

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle
Spécialité : Génie de l'Environnement

LES EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE LAITIERE :
TRAITEMENT ET VALORISATION DES SOUS-PRODUITS

Par

Radhia MEDJDOUB

Devant le jury composé de :

A. Khelifa	Professeur, U de Blida 1	Président
A. Aouabed	Professeur, U de Blida 1	Examineur
F. Zermane	Maitre de conférences (A), U de Blida 1	Examineur
N. Moulai-Mostefa	Professeur, U de Médéa	Rapporteur

Blida, Juin 2015

ملخص

الهدف من هذا العمل يتكون من دراسة العلاج إحدى المخلفات المائية من قبل اثنين من الأساليب، الكيميائي و الكهروكيميائي. كان خيارنا النفايات السائلة الحقيقية من ملبنة تقع في منطقة البلدية. وعولج تصريف المياه من هذه الوحدة بالتخثر الكيميائي والكهربائي. لإجراء التجارب استخدمنا منهجية تجريبية على أساس استجابة النمذجة السطحية (RSM). أظهر التوصيف الفيزيائي أن النفايات السائلة تتميز بخاصيتين رئيسيتين، غناها بالمواد العضوية القابلة للتحلل بسهولة وتغيراتها أكثر تدفق، درجة الحرارة، درجة الحموضة و تركيز التلوث.

أظهرت تجارب العلاج بالتخثير و الترسيب ان كل من المخثرين المستعملين من شأنهما تخليص النفايات السائلة من التعكر وتقليل الحمل العضوي.

تم تسجيل أفضل نتيجة الحد من التعكر من 99.8% مع $FeCl_3$ مع تركيز الأمثل 1200 ملغ / لتر لمدة 40 دقيقة التخثر من $Al_2(SO_4)_2$ لمدة 20 دقيقة . كان كافيا للحد من 88.72% من مع العلم أنه في ظل نفس الظروف كلوريد الحديد أعطى معدل الحد 87.17% من COD (قيم قريبة جدا) .

وفقا لنتائج تصميم مصفوفة تجريبية للعلاج الكهربائي للنفايات السائلة الحقيقية للألبان ، أفضل نتيجة للحد من التعكر و الطلب على الاكسجين الكيميائي تساوي 95.37% و 72.37% ، على التوالي. والظروف المثلى من درجة الحموضة الأولية، وقت العلاج الكهربائي وكثافة التيار هي 9، 90 دقيقة و 20 م أ /سم² على التوالي.

كلمات البحث : النفايات السائلة الحقيقية للألبان ؛ التخثير و الترسيب ؛ التخثير الكهربائي (EC).

RESUME

L'objectif de ce travail consiste en une étude de traitement d'un effluent aqueux par deux procédés, l'un chimique et l'autre électrochimique. Notre choix s'est porté sur un effluent laitier réel issu d'une unité de transformation de lait situé dans la région de Blida. Les rejets aqueux de cette unité ont été traités par coagulation chimique et électrocoagulation. Pour la conduite des expériences, on a utilisé une méthodologie expérimentale basée sur une modélisation en surface de réponses (RSM).

La caractérisation physicochimique a révélé que l'effluent étudié présente deux caractéristiques principales, sa richesse en matière organique facilement biodégradable et ses variations plus ou moins élevées de débit, de température, de pH et de charge polluante.

Les essais de traitement par coagulation-décantation ont montré que les deux coagulants utilisés permettraient de débarrasser l'effluent laitier global brut de turbidité et de diminuer sa charge organique.

Le meilleur résultat d'abattement de la turbidité de 99.8%, est enregistré avec le FeCl_3 avec une concentration optimale de 1200 mg/l pendant 40 min de coagulation. Alors que, seulement 400 mg/l d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ pendant 20 min de coagulation, suffisait pour abattre 88.72% de la DCO. Sachant que dans les mêmes conditions le chlorure ferrique a donné un taux d'abattement de 87.17% de la DCO (valeurs très proches). D'après la matrice de résultats du plan d'expérience concernant le traitement de l'effluent laitier par électrocoagulation, le meilleur résultat d'abattement de la turbidité et de la DCO était égal à 95.37% et 72.37% pour la turbidité et la DCO, respectivement, les conditions optimales de pH initial, de temps d'électrolyse et de densité de courant sont respectivement, 9, 90 min et 20 mA/cm².

Mots clés : Effluent laitier ; Coagulation-décantation (CD), Electrocoagulation (EC).

ABSTRACT

The objective of this work consists of a treatment study of an aqueous effluent by two methods, one chemical and one electrochemical. Our choice fell on a real dairy effluent from a milk processing plant located in the Blida region. Water discharge from this unit were treated by chemical coagulation and electrocoagulation. To conduct the experiments, we used an experimental methodology based on a response surface modeling (RSM).

The physicochemical characterization showed that the effluent under study has two main characteristics, its wealth of readily biodegradable organic matter and its more or less high variations in flow, temperature, pH and pollutant load. The coagulation-decantation treatment trials showed that both coagulants used would rid the overall gross dairy effluent turbidity and reduce its organic load.

The best abatement result of the turbidity of 99.8% was recorded with FeCl_3 with an optimal concentration of 1200 mg/l for 40 min clotting. While only 400 mg/l of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ for 20 min coagulation, was enough to fell 88.72% of the COD. Knowing that under the same conditions the ferric chloride gave a reduction rate of 87.17% of the COD (very close values).

According to the results of the experimental design matrix for the treatment of dairy effluent by electrocoagulation, the best result of reduction of turbidity and COD was equal to 95.37% and 72.37% for turbidity and COD, respectively, the optimum conditions of initial pH, electrolysis time and current density are, respectively, 9, 90 min and 20 mA/cm².

Key words : dairy effluent, coagulation-decantation (CD), Electrocoagulation (EC).

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Mr N. Moulai-Mostefa et Mr kriaa pour leur accueil au sein du Laboratoire de Matériaux et Environnement, université de Médéa, ou est ce que j'ai pu réaliser les essais pratiques et les analyses pour ce travail

Je remercie profondément Monsieur N. Moulai-Mostefa, Professeur à l'Université de Médéa, pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur A. Khelifa, Professeur à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Mes remerciements s'adressent aussi également à Monsieur A. Aouabed, Professeur à l'Université de Blida, pour son aide et ses orientations. Je suis honorée qu'il ait accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Madame F. Zermane, Maitre de conférences à l'Université de Blida, pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de juger ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier H. Kermet, qui m'aura apporté une aide très précieuse pour les expériences pour l'achèvement de mon mémoire.

Je tiens aussi à remercier les gens qui m'ont aidé au niveau de la laiterie de Beni Tamou, et surtout Monsieur Ayas, le directeur de la station d'épuration de la laiterie.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ce qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse.

Pour finir, j'adresse mes remerciements à ma famille et mes amis, merci pour votre soutien.

TABLE DES MATIERES

Résumés	
Remerciements	
Introduction générale.....	11
 Chapitre I : Eléments de bibliographie	
1.1. Introduction.....	14
1.2. Chronologie des travaux de recherche sur le traitement des effluents laitiers.....	15
1.3. Caractéristiques des effluents produits par l'industrie laitière.....	23
1.4. Techniques de traitement des effluents laitiers.....	25
1.4.1. Prétraitement.....	25
1.4.2. Traitement primaire.....	25
1.4.2.1. Solutions colloïdales.....	26
1.4.3. Déstabilisation des particules colloïdales par Coagulation-Floculation.....	27
1.4.3.1. Coagulation.....	27
1.4.3.2. Différents coagulants utilisés dans la coagulation.....	29
1.4.3.3. Paramètres influençant la coagulation.....	33
1.4.3.4. Mode d'action des coagulants sur la matière organique.....	34
1.4.4. Déstabilisation des particules colloïdales par floculation.....	35
1.4.4.1. Floculation.....	35
1.4.4.2. Différents types de floculants ou adjuvants de floculation.....	37
1.4.4.3. Les polychlorures d'Aluminium.....	37
1.4.4.4. Les argiles.....	38
1.4.4.5. Détermination des seuils de floculation.....	39
1.4.5. Cinétique de la coagulation-floculation.....	40
1.5. Procédé d'électrocoagulation.....	40
1.5.1. Introduction.....	40
1.5.2. Théories de l'électrocoagulation.....	41
1.5.3. Principe du procédé.....	42
1.5.4. Réactions aux électrodes.....	43
1.5.5. Différents types d'électrodes et connexions électriques.....	46
1.5.6. Cinétique d'électrocoagulation.....	49

1.5.7. Comparaison entre la coagulation-floculation chimique et l'électrocoagulation.....	50
1.6. Plans d'expérience.....	53
1.6.1. Introduction.....	53
1.6.2. Aperçu historique.....	54
1.6.3. Principe.....	55
1.6.4. Etude des effets des facteurs.....	56
1.6.5. Méthodologie des surfaces de réponses.....	57
1.6.5.1. Définition du modèle.....	58
1.6.5.2. Plan D-optimal.....	59
1.6.6. Analyse statistique des résultats.....	59

Chapitre II : Matériels et méthodes

2.1. Introduction.....	61
2.2. Matériels utilisés.....	61
2.2.1. Effluent laitier.....	61
2.2.2. Présentation de la laiterie.....	61
2.2.3. Utilisation de l'eau dans l'usine (quantité et qualité).....	62
2.2.4. Rejets d'eau de la laiterie.....	63
2.3. Produits utilisés.....	65
2.4. Méthodes d'analyse.....	65
2.4.1. Turbidité.....	65
2.4.2. Le pH.....	65
2.4.3. Pollution organique.....	65
2.5. Dispositifs expérimentaux.....	67
2.5.1. Essais de coagulation-décantation (Protocole du Jar Test).....	67
2.5.2. Essais d'électrocoagulation.....	68

Chapitre III : Résultats et discussion

3.1. Caractéristiques de l'effluent.....	69
3.2. Traitement par coagulation décantation.....	69
3.2.1. Etude préliminaire.....	69
3.2.1.2. Traitement par le chlorure ferrique.....	70
a/ Effet de la concentration du chlorure ferrique sur la turbidité.....	70

b/ Effet de la concentration du chlorure ferrique sur la DCO.....	71
3.2.1.3. Traitement par le sulfate d'aluminium.....	72
a/ Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la turbidité.....	72
b/ Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la DCO.....	74
3.2.2. Optimisation des conditions opératoires du procédé de coagulation.....	75
3.2.2.1. Stratégie expérimentale.....	75
3.2.2.2. Analyse de la conception d'expériences.....	77
3.2.2.3. Effet propre des facteurs sur les réponses du système.....	78
3.2.2.4. Modélisation en surfaces de réponse.....	80
3.2.2.5. Analyse statistique des résultats.....	81
3.2.2.6. Analyse graphique des résultats.....	84
3.2.2.7. Optimisation du procédé de coagulation décantation de l'effluent laitier.....	86
3.3. Traitement par électrocoagulation.....	87
3.3.1. Description du processus d'électrocoagulation.....	87
3.3.2. Stratégie expérimentale.....	87
3.3.3. Analyse de la conception d'expériences.....	89
3.3.4. Effets propres des facteurs sur les réponses du système.....	90
3.3.5. Modélisation en surfaces de réponse.....	92
3.3.6. Analyse statistique des résultats.....	93
3.3.7. Analyse graphique des résultats.....	94
3.4. Etude comparative.....	99
Conclusion générale.....	102

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Eléments de bibliographie

Figure 1.1. Sources de pollution par les rejets liquides de l'industrie laitière.....	25
Figure 1.2. Emprisonnement des particules dans les floccs lors de la décantation....	28
Figure 1.3. Evolution de la turbidité d'une solution déphosphorée par Al^{3+} après filtration et après décantation en fonction du Ph.....	32
Figure 1.4. Influence du pH sur la coagulation.....	34
Figure 1.5. Action des polymères vis-à-vis des particules.....	36
Figure 1.6. Action des polymères vis-à-vis des particules.....	36
Figure 1.7. Schéma de principe du processus d'électrocoagulation-flottation.....	43
Figure 1.8. Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires.....	45
Figure 1.9. Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires.....	47
Figure 1.10. Connexions en série d'électrodes monopolaires.....	48
Figure 1.11. Connexion des électrodes bipolaires.....	49
Figure 1.12. Disposition des points expérimentaux dans le domaine expérimental...	57
 Chapitre I : Matériels et méthodes	
Figure 2.1. Protocole de coagulation.....	67
Figure 2.2. Dispositif expérimental d'électrocoagulation.....	68
 Chapitre I : Résultats et discussion	
Figure 3.1. Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration de $FeCl_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation.....	70
Figure 3.2. Coagulation décantation par le chlorure ferrique $FeCl_3$ à 30 min d'agitation lente.....	71
Figure 3.3. Taux d'abattement de la DCO en fonction de la concentration de $FeCl_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation.....	72
Figure 3.4. Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration d' $Al_2(SO_4)_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation.....	72
Figure 3.5. Coagulation décantation par le sulfate d'aluminium.....	73
Figure 3.6. Taux d'abattement de la DCO en fonction de la concentration d' $Al_2(SO_4)_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation.....	75
Figure 3.7. Effets propres des facteurs opératoires sur la turbidité.....	77
Figure 3.8. Effet propre des facteurs opératoires sur la DCO.....	78

Figure 3.9. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité).....	80
Figure 3.10. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la DCO).....	80
Figure 3.11. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'effluent en fonction de la [coagulant] et le temps de coagulation, $X_3 = \text{FeCl}_3$	84
Figure 3.12. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'effluent en fonction de la [coagulant] et le temps de coagulation, $X_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	85
Figure 3.13. Effets propres des facteurs opératoires sur les pourcentages d'abattement de la turbidité et la DCO.....	90
Figure 3.14. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité)...	92
Figure 3.15. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la DCO).....	92
Figure 3.16. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et du temps d'EC et une densité de courant de $50\text{mA}/\text{cm}^3$	94
Figure 3.17. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et de la densité de courant à un temps d'EC de 50min.....	94
Figure 3.18. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du temps d'EC et de la densité de courant à un pH initial de 5.5.....	94

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Eléments de bibliographie

Tableau 1.1. Différentes formes hydrolysées du fer et de l'aluminium.....29

Tableau 1.2. Valeurs numériques des constantes d'équilibre des réaction d'hydrolyse.....31

Chapitre I : Résultats et discussion

Tableau 3.1. Caractéristiques chimiques de l'effluent laitier.....69

Tableau 3.2. Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental.....76

Tableau 3.3. Matrice coagulation-décantation.....77

Tableau 3.4. Effets des facteurs et des interactions sur les réponses pour le plan d'étude des effets.....80

Tableau 3.5. ANOVA : analyse de régression (Abattement de la turbidité et de la DCO).....83

Tableau 3.6. ANOVA : analyse des coefficients du modèle (Abattement de la turbidité et de la DCO).....84

Tableau 3.7. Valeurs optimales des variables opératoires.....87

Tableau 3.8. Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental.....88

Tableau 3.9. Matrice électrocoagulation.....89

Tableau 3.10. Effets des facteurs et des interactions sur les réponses pour le plan d'étude des effets.....92

Tableau 3.11. ANOVA : analyse de régression (Abattement de la turbidité et de la DCO).....94

Tableau 3.12. Valeurs des masses de coagulant dissoutes lors de l'électrocoagulation.....100

Tableau 3.13. Valeurs des masses de coagulant dissoutes lors de coagulation....100

INTRODUCTION GENERALE

L'environnement est le véritable défi du 21^{ème} siècle dans un contexte de qualité totale et de développement durable. Ce défi implique non seulement l'étude et la mise au point de procédés d'assainissement, mais également, la prévention de la pollution de l'environnement. L'élimination du potentiel de perturbation environnementale dans une perspective de développement durable, et la dépollution des eaux sont des objectifs importants des pays industrialisés ainsi que des pays en développement. Pour y parvenir, des technologies de traitement doivent être utilisées, afin de parvenir aux normes de qualité fixées par la réglementation.

En effet toute activité humaine domestique, industrielle ou agricole engendre des rejets polluants pour le milieu naturel.

L'importance de l'eau pour la vie et comme composant de l'écosystème mondial n'est plus à démontrer. Cette ressource qui répond aux besoins fondamentaux de l'homme est un élément-clé du développement.

Il faut donc essayer par tous les moyens d'augmenter les ressources en eau tout en protégeant celles qui existent déjà contre le gaspillage et la pollution. Tous les pays du monde sont concernés soit parce qu'ils manquent d'eau soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources en eau. Il est indispensable de protéger l'eau. Il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous les secteurs par les responsables politiques en charge de l'environnement et l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'industrie agro-alimentaire, les tanneries, les industries produisant des déchets métalliques ou la papeterie, produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et une mise au point de procédés spécifiques.

L'industrie laitière est particulièrement concernée. Elle génère d'énormes quantités d'eaux usées, approximativement 0.2-10 L de rejets par litre de lait produit.

Ces effluents peuvent constituer un risque de pollution lorsqu'ils sont déversés sans traitement convenable dans l'eau superficielle ou souterraine.

En effet, les eaux usées laitières sont caractérisées par une haute demande chimique d'oxygène (DCO) qui est due au taux élevé des composants organiques et contiennent de l'azote et du phosphore en concentration supérieure aux normes de rejet et jusqu'à dix fois plus élevée que celle des effluents de fosse septique de maison.

Lorsqu'ils sont déversés dans le milieu naturel, ces produits polluent les nappes et les cours d'eau. Ils provoquent souvent un développement d'algues et de bactéries qui consomment l'oxygène de l'eau et finissent par asphyxier des rivières ce qui conduit à la disparition progressive des poissons. Quand ces rejets percolent dans les nappes phréatiques, ils altèrent la qualité des eaux de forage en augmentant, par exemple, la teneur en nitrates. Dans la plupart des cas, ces effluents ne sont pas traités et sont simplement jetés dans les rivières où ils contribuent à l'eutrophisation par les composés phosphorés et azotés.

Traiter les effluents laitiers est ainsi d'une importance cruciale pas seulement pour l'environnement, mais aussi dans le but du recyclage de l'eau pour l'utiliser dans les processus industriels.

De nos jours, plusieurs méthodes physico-chimiques et biologiques sont utilisées pour traiter les effluents laitiers, avec comme but particulier de réduire le volume de la boue produite.

En dépit des efforts consentis par l'industrie laitière au cours de la dernière décennie pour minimiser le gaspillage et prévenir les pertes accidentelles de matière, il faut désormais rationaliser la stratégie et généraliser l'emploi de procédés propres et sobres pour pousser plus loin encore la minimisation et l'amélioration qualitative des rejets au moindre coût, dans un contexte impératif de sécurité alimentaire et de productivité. L'une des stratégies proposées, préventive, consiste à chercher des moyens pertinents pour traiter les rejets de l'industrie laitière. Le traitement des effluents devra permettre simultanément de récupérer, concentrer et fractionner les composants laitiers puis leur trouver de nouvelles valorisations (non alimentaires). Ainsi, le traitement et la valorisation des rejets de l'industrie laitière peuvent avoir un double objectif : économique et écologique.

Ce travail de recherche consiste à améliorer le procédé de traitement de l'effluent laitier par coagulation décantation d'une part et par électrocoagulation d'autre part.

Pour la conduite des expériences, une méthodologie expérimentale basée sur les plans d'expériences est proposée afin de réduire le nombre d'essais et optimiser les conditions opératoires.

Avant tout propos, on décrit dans le premier chapitre quelques repères bibliographiques, à partir de la littérature, sur les caractéristiques des effluents laitiers, les méthodes utilisées pour leur traitement et une introduction sur les plans d'expériences.

Dans le deuxième chapitre, on donne un aperçu sur les méthodes et les techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre traite les résultats qu'on a obtenus lors des essais expérimentaux du traitement de l'effluent laitier par les deux méthodes appliquées.

Ce travail s'achève par une conclusion générale et des perspectives dégagées pour la poursuite de ce travail de recherche.

CHAPITRE I

ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

1.1. Introduction

L'industrie laitière, comme la plupart des industries agro-alimentaires, génère de grandes quantités d'eaux usées produites sous la forme d'une émulsion huile-eau (H/E), qui est difficile à traiter proprement à cause de son comportement complexe. Les effluents laitiers sont concentrés de nature, et les collaborateurs principaux de la charge organique de ces effluents sont les carbohydrates, les protéines et la graisse d'origine laitière [1].

Ces eaux usées sont caractérisées par un taux très élevé de la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique d'oxygène (DCO), à la fois la présence de l'azote et du phosphore. A cause de ces caractéristiques polluantes, les eaux usées issues de l'industrie laitière doivent être traitées avant leur décharge dans l'environnement.

De nombreux procédés peuvent être utilisés pour le traitement de ces effluents. Ils sont tous basés soit sur la récupération des composants de valeur, principalement les protéines et le lactose, ou sur la dégradation des substances qui peuvent altérer négativement la qualité environnementale des cours d'eaux [2].

Il n'existe, à l'heure actuelle, de filière de traitement adaptée aux rejets des petites industries agroalimentaires. Ces unités de production génèrent des effluents concentrés [3]. Ces techniques de traitement doivent être adaptées aux différents cas rencontrés. Pour les effluents laitiers, on s'est aperçu qu'il était très efficace d'avoir recours à un traitement qui élimine la plus grande partie de la charge polluante, ce qui donc permet d'abaisser radicalement la demande biologique en oxygène résiduelle (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) [4].

Le contexte économique rend inadaptées des filières performantes telles que les stations de traitements à boues activées, dont les coûts d'investissement et de fonctionnement sont rédhibitoires pour ce secteur artisanal. Il est donc nécessaire de disposer des solutions de traitement, notamment le cas de la pression législative [3]. Les principales techniques pour le traitement de ces eaux usées huileuses sont la purification aérobie conventionnelle [5,6] et les processus anaérobique [1,2,7]. Néanmoins, d'autres techniques ont aussi été utilisées, par exemple la coagulation

floculation [8], la nano-filtration (NF) [9], l'osmose inverse (OI) [9,10] et l'utilisation des bioréacteurs à membranes [11].

Beaucoup d'auteurs s'accordent à épurer les rejets laitiers par un traitement biologique car la nature des déversements est essentiellement organique biodégradable [12]. Tandis que, les processus biologiques nécessitent de grands espaces et un long temps de traitement et génèrent une grande quantité de boues. Les processus physico-chimiques souffrent du prix élevé des réactifs et le fait que l'abattement de la DCO est faible [2].

En outre, les traitements chimiques peuvent induire une pollution secondaire, ceci est due au fait que les additifs chimiques peuvent contaminer l'eau traitée. Parmi les méthodes électrochimiques, l'électrocoagulation est un processus qui offre un grand rendement d'abattement, avec des équipements simples et un prix opérationnel modéré. Dans le lait, les gouttelettes de graisse sont dispersées par les protéines anioniques et amphiphiles de la caséine. Comme les eaux usées de l'industrie laitière sont considérées comme une huile stable dans l'effluent aqueux, les processus électrochimiques tel que l'électrocoagulation, l'électro-flottation et l'électro-oxydation peuvent être des techniques alternatives pour leur traitement [13].

Dans une dynamique de recherche scientifique de différents horizons, de nombreux laboratoires se sont intéressés ces dernières années au traitement des eaux usées issues de l'industrie laitière par différentes techniques.

Dans le but de mieux présenter cette synthèse bibliographique et de cerner notre objectif, nous présenterons en revue et par ordre chronologique les résumés des différents travaux effectués en raison d'améliorer le traitement de ces effluents.

1.2. Chronologie des travaux de recherche sur le traitement des effluents laitiers

En 1999, Violleau [14] a réalisé une déminéralisation du lactosérum par électrodialyse en présence d'un complexant dans le but de valoriser le lactosérum et sa fraction protéique, en substituant une étape par voie chimique par une autre par voie membranaire dans un procédé existant de précipitation thermique à son point isoélectrique de l' α -lactalbumine. Les résultats obtenus, comparés à ceux de procédés existants, sont satisfaisants. Ils montrent l'intérêt de soustraire le calcium libre présent dans le milieu pour augmenter la précipitation et confirme les études antérieures sur le sujet. Le procédé incluant l'étape d'électrodialyse présente l'avantage de ne pas introduire de produit chimique pour obtenir l'abaissement de la

concentration en calcium. Il répond ainsi aux nouvelles contraintes environnementales en contribuant à valoriser un coproduit et aux exigences de procédés propres.

L'étude qui a été faite en 2002, par Bertrand [15] a apporté une nouvelle lumière sur la relation entre la quantité de protéines et la concentration d'adénosine 5'-triphosphate (ATP) pour l'évaluation de l'activité d'un bioréacteur à lit fluidisé en continu. Il a démontré que la concentration d'ATP dans le biofilm explique mieux l'activité de diminution de la teneur en lactose exprimée en équivalents glucose et la production d'acides gras volatils que la quantité de protéines du biofilm. Une méthode novatrice de coloration et de photographie du biofilm y est aussi explorée.

