21, 703-708(1991).

Comninellis C, Pulgarin, C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *Journal* of *Applied Electrochemistry*., 23, 108-112(1993).

Coulibaly H., Le SCV (Semis direct sous Couverture Végétale), un élément stratégique de gestion durable des terres agricoles : une expérience française comme base de réflexion pour le Mali. Mémoire (DEPA. France). Chapitre 2 (p13-20) (2005).

CRC Hanbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85^{e} edition, 2003, Editor-inchief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C

Cunnif P., Official methods of analysis of AOAC International. 16th Edition. Editeur : Arlington, VA: AOAC international. 1995, ISBN/ISSN 0935584544

Dabrowski A., Adsorption—from theory to practice, Adv. Journal of Colloid and Interface Science., 93,135-224(2001).

Dalrymple C.W., Use of electrocoagulation for removal of heavy metals in industrial wastewaters. Treatment and minimization of heavy metals containing wastes, Edited by J.P. Hager, B. Mishra, C.F. Davidson and J.L. Litz, The minerals, metals and Materials Society, 103-111 (1995).

Damien A., F. Bichon Lhermitte, C. Cognot et J. Miquel . Électrocoagulation etélectrofloculation. Épuration électrolytique des effluents urbains. RGE, 3:24-28(1992).

Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, Journal of Hazardous Materials B 129, 116-122(2006).

Daughton C.G. andTernes T.A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change, Environmental Health Perspectives., 107 ,907-938(1999).

Daumer M.L, Beline F, Guiziou F, Sperandio M., Influence of pH and Biological Metabolism on Dissolved Phosphorus during Biological Treatment of Piggery Wastewater. Biosystems Engineering, 96, 3 379–386(2007).

Debillemont P., Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques, Récents Progrès en Génie des Procédés 10, 129-136(1996)

Deegan A.M., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., and Morrissey A., Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies, International journal of environmental science and technology, 8, 649-666(2011).

Della Greca M., Fiorentino A., Isidori M., Lavorgna M., Previtera L., Rubino M., Temussi F., Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms, Chemosphere, 54, 629-637(2004).

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)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2", Chemosphere, V.55, 715-723(2004)).

Desai K.M., Survase S.A., Saudagar P.S., Lele S.S and Singhal R.S., Comparison of artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM) in fermentation media optimization: Case study of fermentative production of scleroglucan, Biochemical Engineering Journal., 41,266-273(2008).

Di Corcia, A. and Marchetti, M., Method Development for Monitoring Pesticides in Environmental Waters: Liquid-Solid Extraction Followed by Liquid chromatography. Environmental Science &Technology., 26:1, 66-74 (1992).

Desjardins, R., Le traitement des eaux, 2ème Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, 1-10 (1997).

Do J. S., Chen M. L., Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation, Journal of Applied Electrochemistry 24, 785-790(1994).

Do J.S., Chen C.P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite, Journal of Applied Electrochemistry. 24, 936–942(1994).

Domènech, X., W.F. Jardim and M.I. Litter, "Procesosavanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," Eliminiación de ContaminantesporFotocatálisisHeterogênea, Rede CYTED, La Plata, 1, 3-25 (2001).

Domínguez J. R, González T., Palo P., Sánchez-Martín J., Rodrigo M. A. and Sáez C., Electrochemical degradation of a real pharmaceutical effluent. Water, Air, & Soil Pollution.223, 2685-2694(2012).

Donini J.C., Kan J., Szynkarczus J., Hassan T. A. and K. L. Kar, The operation cost of electrocoagulation, The Canadian Journal of Chemical Engineering 72 (1994) 1007-1012

Drogui P., Asselin M., Brar S.K., Benmoussa H., Blais J.F., Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters, Separation and Purification Technology 61, 301-310 (2007)

Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. Desalination 214: 31-37(2007).