En 2004, Vourchet al. [16] ont étudié le traitement des eaux de procès de l'industrie laitière par des opérations de nano-filtration (NF) ou d'osmose inverse (OI) dans le but de concentrer les matières laitières et purifier les eaux pour leur réutilisation. L'étude comprenait deux stages (NF+OI) et (OI+OI) à membrane plaie-spiralé. En conséquence, l'eau traitée par une simple opération d'OI ou (NF+OI) était pratique pour la réutilisation (chauffage, refroidissement, nettoyage), tandis que l'eau obtenue lors du traitement par (OI+OI) était plus pure en respectant la limite de la COT de l'eau potable.

Dans la même année, Hamdani et al. [8] ont procédé à la caractérisation et le traitement d'un effluent de laiterie située dans la région des Doukkala (Maroc). Cette étude a révélé que ce rejet liquide est très chargé en matière organique exprimée en terme de demande chimique en oxygène (DCO moyenne : $6140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 10 \%$), en azote total Kjeldahl (N-NTK moyen : $148 \text{ mg/l} \pm 10 \%$), en phosphore total (P-PT moyen : $29 \text{ mg/l} \pm 10 \%$), en coliformes fécaux (CF moyenne : $2,33 \times 10^4 \text{ UFC/ml} \pm 10 \%$) et en streptocoques fécaux (SF moyenne : $4,00 \times 10^4 \text{ UFC/ml} \pm 10 \%$). Le traitement de cet effluent par coagulation-décantation à l'aide du chlorure ferrique, du sulfate d'aluminium et de la chaux, quoique insuffisant vis-à-vis de l'élimination de la pollution organique et azotée, dont le taux d'abattement optimal ne dépasse guère 40 %, a permis de réduire considérablement la matière en suspension (94 %) et le phosphore total (89 %) par la chaux et par conséquent de respecter les normes marocaines en vigueur pour ces deux paramètres.

En 2005, Demiral et al. [2] se sont intéressés à l'identification des principales caractéristiques des flux de déchets de l'industrie laitière et à la description des mécanismes de dégradation anaérobie des constituants primaires des eaux usées

laitières, à savoir les carbohydrates (principalement le lactose), les protéines et les lipides. Les méthodes de traitement couplé (anaérobique-aérobic) ont aussi été discutées.

Dans la même année, Castillo [17] s'est penché sur le traitement biologique anaérobie d'effluents laitiers produits lors d'une activité de traitement dans de petites exploitations agricoles. La structure et le mode de fonctionnement se sont avérés performants. L'épuration des eaux blanches a été réalisée de façon satisfaisante dans ce réacteur compact. Une augmentation très lente de concentration en MES a été constatée et semble à priori contradictoire avec l'épuration effective de l'effluent. L'importance des vitesses superficielles du liquide et du gaz dans les fibres du module de filtration a été mise en évidence, des valeurs de l'ordre de 0.2 et 0.7 m/s devront être appliquées.

En 2006, Ayhan et al [18] ont étudiés l'effet du pH, du temps d'électrolyse, de la concentration initiale de la DCO, de la conductivité et de la densité de courant lors du traitement d'une eau usée laitière par une électrocoagulation à courant continu. La DCO et la matière grasse ont été efficacement éliminés lors de l'utilisation d'une électrode de fer comme anode sacrificielle. L'ensemble des résultats expérimentaux a révélé que l'efficacité d'abattement de la DCO et de la matière grasse ont atteint 98 et 99% respectivement. La densité de courant, le pH et le temps d'électrolyse optimaux pour 18300 mg de DCO/l et 4570 mg de matière grasse/l étaient égale à 0.6 mA/cm², 7 et 1min respectivement. La consommation moyenne d'énergie était 0.003 kWh/Kg de DCO.

En 2008, Najafpour et al [19] se sont basés sur le développement d'un réacteur anaérobie à haut débit de boue fixe, dans le but d'écourter la période de commencement à faible temps de rétention hydraulique TRH. Le réacteur fonctionnait à 36°C et un TRH de 36 et 48h. Le taux de chargement organique augmentait graduellement de 7.9 à 45.42 g de DCO/l.j. Dans cette recherche, la boue granulée flocculée a augmenté dans une petite période de 4 à 5 jours. Le cœur de la boue granulée a été développé dans le délai de 20 jours. A un TRH de 48h et une température de 36°C, le taux d'élimination de la DCO et la conversion de lactose de 97.5 et 98% ont été obtenus, respectivement.

Dans la même année, l'étude, d'une bio-coagulation des eaux usées laitières avec un nouveau système de réacteur batch micro-aérobic séquentiel, a été réalisée par Seesuriyachan et al [20]. Le *Lactobacillus casei TISTR 1500* était inoculé pour

produire des coagulants acides sous des conditions non stériles et acides. Les protéines colloïdales ont été éliminées en employant une étape de séparation solide-liquide comme prétraitement. Le processus SBR micro-aérobic a eu une efficacité de réduction de 73.6 à 5.9%, 90.1 à 1.3% et 85.7 à 60.6% de DCO, de protéines et des sucres, respectivement, sans addition de coagulant et flocculant externes.

En 2009, Lachebi [21] s'est concentré sur la valorisation des rejets laitiers plus précisément le lactosérum, issue de la fabrication du camembert, par ultrafiltration. Dans cette étude, une caractérisation physico-chimique du lactosérum a été réalisée afin de mettre en évidence son pouvoir polluant ainsi que sa valeur nutritive. Elle a procédé aussi à ultrafiltrer le lactosérum afin de récupérer les protéines de colmatage lors de l'ultrafiltration tangentielle, après prétraitement de clarification. L'ultrafiltration tangentielle réalisée aux conditions opératoires : pression transmembranaire optimale de 0.75 bar ; débit Q de 40 ml/mn ; température de 20°C et pH de 6.3 a abouti à l'obtention d'un retentât au FCV de 10 contenant 1.182% de protéines ; 0.445% de cendres et 6.55% de lactose. La concentration du permeat d'UF montre qu'il a eu une diminution de la DBO₅ (de 49.333 gr d'O₂/l de lactosérum à 18.875 gr d'O₂/ de permeat) et de la DCO (de 127.712 gr d'O₂/l de lactosérum à 42.818 gr d'O₂/l de permeat).

En 2009 aussi, et dans le but d'examiner le traitement électrolytique d'un effluent laitier, Tchamango et al. [22] ont réalisés des expériences d'électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes en aluminium (Al) soluble sur une eau usée synthétique. Les floccs générés durant ce traitement ont été séparés par filtration. Les analyses du filtrat ont montré que la DCO a été réduite jusqu'à 61% pendant que l'élimination de la teneur en phosphate, en azote et en lactose était entre 89.81 et 100%. Un traitement analogue a été appliqué à des solutions de phosphate et de lactose a révélé que le lactose n'a pas été éliminé du fait que ça explique la pauvre diminution de la DCO. Les eaux usées traitées par électrocoagulation présentaient une faible conductivité et une valeur neutre de pH (par contraste à la nature acide de la solution traitée par coagulation chimique).

Une année plus tard, Kushwaha et al [23] ont consacré leur étude au traitement d'une eau usée laitière simulée par des coagulants inorganiques tel que le polychlorure d'aluminium (PACl), le sulfate ferreux (FeSO₄) et la potasse d'alun (KAl(SO₄)₂, 12H₂O). Ils se sont basés sur l'évaluation de l'influence du pH initial (pHi=5-10) et le dosage du coagulant (m=100-5000mg/l) sur l'efficacité d'abattement

de la DCO de l'eau usée. Le pHi optimum a été estimé à 8 pour les trois coagulants. Les masses optimales ont été estimées à 300, 800 et 600 mg/l pour le PACl, le FeSO_4 et le $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O})$ respectivement, ce qui a donné 69.2, 66.5 et 63.8% comme efficacité d'abattement de la DCO à 30 min.

Dans la même année, l'équipe de Kushwaha [24], en s'intéressant toujours au traitement des eaux usées de l'industrie laitière, mais cette fois par traitement électrochimique en utilisant une électrode en fer. Dans le but d'obtenir un fort abattement de la DCO, ils ont optimisé les facteurs d'EC à savoir la densité de courant (J), le dosage de NaCl (m), le temps d'électrolyse (t) et le pH. Les valeurs optimales de J, t et pH mesurées pour $m=0$, sont 270 A/m^2 , 50 min et 7 respectivement. L'efficacité d'abattement de la DCO dans ce cas était égale à 70 %.

En 2010 aussi, Ayeche et Balaska [4] ont procédé à une caractérisation et un traitement physicochimique d'un effluent de la laiterie « EDOUGH » par une coagulation floculation douce à l'aide de deux coagulants communément utilisés dans le traitement des eaux : le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en présence d'un flocculant PE14. Les essais de traitement ont montré que le meilleur résultat a été enregistré par la chaux avec un abattement de 92 % de MES et 83 % de PT (phosphate totale), ce qui garantit le respect des normes algérienne en vigueur pour ces deux paramètres.

Dans le but de confirmer l'efficacité du traitement biologique des effluents laitiers par rapport à un autre type de traitement. En 2011, Nadji [25] a réalisé une étude comparative entre un procédé de traitement biologique en utilisant *Pseudomonas fluorescens* et *Bacillus* spp et une coagulation-floculation en utilisant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ comme coagulant et l'alginate de sodium comme flocculant. Effectivement, le traitement biologique par *Pseudomonas fluorescens* était très efficace et a prouvé une diminution de 90% de la DCO pendant 26 jours contre 54% seulement par *Bacillus* spp dans les mêmes conditions que *Pseudomonas fluorescens* et pendant la même durée. Mais ces deux bactéries ont la même efficacité sur la réduction de l'azote kjeldahl (92% de réduction pendant 26 jours).

Dans la même année, Yahy et al. [26] visaient à évaluer la performance de traitement par réacteur biologique séquentiel RBS, par réduction de la DCO et des TSS sous l'influence de la variation de la charge organique (DCO) et le temps d'aération. Les résultats montraient que quel que soit la DCO_{in} de l'effluent, elle était réduite quand le temps d'aération augmentait. Pour de faibles taux de DCO

appliqués (220-2640 mg/l), un temps d'aération de 20 heures semble être une valeur optimale assurant une composition beaucoup plus en rang avec la décharge standard (<120mg/l).

Ce résultat montre que le choix de bioréacteur séquentiel est plus avantageux que le processus conventionnel de boue activée, utilisé par Yahia et Hami [27], qui est requis à 24 heures de ventilation avec 100% de recyclage pour éliminer 1250 mg de DCO/l.

Ce processus paraît plus avantageux que le processus conventionnel de boue activée qui nécessite 4.5 jours d'aération pour l'abattement de 6210 mg DCO/l sans recyclage, avec une charge volumique de 0.29 à 0.92 kg DBO₅/m³.j et une charge massique de 0.17 de DBO₅/kg MVS.j [28].

En 2011, Bensadok et al. [13] se sont occupés du traitement des fractions laitières liquides par des techniques électrochimiques en examinant le taux d'abattement de la DCO et la turbidité et en variant les conditions opératoires. La série des résultats expérimentaux a révélé que la plus haute efficacité d'abattement a été obtenue lors de l'usage de deux électrodes d'Al (système Al/Al). Avec ce dernier système, les valeurs optimales de densité de courant, de pH initial, de la concentration de NaCl et du temps d'électrolyse étaient égales à 0.5 mA/cm², 6.6, 1.5 g/l et 2 min respectivement. Pour ces valeurs optimales, l'efficacité d'abattement de la DCO, du phosphate et de la turbidité, ont atteint 80, 59 et 96% respectivement.

En 2012, Tezcan Un et al. [29] se sont intéressés au traitement des eaux usées issue de la fabrication du yaourt par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer, et aussi la boue produite, qui été utilisée comme matière première dans la fabrication des pigments en céramique. Il a été montré d'après les expériences que l'efficacité d'abattement de la DCO augmentait avec l'augmentation de la densité de courant de 20 à 30 mA/cm². La meilleure efficacité d'abattement de la DCO de 84% a été observée à un pH original de l'eau usée (pH=4.53), avec une DCO_{in} de 6500mg/l, après 90 min d'EC et une addition de 0.75 g/l de polyélectrolyte cationique. Il a été montré que la boue produite durant l'EC peut être utilisée comme matière première dans l'industrie de la céramique et que ça peut être converti d'un déchet à un produit de valeur additive.

Une installation de trois réacteurs de traitement d'une eau usée laitière a été réalisée, dans la même année par Tocchi et al. [30] dans le but d'étudier les différents régimes d'aération sur le rendement et de trouver la relation avec les

sociétés bactériennes et protozoaires dans la boue activée. Lorsque, au moins 45.5kg O₂/d (30/45) (cycle de ventilation ON/OFF) ont été assurés, la capacité d'abattement de la DCO était toujours dans l'intervalle 80-94% mais elle a diminué jusqu'à 70% dans un régime d'aération 15/45 et 30/60. La performance de dégradation de l'ion ammonium a été compromise seulement dans le régime d'aération 15/45.

En 2012, Carvalho et al. [31] ont essayé de mener une compilation approfondie de la caractérisation et de l'analyse de différents types de traitement d'une eau usée du petit lait issue de la fabrication du fromage. Leur étude consistait aussi à évaluer les avantages et les inconvénients des processus aérobie/anaérobie et les bénéfices des pré-stages physicochimiques (i.e. précipitation, coagulation-floculation) dans un système biologique aérobie. Une précipitation chimique avec de la chaux ou du NaOH a produit une eau usée propre et une boue riche en matière organique, en azote et en phosphore, son usage en agriculture peut mener à l'implantation de systèmes de zéro décharge.

Dans la même année, Ayeche [32], en s'intéressant toujours au traitement de l'eau usée de la laiterie EDOUGH, a utilisé comme coagulant la chaux résiduelle. C'est un sous-produit de la fabrication d'acétylène au niveau de la compagnie nationale des gaz industriels. La généralisation de l'usage de ce sous-produit dans le traitement de l'eau a fourni un marché très large et a permis une double action simultanée favorable pour l'environnement (élimination des déchets et le traitement de l'eau). Les tests du processus ont montré que le coagulant utilisé réduit les solides suspendus (LSS), la matière organique, l'azote et le composé phosphaté, avec un abattement de 92% de LSS et 83% de PT ce qui garantit le respect des normes algériennes pour ces deux paramètres.

En 2012, Bazrafshan et al [33] ont examiné l'effet des paramètres opératoires tel que le voltage appliqué, le nombre d'électrodes et le temps de la réaction dans un processus d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en Al et le KCl comme électrolyte pour le traitement d'une eau usée réelle de l'industrie laitière. Les résultats ont indiqué que l'électrocoagulation est efficace et elle est capable d'atteindre 98.84% d'abattement de DCO, 97.95% d'abattement de DBO₅, 97.75% d'abattement des TSS et plus que 99.9% d'indicateurs bactériens à 60V durant 60 min.

Une année plus tard, Elakkiya et al [34] ont étudié la production de l'énergie depuis une eau usée laitière dans une double chambre de cellule microbienne de

fioul par des métabolismes aérobie et anaérobie anodique. Une concentration opérationnelle de DCO de 1600 mg/l et un pH analytique de 7 ont produit une densité de puissance de 192 et 161 mW/m² et une puissance volumétrique de 3.2 et 2.7 W/m³. La meilleure performance a été montrée lors d'un métabolisme anaérobie avec une DCO de 1600 mg/l et un pH analytique de 7. Les laiteries fonctionnent presque pendant toute l'année, d'où le CMF utilisant une eau usée laitière sera une durable et fiable source de production de bioénergie.

En 2013, Andrade et al. [35] ont évalué l'application d'un bioréacteur à membrane (MBR) pour le traitement secondaire et la nano-filtration pour le traitement tertiaire afin de produire une eau réutilisable. Le MBR a montré une haute efficacité d'abattement de la DCO (moyenne de 98%), 86% d'azote totale et 89% de phosphore. Néanmoins, la concentration des solides dissouts dans le perméat immobile limite son utilisation. Le perméat du MBR a été nanofiltré, dans le but d'éliminer ces solides. Le système de traitement proposé (MBR+NF) a montré une efficacité totale de 99.9% pour la DCO et 93.1% pour les solides totaux.

Dans la même année, Qasim et al [36] ont étudié le traitement des laitiers, de l'industrie de bonbon-snacks et l'industrie des glaces, en utilisant la chaux, l'électrocoagulation et la poudre de charbon actif comme adsorbant. L'EC a été effectuée avec des électrodes en Al à différents intervalles de temps dans le but de contrôler la variation des paramètres de l'effluent. Les études présentées révélaient que l'EC et l'adsorption ont une meilleure capacité de réduire les paramètres de l'eau.

Kushwaha [37], toujours en 2013, a étudié le traitement des effluents laitiers en appliquant une série de réacteurs aérobies séquentiels (SBR). Le SBR a été optimisé pour différents paramètres opératoires et quatre phases d'étude ont été accomplies en variant le temps de rétention hydraulique (TRH), le temps de remplissage du SBR, la phase anoxique d'introduction après la phase de remplissage et la phase de réaction. Une étude cinétique a aussi été exécutée à différents (TRH). Le TRH optimum était égal à 1 jour avec un ratio de volume d'échange de 0.5. Des analyses élémentaires et de thermo-dégradation de la boue ont été exécutées pour comprendre les caractéristiques thermiques de dégradation et la possibilité d'utiliser la BA décharnée comme fioul.

Durant cette année et dans le but de participer à la caractérisation des rejets d'un type d'industrie agro-alimentaire répandu au Maroc, l'industrie laitière, Fellah et al

[38] ont fait une étude sur les rejets de ce secteur d'activité en montrant qu'ils sont fortement chargés en matières organiques biodégradables et un taux de matières en suspension très élevé.

En 2013 aussi, Pratt et al [39] ont réalisé une étude sur l'efficacité d'un design couvert de biofiltre à oxyder le CH_4 produit par les bassins d'effluent laitier. Trois substrats, un sol de pierre volcanique, un compost de déchets de jardin et un mélange des deux, ont été testés comme média pour les biofiltres. Tous les substrats oxydaient plus que 95% de l'afflux de CH_4 ($13.9 \text{ g de } \text{CH}_4 \text{ m}^{(-3)} \text{ h}^{(-1)}$) après deux mois, ils continuaient à montrer de haut taux d'oxydation pour ce qui reste d'un mois de l'essai. Les biofiltres des sols volcaniques ont présenté le plus haut taux d'oxydation (99% d'abattement). Quand la dose de l'afflux de CH_4 a été doublée pour un mois, le taux d'abattement du CH_4 demeure supérieur à 90% pour tous les substrats (maximum 98% pour le sol volcanique).

Une année plus tard, Sharma [40] a examiné expérimentalement l'abattement de la DCO et la matière grasse d'une eau usée laitière en utilisant l'électrocoagulation à courant continu. Durant le traitement, l'effet du pH initial, du temps d'électrolyse, de la concentration initiale de DCO et de la densité de courant ont été examinés. L'efficacité totale d'abattement de la DCO a atteint 87%. Les valeurs optimales de densité de courant, de pH et du temps d'électrolyse pour 1070 mg/dm^3 dans ce cas sont 3A, 9 et 75 min, respectivement. La consommation d'énergie était 112.9 KWh/Kg .

Dans la même année, Ousji et al [41] ont contribué à l'amélioration des performances de la station d'épuration de l'industrie laitière (Tunisie Lait) par ultrafiltration. Plus que 99 % de taux de rétention ont été observés pour la turbidité et la DBO_5 , plus que 80% pour les matières en suspension, et 95% pour les protéines, et ce à une pression transmembranaire optimale fixée à 2.5 bar. Une rétention de plus que 40% a été enregistrée pour la conductivité et de 55% pour la teneur en sels dissous. Des taux de rétention assez importants variant de 95 à 99% pour la majorité des paramètres analysés et pour une gamme de FRV variant de 1.11 à 2.5. Une récupération de 58% de l'effluent laitier est envisageable après traitement par ultrafiltration sur membrane PES-5.

1.3. Caractéristiques des effluents produits par l'industrie laitière

Bien que la source des pollutions soit toujours le lait, les caractéristiques des rejets sont très variables, à la fois dans leur composition et dans leur variabilité journalière ou saisonnière [17].

L'industrie laitière utilise beaucoup d'eau au cours de la fabrication des produits laitiers, ce qui donne lieu à de grands rejets d'effluents. Mais ce qui est attirant et constitue la cause principale de l'élaboration de ce projet est que cet effluent contient 10 à 15% plus de la matière organique que les eaux usées domestiques, en plus de la salinité (la concentration des minéraux dépasse la norme de rejet) [25].

Les principaux constituants de la charge organique des effluents laitiers sont le lait et le petit-lait (lactosérum) issue de la fabrication des fromages.

L'émulsion d'huile dans l'eau (H/E) dans les aliments est généralement définie par ses trois composants : la matière grasse ou l'huile qui se trouve à l'intérieur des gouttelettes, la matière de l'interface entre la phase lipidique et la phase aqueuse qui représente la troisième partie de l'émulsion [42]. Le lait est constitué de trois parties : une émulsion d'huile dans l'eau dans laquelle les gouttelettes de graisse sont dispersées dans le sérum, une suspension colloïdale de micelles, de particules protéiques et lipoprotéiques et la phase aqueuse contenant des protéines solubles, des sels minéraux et des vitamines [43].

Les effluents de fromageries ont une charge organique très élevée dans le cas de rejet du lactosérum qui est le petit-lait. La transformation de 1000 kg de lait produit environ 100 kg de fromage et génère de 800 à 900 litres de lactosérum [44]. Ce dernier contient 70% plus de matière organique que les eaux usées domestiques, de point de vue pollution [25].

Les effluents globaux de l'industrie laitière sont constitués de deux pré-rinçages, inter rinçage et rinçage issus des opérations de nettoyage en place (NEP) (50 à 90% du volume total) ainsi que des pertes en produits laitiers (1-3% du lait transformé) [45]. La plus part des grandes laiteries sont situées dans ou près des zones urbaines, le traitement des rejets est de ce fait généralement réalisé dans les stations d'épuration municipales [46]. Pour une laiterie traitant 1 million de litres de lait par jour, les pertes dans les eaux de « pousse » et de pré-rinçage sont évaluées à 20000 litres de lait, ce qui correspond à la production en station d'épuration de près de 1.5 tonnes de boues [45].

La principale caractéristique de ces effluents est leur variabilité, en relation avec les caractéristiques du lait (mode d'élevage, saison), le type de transformation, la taille de l'usine et la technologie de mise en place pour le nettoyage (volumes, produits utilisés). De plus, au sein d'une même usine, on observe des fluctuations quantitatives saisonnières liées à la collecte du lait et qualitative journalières en relation avec les rejets périodiques des eaux de pré-rinçage et des solutions de nettoyage (acide-base) provenant de différents ateliers [17].

La figure 1.1 présente les différentes sources de pollution générées par un effluent laitier. On retrouve les rejets aqueux qui renferment les eaux de lavage et de rinçage ainsi que les rejets qui contiennent la matière organique, à savoir le lactosérum.

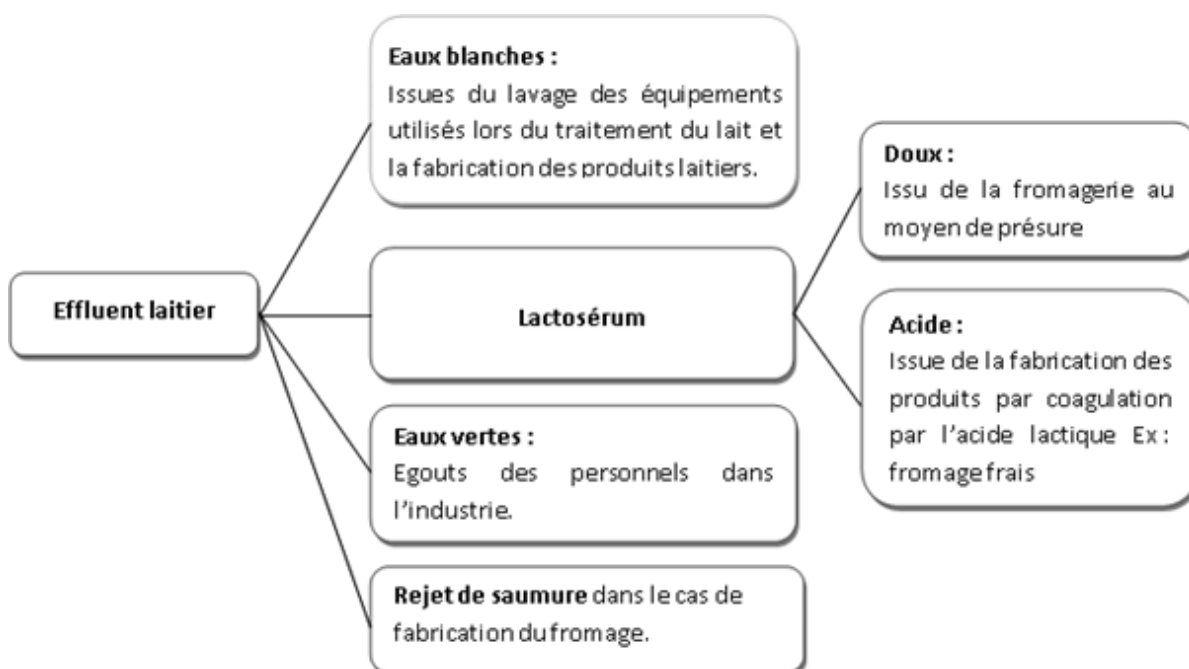


Figure 1.1. Sources de pollution par les rejets liquides de l'industrie laitière [25]

1.4. Techniques de traitement des effluents laitiers

1.4.1. Prétraitement

La première étape du traitement des eaux usées porte sur la séparation des formes de pollution facilement récupérables (particules par exemple). Le but est de minimiser la quantité de pollution à traiter dans la suite de la filière de dépollution. Ainsi, les effluents de l'industrie laitière peuvent subir différents prétraitements : dégrillage ou tamisage, dégraissage et dessablage dans le but d'éliminer la pollution particulaire.