ECHOS VERTS, Galvano-organo-traitements de surface, Novembre/95/660 885-890

Farhadi S., Aminzadeh B., Torabian A., KhatibikamalV andAlizadehFard M., Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. Journal of Hazardous Materials., 219–220, 35-42(2012)

El Bakouri H., Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N.), thèse de Doctorat en génie chimique et chimie de l'environnement, Université Abdelmalek Essaadi –Tanger (2006)

Fardel R., Griesbach U., Puetter H., Comninellis C., Electro synthesis of trimethylorthoformate on BDD electrodes. Journal of Applied Electrochemistry, 36(2), 249-253 (2012).

Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of ion, Journal of the Chemical Society., V. 65, 899-810 (1894).

Fenske R.A., Kedan G., Lu, C., Fisker-Andersen, J.A. and Curl, C.L., Assessment of organophosphorus pesticide exposures in the diets of preschool children in Washington State.*Journal* of *Exposure Analysis* and *Environmental Epidemiology*, 12, 21- 28 (2002).

Forman S., Novák J., Tykva R., Kás J., Wimmer Z. andRuml T., Evaluation of toxicity of pesticides and their biodegradation products using human cells. Chemosphere, 46, 209-217 (2002).

Francony A., Petrier C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 kHz and 500 kHz. Ultrasonic sonochemistry., 3, 77-82(1996).

Fujishima A., Honda K., Fujishima A., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature,238,37-38(1972).

Fujishima A., Zhang X.T., Tryk D.A., TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena, Surface Science Reports, 63, 515-582 (2008)

Gallard H., De Laat J., Legube B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H_2O_2. Mécanismes réactionnels et modélisation, New Journal of Chemistry., V. 22, 263-268(1998).

Gabardo S H., Study and design of photochemical reactors for wastewater treatment chemicals. Dissertation (Masters in Chemical Engineering) School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Campinas; 2005

Gao P., Chen X., Shen F., Chen G., Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a folter, Separation and Purification Technology 43, 117-123(2005).

Garric J., Ferrari B., Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons-nous ? Revue des sciences de l'eau. 18/3, 307- 330 (2005)

Garrote J. I., Bao M., castro P. and Bao M. J., treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process, Water Research 29, 2605-2608 (1995).

Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A and Koto K., Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation, Desalination, 286 ,200-209 (2012).

Ghernaout D., Ghernaout B., Saiba A., Boucherit A., Kellil A. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes, Desalination. 239, 295 (2009).

Ghernaout D, Ibraheem Al-Ghonamy A, Naceur M.W., Influence of operating parameters on electrocoagulation of C.I. disperse yellow 3., Journal of Electrochemical Science and Engineering. 4(4), 271-283(2014)

Gerischer H., Heller A., Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO_2 particles by sunlightin aerated water, Journal of the Electrochemical Society.,139,113-118(1992).

Gerischer H., Photocatalytic treatment of water and air, D. FOllis, H.AL-Ekabi, Eds, Elsevier:Amsterdam,p.117, (1993)

Glaze W., Chapin D., The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science &Engineering*., 9, 335-342(1987).

Ghoneim M.M., El-Desoky H.S. and Zidan N.M., Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. Desalination., 274, 22-30 (2011).

Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K., Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. Chemosphere 73: 1393-1400(2008)

Golder A. K., Samanta A. N., Ray S., Removal of chronium by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations, Journal Hazardous Materials, 653-661, (2006).

Golder A. K., Samanta A.N., Ray S., Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent- Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation, Chemical Engineering Journal 122,107-115(2006).

Gomella C, et Guerrée H., Le traitement des eaux publiques, Industrielles et Privées. Edition Eyrolles, Paris, p 262(1978).

Gomes J.A.G., Daida P., Kesmez M., Weir M., Moreno H., Parga J.R., Irwin G., McWhinney H., Golder A.K., Hridaya N., Samanta A.N., Ray S., Electrocoagulation of methylène blue and eosin yellowish using mild steel electrodes, Journal of Hazardous Materials B 127,134-140(2005) .

Grady T., Peterson E., Cocke D. L., Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products, Journal of Hazardous Materials 139, 220-231(2007).

Gregor D. J., Gummer W. D, Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian arctic snow. Environmental Science & Technology., 23, 561-565(1989)

Gros M., Petrovic M. and Barceló D., Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain), Environmental Toxicology and Chemistry., 26 ,1553-1562(2007).