1.4.2. Traitement primaire

Une des opérations physico-chimiques les plus utilisées en matière de traitement des eaux, aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation. C'est un processus qui permet l'élimination des particules colloïdales grâce à leur déstabilisation chimique, par addition d'un électrolyte. Elle est suivie de leur agrégation en particules plus grosses ou floc (floculation), puis de leur précipitation sous forme d'hydroxydes.

La coagulation peut, d'autre part, être induite par l'action d'un champ électrique, dans une cellule électrolytique et donner lieu à l'électrocoagulation (déstabilisation électrochimique), accompagnée souvent d'électroflottation. Le courant électrique permet la dissolution d'anodes solubles entraînant la coagulation et la floculation des particules en favorisant la migration et le transport de celles-ci.

Les lignes qui suivent présentent les principales connaissances sur les deux techniques de traitement des eaux usées utilisées dans ce travail de recherche : la coagulation-floculation chimique et l'électrocoagulation.

Mais il est difficile d'exposer des travaux sur ces méthodes de traitement sans décrire le comportement (stabilisation et déstabilisation) des particules colloïdales dans l'eau.

1.4.2.1. Solutions colloïdales

Les colloïdes sont des particules organiques ou minérales dont la taille est comprise entre quelques nanomètres et un micromètre environ. Dans les effluents liquides, ils sont notamment, responsables de la couleur et de la turbidité de l'eau de surface. Les solutions colloïdales présentent des propriétés intermédiaires entre celles d'une solution moléculaire ou ionique et celles d'un système solide. Elles diffèrent par leur taille, les plus fines étant les plus difficiles à éliminer, c'est-à-dire que ces dispersions colloïdales dépendent de la dispersion granulométrique et de la forme des particules mais aussi des forces d'interactions entre ces particules, ce qui se traduit par des collisions générées par un mouvement brownien important du fait de leur infime dimension. L'efficacité de ces collisions entraîne une stabilité ainsi que d'autres propriétés de dispersions menant à l'agrégation. La dispersion est infiniment stable si toutes les collisions sont inefficaces.

Ces phénomènes se présentent dans une très grande partie des eaux naturelles et surtout des eaux usées qui contiennent des particules affectant leur

consommation ou leur réutilisation. Ces dernières sont soit des impuretés dissoutes ou des sels minéraux, des molécules organiques, des colloïdes ou des solides en suspension.

Béchéac et al [47] classent quant à eux les colloïdes en deux catégories en fonction de leur affinité vis-à-vis de l'eau. Ils distinguent les colloïdes hydrophiles et les colloïdes hydrophobes.

Les colloïdes hydrophiles ont, comme leur nom l'indique, une grande affinité pour l'eau et adsorbent donc une couche d'eau protectrice qui se fixe à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements OH^- , $-\text{NH}_2^-$, $-\text{COOH}^-$, totalement ou partiellement ionisés. Dans cette catégorie on trouve les protéines, les carbohydrates et les produits organiques généralement présents dans les eaux.

Les colloïdes hydrophobes qui n'ont aucune affinité pour l'eau, n'ont pas de couche protectrice. Leur stabilité est due à la charge électrique développée par les particules qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toutes agrégations. Ils proviennent des substances peu ou pas solubles tels que les produits minéraux et en particulier les métaux, leurs oxydes et leurs hydroxydes dont la stabilité dépend de l'interaction entre deux particules mettant en jeu deux forces contraires. Une force de répulsion qui dépend de la charge électrique entre deux particules de même signe et une force d'attraction (type de Van Der Waals) qui tend à rassembler les particules afin d'atteindre une énergie potentielle minimale, fonction de la distance interarticulaire.

Pour déstabiliser les colloïdes et entraîner ainsi leur agglomération en floccs, on peut augmenter la force ionique du milieu par l'introduction d'un électrolyte. Ceci a pour effet de diminuer l'épaisseur de la double couche électrochimique en abaissant la barrière du potentiel existant autour du colloïde et faciliter cette agglomération. On peut aussi augmenter l'énergie cinétique des particules.

1.4.3. Déstabilisation des particules colloïdales par Coagulation-Floculation

1.4.3.1. Coagulation

La coagulation-floculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation se fait par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulières inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains

métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

Le temps de précipitation des particules coagulés dépend du type, du diamètre et de la surface spécifique de ces particules [48].

Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables [49].

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés ou adsorbés sur la couche de Stern. Elle se produit lorsque les forces attractives entre les particules sont supérieures aux forces répulsives et entraînent ainsi la neutralisation de la charge de celles-ci. Le potentiel zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation est un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé.

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs que sont l'hydrolyse (formation des radicaux d'hydroxyde métallique), la coagulation et la floculation (Figure 1.2).

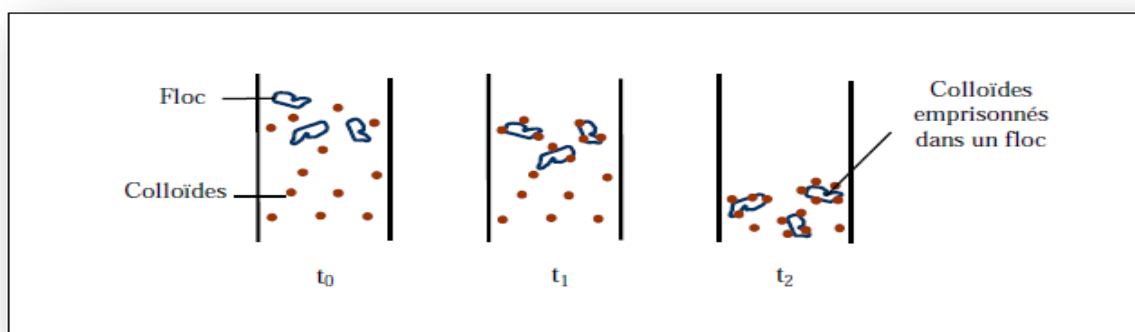


Figure 1.2. Emprisonnement des particules dans les floes lors de la décantation [50].

La coagulation permet la diminution de la barrière énergétique W , en favorisant la floculation (agrégation des particules en floes). Celle-ci peut être obtenue de différentes manières :

- La coagulation électrostatique par addition d'électrolytes quelconques qui diminuent les forces électrostatiques et compriment le nuage ionique autour de la particule (Double couche électrique).
- La coagulation par adsorption d'ions de signes contraires qui diminuent le potentiel Zêta à la limite de la couche de Stern.
- La coagulation par entraînement survenant dans les solutions diluées ou "sweep coagulation" qui consiste en la précipitation rapide des particules.
- La coagulation ou l'adsorption de macromolécules ou de polyélectrolytes susceptibles de former des ponts interparticulaires.

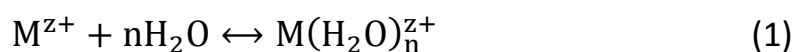
1.4.3.2. Différents coagulants utilisés dans la coagulation

Les deux coagulants les plus utilisés, sont en général, le Fe^{3+} et l' Al^{3+} , qui tous deux s'hydrolysent et se polymérisent sous différentes formes suivant le pH. Le tableau 1.1 présente les différentes formes hydrolysées des deux métaux.

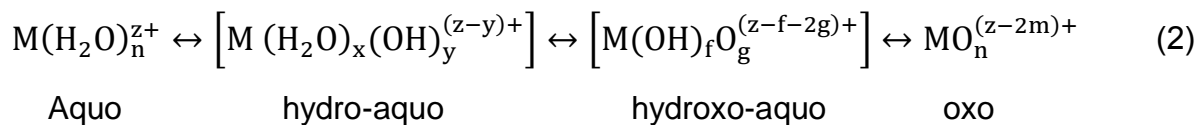
Tableau 1.1. Différentes formes hydrolysées du fer et de l'aluminium [51]

Espèce dissoute	pH	
	Fe	Al
$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	< 3	< 4.5
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$	-	4.8
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	-	5.3
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	4.5	5.5-7.5
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	5	9.5
$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_5]^{2-}$	> 7	> 10

Rappelons que les cations M^{z+} en solution aqueuse forment des hydro-complexes avec les molécules d'eau selon la réaction suivante :



Pour la plupart des cations l'indice de coordination n est compris entre 0 et 6. Dès qu'une molécule d'eau se coordonne à un cation, ses propriétés changent. Le complexe métal/molécules d'eau a tendance à libérer des protons. Ce processus est appelé protolyse ou hydrolyse du complexe (Réaction 2) :

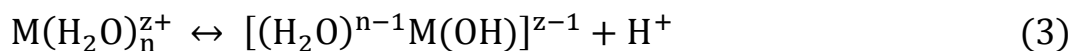


Le métal cationique M^{z+} attire les électrons de la liaison OH de H_2O , affaiblit ces liaisons et facilite leur rupture.

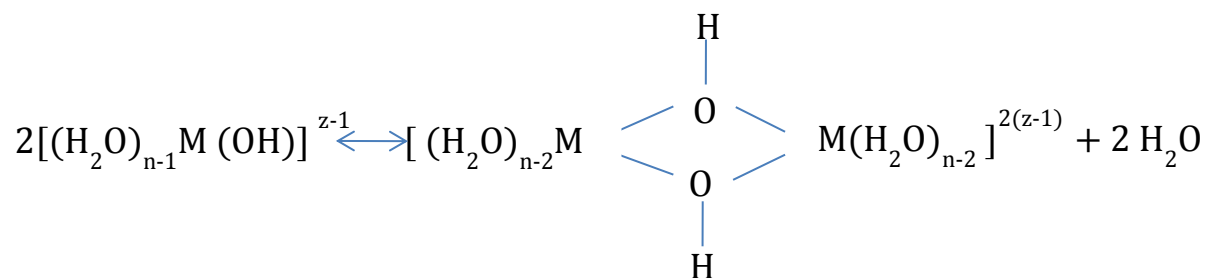
L'acidité de l'eau varie proportionnellement donc selon la charge du cation et inversement selon son rayon ionique.

Suivant le pH et la charge du cation on peut rencontrer successivement les complexes suivants :

Si on considère un aquo-complexe donné à l'équilibre, il a tendance à évoluer vers un hydroxo puis un oxo complexe.



Souvent il existe en solution des espèces autres que les complexes mononucléaires, ces complexes sont polynucléaires. Dans le cas d'une dimérisation par exemple on obtient :



2 monomères
(Complexe mononucléaire)

Dimère
(Complexe bi-nucléaire)

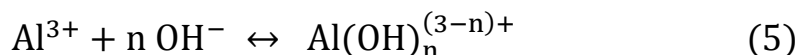
On peut facilement concevoir une répétition de ce genre de condensation comprenant le dimère puis une troisième molécule du monomère et ainsi de suite. Ceci aboutit à la formation d'un polymère. Dès que l'on excède la limite de saturation on formera des hydroxo-colloïdes et éventuellement des précipités.

Ces complexes polynucléaires peuvent être considérés comme intermédiaires dans l'état de transition avec des ions libres vers un précipité solide. La formation

des complexes polynucléaires et les condensations subséquentes sont des processus lents (favorisés dans le cas de l'électrocoagulation par l'élévation du pH).

Dans ce travail, on s'intéresse en particulier aux ions métalliques Fe^{3+} et Al^{3+} . Ces ions se lient en milieu acide à $6\text{H}_2\text{O}$ et s'ionisent au fur et à mesure que le pH s'élève et que les molécules d'eau sont peu à peu substituées par OH^- .

D'après l'étude de Parks [52], une partie importante de Al^{3+} est complexée en solution par fixation de OH^- dans des relations de type:

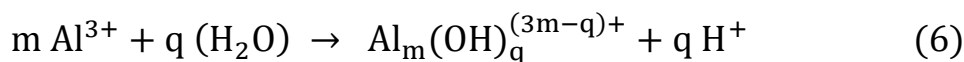


Avec $1 \leq n \leq 4$ ce qui inclut $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ molécule libre d'alumine restant en solution. Les valeurs numériques des constantes d'équilibre de formation des complexes données par l'auteur sont reproduites dans le tableau 1.2, et permettent de calculer les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse.

Tableau 1.2. Valeurs numériques des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse

	d'hydrolyse		
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	10^9
$\text{Al}^{3+} + 2 \text{OH}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$10^{19.3}$
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$10^{26.8}$
$\text{Al}^{3+} + 4 \text{OH}^-$	\rightleftharpoons	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	$10^{12.7}$

Parks [52] considère d'autre part, dans son étude sur la déphosphoration que les complexes polymériques de type $\text{Al}_m(\text{OH})_q^{(3m-q)+}$ correspondant à la réaction générale sont en quantité très faibles [53], pour jouer un rôle dans cette déphosphoration et proposer de les négliger, en considérant qu'ils ne s'observent qu'en solution sursaturée, et sont précurseurs de l'amorce de la précipitation de l'alumine.



Fessinger [54] à la suite de Hsu [55], considèrent les complexes polymériques comme des précurseurs de la formation du floc de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et accorde une importance particulière à la série : $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}, 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}, 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{24}^{12+}, 24\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}, 36\text{H}_2\text{O}$.

Hsu a observé que l'ion Al^{3+} n'est présent qu'à des pH très bas ($\text{pH} < 4$). Au-dessus de celui-ci, Al^{3+} est complexé. Au-dessus du pH neutre, l'existence de ces complexes est remise en question par la formation d'alumines.

Recht et Ghassem [56] ont montré, toujours dans le cas de la déphosphoration par Al^{3+} que les réactions sont activées en moins d'une seconde et que le degré de dispersion des précipités et la turbidité résiduelle du surnageant après décantation et filtration sont très liée au pH.

La courbe de la figure 1.3 montre en particulier une diminution notable de la turbidité à pH 6 et de nouveau à partir du pH 8 à 10.

Le pH étant un facteur prédominant dans la formation et la charge des espèces précipitées et dissoutes, on remarque qu'en milieu acide $\text{pH} < 4.5$ pour le Fer et $\text{pH} < 7.5$ pour l'Aluminium, l'espèce dissoute est positive. Les formes multi-nucléaires électropositives de Al [57] ont pour formule : $\text{Al}_x(\text{OH})_{2.5x}^{0.5x+}$

Parmi elles, on trouve les différents polymères suivant le pH [53].

- $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{3+}$ à $\text{pH} > 5$
- $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{3+}$ à $\text{pH} = 6$ (Octomère)
- $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3x+}$

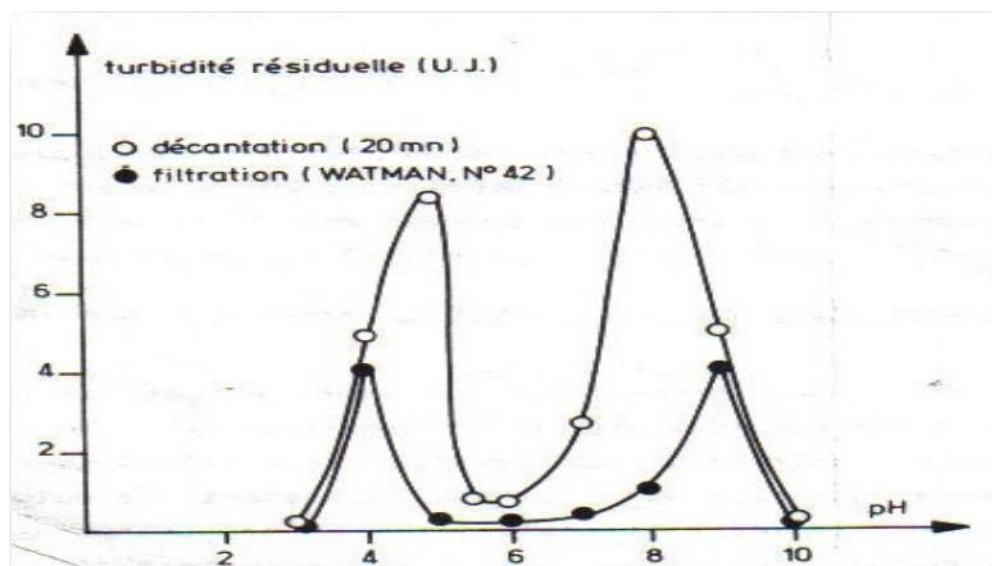
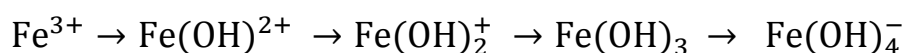


Figure 1.3. Evolution de la turbidité d'une solution déphosphorée par Al^{3+} après filtration et après décantation en fonction du pH [55]

Le dimère $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{3+}$ est obtenu par un processus de polynucléation entre deux monomères, le ligand pénétrant dans la couche de solvatation expulsant les molécules d'eau.

En coagulation floculation, le cation métallique (ici Fe^{3+}) est introduit sous forme de sel dissous. Dès sa mise en solution, il s'hydrate en $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ puis s'hydrolyse pour former différents complexes monomères, dimères ou trimères selon le pH de la solution, majoritairement chargés positivement [58-59]: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

L'augmentation du pH entraîne la présence d'espèce monomère divalente puis monovalente et enfin de l'hydroxyde de fer non chargé. La solubilité de cet hydroxyde est faible et un précipité amorphe se forme pour des valeurs de pH neutres. Avec l'augmentation du pH, les espèces anioniques prédominent. Les espèces dimères et trimères n'influencent pas la spéciation du fer en solution diluée [59].



Les mécanismes prédominants lors de la coagulation sont donc la neutralisation des charges puis l'adsorption des colloïdes neutralisés ou des espèces solubles sur un précipité d'hydroxyde de fer ou la coagulation par entraînement [60-59].

La coagulation par entraînement se produit pour de plus fortes doses de coagulant que la simple neutralisation et conduit à l'élimination de l'espèce par incorporation dans le précipité solide d'hydroxyde métallique. En raison d'un surdosage en coagulant, la solubilité dans l'eau de l'espèce métallique est fortement dépassée en conduisant à la formation immédiate de grande quantité de précipités d'hydroxydes métalliques. De ce fait, l'espèce polluante dissoute est éliminée par adsorption à la surface du précipité d'hydroxyde métallique et les espèces colloïdales et particulaires sont éliminées par piégeage dans la masse de précipité [60]. Ce mécanisme peut améliorer pour certaines espèces l'élimination des particules colloïdales par rapport à la simple neutralisation/précipitation [59].

Les deux principaux paramètres régulant la coagulation floculation sont le pH de la suspension traitée et la dose de fer utilisée.

1.4.3.3. Paramètres influençant la coagulation

On recherche particulièrement les formes multinucléaires positives pour favoriser la coagulation. Bien que l'Al et le Fe soient tous les deux amphotères, on n'utilise guère leur forme négative. Le pH optimal est assez étroitement fixé à 7.2 pour l'Al, alors qu'il comporte une large plage, allant de 5.5 à 8.5, pour le Fe.

La présence de matière dissoute organique ou minérale a une grande influence sur la coagulation des particules. Fettig et al. [61] ont montré qu'une présence importante de substrats humiques dans les eaux domestiques peut gêner la coagulation et par la suite, la floculation. La force ionique du milieu, ayant une forte influence sur le pH, a un effet sur la coagulation. La température joue un rôle non négligeable, du fait de son impact à la fois sur le pH et la solubilité (Figure 1.4).

On constate que la température modifie le comportement de l'aluminium (dissout) et peut donc avoir un effet sur sa concentration résiduelle dans l'eau traitée.

Les doses de coagulants sont toujours supérieures aux solubilités des hydroxydes. Dans le cas de $M_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ ces doses varient de 5 à 200 mg/l alors que les valeurs de solubilités sont beaucoup plus petites.

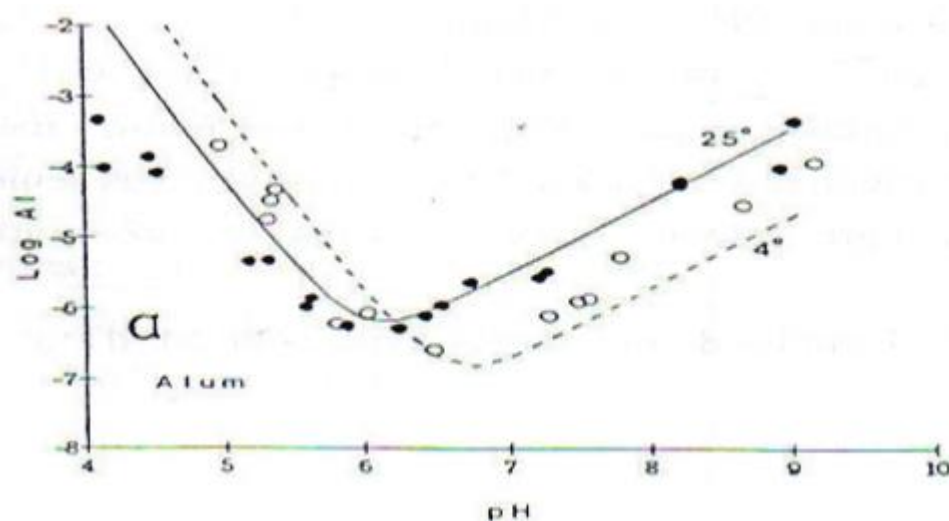


Figure 1.4. Influence du pH sur la coagulation [62].

1.4.3.4. Mode d'action des coagulants sur la matière organique

Généralement les coagulants sont plus efficaces pour éliminer les composés hydrophobes (ex : acides humiques et fulviques, protéines, hydrocarbures) que les composés hydrophiles (sucre, polysaccharides, acides aminés), ils éliminent aussi plus facilement les composés organiques de haut poids moléculaires plutôt que ceux à bas poids moléculaires [62]. En ce qui concerne la fraction dissoute et colloïdale Zuckerman et Molof [57] ont suivi l'évolution de la DCO de la fraction organique inférieure à $0,45 \mu m$, soit celle de la fraction colloïdale soluble et ceci par traitements physico-chimiques à la chaux d'eaux usées urbaines. Ils ont montré que les molécules à haut poids moléculaires, sont soit éliminées, soit hydrolysées en plus

petites molécules organiques. Ceci confirme les hypothèses selon lesquelles l'addition de coagulants pourrait permettre de casser ou d'hydrolyser les molécules organiques de haut poids moléculaires. Elles sont, soit éliminées par adsorption sur les floccs, soit hydrolysées en plus petit poids moléculaire.

Les ions organiques monovalents comme certains colorants et les alcaloïdes, subissent en particulier une adsorption importante qui leur confère une action floculante. Mais ces cas d'exception se manifestent surtout lorsqu'interviennent des facteurs susceptibles d'influencer les compositions chimiques des colloïdes. Ainsi, lorsque les ions ajoutés réagissent chimiquement avec les ions de la double couche pour former un composé insoluble, le seuil de floculation s'abaisse fortement.

Si l'on compare l'action floculante des ions de même valence, on constate qu'elle augmente dans l'ordre inverse du degré d'hydratation des ions. Dans les séries des sels à anion commun, le premier floculant est celui à plus grand poids atomique. En ce qui concerne les ions halogénures, leur pouvoir floculant augmente de (Cl^-) à (I^-) vis à vis des sols positifs d'oxyde d'aluminium ou de fer, mais décroît dans le même ordre par rapport aux sols négatifs.

Il existe un cas extrême présenté par certains détergents ioniques où l'adsorption l'emporte sur la répulsion électrostatique, ce qui entraîne une stabilisation du sol plutôt que sa floculation.

La présence de non électrolytes, comme les alcools, les éthers et les phénols augmente généralement la sensibilité des sols aux électrolytes, d'autant plus que leurs chaînes hydrocarbonées sont plus longues. Leur adsorption à la surface des colloïdes, donnerait naissance à une couche de constante diélectrique plus faible, il en résulte une répulsion entre les ions de l'électrolyte adsorbés suivie d'une désorption, d'un abaissement de la charge électrique et d'une perte de stabilité du sol.

Finalement, on peut dire que la floculation d'un sol résulte d'une interaction entre les doubles couches électriques de deux agrégats moléculaires au moment où les sphères ioniques s'interpénètrent, il y a alors, compensation des charges électriques modifiant l'état des doubles couches et entraînant l'instabilité du système.

1.4.4. Déstabilisation des particules colloïdales par floculation

1.4.4.1. Floculation

Un autre exemple de la coagulation par adsorption est la floculation ou l'adsorption par addition d'un polyélectrolyte ou d'une macromolécule. Les polyélectrolytes sont caractérisés par un poids moléculaire (PM) et une densité de charge (DC). On distingue les poly-anions, les poly-cations et les non ioniques. Un poly cation se fixe facilement sur les particules naturelles qui sont en général chargées négativement. La fixation des polyanions sur ces particules nécessite l'apport d'un cation métallique. Eisenhauer et al [63] suggèrent un mécanisme illustré par les figures 1.5 et 1.6.

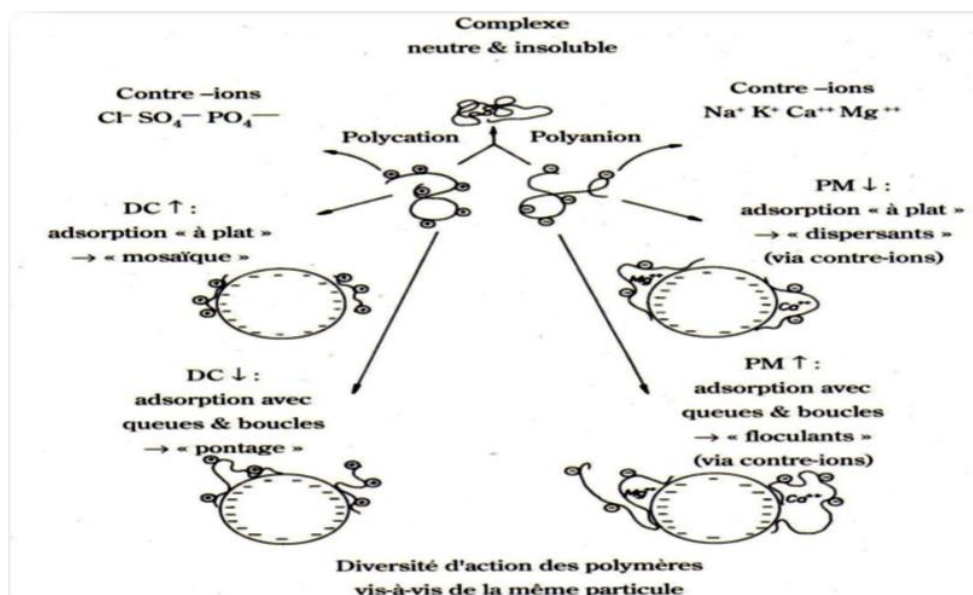


Figure 1.5. Action des polymères vis-à-vis des particules [51]

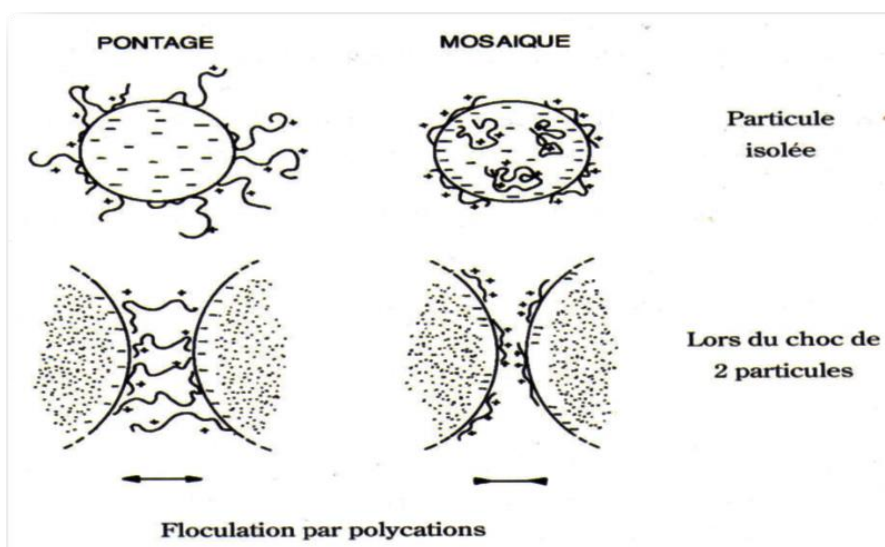


Figure 1.6. Action des polymères vis-à-vis des particules [51]

La déstabilisation est obtenue lorsque, près de la moitié de la surface est occupée par des trains de polyanions plats et solides. Pour cela il faut un PM élevé et une DC faible, et ainsi qu'une affinité d'adsorption pas trop forte avec la particule.

Les non ioniques augmentent par le même mécanisme par un phénomène de pontage.

1.4.4.2. Différents types de flocculants ou adjuvants de floculation

Les flocculants utilisés sont, comme nous l'avons vu précédemment, les sels d'Al et de Fe, mais aussi les chlorures ferriques FeCl_3 et FeClSO_4 , qui flocculent à un pH compris entre 4 et 11.

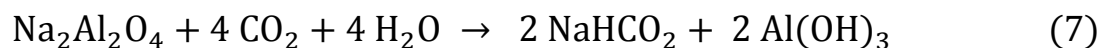
El Samrani et al [64] ont utilisé le FeCl_3 lors de leur étude par coagulation floculation de l'épuration d'eaux usées, des sulfates et des phosphates sont utilisées comme coagulants. Ils ont remarqué que les phosphates sont fortement complexés au fer(III) contrairement aux sulfates. Arafat [65] a utilisé, pour l'épuration des eaux de lavages des textiles, le chlorure ferrique, le sulfate ferreux additionné de chaux, le sulfate d'aluminium et le sulfate d'aluminium additionné de chaux. Il constate que les sulfates d'aluminium sont plus efficaces que les FeCl_3 .

Les doses de flocculants utilisées varient de 20 à 200 mg/l d'après la valence de l'ion obéissant à la règle de Schulze-Hardy. L'alumine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$ (PM=666 g) reste le flocculant le plus utilisé.

La réaction suivante, permet l'obtention d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui dépend de la dureté de l'eau lors de la préparation d'eau potable par addition de sulfate d'aluminium.



Le CO_2 qui apparaît rend le milieu corrosif et acide. Il est préférable d'utiliser le procédé AFLOC qui permet par une double coagulation d'éviter la formation de celui-ci en utilisant un coagulant alcalin $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ultérieure à l'alumine.



1.4.4.3. Les polychlorures d'Aluminium

Dans le traitement des eaux, l'utilisation de l'alun est déficiente dans ses performances en eau froide car il nécessite un milieu alcalin. Des alternatives ont été recherchées du côté des composés d'aluminium partiellement neutralisés. Ces derniers sont partiellement hydrolysés et ont pour formules brutes : $(\text{Al})_a(\text{OH})_b(\text{X})_c$.

Quand X représente l'ion sulfates, il s'agit des polyaluminium-sulfates ou PAS. Quand X est un chlorure, on distingue des polyaluminium-chlorures ou PAC.

La préparation des polyaluminium-sulfates a lieu par neutralisation partielle du sulfate d'aluminium jusqu'à un pH préférable de 3.8 avec des produits alcalins tels que la chaux, la soude caustique de carbonate de sodium ou l'hydroxyde d'ammonium.

Des travaux récents [63] effectués pour éviter la précipitation probable de ces solution d'alun basique après quelques jours, ont permis la mise au point d'un nouvel alun basique stabilisé par les silicates appelé PASS composé de polymère représenté selon la formule suivante : $(Al)_a(OH)_b(SO_4)_c(SiO_x)_d$.

Cette technique est aussi à l'origine de la synthétisation du WAC (Water Aluminium Chloride) des polymères comportant une certaine proportion de SO_4^{2-} de formule $(Al)_a(OH)_b(SO_4)_c(Cl)_{3a-b-2c}$ dont l'utilisation se situe dans une gamme de pH allant de 6 à 7.5 (optimum 6.5).

Le PAC, dont a été inspiré notre synthèse, est un polychlorure basique dont la formule brute est $Al_a(OH)_bCl_{3a-b}$ dans laquelle $b/3a$ est compris entre 0.45 et 0.6. Il se présente sous la forme d'un liquide dont la teneur en Al_2O_3 est d'environ 10%. Associés à certaines argiles les polychlorures d'aluminium ont une grande efficacité d'adsorption.

D'autres polymères peuvent être utilisés tels que :

- Les polymères naturels à base d'amidon, ils sont d'autant plus actifs qu'ils sont riches en esters monophosphoryles (pomme de terre, tapioca, maïs) ;
- Les polymères synthétiques. Ils sont préparés à tout poids moléculaire (PM). Les molécules formées peuvent en toute densité de charge (DC) porter jusqu'à 120000 groupes actifs sur une longueur de 40 μm .

1.4.4.4. Les argiles

Les argiles sont caractérisées par la finesse de la particule (inférieur à quelques μm) qui leur confère des propriétés dites colloïdales.

Ces propriétés sont :

- la charge et la structure.
- une densité de charge électrique négative constante sur les surfaces de base.
- Un caractère amphotère dû aux hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.

Les argiles sont caractérisées par une très grande surface spécifique permettant une grande capacité d'adsorption. Les ions minéraux, les molécules organiques et les molécules d'eau peuvent ainsi s'y insérer en quantités parfois importantes (hydratation). Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique (CEC).

Grâce à la présence des charges électriques, elles possèdent la possibilité de fixation et d'échange ionique et des propriétés de floculation et de dispersion.

Les argiles sont constituées de lamelles très fines de petites dimensions à contours irréguliers. La montmorillonite par exemple est constituée de trois couches avec une grande proportion de silicium.

Gallinari [66] a augmenté de façon significative l'efficacité de la séparation par flottation d'une solution de bentonite (65 à plus de 75%) en ajoutant un flocculant (SC 581) au WAC. Le flocculant augmenterait l'efficacité de la flottation en provoquant, d'une part, des pontages qui réunissent plusieurs floccs entre eux, accroissant de cette façon les dimensions moyennes des floccs, et d'autre part, en augmentant l'hydrophobicité des floccs. Bouchikhi et al. [67] ont utilisé de la bentonite associée à un polyhydroxyaluminium (PHAI) pour traiter des eaux usées, riches en matière organique. L'association du (PHAI) et de la bentonite modifiée et augmente l'espace entre les feuillets de celle-ci. Cette modification est due à une opération d'échange cationique qui lui donne une capacité plus grande d'adsorption, intéressante surtout vis-à-vis de grosses molécules organiques. Le traitement de ces eaux par PHAI seul a donné 68.82%, par la bentonite seule 60.12% et la bentonite modifiée par PHAI a donné un taux supérieur à 72%. Wen-Yan Sheng et al [68] utilisent le PACI en présence d'Al afin de réduire la turbidité des eaux de pluies. Furrer et al. [69] ont montré que l'utilisation de la montmorillonite intercalée par Al_{13} permet la complexation de métaux lourds comme Cu(II) et Cd(II) et réduit ainsi leur solubilité dans les sols.

1.4.4.5. Détermination des seuils de floculation

Le seuil de floculation est la concentration en électrolyte suffisante pour provoquer la floculation d'un sol déterminé. Elle permet de différencier l'action flocculante de divers électrolytes. La floculation des colloïdes positifs dépend principalement des anions et celles des colloïdes négatifs des cations, quant au pouvoir de précipitation des ions il est surtout fonction de leur valence.

Mijalylova et al. [70] ont traité les eaux de la ville de Mexico en utilisant du chlorure ferrique FeCl_3 en présence de polymères. Un abattement de 68% de la DCO peut être obtenu. Les flocculants les plus efficaces sont les copolymères acrylamides cationiques, mais de bons résultats sont aussi obtenus avec les flocculants anioniques. Les doses de polymères anioniques utilisées sont de 0,2 à 1,5 mg/l et 20 à 30 mg/l de FeCl_3 . Ils permettent d'obtenir des abattements de 48 à 55% de DCO et jusqu'à 77% de la turbidité et de la couleur.

1.4.5. Cinétique de la coagulation-floculation

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par partage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de polyélectrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté. L'agrégation successive des particules est régie par un phénomène de transport de la floculation [49].

Les premiers travaux sur la théorie cinétique de la floculation ont débuté dès 1917, depuis lors peu d'amélioration lui ont été apportés [71]. On distingue trois types de floculation selon le mouvement qui anime les particules dans la suspension:

- La floculation rapide ou péri-cinétique lorsque les particules sont animées seulement par leur mouvement brownien.
- La floculation lente ou ortho-cinétique se produisant lorsque l'agitation de la suspension entraîne un gradient de vitesse entre les particules.
- La floculation par entrainement, qui a lieu dans une solution qui décante quand les grosses particules tombent plus vite et entraînent les plus petites avec elles.

1.5. Procédé d'électrocoagulation

1.5.1. Introduction

L'aspect non polluant et la facilité d'automatisation que l'électricité apporte, devraient permettre un développement significatif des techniques électrochimiques de traitement dans les prochaines années d'après Persin et Rumeau [72].

De nombreuses techniques utilisant directement ou indirectement, l'énergie électrique se sont déjà développées. D'autres méthodes à l'échelle laboratoire sont en cours d'études, et apportent des résultats pertinents dans le domaine de l'environnement en général, et plus particulièrement dans le traitement des effluents.

Les effets directs de l'électricité ne sont, en général, sensibles, que sur les impuretés de faibles dimensions : ions ou petites molécules, produits chimiques et colloïdaux en solution, et des pollutions biologiques. Par effet indirect, c'est-à-dire par génération électrolytique d'un produit traitant, il est possible d'agir sur d'autres particules comme les grosses molécules, matières en suspension et bactéries [72].

1.5.2. Théories de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique d'oxydation indirecte dans lequel un réactif redox dissout existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de coagulation. Durant le phénomène de coagulation, le coagulant est en général ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée [73].

L'électrocoagulation est aussi une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la flottation [74]. Elle est basée sur le fait que la stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, est influencé par les charges électriques [75]. Elle se réfère à la production électrochimique d'agents destabilisants qui provoquent la neutralisation de la charge en vue de la réduction des polluants [76]. La destabilisation des colloïdes se fait sous l'action de champs électrique induit entre les électrodes et par l'action des composés coagulants produits par oxydation de l'anode. Ces composés sont chargés électriquement, ils destabilisent le système colloïdal dans lequel les particules solides sont initialement présentent et forment des floccs de particules qui peuvent être facilement séparable par flottation. La flottation est améliorée par la formation des bulles de gaz durant l'électrolyse du solvant (eau) [77].

C'est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Destabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.

- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffusée autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van Der Waals prédominent, causent ainsi la coagulation.
- Formation du floc, le floc formé suite à la coagulation créé des boues qui piègent et relie les particules colloïdales restants dans le milieu aqueux [76].

1.5.3. Principe du procédé

L'électrocoagulation est une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques in situ par électrodissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant [78].

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. Holt et al en 2002 [79], ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- Les phénomènes électrochimiques
- La coagulation
- L'hydrodynamique

L'action directe du champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une coagulation-floculation [80]. En effet le champ électrique permet, de créer un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre [81] et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solutions des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante.

La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation. Mollah et al [76] résument ce processus comme suit :

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique des 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 floccs.

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 floccs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulés.

Le procédé d'électrocoagulation (Figure 1.7) peut être utilisé seul en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux.

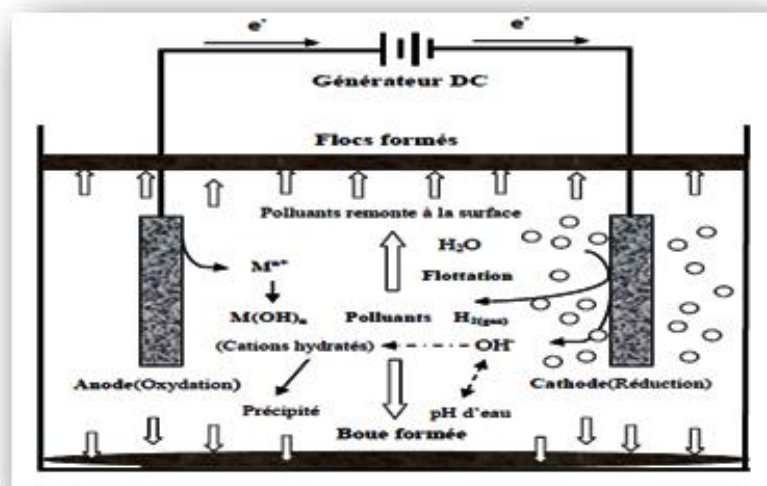


Figure 1.7. Schéma de principe du processus d'électrocoagulation-flottation

1.5.4. Réactions aux électrodes

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles existe un courant qui va créer des réactions électrochimiques :

A l'anode :

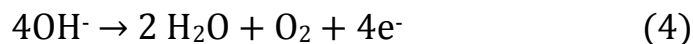
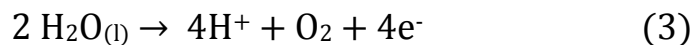
On a une oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



L'aluminium se dissout suivant la réaction [82-84].

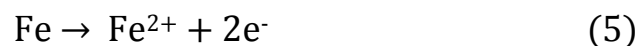


Ces ions sont stables à $pH < 3$, réagissent avec les espèces ioniques du milieu aqueux pour enclencher les mécanismes qui entraîneront l'abatement des colloïdes. Lors du processus d'oxydation, il peut aussi y avoir une autre réaction, secondaire, qui entraîne la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau. Cette demi-réaction se module en fonction du pH (acide ou basique du milieu aqueux).

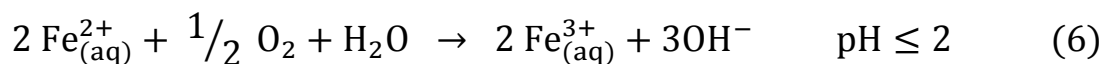


Le fer après oxydation dans un système électrolytique, produit de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_n$ avec $n=2$ ou 3 [85].

La dissolution du fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , à travers la réaction suivante :



Les ions ferreux, sont stables à un $pH \leq 9$, précipitant sous forme $Fe(OH)_2$ à un $pH > 9$. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène, peuvent s'oxyder pour donner les ions ferriques pour rendre efficace la flottation [86-88].

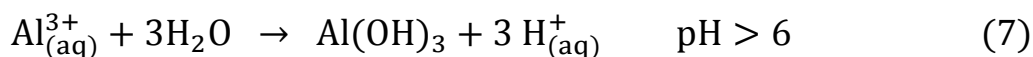


Les ions ferriques sont négligeables à un $pH > 2$, forment dans l'effluent les hydroxydes ferriques qui sont responsables des flocs bruns qui précipitent.

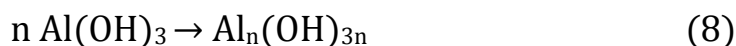
Compte tenu du pH, le métal ne reste pas sous forme cationique, il réagit avec l'eau pour former des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Ce sont ces espèces qui jouent le rôle de coagulant en neutralisant les charges négatives à la surface des colloïdes, et conduisant à la formation de précipités, puis de flocs facilement éliminables.

Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [83]. On peut distinguer :

- Les mono complexes tel que : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$
- Les poly complexes tel que : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles tel que : $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3



Les floccs amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ fraîchement formés ont de larges surfaces spécifiques qui sont bénéfiques pour adsorption rapide des composés organiques solubles et le piégeage des particules colloïdales [89]. Can et al. [90] rappellent que les floccs polymérisent :



Un diagramme d'hydrolyse de l'aluminium en fonction du pH a également été proposé (Figure 1.8). Des mécanismes d'interaction sont possibles simultanément entre les particules colloïdales et les produits d'hydrolyse, et les niveaux dépendent du pH du milieu et le types d'ions présents. Deux mécanismes majeurs sont considérés : précipitation et adsorption, chacun est proposé par un intervalle de pH différent [91].

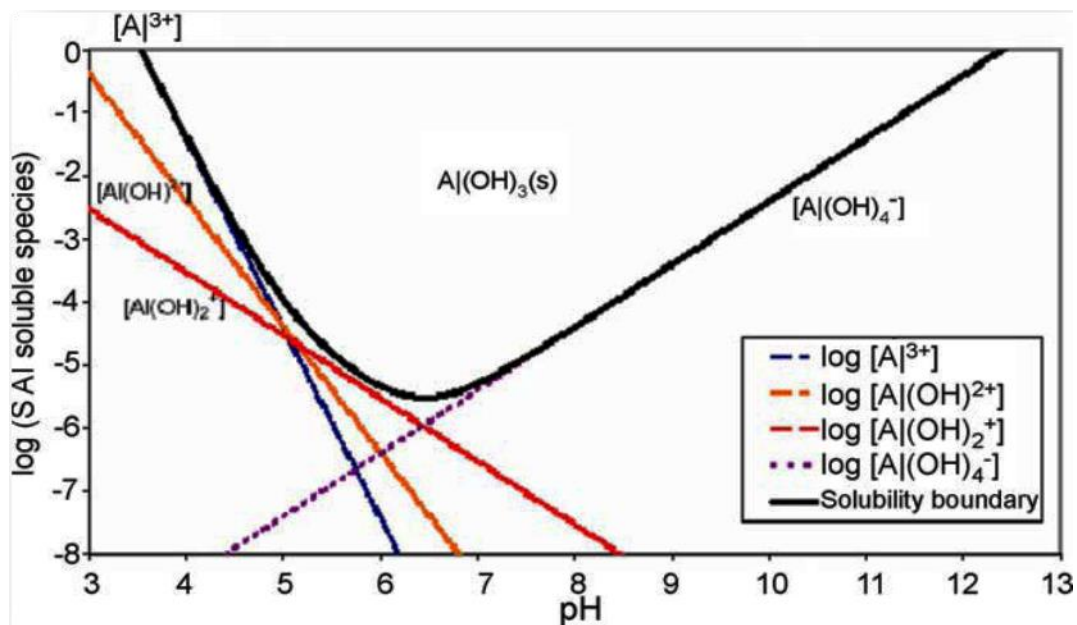


Figure 1.8. Diagramme de solubilité d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ en fonction du pH pour des espèces en aluminium mononucléaires [74,79]

Dans le cas du fer, différentes espèces peuvent se former aussi en fonction du pH tel que : FeOH^+ , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ [92-94].

Les complexes s'adsorbent sur les particules colloïdales et annulent aussi leurs charges, ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. On note que la différence au niveau de la source du coagulant chimique et électrochimique, est au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'EC qui facilite la migration des espèces.

Les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formées restent dans la phase aqueuse sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors débarrasser les polluants de l'eau notamment les colorants, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation et flottation [73,95].

A la cathode :

On a une réduction et le métal va passer de l'état ionique à l'état solide

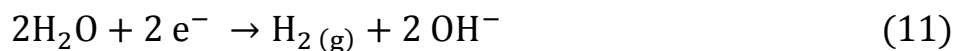


Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées (coagulées) [118].

Sous conditions acides, la réduction de l'eau est la suivante :



Sous conditions basiques, elle prend la forme suivante :



Ce dégagement de gaz se présente sous formes de microbulles, estimées à un diamètre d'environ 10 à 100 μm , d'après Essadki [83], et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours d'EC.

Le minimum du diamètre moyen des bulles est constaté à pH neutre. Il est donc primordial d'optimiser la valeur à adopter un contrôle global et avoir des bulles de petites tailles permettant une flottation efficace [96]. 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 utilisée. Leur rôle semble à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [97].

Plusieurs travaux portés sur les procédés d'EC ont montrés que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons :

- Par décantation
- Par flottation

1.5.5. Différents types d'électrodes et connexions électriques

Une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces [91]. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'électrodes supplémentaires monopolaires ou bipolaires.

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

Connexion en parallèle

La figure 1.9 montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle.

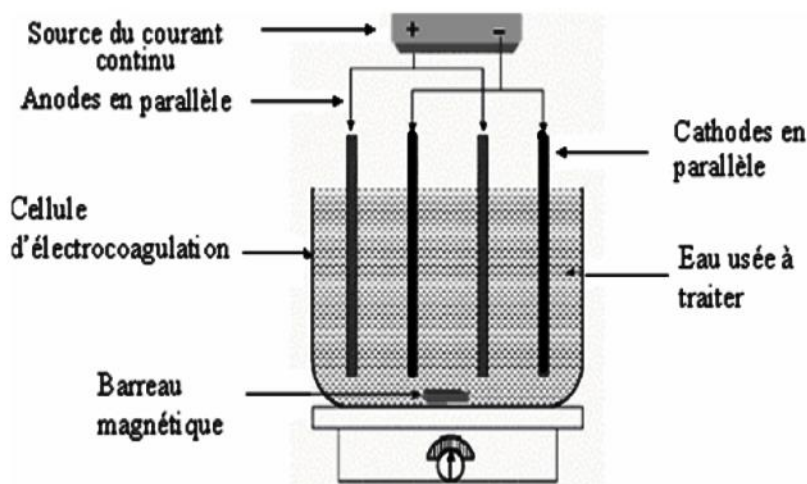


Figure 1.9. Connexion en parallèle d'électrodes monopolaires [98]

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'électrode sacrificielle réduit le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode, les électrodes sacrificielle peuvent être constituées du même matériau que l'anode ou de matières différentes [99].