Gros M.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386, (4), 941-952(2006).

Groterud O. and Smoczynski L., Purification of wastewater by electrolysis at continuous flow, Vatten 48 36-40 (1992).

Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proceedings of the Royal Society of London A., (1934), V. 147, 332-351.

Haddou M., Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier (2010).

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).

Hanna K., Chiron S., Oturan M.A., Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation. Water Research, 39, 2763-2773

Hansen H.K., Nunez P., Grandon R., Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic, Minerals Engineering 19,521-524(2006).

He F. and Le L-C., Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton Process. Journal of Zhejiang University., 5,168-205 (2004).

Heberer T., Ocurrence fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data. Toxicology Letters. 131 (1-2), 5-17(2002).

Hercegová A., Dömötörová M. and Matisová E., Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination, Journal of Chromatography A, 1153(1-2): 54-73 (2007),.

Hoigne J., Inter-calibration of ·OH radical sources and water quality parameters.Water Science and Technology., 35(4), 1-8(1997)

Holger B.J., Demande internationale de brevets à l'OMPI: Invention pour une installation d'épuration des eaux usées. Numéro de publication WO 95/15295 en date du 8 Juin 1995

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)

Hu C.Y., Lo S.L. and Kuan W.H., Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes, Water Research., 37, 4513-4523(2003).

Ibanez J.G., Takimoto M.M., Vasquez R.C., Basak S., Myung N., and Rajeshwar K., Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment: Electrocoagulation of oily wastewater, Journal of Chemical Education 72 (1995).

Ibanez G., M.M. S. and Szafran., Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation, Journal of Chemical Education 75, 1040-1041(1998).

Ihoş M., Negrea A., lupa l., Ciopec M., Negrea P., Comparative study of as (iii) removal efficiency from water by electrocoagulation and conventional coagulation. Chem. bull. "politehnica" univ. (Timisoara) 50 (64) 1-2 , 87-90(2005)

Imandi S.B., Bandaru V.V.R., Somalanka S.R., Bandaru S.R. and Garapati H.R., Application of statistical experimental designs for the optimization of medium constituents

for the production of citric acid from pineapple waste, BioresourceTechnology.,99 ,4445-4450(2008)

Jain R., Sharma N. and Radhapyari K., Electrochemical treatment of pharmaceutical azo dye amaranth from waste water. J ApplElectrochem., 39,577-582(2009)

Jawich D, Etude de la toxicité de pesticides vis-à vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire, thèse de doctorat en chimie. Université Saint Joseph de Beyrouth (2006).

Jones O. A., Lester J. N. and Voulvoulis N., Pharmaceuticals, a threat to drinking water ? Trends in Biotechnology., 163-167(2005).

Jordao C.P., Pereira J.L., Jham G.N., Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais, Brazil, The Science of the Total Environment 207,1-11(1997).

Kalil S.J., Maugeri F and Rodrigues M.I., Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization, process biochemistry., 35,539-550(2000).

Kavitha D and Namasivayam C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, Bioresource Technololgy., 98 ,14-21(2007).

Kelley R.L, Gauger, W.K, et Srivastava, M.S, Application of Fenton's reagent as a pretreatment step in biological degradation of polyaromatic hydrocarbons, Gas, oil, coal, and environmental biotechnology., V. 3(3), 105-120(1991)

Kermet-Said H, Moulai-Mostefa N., Optimization of Turbidity and COD Removal from Pharmaceutical Wastewater by Electrocoagulation. Isotherm Modeling and Cost Analysis ., Polish Journal of Environmental Studies 24(3) 1049-1061(2015)

Kesraoui-Abdessalem A., Hammami S., Bellakhal N., Dachraoui M., Etude de la Dégradation du Pentachlorophénol par une Décharge Glissante dans l'Air Humide - Pesticides : impacts environnementaux, gestion et traitements, M.A.Oturan et J.M. Mouchel, Editeurs, pp 131-137(2007).