Connexion en série

Comme le montre la figure 1.10, 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 la cellule d'EC avec des électrodes

monopolaires est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

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 donc un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées [100].

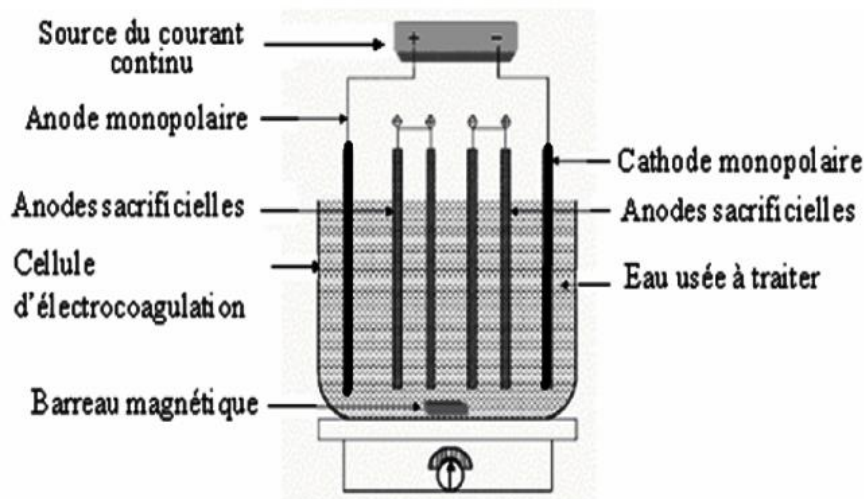


Figure 1.10. Connexions en série d'électrodes monopolaires [98]

Electrodes polaires

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 1.11.

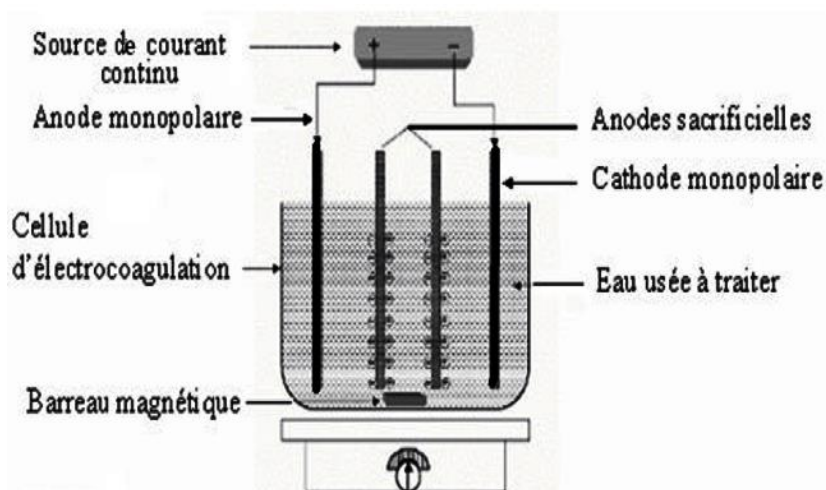


Figure 1.11. Connexion des électrodes bipolaires [98]

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.

1.5.6. Cinétique d'électrocoagulation

A ce jour, le seul modèle théorique sur la cinétique d'électrocoagulation est redevable à Matteson et al [101]. Ils ont élaboré un modèle simplifié d'électrocoagulation pour une suspension monodispersée, agitée entre deux électrodes planes et parallèles. Il y est supposé que les particules qui migrent par électrophorèse sont neutralisées à l'anode par les hydroxydes de fer. Considérons C le nombre de particules par unité de volume qui ont rencontrées l'anode au temps t . Le nombre de particules dC par unité de volume rentrant en contact avec l'anode pendant le temps dt est donné par:

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C \quad (1)$$

Après intégration de l'équation on obtient :

$$\frac{C}{C_0} = e^{-K_2 t} \quad (2)$$

Avec C_0 est le nombre de particules par unité de volume à $t=0$. La fraction de particules neutralisées par les hydroxydes de fer à l'anode s'exprime alors par :

$$1 - \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-K_2 t} \quad (3)$$

Matteson et al [101] ont supposé que les particules neutralisées circulent ensuite dans la solution et coagulent avec les autres particules neutralisées par choc brownien. La cinétique de disparition des particules dans le floc est donnée par la relation du second ordre suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -K_1 C^2 (1 - e^{-K_2 t})^2 \quad (4)$$

Où t est donné en s.

Pour la coagulation brownienne, les constantes, K_1 et K_2 s'écrivent :

$$K_1 = \frac{4KT}{3\mu} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{uA}{V} \quad (6)$$

Où K est la constante de Boltzmann ; $K = 1,38 \cdot 10^{-23}$, T est la température (K), A est la surface active de l'anode (m^2), V est le volume de la suspension (m^3) et u la vitesse électrophorétique des particules (m/s).

La vitesse électrophorétique u des particules est exprimée à partir de l'équation de Henry pour des particules non conductrices.

$$u = \frac{E \xi \varepsilon}{1.5\mu} f(Ka) \quad (7)$$

Où E est l'intensité du champ électrique entre les électrodes (V/m), ξ est le potentiel Zêta (V), ε est la constante diélectrique de la solution, μ est la viscosité (Pa/s), $\frac{1}{K}$ est la longueur de la couche diffusée, a est le rayon de la particule et $f(Ka)=1,2$ pour $Ka = 10$.

La résolution de cette équation du second ordre donne pour l'électrocoagulation par batch, la fraction de concentration résiduelle non floculée en temps t.

$$\frac{C}{C_0} = [1 + K_1 C_0 t + \frac{K_1}{K_2} C_0 (-1.5 + 2e^{-K_2 t} - 0.5e^{-2K_2 t})]^{-1} \quad (8)$$

La validité de ce modèle a été confirmée par Matteson et al [101] sur l'électrocoagulation de particules de Kaolin.

1.5.7. Comparaison entre la coagulation-floculation chimique et l'électrocoagulation

La coagulation chimique a souvent été opposée à l'électrocoagulation pour justifier le choix de l'une ou de l'autre.

Toute coagulation est l'agrégation des particules résultantes d'une diminution de la charge statique surfacique ou d'une liaison inter particules, conduisant ainsi à un pontage des particules. Quand cela se fait par l'ajout de produits chimiques, on parle de coagulation chimique.

L'électrocoagulation, elle se base sur une production in situ de cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Malgré cette ressemblance, le procédé d'électrocoagulation et la coagulation chimique diffèrent par leur mécanisme.

La coagulation-floculation chimique consiste à ajouter des sels de métaux trivalents ou d'autres substances chimiques dans les dispersions aqueuses afin d'assembler en agrégats plus gros les particules dispersées dans l'effluent. Ces

agrégats peuvent être ensuite éliminés par décantation, filtration ou sédimentation. Une large gamme de coagulant est utilisée et on les distingue en deux grands groupes [48] :

- Les coagulants minéraux tels que : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeSO_4 , CaCO_3 , MgO .
- Les coagulants organiques comme les polyacrilamides qui forment des polymères qui entraînent toutes les entités en suspension dans l'eau pour former des floes.

Selon le mode de coagulation floculation, on distingue la coagulation floculation par des électrolytes et la coagulation floculation par des polyélectrolytes.

➤ Coagulation floculation par des électrolytes

Les sels les plus utilisés sont les sels de fer et d'aluminium dans le domaine des traitements des eaux. Ces sels, électrolytes forts, fournissent, par dissociation dans la solution, des cations trivalents à fort pouvoir destabilisant. Certains électrolytes peuvent agir, par réaction ou adsorption chimique, avec les composés de la surface des particules et modifient de façon irréversible la charge particulaire. Si la quantité d'ions adsorbés est plus élevée que le nombre de sites à la surface, on assiste à une re-stabilisation due à l'inversement de la charge.

➤ Coagulation floculation par des polyélectrolytes

Dans ce cas, le coagulant est un polyélectrolyte. C'est donc un cas particulier de coagulation par adsorption où l'un des groupes fonctionnels du polymère peut s'adsorber à la surface de la particule, alors que le reste de la chaîne est momentanément libre. L'autre groupe fonctionnel peut à son tour s'adsorber sur une ou plusieurs autres particules, c'est la coagulation par pontage.

On peut aussi comparer la coagulation chimique (CC) et l'électrocoagulation (EC) de la façon suivante [79] :

➤ La coagulation chimique s'opère par ajout discontinu de coagulants alors que l'électrocoagulation s'opère par ajout continu de cations métalliques et la concentration de coagulant augmente avec le temps de traitement.

➤ Les polluants sont séparés différemment avec une décantation comme seule possibilité pour la coagulation chimique et une possibilité de combinaison flottation/décantation pour l'électrocoagulation, ce qui rend d'ailleurs intéressante l'étude comparative de la turbidité

➤ Le mode de traitement de l'électrocoagulation n'est pas modulable selon la nature des polluants alors que pour les colloïdes très fins, la coagulation chimique impose des étapes plus lentes et des quantités de coagulants importantes.

➤ La coagulation chimique a des boues plus hydrophiles et plus denses qu'en électrocoagulation.

L'EC permet un abattement important de virus et d'autres micro-organismes par rapport à la CC, vraisemblablement lié au fait du champ électrique. Dans le cas d'élimination partielle de virus par microfiltration, un prétraitement par EC permet d'avoir une efficacité relative déjà aux faibles concentrations de fer dissous comparée à la CC [103].

L'EC permet l'élimination de certains composés tels que le chrome [104-105], les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites [106] et les ions fluor [107].

Dans le cas d'huiles de coupe, l'abattement du COT est plus important en début de traitement avec la CC que l'EC mais à la fin, on obtient une meilleure efficacité avec l'EC [102]. Le temps de traitement semble être plus contrôlable et réduit en EC qu'en CC.

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité [108-111]. Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium [112-114].

Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, en augmentant ainsi, la résistance de la cellule. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité [7,98]. Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

Malgré les inconvénients de l'EC indiqués, on peut dire que, de nos jours, les bonnes raisons de son utilisation l'emportent sur le reste. En effet, avec la rigueur

antipollution, les composés minéraux et les colorants sont facilement éliminables par l'EC.

Une autre de leur ressemblance est que les deux méthodes ont des efficacités équivalentes au même pH [115-116]. Par ailleurs, l'EC et la CC ne permettent pas de séparer des solutions parfaitement miscibles comme les mélanges eau-benzène et eau-solvants oxygénés.

En fin pour des eaux faiblement polluées, il serait préférable d'utiliser des électrodes d'aluminium que des électrodes de fer, la dissolution anodique du fer étant ferreux est donc soluble, entraîne une pollution colorée de l'effluent.

1.6. Plans d'expérience

1.6.1. Introduction

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une, et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. Pour beaucoup de problèmes, il est difficile de mener un si grand nombre d'essais. Les essais classiques ne permettent pas toujours d'optimiser le processus. En effet, le principe de ces essais conduit le plus souvent à s'arrêter, dans le meilleur cas, à la première solution jugée satisfaisante. Notre problématique était donc de trouver un outil permettant d'obtenir un jeu de paramètres intéressant pour le traitement d'une émulsion huile-eau tout en menant un nombre réduit d'expériences.

Selon la définition donnée par Fisher [117], les plans d'expériences constituent un essai technologique d'utilisation maximale de données. Leur essor est cependant freiné par les difficultés à maîtriser la méthode. En effet, les problèmes complexes font appel à des connaissances approfondies sur les mécanismes de construction et d'analyse des plans [118]. L'utilisation des plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences [119].

Les objectifs des plans d'expériences sont :

- Diminuer le nombre d'essais (ou de calculs),
- Connaître les effets des différents paramètres,
- Déduire les paramètres les plus influant,

- Evaluer les interactions entre les différents paramètres,
- Avoir une meilleure précision sur les résultats,
- Etablir une modélisation mathématique de la réponse.

1.6.2. Aperçu historique

Les plans d'expériences sont issus des méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Historiquement, Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences.

De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher [117,118], qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Toutefois, les plans d'expériences n'apportent une information optimale que dans le cas où le modèle du procédé prend une structure simple, c'est-à-dire linéaire (plans factoriels) ou polynomiale. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du Docteur Taguchi [120]. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieu industriel au Japon dans les années 1960. Fedorov [121] et Box [122] furent parmi les premiers à s'intéresser à la planification d'expériences pour l'estimation des paramètres dans le cas de modèles non linéaires. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités.

1.6.3. Principe

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire la grandeur utilisée

comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association Expérimentique [123], présente de façon claire les plans d'expériences et propose une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objectif de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants [124] :

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

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

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

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

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- Définitions des objectifs et critères,
- Définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- Construction du plan d'expériences,
- Expérimentation,
- Analyse des résultats,
- Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- Validation des résultats,
- Conclusion de l'étude.

1.6.4. Etude des effets des facteurs

Cette partie est consacrée à la présentation des plans d'expériences dont l'objectif est d'estimer et comparer les effets des facteurs étudiés. Il existe de nombreux plans qui permettent de réaliser une telle étude et de nombreux ouvrages qui détaillent leur utilisation [125].

On se contentera ici de présenter les plans d'expériences factoriels qui sont les plus simples et les plus utilisés et qui ont donné de bons résultats dans plusieurs études.

Les plans factoriels à deux (2) niveaux sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Les plans factoriels complets avec deux niveaux et k facteurs sont notés 2^k . Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental. Dans le cas d'un plan factoriel complet à 2 facteurs, noté : 2^2 . La meilleure stratégie consiste à choisir les points de mesures aux extrémités du domaine expérimental, ce qui accroît la précision du résultat et ne demande que quatre (4) essais notés A, B, C et D sur la figure 1.12.

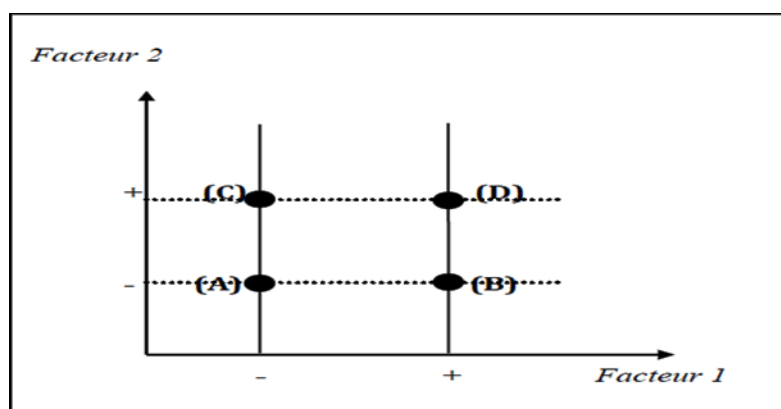


Figure 1.12. Disposition des points expérimentaux dans le domaine expérimental

1.6.5. Méthodologie des surfaces de réponses

La méthodologie des surfaces de réponse constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. On notera l'utilisation courante du sigle d'origine anglo-saxonne RSM, (Response Surface Methodology). Cette technique vise à déterminer, d'une façon quantitative, les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative [119]. Elle vient ainsi s'appliquer à la suite de l'étude de

screening, puisque logiquement, elle n'utilise que les facteurs précédemment jugés influents. Historiquement, cette technique s'est appuyée sur l'usage de modèles de nature polynomiale. Dans ce cadre, le placement des points d'expériences dans le domaine expérimental a été pensé afin de conférer les meilleures propriétés à ces surfaces de réponse. C'est ainsi que l'erreur de modélisation se trouve au centre de ces considérations, justifiant l'utilisation courante des plans de RSM. Le recours à la modélisation par relations non polynomiales est également possible. L'objet «surface de réponse» devient alors un support de connaissance, à partir duquel une étude plus complète de la fonction réponse peut être menée. Pour un grand nombre de facteurs, comprendre l'évolution des valeurs de la réponse en fonction de celles des facteurs est une problématique. Des outils mathématiques spécifiques peuvent alors être utilisés à ces fins. Les modélisations de la fonction réponse peuvent également servir de base à la recherche de conditions optimales. La méthode des surfaces de réponse doit donc être vue comme un ensemble d'outils permettant la compréhension et l'exploitation d'objets simplificateurs de la fonction réponse étudiée, plus largement et plus aisément exploitables.

Dans cette partie, les plans d'expériences permettant d'évaluer les paramètres pour atteindre un optimum entre les niveaux des facteurs qui vont être présentés.

Le principe est ici de modéliser la surface de réponses expérimentale, c'est-à-dire l'évolution de la réponse sur un univers de discours des variables bornées et de chercher l'optimum de la surface estimée. Là encore, de nombreuses références sur le sujet existent [123,126]. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que les plans D-optimal.

1.6.5.1. Définition du modèle

Les plans que nous avons présentés précédemment permettent d'étudier et de comparer les effets de facteurs sur une réponse. L'objectif maintenant est d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres sur le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Il est donc souhaitable de pouvoir faire la recherche de ces coefficients entre les niveaux donnés aux variables. Des variables centrées réduites vont de nouveau être utilisées, prenant des valeurs dans l'intervalle $[-1, 1]$ sur le domaine expérimental étudié par rapport au centre de celui-ci.

Il va falloir maintenant de positionner judicieusement les essais au sein du domaine expérimental afin de pouvoir modéliser en un nombre réduit d'expériences la surface expérimentale étudiée. Pour ce faire, il existe de nombreux types de plans, apportant chacun des éléments de réponses à différents types de problèmes, [123]. La première interrogation repose sur le type de modèle qui va être utilisé pour estimer la surface expérimentale. Il faudra alors choisir le plan en conséquence et mener une analyse statistique du modèle obtenu afin de vérifier si la surface de régression donne une approximation utilisable du phénomène réel. Enfin, la surface obtenue sera analysée pour trouver le réglage optimal dans le cadre de la problématique retenue. Cette analyse sera d'autant plus facile que le choix du modèle sera judicieux. Ainsi, une légère perte d'information au niveau de la corrélation, c'est-à-dire l'adéquation entre le modèle et la réponse réelle, pourra se révéler intéressante en termes d'exploitation du modèle si celui-ci est facilement exploitable.

En conséquence, l'hypothèse selon laquelle la surface de réponse peut être estimée par une forme particulière de modélisation : une forme quadratique est couramment adoptée [126,127]. Ce choix repose sur le fait que ce modèle est bien connu et facile à exploiter et que sa forme particulière, basée sur des polynômes du second degré, est applicable à de nombreux problèmes. En effet, il est toujours possible de définir au voisinage d'un point un développement en série de toute fonction. En posant (Y) l'estimation de la valeur de la réponse étudiée pour un point de fonctionnement donné, β_m et β_{mn} sont les coefficients du polynôme et x_l la variable associée au facteur l et $l \in [1, k]$, la forme générale du modèle peut être définie.

$$Y_1 = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (10)$$

Où $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$: sont les coefficients du modèle et, ε l'erreur.

1.6.5.2. Plan D-optimal

Les plans D-optimaux sont souvent utilisés lorsque le domaine expérimental n'est pas entièrement accessible. Il existe des contraintes qui interdisent l'accès à certaines régions du domaine d'étude. Ces plans permettent d'explorer la plus

grande partie possible du domaine expérimental malgré les restrictions dues aux contraintes.

Les plans D-optimaux sont aussi souvent utilisés lorsque l'on veut diminuer le nombre d'essais d'un plan classique. En imposant le nombre d'essais, l'algorithme de calcul des plans D-optimaux conserve les meilleurs points d'expériences pour un modèle donné.

1.6.6. Analyse statistique des résultats

Les valeurs expérimentales introduites dans le modèle sont entachées d'erreurs (la somme d'erreurs systématiques et aléatoires) qui se transmettent aux coefficients β_i du modèle puis aux valeurs estimées.

Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (Analyse de la variance) et la significativité des coefficients (test of Student). Cette étude peut être décomposée en trois étapes :

- L'analyse globale du système,
- L'étude des coefficients du modèle,
- L'analyse des résidus.

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance (tableau ANOVA). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies.

Les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer dans un premier temps les réponses expérimentales et les réponses estimées. Pour cela, il est nécessaire de tracer le graphe d'adéquation du modèle {réponses estimées= f (réponses expérimentales)}. Si le nuage de points est aligné sur la droite d'équation « $y = x$ », la qualité descriptive du modèle sera à priori plutôt bonne.

En plus, la qualité descriptive du modèle polynômial est exprimée par le coefficient de corrélation (R^2).

L'analyse de la variance (ANOVA) permet également de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présentera le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude des deux procédés présentés précédemment, la coagulation-décantation et l'électrocoagulation (EC). On rappelle dans ce contexte que l'analyse du procédé s'est déroulée selon deux axes de recherche. Le premier axe de recherche s'est intéressé au traitement de l'effluent laitier par coagulation-décantation, le second s'est orienté vers l'étude du traitement du même effluent par le procédé d'EC. Pour la conduite des expériences, on a utilisé une méthodologie expérimentale basée sur les plans d'expériences.

2.2. Matériels utilisés

2.2.1. Effluent laitier

Les échantillons d'eau usée analysés ont été prélevés à l'aide d'un préleveur automatique, qui se trouve immédiatement à la sortie de l'unité laitière (laiterie de Beni Tamou), et attaché directement à l'égout recevant l'effluent laitier global brut provenant des bâtiments de production (eaux de processus : eaux de lavage des installations et les eaux de nettoyage des équipements et du sol), en se dirigeant directement vers la station d'épuration.

A l'aide de cet appareil, on a pu prélever 10 litres d'échantillon chaque 24 heures, pour pouvoir mélanger les rejets d'un jour complet. Le préleveur est aussi équipé d'un réfrigérateur qui assure la conservation et évite tout type de dégradation de notre échantillon, vu que c'est un effluent laitier.

Ces prélèvements ont été mis dans des flacons de 20L, conservés à 4°C dans une glacière pour être transvasés dans des flacons de 5L. Ces derniers sont ensuite conservés au congélateur à -20 °C afin d'éviter toute évolution des caractéristiques de l'eau.

2.2.2. Présentation de la laiterie

Afin de faire face à la demande croissante sans cesse en matière de lait et ses dérivés, les pouvoirs publics ont optés, dans un premier temps, pour la restructuration du secteur du lait. C'est ainsi que l'Office Nationale du lait (ONALAIT)

a été scindé en trois offices régionaux, soit : l'ORLAC pour le centre du pays, l'ORELAI pour l'est et l'OROLAI pour l'ouest.

La filiale laitière de Beni Tamou, qui fait l'objet de notre étude est l'un des plus grands complexes et les plus performants à l'échelle nationale. Elle est située dans la commune de Beni Tamou à 10 km au nord du chef-lieu de la wilaya de BLIDA. C'est une unité de production et de commercialisation du lait et de ses dérivés ainsi que la production et la commercialisation des fromages.

La laiterie de Beni Tamou (LBT) a été conçue et réalisée par la firme italienne « INTERCOOP ». Le projet de la laiterie fut lancé en 1985 et elle n'a été opérationnelle qu'en 1989. Le choix du lieu de l'installation de cette laiterie a été établi sur la base de critères et de caractéristiques de la région du point de vue agricole, social et économique.

Dans le cadre de la réorganisation, et en octobre 1997, et à l'instar de l'ensemble des unités de production laitière du territoire national, l'UPL 04 s'est constituée en filiales avec une nouvelle appellation « Laiterie de Beni Tamou » disposant de son propre conseil d'administration, et avec un nouveau registre de commerce, avec un capital de 200 000 000 DA, et ayant comme tutelle le groupe GIPLAIT (Groupe Industriel des Productions Laitières).

La laiterie de Beni Tamou a fait l'objet de cession (privatisation) le 01.10.2007, au profit de la société mixte SLA « SOUMMAM LACTALIS ALGERIE », composée du groupe LACTALIS France (51%) et SOUMMAM Algérie (49%).

La laiterie garde toujours sa personnalité morale avec ses propres statuts et son propre registre de commerce. Le capital social de la nouvelle société est de 500.000.000 DA. Le nouveau propriétaire a procédé à un important investissement à savoir le lancement de la production et la commercialisation des fromages de tous types. Le 03.12.2013 la LBT est rattachée à 100% à la SARL Célia Algérie.