Kesraoui -Abdessalem A., Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, thèse de doctorat engéomatériaux, universités Paris-Est et Tunis El Mana (2008).

Khataee A.R., Dehghan G., Ebadi E., Pourhassan M., Central composite design optimization of biological dye removal in the presence of macroalgae Chara sp., CLEAN - Soil, Air, Water, 38,750-757(2010).

Khemis M., Leclerc J.P., Tanguy G., Valentin G., Lapicque F. , Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation : experimental investigations and an overall interpretation model, Chemical Engineering Science 61,3602-3609(2006).

Kim J Cai Z., Benjamin M.M., Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. Journal of Membrane Science., 310 356–364(2008).

Kim S., Cho J., Kim In S., Vanderford B. J., Snyder S.A Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Research 41, 1013 – 1021(2007)

Kliskic M., Radosevic J., Gudic S. and Smith M., Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution, Electrochimica Acta 43,3241-3255(1998).

Kochany J, Maguire R.J, Sunlight photodegradation of metolachlor in water. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42 406-412(1994).

Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S., Minera R.A., Tsuno, H. and Matsui, S., Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by products. Water Research., 35, 3587-3594 (2001).

Kovatchva V. K. and Parlapanski M. D., Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, Col. Surf.149, 603–608 (1999).

Kubab N , I. Hakawati, S. Alajati-Kubab, Guide des examens biologiques 6e édition - Editions Lamarre, 2014

Kummerer K., Al-Ahmad A., Biodegradability of the anti-tumour agents 5-Fluorouracil, cytarabine and gemcitabine : Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluents. Acta hydrochimica et hydrobiologica. 25, 17-166(1997)

Kuo C.Y. and Lo S.L., Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process. Chemosphere., 38, 2041-2051 (1999).

Lai C.S., Piette L.H., Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent , Tetrahedron Lett., V. 9, 775-778(1979).

Lai C.L., Lin K.S., Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials B 136 ,183-187(2006).

Larue O., Vorobiev E. and Durand C.V.B., Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions, Separation and Purification Technology., 31 ,177-192(2003)

Lateef A., The microbiology of pharmaceutical effluent and its public implications, World Journal of Microbiology and Biotechnology**.,** 20, 167-171(2004).

Le G.T., Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/H_2O_2 et Fe(III)/H_2O_2. Étude spectrophotométrique et modélisation cinétique, Thèse de doctorat Université Poitiers, (2003).

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews., 93 671-698,(1993).

Lelièvre J., Dubreuil N., Brisset J.L., Electrolysisprocesses in D.C. corona discharges in humidair., Journal de Physique III, 5 447-457(1995).

Levario-Carrillo. M., Amato. D., Ostrosky-Wegman. P., Gonzalez-Horta. C., Corona Y. and Sanin L. H., Relation between pesticide exposure and intrauterine growth retardation Chemosphere 55,1421–1427(**2004)**.

Lhomme L., Brosillon S. and Wolbert D., Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO2 coated media. Chemosphere, 70, 381- 386(2008).

Li F., Li S., Zhang C., and Zhao H., Application of corrosive cell process in treatment of printing and dyeing wastewater, chemical engineering environmental protection. 15, 157–161 (1995).

Li Z., Schulz L., Ackley C., Fenske N. Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges, Journal of Colloid and Interface Science.351, 254(2010).

Lienne M., L'aspirine, un comprimé de chimie, Revue du palais de la découverte – Paris, 233, 1995

Lin S.H. et Lo C.C., Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Research., 31, 2050-2056 (1997)

Linsebigler A.L., GuangquanL.,Yates J.T., Photocatalysis on TiO_2 surfaces.: Principles mechanisms and selected results, Chemical Reviews.,95,735-758(1995)

Loehr R.C., Pollution Control for Agriculture. Academic Press, New York, NY, p 382(1977).

Lopez-Cueto, G., Ostra, M.,Ubide, C., Zuriarrain, J., Fenton's reagent for kinetic determinations., Analytica Chimica Acta ., V.515, 109-116(2004).

Lu G., Qu J. and Tang H., The electrochemical production of highly effective polyaluminum, Water Research 33,807-813(1999).

Lucas MS. and Peres JA ., Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton oxidation. Dyes and Pigments., 71(3), 236-244(2006)

Maestre P., Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, p 237, (1991)

Majumbdar K., and Singh N., Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils.Chemosphere, 66, 630-637 (2007).

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).

Matthews R.W., Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide , Journal of Catalysis111,264-272(1988).

Maysaloun M., Etude de l'impact de l'exposition à des mélanges de pesticides à faibles doses : caractérisation des effets sur des lignées cellulaires humaines et sur le système hématopoïétique murin, thèse de doctorat en pathologie, toxicologie, génétique et nutrition, université de Toulouse (2008).

Melliti W., Errami M., Salghi R., Zarrouk A., Bazzi Lh., Zarrok H., Hammouti B., Al-Deyab S. S., Fattouch S. And Raboudi F., Electrochemical Treatment of Aqueous Wastes AgricoleContaining Oxamyl By BDD-Anodic Oxidation. International Journal of Electrochemical Science., 8, 10921 - 10931(2013).

Meneses E.S., Arguelho M.L.P.M., Alves J.P.H., Electroreduction of the antifouling agent TCMTB and its electroanalytical determination in tannery wastewaters, Talanta 67 682-685 (2005).

Merzouk B., Gourich b., Sekki A., Madani K., Vial CH., Barkaoui M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, Chemical Engineering Journal 149, 207, (2009).

Meyer A., Chrisman J., Moreira J.C. and Koifman S., Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Research, 93, 264-271 (2003).

Michel G., L'électricité concourt à la maîtrise de problèmes associés à l'environnement, La technique moderne- N°1-2,17-19 (1996).

Millet M., L'oxygène et les radicaux libres (1re partie). Bios, 23, 67-70 (1992a).

Millet M., L'oxygène et les radicaux libres (2e partie). Bios, 23, 45-50 (1992b).

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).

Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Jewel A.G., Gomes A.G., Kesmez M., Parga J., and Cocke D. L., "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulatio, Journal of Hazardous Materials, B114, 199-210(2004a).

Mollah MY.A., Pathak S.R., Patil P.K., Vayuvegula M., Agrawal T.S., Gomes J.A., Kesmez M., Cocke D.L., Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials, 165-171(2004b)

Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments, 5th ed.; John Wiley and Sons, New York, (2000).

Montgomery D.C., Design and Analysis of Experiments, 7th ed.; John Wiley and Sons, New York, 2008.

Moreno C. H.A., Cocke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E. et Garcia C., Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes, ECS Transactions 6,1-15(2007a).

Moussa D., Moras F., Benstaali B., Addou A., Brisset J.L, Interactions plasma / solution : quelques expériences simples et illustratives. Bulletin de l'Union des Physiciens Fr, 811, 223-236(1999).

Moussaoui K.M., Boussahe R., Tchoulak Y., Haouchine O., Benmami M. and DalachiA N., Utilisation, évaluation et impacts des pesticides en Algérie. Ecole Nationale Polytechnique. (2001)

Mrozowski J., Zielinski J., Studies of Zinc and Lead removal from industrial wastes by electrocoagulation, Environment Protection Engineering 9,77-85(1983).

Murati M., Study on the complete removal of herbicides Atrazine, Sulcotrione and Mesotrione from water by electrochemical advanced oxidation processes. Ph.D. Thesis, university of Paris-Est (2012).

Murell W.A., Water cleaning system. European patents application No. 87300526. 8, (1987).

Murray C.A, Parsons S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo Fenton's processes. Chemosphere, 54, 1017-1023(2004).

Nascimento K.S., Rosa P.A.J., Nascimento K.S., Cavada B.S., Azevedo A.M., Aires-Barros M.R., Partitioning and recovery of Canavalia brasiliensis lectin by aqueous two-phase systems using design of experiments methodology, Separation and Purification Technology.,75, 48-54(2010).

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)

Nikolaou A., Meric S., Fatta D., Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Analytical and Bioanalytical Chemistry 387, 1225–1234(2007).