Cette laiterie assure la production du lait et ses dérivés. Elle produit entre autres :

- Lait pasteurisé en sachet de 1 litre.
- Lait fermenté conditionné de 1 litre (LBEN).
- Lait fermenté conditionné en carton de 1 litre.
- Lait caillé (RAÏB) conditionné en carton de 1 litre.
- Lait de vache conditionné en sachet.
- Yaourt étuvé aromatisé.
- Dessert lacté (caramel et chocolat) en poudre.

- Petit suisse naturel (pâte fraîche).
- Fromage régime (pâte fraîche).
- Petit suisse fruité (pâte fraîche).
- Crème fraîche conditionnée en carton ½ litre.
- Crème fraîche en vrac.
- Crème glacée (en été).

La capacité de production journalière est de :

➤ Lait pasteurisé :	200 000 litres/jour.
➤ Lait fermenté (LBEN) :	40 000 litres/jour.
➤ Lait cru :	20 000 litres/jour.
➤ Yaourt (pots 120 cc) :	160 000 litres/jour.
➤ Pâte fraîche (petit suisse 180 cc) :	55 000 barquettes.
➤ Dessert lacté (120 cc) :	50 000 pots.
➤ Crème glacé (pots 120 cc) :	130 000 pots.
➤ Crème fraîche :	30 litres/jour.

2.2.3. Utilisation de l'eau dans l'usine (quantité et qualité)

L'eau utilisée dans la laiterie, est une eau souterraine brute, elle doit être traitée avant son utilisation dans les différentes destinations aux ateliers de traitement. L'eau joue un double rôle dans la production et dans le traitement des produits du lait. Les besoins en eau utilisée par la laiterie sont :

- 70 % pour les ateliers de nettoyage des installations (CIP).
- 10 % pour la fabrication du lait (préparation).
- 15 % pour l'alimentation des installations de traitement (chaudières à vapeur, stérilisation et traitement de la vapeur des machines).
- 05 % pour le nettoyage (l'hygiène).

La consommation de l'eau potable destinée à l'usine est d'environ 1 000 m³/jour.

D'une façon générale les eaux destinées vers la station d'épuration proviennent :

- Lavage des installations (utilisation de l'acide et de la soude)
- Nettoyage (équipements, sol,...etc.).
- Refroidissement des machines et d'autres.
- Traitement du lait et d'autres produits.

2.2.4. Rejets d'eau de la laiterie

Lors du traitement des eaux brutes (eaux de forage), il existe des rejets qui proviennent :

- Du séparateur centrifuge à travers des purges (les rejets sont chargés de particules sablonneuses et boueuses de taille supérieure à 0.74 µm).
- Des filtres : les rejets sont chargés de matières en suspension de taille inférieure à 0.74 µm).
- De l'adoucisseur : les rejets proviennent du cycle de régénération de la résine cationique. Ils sont chargés en sels minéraux, exemple : CaCl₂, MgCl₂.

Cependant, les rejets de la fabrication du lait et de ses dérivés (yaourt, dessert lacté, petit suisse, ...), proviennent essentiellement de :

- La préparation :
 1. Eau de processus (nettoyage avant passage du lait ou l'un de ses dérivés),
 2. Eau mélangée avec le lait ou l'un de ses dérivés (nettoyage après passage du lait ou l'un de ses dérivés)
- Le conditionnement :
 1. Eau provenant du nettoyage avant passage du lait ou l'un de ses dérivés,
 2. Eau mélangée avec le lait ou l'un de ses dérivés (nettoyage après passage du lait ou l'un de ses dérivés)

Les rejets de la fabrication de la pâte fraîche (lait cru) proviennent de :

1. Eau de processus (nettoyage avant passage de la pâte fraîche).
2. Eau mélangée avec le lait cru (nettoyage après passage de la pâte fraîche).
3. Lactosérum.

L'eau mélangée avec la pâte fraîche (nettoyage après passage de la pâte fraîche)

Le système de nettoyage en place (NEP) est représenté par un ensemble de composantes autonomes qui permettent de faire circuler, à l'intérieur d'un équipement non démonté, la bonne solution de nettoyage et d'assainissement, à la bonne concentration, au bon endroit, à la bonne température, au bon débit, avec la bonne action mécanique et pendant le temps de contact nécessaire. La bonne combinaison de ces facteurs va assurer le nettoyage et l'assainissement efficace des surfaces qui entrent en contact avec les denrées.

On désigne le « NEP » par le terme anglais équivalent « CIP cleaning in place ». Le cycle de nettoyage comprend les étapes suivantes:

Rinçage préliminaire :

Un rinçage préliminaire est nécessaire pour enlever les souillures non adhérentes. Pour cela on utilise une eau claire (du puits) ou l'eau de récupération des rinçages à venir.

Nettoyage alcalin :

Un nettoyage à la soude est effectué pour enlever les souillures organiques, la solution est ensuite récupérée pour être réutilisée.

Inter-rinçage :

Ce premier rinçage vise à éliminer les résidus de détergent alcalin, les eaux récupérées dans un bac tampon sont cheminées via une tuyauterie appropriée vers les égouts.

Nettoyage acide :

Un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique sert à enlever les souillures minérales et afin d'éliminer et de neutraliser toute trace de soude. La solution est ensuite récupérée pour être réutilisée.

Inter-rinçage :

Ce second rinçage à l'eau claire vise à éliminer les traces du détergent acide. Les eaux de la fin de ce rinçage sont récupérées pour être réutilisée pour le rinçage préliminaire du prochain équipement à laver.

Assainissement :

L'assainissement se fait peu de temps avant les opérations de production, le produit chimique utilisé est du DESOVANE actif, la purge se fait avant le pompage du produit.

Le réseau d'assainissement de la laiterie de Beni Tamou est un réseau unitaire indépendant qui achemine les eaux usées de la LBT vers la station d'épuration.

2.3. Produits utilisés

Le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium, qui sont des produits commerciaux, ont été employés comme des agents coagulants lors de la coagulation classique.

Le chlorure de sodium (NaCl) est ajouté à l'effluent pour augmenter sa conductivité en EC. Les produits concentrés d'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'acide chlorhydrique (HCl) ont été dilués afin de servir à la modification du pH de l'effluent. L'acide sulfurique (H₂SO₄), le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), le

sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et le sel de Mohr ont été utilisés dans la détermination de la DCO.

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactifs coagulants le sulfate d'aluminium en poudre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}$) et le chlorure ferrique (FeCl_3), préparés par dissolution dans l'eau distillée. Une solution mère de 10 g/l est préparée périodiquement.

2.4. Méthodes d'analyse

2.4.1. Turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des fines particules de matières organiques ou minérales. La turbidité se mesure par la technique optique d'absorption ou de diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Les mesures de la turbidité de l'effluent sont réalisées à l'aide d'un turbidimètre de type EUTECH INSTRUMENTS Turbidimeter TN-100. La turbidité est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). La mesure de la turbidité est relative. L'appareil est étalonné pour mesurer une turbidité de 100 % pour la suspension initiale sans traitement et de 0 % pour l'eau claire.

2.4.2. Le pH

Les mesures de pH de l'effluent sont réalisées par la méthode AFNOR NFT 90-008 à l'aide d'un pH-mètre Jenway 3505 permettant une mesure simultanée de la température ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Le pH-mètre est étalonné avec des solutions étalons de pH 4,00, 7,00 et 10,00.

2.4.3. Pollution organique

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'un échantillon à l'aide d'un oxydant. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes puisque certains hydrocarbures ne sont pas oxydés sous ces conditions. De plus la méthode est sensible à certaines interférences, notamment celles des chlorures et des agents réducteurs inorganiques qui contribuent à accroître le résultat.

La DCO est déterminée par l'oxydation de la matière organique par un oxydant puissant ($K_2Cr_2O_7$). L'échantillon est porté à reflux à une température de $150^\circ C$ pendant deux heures dans un bloc chauffant à plusieurs postes en milieu sulfurique concentré (96%) et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation, de sulfate de mercure comme un agent complexant des chlorures et d'une quantité connue en excès de bichromate de potassium. La mesure de la DCO a été essentiellement effectuée suivant la norme AFNOR NFT 90-101 et elle est exprimée en milligrammes d'oxygène par litre de solution.

2.5. Dispositifs expérimentaux

2.5.1. Essais de coagulation-décantation (Protocole du Jar Test)

Les différents essais de coagulation-décantation ont été effectués sur l'eau usée laitière à température du laboratoire ($24 \pm 2^\circ C$) selon le protocole bien connu du "Jar-test" et au moyen d'un flocculateur « modèle Stuart-Flocculator SW6 » (Figure 2.1). Pour chaque agent coagulant, des essais sont réalisés dans six béchers d'un litre contenant chacun 500 ml de solution à traiter. Des volumes de solution d'agent coagulant sont introduits dans les six béchers à des doses croissantes de 200 à 1200 mg/l pendant une courte période d'agitation (3 min) mais à une vitesse d'agitation rapide (180 tours par min) permettant d'assurer une très bonne diffusion des adjuvants et une bonne déstabilisation chimique des colloïdes. Cette phase est suivie d'une agitation lente (30 tours par min) durant 10, 20, 30 et 40 min, afin de favoriser la mise en contact des particules contiguës et éviter de briser les floccs formés. Enfin, on laisse décanter ces floccs dans une période de repos de 120 min.

Après la décantation, un volume du liquide est prélevé à l'aide d'une pipette depuis une hauteur d'environ 3 cm au-dessus de la surface du liquide. Ce volume fait l'objet de l'échantillon à analyser.

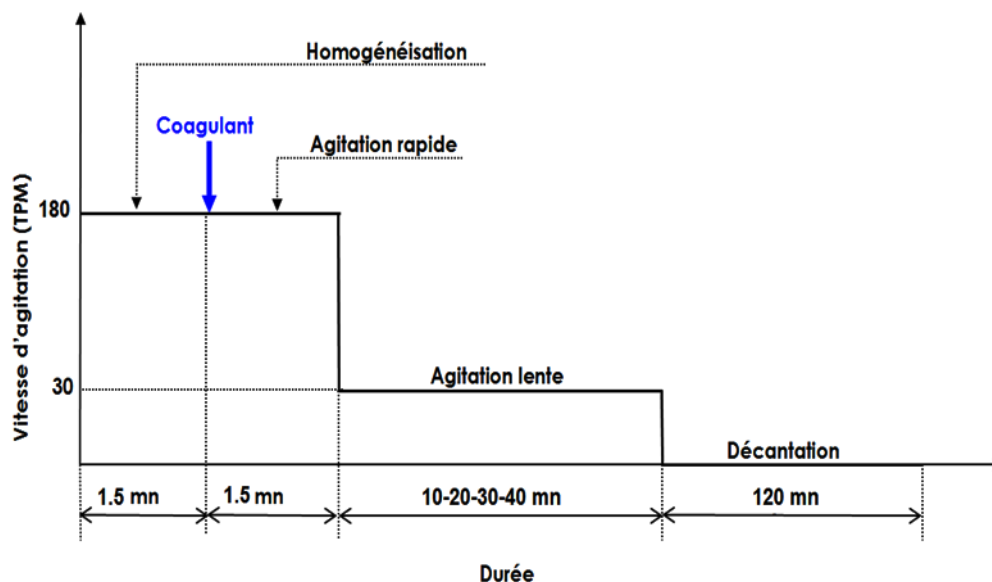


Figure 2.1. Protocole de coagulation

2.5.2. Essais d'électrocoagulation

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation (Figure 2.2) consiste en une installation de pilote renfermant un réacteur de floculation muni de deux électrodes en fer, sous forme de plaques planes ayant les dimensions suivantes : longueur $L = 15$ cm, largeur $l = 3$ cm, épaisseur $e = 0,2$ cm. Elles sont placées dans la cellule parallèlement en position verticale. Les deux électrodes sont des plaques rectangulaires séparées entre elles d'un espace de 2 cm, cette valeur faible permet de limiter la chute ohmique. Le volume de l'effluent traité est de 250 ml. Ce volume représente pour les électrodes plongeantes dans la solution une surface utile de 20 cm^2 .

La forme plane des électrodes permet un montage et un nettoyage faciles des plaques. Le courant électrique utilisé est continu, il est généré par un générateur Handykit; celui-ci peut être asservi en tension (jusqu'à 30 V) ou en courant (jusqu'à 2,5 A). Au fond de la cellule électrolytique on a placé un barreau magnétique assurant le brassage de l'échantillon, la vitesse de l'agitation est de 60 tr/min, ce qui permet de faciliter la floculation et éviter le cisaillement des floes.

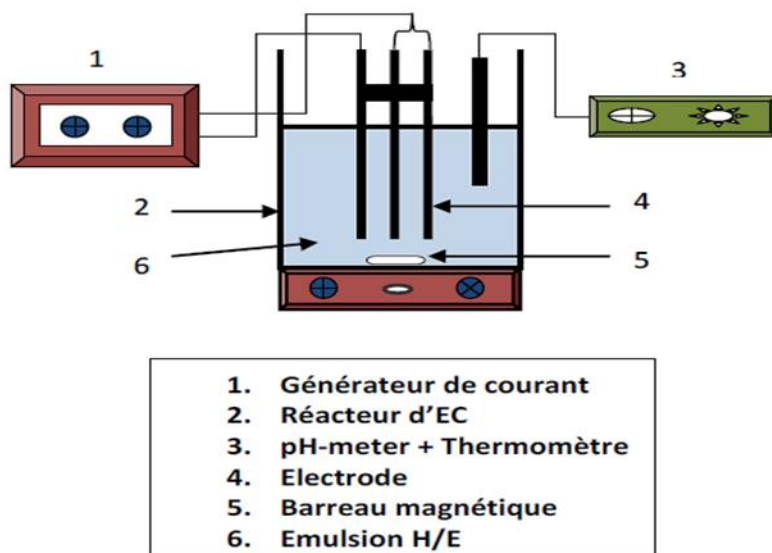


Figure 2.2. Dispositif expérimental d'électrocoagulation

L'efficacité du traitement a été appréciée analytiquement par le suivi du taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Le calcul du taux d'abattement d'un paramètre X, exprimé en pourcentage est basé sur la formule suivante :

$$X = \frac{C(X)_i - C(X)_f}{C(X)_i} * 100$$

Où X est le pourcentage (%) d'abattement, $C(X)_i$ est la concentration initiale de X dans l'eau usée laitière et $C(X)_f$, la concentration finale de X dans l'eau usée laitière.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Caractéristiques de l'effluent

Le tableau 3.1 présente les résultats des caractéristiques physico-chimiques de l'effluent global brut rejeté par la laiterie étudiée. Les valeurs enregistrées pour la DCO, la turbidité, ainsi que pour les valeurs de pH et de température dépassent largement les valeurs fixées par les normes relatives aux rejets liquides.

La charge organique analysée, qui est en moyenne de 2678.4 mg d'O₂/L pour la DCO, se situe dans le même ordre de grandeur que celle des eaux usées de la laiterie « ORLAC » de BirKhadem [128]. Par ailleurs, ces valeurs sont également comparables avec celles rencontrées en France, qui varient de 2600 à 3500 mg/L pour la DCO [129-132] et qui s'approchent des résultats obtenus par l'Institut de Recherches Laitières en Nouvelle Zélande [133-134]. Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de traiter cet effluent avant tout rejet ou utilisation éventuelle.

Donc l'objectif de ce travail est de proposer et de développer un procédé de traitement d'eau usée dans le but de réduire les concentrations des polluants jusqu'aux normes requises afin de pouvoir rejeter cette eau dans le milieu récepteur sans détruire la faune et la flore, soit la recycler dans l'unité pour d'autres raisons.

Tableau .3.1. Caractéristiques chimiques de l'effluent laitier

	Echantillon brut	Normes
pH	10.43	5.5-8.5
Température (°C)	34	30
Conductivité (mS)	2.83	-
Turbidité (NTU)	264	-
DCO (mg/l)	2678.4	125
MES (mg/l)	450	

3.2. Traitement par coagulation décantation

3.2.1. Etude préliminaire

Le traitement de cet effluent par coagulation-décantation est réalisé selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre 2.

3.2.1.2. Traitement par le chlorure ferrique

a/ Effet de la concentration du chlorure ferrique sur la turbidité

La figure 3.1 représente la variation du taux d'abattement de la turbidité, en fonction de la concentration de chlorure ferrique. On note que le traitement par coagulation-décantation de l'effluent laitier global par le chlorure ferrique entraîne une chute de la turbidité ; elle passe de 264 NTU à 1.1, 0.98, 0.92 et 3.1 NTU ce qui représente des taux d'abattement de 99.58, 99.62, 99.65 et 98.86% pour des temps d'agitation lente de 10, 20, 30 et 40 min, respectivement, sachant que la concentration de FeCl_3 était de 800 mg/L pour les quatre optimums.

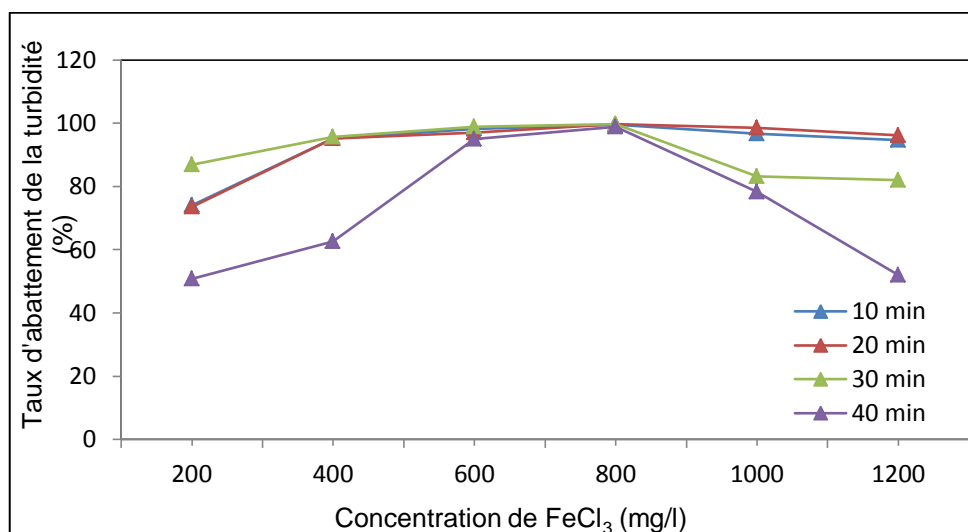


Figure .3.1. Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration de FeCl_3 à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation

Les valeurs optimales du temps de coagulation et de la concentration de FeCl_3 sont de 30min et 800 mg/L, respectivement.

La figure 3.2 présente les résultats des essais réalisés dans le jar test. On remarque bien le changement de coloration dans chacun des essais. Dans les conditions supposées optimales, la coloration de la solution traitée devient incolore, ce qui démontre l'efficacité de traitement.



Figure .3.2. Coagulation décantation par le chlorure ferrique FeCl_3 à 30 min d'agitation lente

b/ Effet de la concentration du chlorure ferrique sur la DCO

La figure 3.3 représente la variation du taux d'abattement de la DCO, en fonction de la concentration de chlorure ferrique. Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de coagulation correspond à 400 mg de FeCl_3/L .

On remarque que la DCO diminue avec la concentration du coagulant jusqu'à une valeur minimale puis elle augmente. De même que pour le taux d'abattement de la DCO qui augmente avec la concentration de FeCl_3 puis il commence à diminuer. Cependant, on note que ces résultats dépendent également du temps.

Le taux d'abattement optimal de la DCO est de l'ordre de 87.17 % obtenu pendant un temps de coagulation de 20 min.

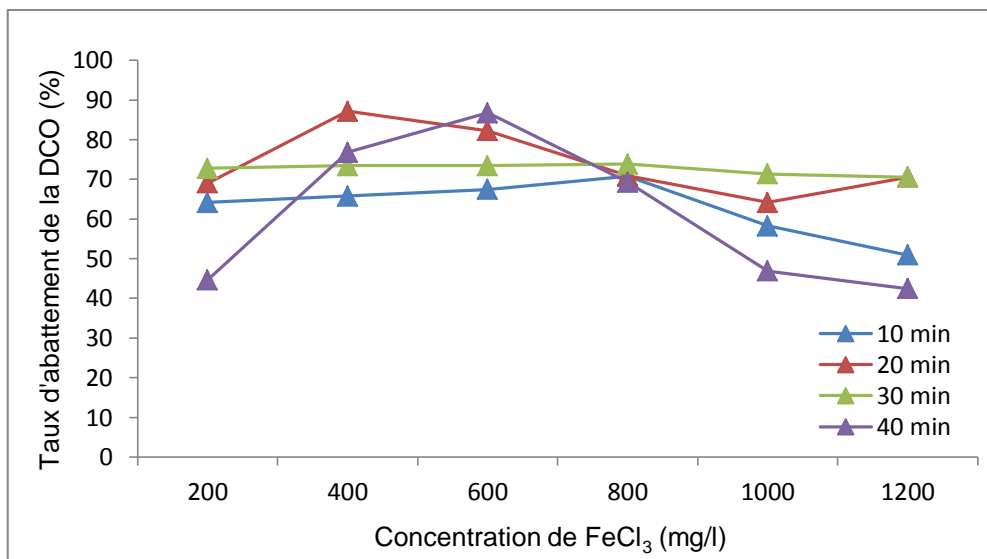


Figure .3.3. Taux d'abattement de la DCO en fonction de la concentration de $FeCl_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation

3.2.1.3. Traitement par le sulfate d'aluminium

a/ Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la turbidité

Sur la figure 3.4, on note que le traitement par coagulation-décantation de l'effluent laitier global par le sulfate d'aluminium a entraîné une chute de la turbidité qui est passée de 264 NTU à 12.35, 3.16, 1.93 et 0.47 NTU, ce qui représente des taux d'abattement de 95.32, 98.8, 99.26 et 99.8 %, pour respectivement 10, 20, 30 et 40 min de coagulation, sachant que la concentration de sulfate d'aluminium ($d'Al_2(SO_4)_3$) était 1200 mg/l pour les quatre expériences. Le temps de coagulation et la concentration d' $Al_2(SO_4)_3$ optimaux sont respectivement 40min et 1200 mg/L.

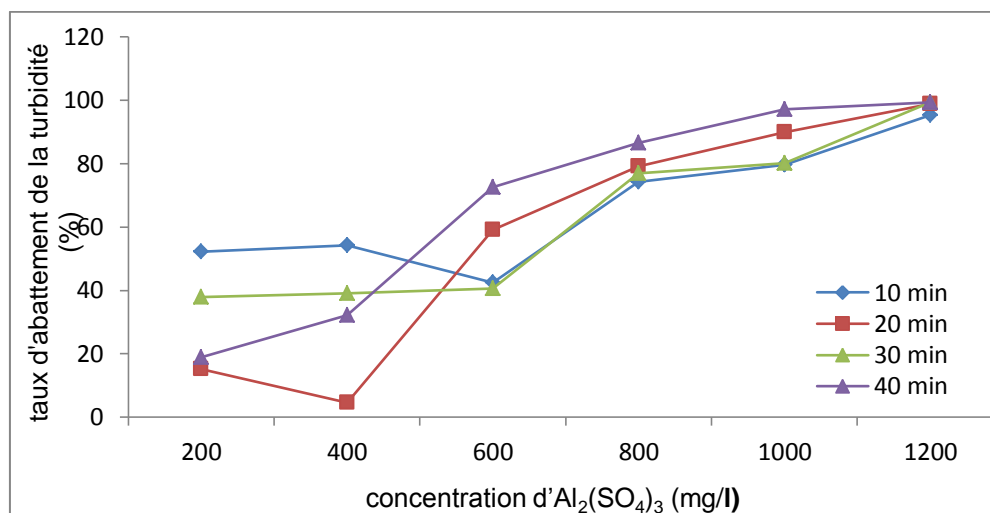


Figure .3.4. Taux d'abattement de la turbidité en fonction de la concentration d' $Al_2(SO_4)_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation

On peut en déduire que la coagulation par le sulfate d'aluminium nécessite plus de temps et de coagulant, ce qui implique une pollution chimique supplémentaire. Par ailleurs, on remarque sur la figure 3.8 la coloration quasi claire des échantillons traités par le sulfate d'aluminium.



Figure .3.5. Coagulation décantation par le sulfate d'aluminium

b/ Effet de la concentration de sulfate d'aluminium sur la DCO

La figure 3.6 représente la variation du taux d'abattement de la turbidité, en fonction de la concentration de chlorure ferrique, respectivement. Les résultats obtenus montrent que la dose optimale de coagulant (d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) correspond à 400 mg/L. Le taux d'abattement de la DCO optimal est de l'ordre de 88.72% à un temps de coagulation de 20 min.

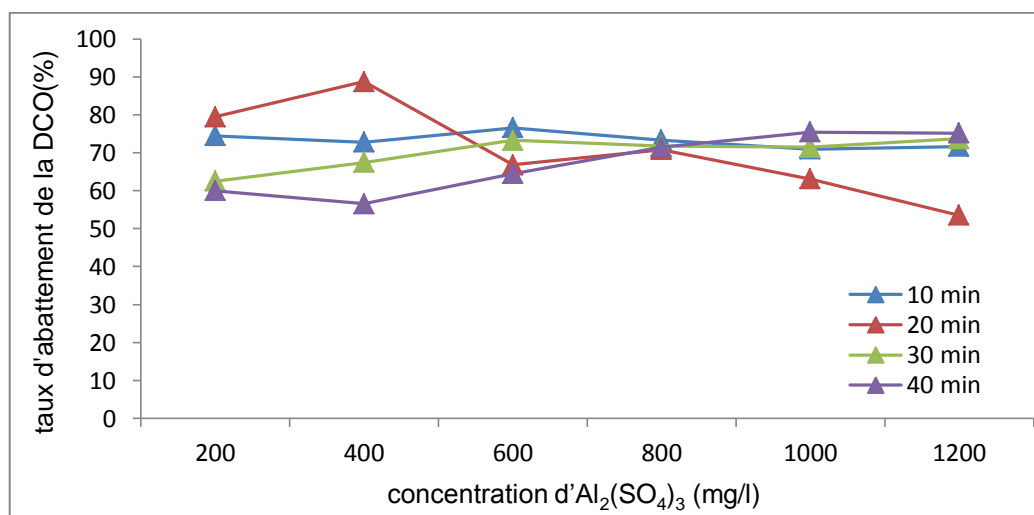


Figure .3.6. Taux d'abattement de la DCO en fonction de la concentration d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, à 10, 20, 30 et 40 min de coagulation

L'observation de la formation de microflocs dans la solution traitée pourrait laisser penser que la phase prépondérante serait la phase péricinétique (rapide) par analogie aux deux phases fréquemment citées (péricinétique et orthocinétique) lors de la floculation d'eaux naturelles. Ceci impliquerait que l'énergie dissipée d'une manière mécanique et donc le gradient de vitesse imposé lors de la phase orthocinétique aurait peu d'influence sur l'élimination de la matière organique. C'est ce qui expliquerait le peu d'intérêt accordé par les chercheurs à l'optimisation des paramètres d'agitation lente.

Lefebvre et Legube [58] concluent, par ailleurs, assez hâtivement, en testant des temps de 10 à 30 minutes et une vitesse de 30 tr/min, que l'étape d'agitation lente n'influe pas sur la floculation des SH. Par contre, Wais-Mossa et Mazet [135] montrent que la capacité d'adsorption d'acides humiques sur des floes d'hydroxyde d'aluminium préformés dépendra de l'âge du floe et de la valeur du gradient de vitesse. Un temps minimum de 6 minutes d'agitation est préconisé, tous ces paramètres étant étroitement liés à la dimension des particules. Notons aussi que l'optimisation des paramètres d'agitation lente pourra être sensiblement différente selon que le paramètre à corriger soit la teneur en matières organiques ou la turbidité lors de la floculation d'eaux naturelles.

3.2.2. Optimisation des conditions opératoires du procédé de coagulation

3.2.2.1. Stratégie expérimentale

En utilisant un plan d'expériences de type D-Optimal, on s'est proposé d'évaluer et d'optimiser les conditions opératoires et aussi d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur l'abattement de la DCO et la turbidité et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée.

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient la concentration de l'agent coagulant (X_1), le temps d'agitation lente (X_2) et la nature de l'agent coagulant (X_3). Les réponses sont Y_2 (% d'élimination de la turbidité) et Y_3 (% d'élimination de la DCO). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences.

L'intervalle des valeurs admises pour ces facteurs a été déduit des essais préliminaires effectués et les niveaux codés et originaux pour ces facteurs sont donnés dans le tableau (Tableau 3.2).

La transformation d'une variable réelle x_i en variable codée X_i s'obtient à partir de la relation :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \quad (1)$$

$$x_i^0 = \frac{x_{max} + x_{min}}{2} \quad (2)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{max} - x_{min}}{2} \quad (3)$$

Où X_i est la variable codée, x_i est la valeur réelle, le x_i^0 est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le Δx_i est le pas de la variation de la variable réelle.

Tableau .3.2. Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental

Facteur	Symbole	Domaine expérimental
X_1	Concentration de l'agent coagulant (mg/l)	200-1200
X_2	Temps d'agitation lente (min)	10-40
X_3	Nature de l'agent coagulant (A : $FeCl_3$; B : $Al_2(SO_4)_3$)	A ou B

Les données expérimentales peuvent être estimées par un modèle polynômial de second ordre utilisé dans l'analyse de réponses (Y) :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Où Y désigne la réponse prévue, x_i renvoie aux niveaux codés des variables d'entrée β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} sont les coefficients de régression et n est le nombre total de variables conçues.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2$$

Où β_0 est une constante, β_1 , β_2 et β_3 sont les coefficients traduisant le poids linéaire de x_1 , de x_2 et de x_3 , respectivement β_{12} , β_{13} et β_{23} sont les coefficients traduisant les interactions entre les variables β_{11} , β_{22} et β_{33} des coefficients traduisant l'influence quadratique de x_1 , de x_2 et de x_3 .

La qualité de ce modèle et de sa puissance de prévision sont liées au coefficient de détermination, R^2 . Les réponses fixes comme objectifs dans ce processus sont Y_2 (% d'élimination de la turbidité) et Y_3 (% d'élimination de la DCO). Le modèle de la réponse extérieure correspondant au plan d'expérience D-optimal tient compte de tous les principaux facteurs maintenus et de leurs interactions.

Ce type de plan (D-optimal) a permis l'étude des facteurs multiples avec la variation des niveaux en utilisant un nombre minimal d'expériences.

3.2.2.2. Analyse de la conception d'expériences

Les modalités de D-Optimal comprennent 18 expériences de coagulation dont quatre répétitions pour le calcul de l'erreur pure (points centre). Le Tableau 3.3 représente la matrice de la coagulation-décantation.

Tableau .3.3. Matrice coagulation-décantation

N° Exp	C_{coag}	tps	Nature _{coag}	pH	% d'abattement de la Turb (NTU)	% d'abattement de la DCO
1	200	10	FeCl ₃	08.31	74.1	64.14
2	1200	10	FeCl ₃	06.69	94.66	50.95
3	200	40	FeCl ₃	10.11	50.75	44.91
4	1200	40	FeCl ₃	06.58	51.9	5.08
5	200	30	FeCl ₃	10.97	86.9	72.76
6	1200	20	FeCl ₃	10.13	96.16	70.53
7	533.33	10	FeCl ₃	08.74	77.54	50.22
8	866.66	40	FeCl ₃	09.13	40.07	28.31
9	200	10	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.43	52.27	74.44
10	1200	10	Al ₂ (SO ₄) ₃	08.07	95.32	71.62
11	200	40	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.87	18.9	60
12	1200	40	Al ₂ (SO ₄) ₃	08.29	99.3	75.18
13	1200	30	Al ₂ (SO ₄) ₃	07.52	99.26	73.68
14	533.33	40	Al ₂ (SO ₄) ₃	08.20	77.95	66.81
15	700	25	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.03	71.89	43.58
16	700	25	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.03	71.89	45.60
17	700	25	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.03	71.89	48.90
18	700	25	Al ₂ (SO ₄) ₃	10.03	71.89	51.10

3.2.2.3. Effet propre des facteurs sur les réponses du système

Avant de procéder à l'évaluation de l'efficacité de l'opération de traitement, on a pu établir théoriquement l'effet propre de chaque facteur sur les réponses retenues (Figures 3.7 et 3.8). L'examen de ces figures montre que l'effet linéaire de la concentration du coagulant (X_1), celui de la nature du coagulant ($X_3(B)$), le terme d'interaction entre la concentration du coagulant et le temps de coagulation (X_1X_2) et le terme d'interaction entre la concentration du coagulant et sa nature ($X_1 \cdot X_3(B)$) sont significatifs, alors que les autres (X_2 , $X_3(A)$, X_2^2 , $X_1X_3(A)$, $X_2X_3(A)$) n'affectent pas l'élimination de la turbidité.

Toutefois, pour l'enlèvement de la DCO, il a été remarqué que les effets linéaires de X_1 , $X_3(B)$, le terme d'interaction de X_1X_2 , $X_1X_3(B)$ et $X_2X_3(B)$ et la contribution quadratique X_1^2 sont des modèles importants. Autres coefficients tels que X_2 , $X_3(A)$, X_2^2 , $X_1X_3(A)$ et $X_2X_3(A)$ se sont révélés négligeables.

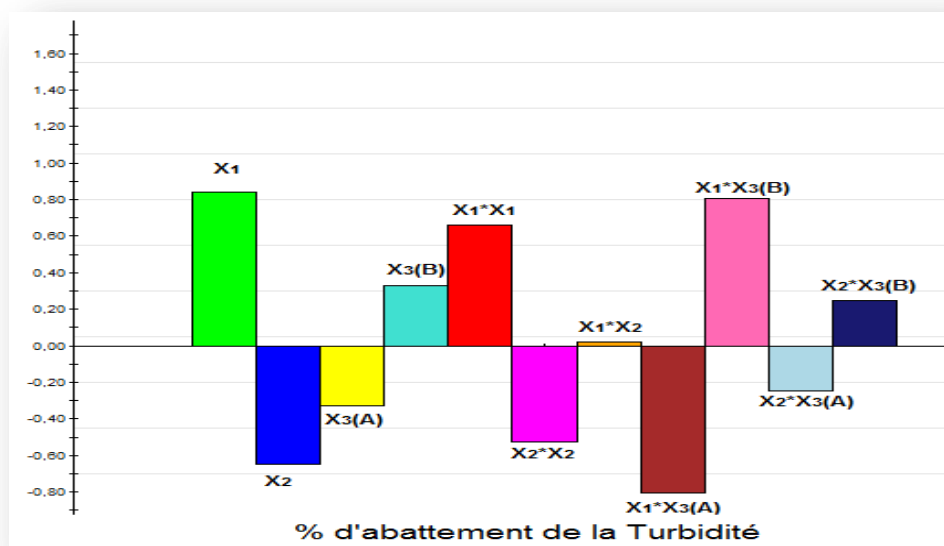


Figure .3.7. Effets propres des facteurs opératoires sur la turbidité

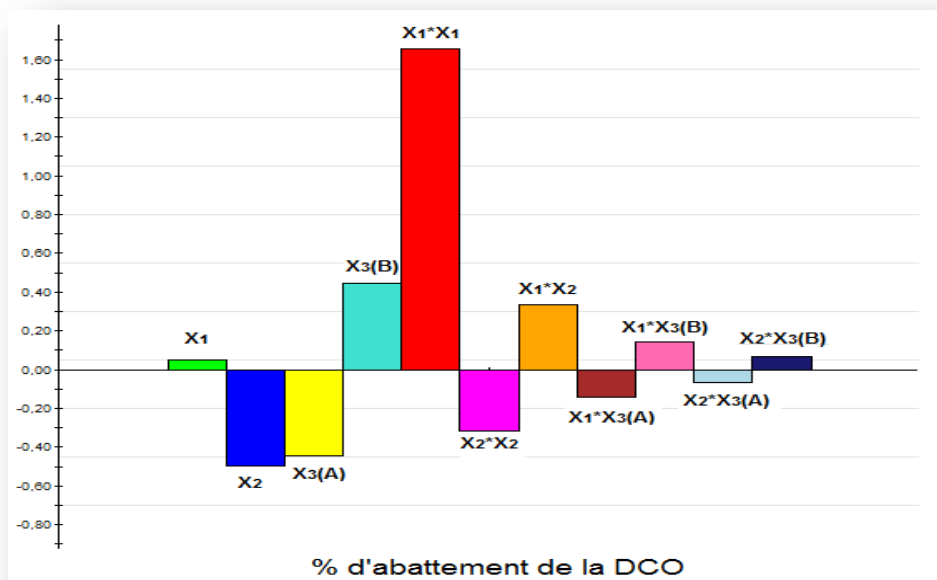


Figure .3.8. Effet propre des facteurs opératoires sur la DCO

Les effets des facteurs et des interactions influents sont donnés dans le Tableau 3.4. A partir des éléments de ce tableau, l'analyse montre que la concentration de l'agent coagulant (X_1) est toujours le facteur prépondérant par son effet remarquable sur l'abattement de la turbidité. Ces résultats montrent aussi que l'effet de la nature de l'agent coagulant ($X_3(B)$) sur les réponses du système est similaire.

Tableau .3.4. Effets des facteurs et des interactions sur les réponses pour le plan d'étude des effets

Facteur	% d'abattement de la turbidité	% d'abattement de la DCO
X ₁	13.150	0.699
X ₂	-10.141	-0.6791
X ₃ (A)	-05.110	-0.6062
X ₃ (B)	05.110	0.6062
X ₁ *X ₁	10.324	22.617
X ₂ *X ₂	-08.193	-0.4294
X ₁ *X ₂	00.298	0.4578
X ₁ *X ₃ (A)	-12.594	-0.1976
X ₁ *X ₃ (B)	12.594	0.1976
X ₂ *X ₃ (A)	-03.866	-0.0882
X ₁ *X ₃ (B)	03.866	0.0882

3.2.2.4. Modélisation en surfaces de réponse

L'étude des effets des facteurs a donc permis ici de donner plusieurs réglages permettant d'optimiser les variables opératoires conduisant à une meilleure efficacité de traitement de l'effluent laitier. Dans la section suivante, la méthodologie des surfaces de réponse va être utilisée afin d'améliorer les résultats de l'abattement de la turbidité et de la DCO en allant chercher un point optimal au-delà des niveaux fixés pour l'étude des effets.

Les résultats expérimentaux obtenus sont analysés par une procédure de régression de surface de réponse d'un système d'analyse statistique et sont évalués sous la forme d'une équation polynomiale de deuxième ordre.

Les modèles de régression quadratique pour l'abattement de la turbidité (Y_{2A} , Y_{2B}) et de la demande chimique en oxygène (Y_{3A} , Y_{3B}) en termes de facteurs codés sont :

$$Y_{2A} = 69.963 + 13.150X_1 - 10.141X_2 - 5.110X_3 + 10.324X_1^2 - 8.193X_2^2 + 0.298X_1X_2 - 12.594X_1X_3 - 3.866X_2X_3$$

$$Y_{2B} = 69.963 + 13.150X_1 - 10.141X_2 + 5.110X_3 + 10.324X_1^2 - 8.193X_2^2 + 0.298X_1X_2 + 12.594X_1X_3 + 3.866X_2X_3$$

$$Y_{3A} = 45.173 + 0.699X_1 - 6.791X_2 - 6.062X_3 + 22.617X_1^2 - 4.294X_2^2 + 4.577X_1X_2 - 1.976X_1X_3 - 0.882X_2X_3$$

$$Y_{3B} = 45.173 + 0.699X_1 - 6.791X_2 + 6.062X_3 + 22.617X_1^2 - 4.294X_2^2 + 4.577X_1X_2 + 1.976X_1X_3 + 0.882X_2X_3$$

3.2.2.5. Analyse statistique des résultats

Les modèles de régression de second ordre obtenus pour les variables d'opération de l'abattement de la turbidité et de la DCO sont assez satisfaisants comme le montre les figures 3.9 et 3.10 présentant les valeurs prédites par les modèles et les valeurs obtenues expérimentalement. La confrontation des valeurs estimées et expérimentales permet de confirmer la qualité de la modélisation et l'absence d'effet de courbure du modèle.

Une valeur élevée de R^2 , près de 1, est souhaitable et le R^2 prévu (prédit) doit être en accord raisonnable avec le $R^2_{\text{ajusté}}$ pour un modèle significatif. De plus, la valeur du coefficient de détermination R^2 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO sont de l'ordre de 0.868 et 0.765 respectivement. Dans ce cas, on a 13.2- 23.5 % de toute

la variation qui n'est pas expliquée par le modèle. Les valeurs de $R^2_{\text{ajusté}}$ sont de 0.717 et de 0.497 pour l'abatement de la turbidité et de la DCO respectivement.

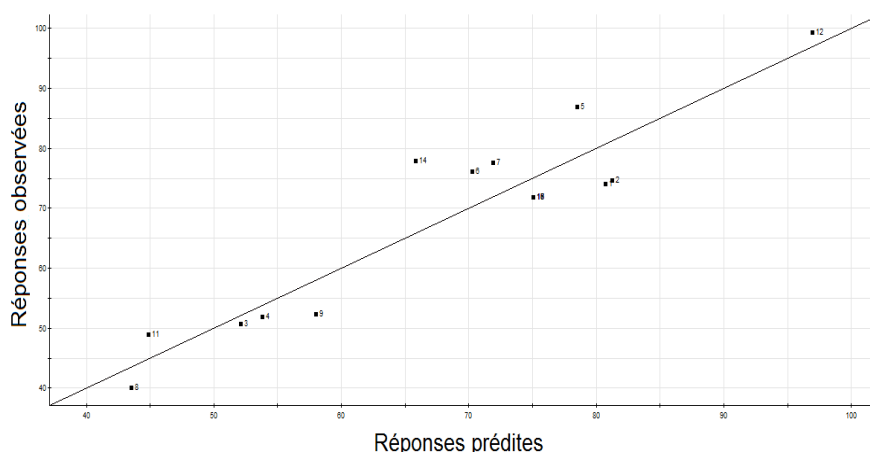


Figure .3.9. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité)

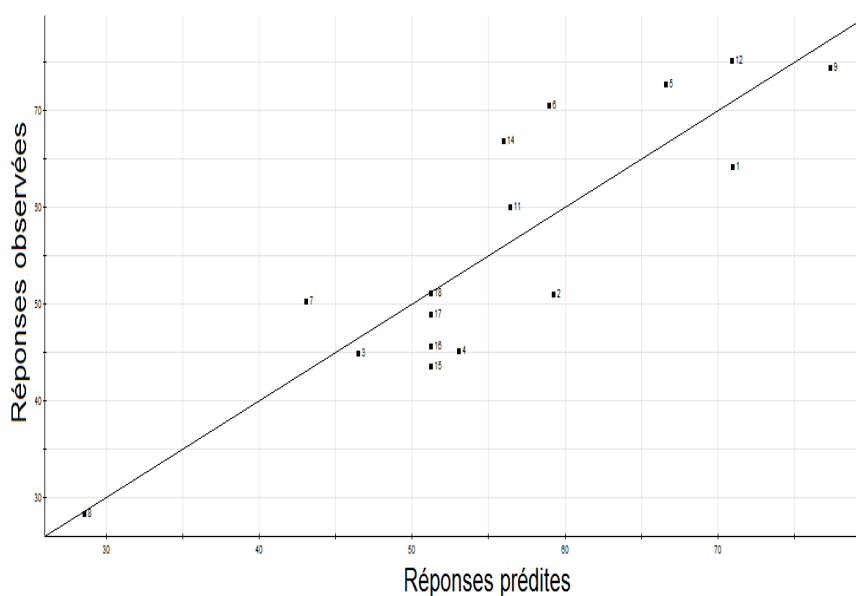


Figure .3.10. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la DCO)

La qualité descriptive du modèle est ici illustrée mais une deuxième analyse de variance par le biais du tableau ANOVA [136], va permettre de vérifier cette conclusion.

Le test statistique du modèle a été examiné avec le test statistique de Fisher pour l'analyse de la variance (ANOVA). Les résultats de L'ANOVA pour l'abatement de la turbidité et de la DCO sont donnés dans le Tableau 3.5. L'ANOVA de ces réponses a prouvé que les deux modèles sont fortement significatifs selon la valeur de la

statistique de F (le rapport de la moyenne des carrés due à la régression et de la moyenne des carrés résiduelle), ($F_{\text{modèle}}(\text{TURB}) = 5.756$ et $F_{\text{modèle}}(\text{DCO}) = 2.854$) et une valeur de probabilité ($P = 0.016$ et 0.092). Pour une valeur de P inférieur à 0.01 indique que le modèle est considéré statistiquement significatif [137].

Tableau 3.5. ANOVA : analyse de régression
(Abattement de la turbidité et de la DCO)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carrés moyens	F	Proba (P)
Abattement de la turbidité					
Modèle (régression)	3192.03	8	399.003	5.756	0.016
Résiduelle	485.154	7	69.307		
Fit	485.154	4	121.288	--	--
Erreur pure	3,0127e-012	3	1,00423e-012		
Abattement de la DCO					
Modèle (régression)	2145.28	8	268.16	2.854	0.092
Résiduelle	657.72	7	93.96		
Fit	623.991	4	155.998	13.875	0.028
Erreur pure	33.728	3	11.242		

– Turbidité : $R^2=0.868$, $R^2_{\text{ajusté}}=0.717$; DCO : $R^2=0.765$ $R^2_{\text{ajusté}}=0.497$.

La dernière étape consiste à analyser les coefficients des deux modèles. Ceux-ci sont donnés dans le Tableau 3.6.

A partir de ces tableaux, seuls les coefficients apportant une qualité descriptive aux modèles seront conservés, soit : $\{\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{13A}, \beta_{13B}\}$ et $\{\beta_0, \beta_1\}$ pour le modèle de l'abattement de la turbidité et de la DCO respectivement. L'estimation des deux réponses peut alors être réécrite sous la forme des équations suivantes:

– $Y_{2A} = 69.963 + 13.150X_1 - 10.141X_2 - 12.594X_1X_3$

– $Y_{2B} = 69.963 + 13.150X_1 - 10.141X_2 + 12.594X_1X_3$

– $Y_{3A} = Y_{3B} = 45.173 + 0.699X_1$

Tableau .3.6. ANOVA : analyse des coefficients du modèle
(Abattement de la turbidité et de la DCO)

Coefficient	Valeur	Erreur type	P
Abattement de la turbidité			
β_0	69.963	4.291	7.955e-007
β_1	13.150	3.717	0.009
β_2	-10.141	3.348	0.019
β_{3A}	-5.110	2.731	0.103
β_{3B}	5.110	2.731	0.103
β_{11}	10.324	6.410	0.151
β_{22}	-8.193	5.120	0.153
β_{12}	0.298	3.965	0.942
β_{13A}	-12.594	3.717	0.011
β_{13B}	12.594	3.717	0.011
β_{23A}	-3.866	3.348	0.286
β_{23B}	3.866	3.348	0.286
Abattement de la DCO			
β_0	45.173	4.996	4.141e-005
β_1	0.699	4.328	0.876
β_2	-6.791	3.898	0.125
β_{3A}	-6.062	3.180	0.098
β_{3B}	6.062	3.180	0.0983
β_{11}	22.617	7.463	0,019
β_{22}	-4.294	5.962	0.494
β_{12}	4.577	4.616	0.354
β_{13A}	-1.976	4.328	0.661
β_{13B}	1.976	4.328	0.661
β_{23A}	-0.882	3.898	0.827
β_{23B}	0.882	3.898	0.827

3.2.2.6. Analyse graphique des résultats

Le domaine expérimental étant choisi à partir de la variation de trois facteurs, il est difficile de restituer de façon simple la variation de la réponse. On a donc recours à des coupes de projections qui consistent à fixer un niveau donné à certains facteurs. Les espaces de représentation des surfaces de réponse sont définis à partir de la variation de deux facteurs. Nous utiliserons le logiciel de plan d'expériences MODDE 6 pour la construction de ces graphiques. L'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous deux formes : les surfaces de réponse et les courbes iso-réponses.

Dans ce travail, la restitution des équations a été réalisée sous formes de courbes iso-réponses seulement.

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes iso-réponses. Ces dernières constituent une projection de surface de réponse dans le plan horizontal (Figures 3.11 et 3.12). Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse. Au-delà de deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. En mettant les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso-réponses, nous pouvons analyser l'effet des facteurs sur la réponse.

Les figures 3.11 et 3.12 regroupent les courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction de la concentration de l'agent coagulant et du temps de coagulation en maintenant X_3 (la nature de l'agent coagulant) fixe.

On peut voir sur les courbes de la figure 3.11, dans le domaine expérimental que les maximum du % d'abattement de la turbidité et de la DCO sont atteints dans les intervalles [1000, 1200] et [200, 300] mg/l d'agent coagulant (FeCl_3), respectivement. Alors que le temps de coagulation pour les deux % d'abattement est compris entre [10-20] min.

Sur la figure 3.12, la concentration optimale d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est comprise entre [1000-1200] mg/l et le temps optimal entre [10 et 30] minutes. D'après cette figure, on peut voir que l'augmentation de la concentration de l'agent coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) entraîne une diminution des % d'abattement de la turbidité et de la DCO, ce qui est le cas de FeCl_3 dans la figure 3.15. Donc la concentration de l'agent coagulant a un effet positif sur les deux réponses. En effet le temps de coagulation a un effet négatif sur la réponse qui se traduit par la diminution des % d'abattement de la turbidité et de la DCO lorsqu'on augmente le temps.