NosakaY., Fox M.A., Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methyl viologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width ,The Journal of Physical Chemistry A.,92,1893-1897(1988).

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)

Núñez L., García-Hortal J.A., Torrades F., Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes , Dyes and Pigments, V. 75, I. 3, 647-652(2007).

Ögütveren Ü.B. and Koparal S., Electrocoagulation for oil-water emulsion treatment, Journal of Environnemental Science and Health, A32, 2507-2520 (1997).

Okumura T., Degradation of pesticides in aqueous chlorine and ozone. Japan Society on Water Environment,15, 62-69(1992).

Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. Journal of Applied Electrochemistry., 30 ,477-478(2000).

Oturan M.A., Pinson J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated $HO^{\bullet}$ radicals. New Journal of Chemistry. 16, 705-710(1992).

Oturan M.A., Pinson J., Hydroxylation by electrochemically generated $^{\bullet}OH$ radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. The Journal of Physical Chemistry A, 99, 13948-13954(1995).

Oturan M.A., Peiroten J.L., Chartrin P., Acher A.J., Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. Environmental Science & Technology., 34, 3474-. 3479(2000).

Oturan M.A., Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Dans "Les procédés de traitement des eaux industrielles polluées", G. Crini et P.M. Badot, Editeurs, Presse Universitaires de Franche-Compté, Besançon, 306-347(2007)

Özcan A. and SafaÖzcan A., Adsorption of Acid Red57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, Journal of Hazardous Materials., 125, 252-259(2005).

Ozyonar F., Karagozoglu B. Operating Cost Analysis and Treatment of Domestic Wastewater by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes, Polish Journal of Environmental Studies., 20(1) 173(2011)

Patterson M ., Metribuzin Analysis of Risks to Endangered and Threatened Salmon and Steelhead, Environmental Field Branch , Office of Pesticide Programs, 2004

PazenkoYa T., Khalturina T. I., Kolova A. F. and Rubailo I. S.,Electrocoagulation treatmentof oil-containing wastewaters.The Russian *Journal* of *Applied* Chemistry, 58, 2383-2387 (1985)

Pelletier F., Impact de différentes pratiques culturales sur la persistance de l'herbicide atrazine et sur la biomasse microbienne du sol. Mémoire INRS-Eau (Québec). Chapitre 1(p 6-18) et chapitre, 2,30-36 (1992).

Periquet A., Toxicologie des résidus de pesticides. In R Derache (Ed), Toxicologie et sécurité des aliments.1^{ére} édition, Technique, Documentation, Paris (1986)

Picard T., Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges (2000).

Piart J., Etude expérimentale des phénomènes de dégradation de certains insecticides organiques de synthèse. Cahiers ORSTOM Volume 13, Numéro 1, série Biologie (1978)

Pignatello J.J., Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science &Technology., 26, p. 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).

Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe^{3+}-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science &Technology., 26, 944-951(1992).

Polcaro A.M, Palmas S., Renoldi F., Mascia M., On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. The Journal of Applied Electrochemistry, 29,147-151(2012).

Peyrous R., The effect of relative humidity on ozone production by corona discharge in oxygen or air-A numerical simulation-Part 1: Oxygen. Ozone*:* Science & Engineering., 12:1, 19- 40(1990).

Peyrous R., Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide. Thèse de Doctorat, Université de Pau (1986).

Prétorius W.A., Johannes W. G., Lempert G.G., "Electrolytic Iron Flocculant Production with a Bipolar Electrode in Series Arrangement," Water South Africa, 17(2), 133-138(1991)

Pulgarin C., Adler N., Peringer P., Comninellis C., (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Research., 28, 887-893.

Qiang Z, Chang, J.H. and Huang, C.P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. Water Research., 37, p.1308-1319 (2003).

Ragaini V, Selli E., Bianchi C.L., Pirola C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. Ultrasonics Sonochemistry, 8, 251-258 (2001).

Raj D.S.S. and Anjaneyulu A., Evaluation of biokinetic parameters for pharmaceutical wastewaters using aerobic oxidation integrated with chemical treatment, Process Biochemistry., 40 ,165-175(2005).

Rajeshwar K., Ibanez J.G., Swain G., Electrochemistry and the environment, Journal of Applied Electrochemistry.,24, 1077-1091 (1994).

Rajeshwar K., Ibanez J. G., Electrochemistry and the Environment Academic Press, San Diego, pp.776 (1997)

Ramirez J.H., Duarte, F.M., Martins, F.G., Costa, C.A. and Madeira L.M., Modeling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: from batch to continuous reactor operation, Chemical Engineering Journal 148 , 394–404 (2008).

Rekha S.N., Naik P.R., Pesticide residue in organic and conventional food-risk analysis. Journal of Chemical Health and Safety, 13, 12-19(2006)

Rivas J.F., Beltran J.F., Gimeno O. and Frades J., Treatment of olive oil mill waste water by Fenton's reagent , Journal of Agricultural and Food Chemistry., V. 49, 1873-1880(2001)

Roev V.G., and Gudin N.V., New aspects of Zinc-Nickel Alloy co-deposition, Trans IMF 74, 153(1996)

Roig B., Presentation and synthesis. Bruxelles, Commission Européenne, p 45(2008).

Romero A.M .J, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Paris Sud - Paris XI, (2013)

Rovel J.M., Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, Industries Alimentaires et Agricoles, 91 ,1243-1248(1947).

Rubach S. and Saur I.F., Onshore testing of produced water by electroflocculation. Electroflocculation-Filtration and separation, pp. 877(1997).

Rodriguez M., Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Jiménez J., Esplugas S., Iron(III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. Applied Catalysis.B. 37 (2), 131-137(2002).

Sánchez-Peña LC, Reyes BE, López-Carrillo L, Recio R, Morán-Martínez J, Cebrián ME, Quintanilla-Vega B. Organophosphorous pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agricultural workers. Toxicology and Applied Pharmacology , 196, 108-113(2004)

Santos J. L., Aparicio I. and Alonso E., Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain), Environment International., 33 ,596-601(2007).

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).

Schomburg C. T., Glotfelty D. E., Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California. Environmental Science & Technology, 25, 155-160(1991).

Şengil I.A., Özacar M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, Journal of Hazardous Materials., 137, 1197-1205 (2006).

Shemer H. and Linden K.G., Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H_2O_2 treatment, Journal of Hazardous Materials., 136 , 553–559 (2006).

Shiragami T., Pac C., Yanagida S., Nonmetallized CDS-catalyzed photo reduction of aromatic ketones to alcohols and orpinacols, Journal of the Chemical Society, Chemical

Communications.,831-832(1989).

Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodriguez R.M., Garrido J.A, Brillas E, Electro- Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. Electrochimica. Acta, 52 (17), 5493-5503(2007).

Siringi D ., Home P., Chacha J.S and Koehn E .Is electrocoagulation (ec) a solution to the treatment of wastewater and providing clean water for daily use. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences.7(2), 196-204 (2012).

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)

Snyder S., Adham S., Redding A., Cannon F., De Carolis J., Oppenheimer J., Wert E., and Yoon Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, Desalination, 202,156-181(2007).

Sreekanth D., Sivaramakrishna D., Himabindu H. and Anjaneyulu Y., Thermophilic treatment of bulk drug pharmaceutical industrial wastewaters by using hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactor, *Bioresource Technology.*, 100 ,2534-2539 (2009).

Sun S.P., Li C.J., Sun J.H., Shi S.H., Fan M.H. and Zhou Q., Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. Journal of Hazardous Materials, 161, 1052–1057 (2009).

Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiau L.P., Sun R.X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. Journal of Hazardous Materials, 148, 172-177(2007).

Taha M. Elmorsi, Yasser M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, Hassan M.H. Abd El Bary. ,"Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2/UV and photo-Fenton treatment", Journal of Hazardous Materials, V. 174, I. 1-3, 352-358(2010).

Tahar N.B, SavallA , Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. Journal of Applied Chemistry, 29, 277-283(1999).

Tang W.Z. and Huang C.P., 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environmental Science & Technology., 17, 1371-1378(1996).

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S. S., Balta T.H., Ceribasi I. H., Sanin B. F. D., Dilek F. B. and Yetis U., Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater, Journal of Hazardous Material., B136 ,258-265(2006).

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).

Tir M., Moulai-Mostefa N., Optimization of oil Removal from Oily Wastewater by Electrocoagulation Using Response Surface Method, Journal of hazardous Materials., 158 ,107–115(2008);

Treille P., Développements récents du traitement des effluents de papeterie en France, La Papeterie 6 (1973) 440-447

Tsai C. T., Li S. T., Shue Y. C. and Su P. L., Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, Water Research 31, 3073-3081 (1997).

Ün Ü. T., Ugur S., Koparal A.S., Ögütveren Ü.B., Electrocoagulation of olive mill wastwaters, Separation and Purification Technology 52,136-141 (2006).

Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G. Optimization of electrocoagulation processfor the simultaneous removal of mercury, lead, and nickel from contaminated water, Environmental Science and Pollution Research.19, 2734(2011).

Venkatadri, R., Peters, R.W., "Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis", Hazardous Waste and Hazardous Materials., V. 10, 107-131(1993)

Viel J.F., Challier B., Pitard A. andPobel D., Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. Archives of Environmental Health., 53,65–70 (1998).

Vik E. A., Carlson D. A., Eikum A. S., and Gjessing E. T., Electrocoagulation of potable water. Water Research.18, 1355–1360 (1984).

Vroumsia T., Steiman R., Seigle-Murandi F, Benoit-Guyod J.L, Khadrani A., Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. Chemosphere, 33 2045-2056(1996).

Vroumsia, T., Steiman, R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J.L. and Khadrani, A., Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, andisoproturon) by soil fungi. A comparative study.Chemosphere., 33, 2045-2056 (1996).

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 Agricultural and 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).

Wang C.T., Chou W.L. and Kuo Y.M., Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation, Journal of Hazardous Materials., 164, 81-86(2009)

Weber J. B., Fate and behavior of herbicides in soils. Applications in Plant Sciences., 5, 2-3(1991).

Wilcock A.E., Brewster M. and Peck G., Use of electrochemical technology to remove color and other contaminants from textile mill effluents. Environmental Chemistry of Dyes and pigments, ISBN 0-471-58927 -6, (1996).

Xu J., Hu Y., Zhang Y., Guo C., Li L., Wang Y. Removal of sulfadiazine from aqueous solution on kaolinite, Frontiers of Environmental Science & Engineering. 7(6), 836(2013).

Xu N., Zhang Y., Tao H., Zhou S., Zeng Y.,: Bio-electro-fenton system for enhanced estrogens degradation, bioresource technology 138, pp136–140(2013)

Yi S., Su Y., Qi B., Su Z., Wan Y., Application of response surface methodology and central composite rotatable design in optimizing the preparation conditions of vinyltriethoxysilane modified silicalite/polydimethylsiloxane hybrid pervaporation membranes, Separation and Purification Technology., 71,252-262(2010).

Yilmaz A. E., Boncukcuoglu R., Muhtar M. K., Bülent K., The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, Journal of Hazard Materials, 17, 160-165 (2005).

Yilmaz A.E., Boncukcuoglu R., Kocakerim M., A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron containing solution, Journal of Hazard Materials ,149(2), 475–481 (2007)

Zarei M., Niaei A., Salari D., Khataee A.R., Application of response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode, Journal of Hazardous Materials., 173,544-551(2010).

Zaroual Z., Azzi M., Saib N., Chainet E., Contribution to study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, Journal of Hazardous Materials B 131,73-78 (2006).

Zaviska F., modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique université du Québec 2011

Zhang H., Banfield J.F., Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania , Journal of Materials Chemistry, 8 (9), 2073-2076(1998)

Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, Journal of Hazardous Materials., 145, 227–232 (2007).

Zollinger D., Griesbach U., Putter H., Comninellis C., Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethenes at boron-doped diamond electrodes. Electrochemistry Communications,6, 605-608(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).