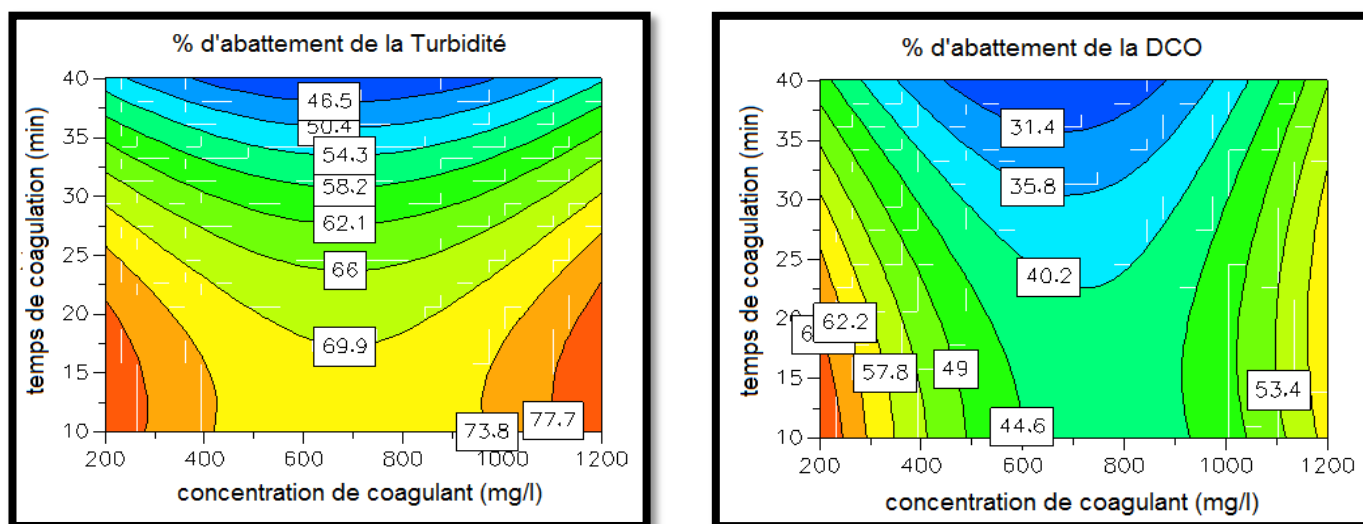


Figure .3.11. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'effluent en fonction de la [coagulant] et le temps de coagulation, $X_3 = \text{FeCl}_3$.

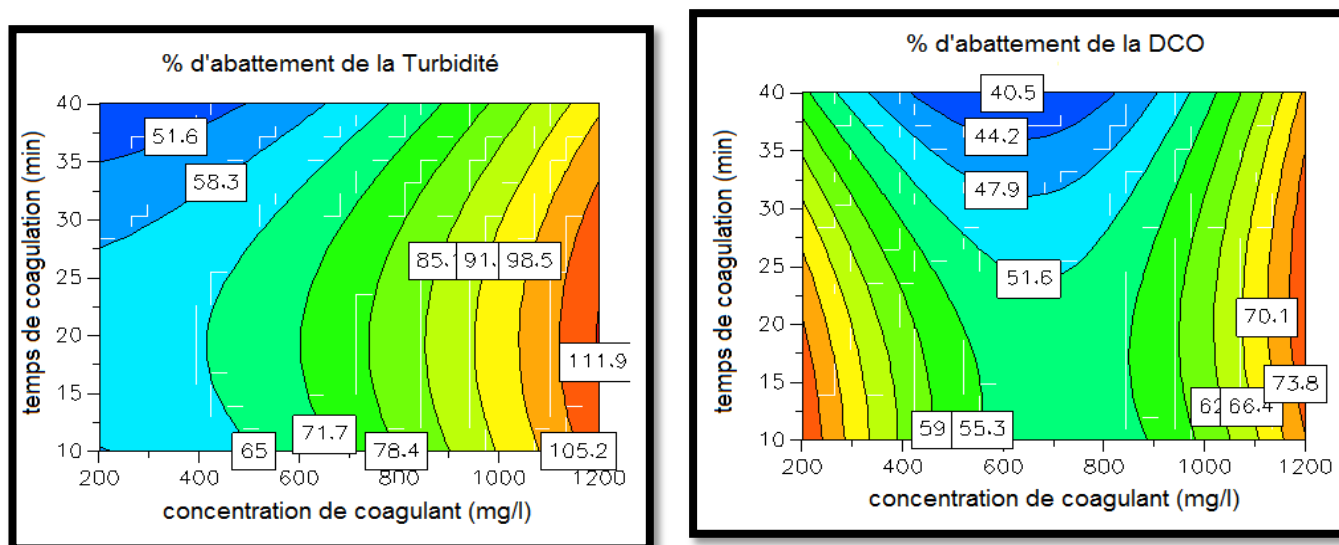


Figure .3.12. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'effluent en fonction de la [coagulant] et le temps de coagulation, $X_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3.2.2.7. Optimisation du procédé de coagulation-décantation de l'effluent laitier

Le but de cette optimisation consiste à trouver l'ensemble des valeurs des variables opératoires (facteurs) qui conduisent à la réponse souhaitée. On va tenter de déterminer les conditions expérimentales optimales d'un traitement par coagulation-décantation d'un effluent.

Après analyse du système et modélisation de la réponse en fonction des différents facteurs, l'optimum peut être localisé par la méthode du tracé des courbes de surface de réponses et iso-réponses. Compte tenu des résultats précédents (Figures 3.15 et 3.16) qui montrent l'effet positif de la concentration de l'agent coagulant sur la réponse du système, on peut d'une part visualiser et analyser l'effet des facteurs les plus significatifs sur la réponse et d'autre part rechercher les conditions les plus favorables à l'obtention d'un meilleur traitement de cet effluent.

Il apparaît nettement sur les courbes d'iso-réponses de la figure 3.12, l'existence d'une région optimale qui correspond à 98.5% et 73.8% d'abattement de turbidité et de DCO, respectivement quand $X_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Les résultats de l'optimisation sont rassemblés dans le Tableau 3.7. Ces valeurs optimales sont expérimentalement validées. Ces résultats témoignent que la méthodologie en surface de réponse (RSM) peut ainsi être un bon outil d'optimisation dans le domaine de traitement des effluents laitiers.

Tableau 3.7. Valeurs optimales des variables opératoires

Paramètres optimaux			Abattement de la turbidité (%)		Abattement de la DCO (%)	
Concentration de l'agent coagulant (mg/l)	Temps de coagulation (min)	Nature du coagulant (A, B)	Prédite	expérimentale	prédite	expérimentale
			1199.95	21.52	B	112.08

3.3. Traitement par électrocoagulation

3.3.1. Description du processus d'électrocoagulation

Pendant le processus d'électrocoagulation on observe les phénomènes suivants :

- Une agitation de l'émulsion due à l'attraction des microgouttelettes vers l'anode;

- Un dégagement gazeux au voisinage des deux électrodes, l'hydrogène (H₂) à la cathode et l'oxygène (O₂) à l'anode, ces microbulles de gaz participent à l'agitation et l'hydrogène évite la formation de dépôt sur la cathode;
- Une formation lente des floccs;
- L'apparition de mousse à la surface de la solution à traiter, le dégagement d'oxygène d'hydrogène forme ces mousses abondantes, qui entraînent les floccs huileux vers la surface et favorisent la récupération des boues par flottation;
- Une flottation des floccs formés de plus en plus marqués en fonction du temps, de couleur verdâtre (présence de Fe(OH)_{2(s)}) et de couleur rouille (présence de Fe(OH)_{3(s)}) à pH basique [138].
- Une certaine quantité de boue décante à la fin de l'essai.

En fin d'opération, on observe un dépôt de floccs sur l'anode. Ces floccs sont de couleur verte (présence de Fe(OH)_{2(s)}, pH basique).

3.3.2. Stratégie expérimentale

En utilisant le même plan d'expériences de type D-Optimal, que celui employé pour le traitement par coagulation-décantation, on s'est proposé d'évaluer et d'optimiser les conditions opératoires et aussi d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur l'abattement de la DCO et la turbidité et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée.

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient le pH initial pH_i(X₁), le temps d'électrocoagulation (X₂) et la densité de courant (X₃). Les réponses sont Y₁ (% d'élimination de la turbidité) et Y₂ (% d'élimination de la DCO). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences.

L'intervalle des valeurs admises pour ces facteurs a été déduit des essais préliminaires effectués et les niveaux codés et originaux pour ces facteurs sont donnés dans le tableau (Tableau 3.8). La transformation d'une variable réelle x_i en variable codée X_i s'obtient à partir de la relation :

$$X_i = \frac{x_i - x_i^0}{\Delta x_i} \quad (1)$$

$$x_i^0 = \frac{x_{max} + x_{min}}{2} \quad (2)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_{max} - x_{min}}{2} \quad (3)$$

Où X_i est la variable codée, x_i est la valeur réelle, le x_i^0 est la valeur réelle au centre du domaine expérimental, et le Δx_i est le pas de la variation de la variable réelle.

Tableau .3.8. Variables indépendantes et niveaux correspondants dans le domaine expérimental

Facteur	Symbole	Domaine expérimental
X_1	pH initial pH_i	4-7
X_2	Temps d'EC (min)	15-90
X_3	Densité de courant (mA/cm^2)	20-80

Les données expérimentales peuvent être estimées par un modèle polynômial de second ordre utilisé dans l'analyse de réponse (Y) est le suivant :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

Où Y désigne la réponse prévue, x_i renvoie aux niveaux codés des variables d'entrée β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} sont les coefficients de régression et n est le nombre total de variables conçues.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2$$

Où β_0 est une constante β_1 , β_2 et β_3 sont les coefficients traduisant le poids linéaire de x_1 , de x_2 et de x_3 , respectivement β_{12} , β_{13} et β_{23} sont les coefficients traduisant les interactions entre les variables β_{11} , β_{22} et β_{33} des coefficients traduisant l'influence quadratique de x_1 , de x_2 et de x_3 .

La qualité de ce modèle et de sa puissance de prévision sont liées au coefficient de détermination, R^2 . Les réponses fixes comme objectifs dans ce processus sont Y_2 (% d'élimination de la turbidité) et Y_3 (% d'élimination de la DCO). Le modèle de la réponse extérieure correspondant au plan d'expérience D-optimal tient compte de tous les principaux facteurs maintenus et de leurs interactions. Ce type de plan (D-optimal) a permis l'étude des facteurs multiples avec la variation des niveaux en utilisant un nombre minimal d'expériences.

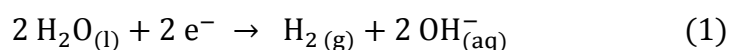
3.3.3. Analyse de la conception d'expériences

Les modalités de D-Optimal comprennent 13 expériences d'électrocoagulation dont trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (points du centre). Le Tableau 3.9 représente la matrice de l'électrocoagulation.

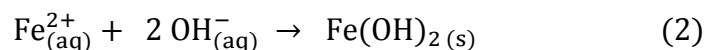
Tableau .3.9. Matrice électrocoagulation

N° Exp	pH _i	tps	Densité de courant	pH _{Final}	% d'abattement de la Turb (NTU)	% d'abattement de la DCO
1	04	15	20	06.65	82.8	46.04
2	04	90	20	07.60	95.37	72.76
3	04	15	80	09.83	92.76	20.35
4	09	90	80	10.68	90.87	34.33
5	04	52.5	50	06.65	94.44	20.71
6	09	52.5	50	10.83	82.87	27.93
7	6.5	15	50	09.86	41.66	11.91
8	6.5	90	50	09.29	97.87	67.96
9	6.5	52.5	20	10.54	93.71	35.93
10	6.5	52.5	80	08.90	83.10	27.93
11	6.5	52.5	50	09.50	76.85	13.51
12	6.5	52.5	50	09.50	76.85	13.51
13	6.5	52.5	50	09.50	76.85	13.51

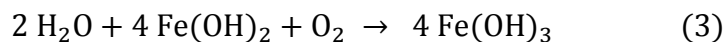
D'après le tableau 3.9, on remarque que le pH augmente régulièrement au cours du processus d'électrocoagulation jusqu'à un pH basique. Cette augmentation du pH est due à la formation à la cathode d'ions hydroxydes provenant de la réaction de réduction des molécules selon la réaction :



On constate que l'emploi d'électrodes de fer conduit à la formation de floccs de couleur verte au niveau de l'anode à un pH basique, signe de la formation d'hydroxydes ferreux selon la réaction :



Par contre, en phase aqueuse, les ions Fe^{2+} sont oxydés en ions Fe^{3+} par l'oxygène dissous et on constate la formation d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de couleur rouille, selon la réaction :



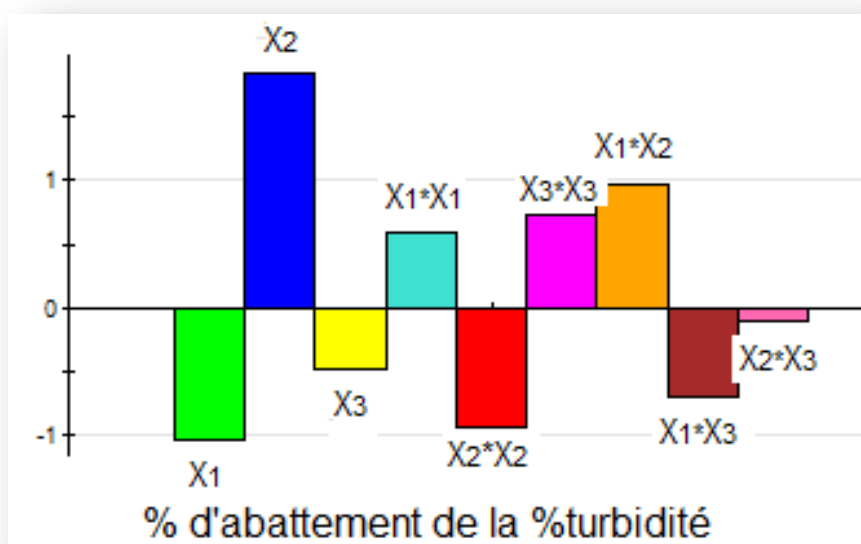
Des chercheurs ont montré que durant le processus d'électrocoagulation, le pH de l'eau augmente approximativement d'une unité [139,140]. De même l'augmentation du pH est due au dégagement de l'hydrogène à la cathode [74].

3.3.4. Effets propres des facteurs sur les réponses du système

Avant de procéder à l'évaluation de l'efficacité de l'opération de traitement, on a pu établir théoriquement l'effet propre de chaque facteur sur les réponses retenues (Figure 3.13).

D'après cette figure, on constate que l'effet linéaire du temps d'électrocoagulation X_2 , les contributions quadratiques X_1^2 , X_3^2 et les facteurs d'interaction entre X_1 et X_2 sont significants, alors que les autres : X_1 , X_2 , X_2^2 , X_2X_3 , X_1X_3 n'affectent pas le % d'abattement de la turbidité.

Toutefois, pour l'enlèvement de la DCO, il a été remarqué que le effet linéaire X_2 , le terme d'interaction de X_1X_3 et la contribution quadratique X_1^2 , X_2^2 et X_3^2 sont des modèles importants.



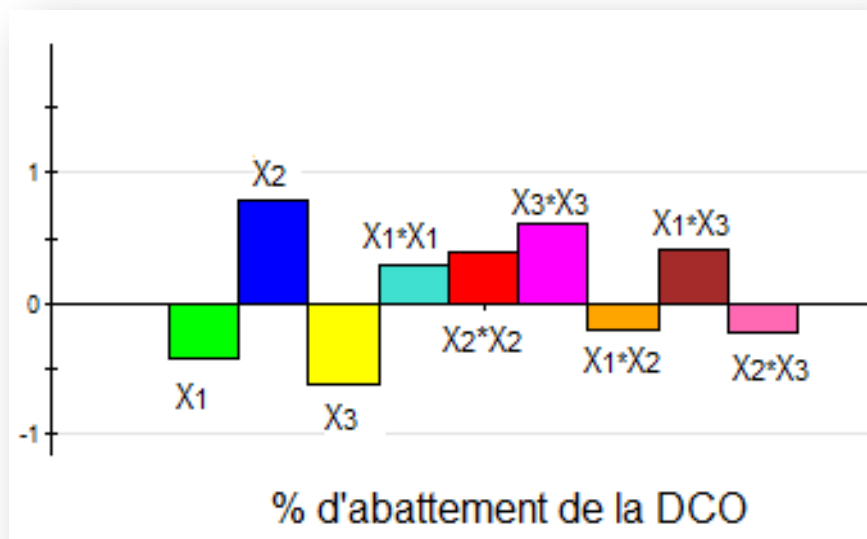


Figure .3.13. Effets propres des facteurs opératoires sur les pourcentages d'abattement de la turbidité et la DCO

Les effets des facteurs et des interactions influents sont donnés dans le tableau 3.10. A partir des éléments de ce tableau, l'analyse montre que le temps d'électrocoagulation (X_2) est toujours le facteur prépondérant par son effet remarquable sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Ces résultats montrent aussi que l'effet des contributions quadratiques de pH initial et de densité de courant (X_1^2 , X_3^2) sur les réponses du système est similaire.

Tableau .3.10. Effets des facteurs et des interactions sur les réponses pour le plan d'étude des effets

Facteur	% d'abattement de la turbidité	% d'abattement de la DCO
X_1	-7.662	-3.694
X_2	13.634	7.100
X_3	-3.600	-5.534
$X_1 * X_1$	4.426	2.592
$X_2 * X_2$	-6.968	3.430
$X_3 * X_3$	5.464	5.441
$X_1 * X_2$	7.167	-1.791
$X_1 * X_3$	-5.175	3.690
$X_2 * X_3$	-0.767	-1.956

3.3.5. Modélisation en surfaces de réponse

L'étude des effets des facteurs a donc permis ici de donner plusieurs réglages permettant d'optimiser les variables opératoires conduisant à une meilleure efficacité de traitement de l'effluent laitier. Dans la section suivante, la méthodologie des surfaces de réponse va être utilisée afin d'améliorer les résultats de l'abattement de la turbidité et de la DCO en allant chercher un point optimal au-delà des niveaux fixés pour l'étude des effets.

Les résultats expérimentaux obtenus sont analysés par une procédure de régression de surface de réponse d'un système d'analyse statistique et sont évalués sous la forme d'une équation polynomiale de deuxième ordre.

Les modèles de régression quadratique pour l'abattement de la turbidité Y_1 et de l'abattement de la demande chimique en oxygène Y_2 en termes de facteurs codés sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 - Y_1 &= 80,001 - 7.662X_1 + 13.634X_2 - 3.600X_3 + 4.426X_1^2 - 6.968X_2^2 + 5.464X_3^3 + \\
 & 7.167X_1X_2 - 5.175X_1X_3 - 0.767X_2X_3 \\
 - Y_2 &= 18.531 - 3.694X_1 + 7.100X_2 - 5.534X_3 + 2.592X_1^2 + 3.430X_2^2 + 5.441X_3^3 - \\
 & 1.791X_1X_2 + 3.690X_1X_3 - 1.956X_2X_3
 \end{aligned}$$

3.3.6. Analyse statistique des résultats

Les modèles de régression de second ordre obtenus pour les variables d'opération de l'abattement de la turbidité et de la DCO sont assez satisfaisants comme le montre les figures 3.14 et 3.15 présentant les valeurs prédites par les modèles et les valeurs obtenues expérimentalement puisque elles sont proches des lignes droites pour l'abattement de la turbidité et assez proches pour celui de la DCO. La confrontation des valeurs estimées et expérimentales permet de confirmer la qualité de la modélisation et l'absence d'effet de courbure du modèle.

Une valeur élevée de R^2 , près de 1, est souhaitable et le R^2 prévu (prédit) doit être en accord raisonnable avec le $R^2_{\text{ajusté}}$ pour un modèle significatif. De plus, les valeurs des coefficients de détermination R^2 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO sont de l'ordre de 0.921 et 0.879 respectivement. Dans ce cas, on a 7.9 et 12.1 % de toute la variation qui n'est pas expliqué par le modèle. Les valeurs de $R^2_{\text{ajusté}}$ sont de 0.685 et de 0.514 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO respectivement.

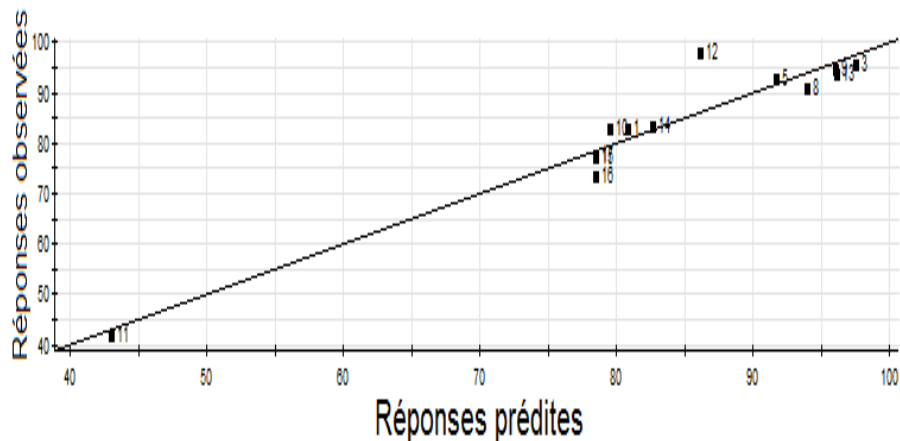


Figure .3.14. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la turbidité)

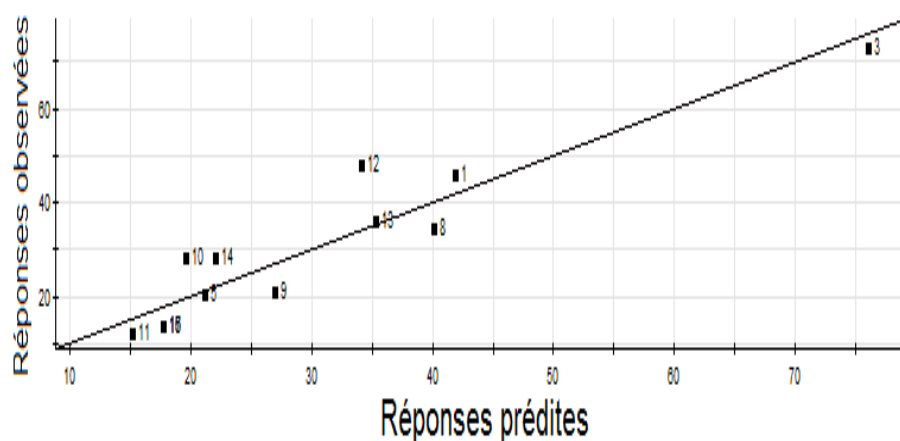


Figure .3.15. Test graphique d'adéquation du modèle (Abattement de la DCO).

La qualité descriptive du modèle est ici illustrée mais une deuxième analyse de variance par le biais de l'ANOVA, va permettre de vérifier cette conclusion.

Le test statistique du modèle a été examiné avec le test de Fisher pour l'analyse de la variance (ANOVA). Les résultats de L'ANOVA pour l'abattement de la turbidité et de la DCO sont donnés dans le tableau 3.11. L'ANOVA de ces réponses a prouvé que les deux modèles sont significatifs selon la valeur de la valeur statistique de F (le rapport de la moyenne des carrés due à la régression et de la moyenne des carrés résiduelle), ($F_{\text{modèle}}(\text{TURB}) = 3.895$ et $F_{\text{modèle}}(\text{DCO}) = 2.411$) et une valeur de probabilité $P = 0.145$ et 0.253 , respectivement. Ces valeurs sont relativement élevées, ce qui est justifié par les valeurs de R^2 .

Tableau .3.11. ANOVA : analyse de régression
(Abattement de la turbidité et de la DCO)

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carrés moyens	F	Proba (P)
Abattement de la turbidité					
Modèle (régression)	2435.31	9	270.59	3.895	0.145
Résiduelle	208.388	3	69.462		
Fit	198.782	1	198.782	41.386	0.023
Erreur pure	9.606	2	4.803		
Abattement de la DCO					
Modèle (régression)	3328.05	9	369.783	2.411	0.253
Résiduelle	460.118	3	153.373		
Fit	460.118	1	460.118	-	-
Erreur pure	0	2	0		

% d'abattement de la turbidité ($R^2=0.921$), % d'abattement de la DCO ($R^2=0.879$)

3.3.7. Analyse graphique des résultats

Le domaine expérimental étant choisi à partir de la variation de trois facteurs, il est difficile de restituer de façon simple la variation de la réponse. On a donc recours à des coupes de projections qui consistent à fixer un niveau donné à certains facteurs. Les espaces de représentation des surfaces de réponses sont définis à partir de la variation de deux facteurs. Nous utiliserons le logiciel de plan d'expériences MODDE 6 pour la construction de ces graphiques. L'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous deux formes : les surfaces de réponse et les courbes iso-réponses.

Dans ce travail, la restitution des équations a été réalisée sous formes de courbes iso-réponses.

La représentation graphique du modèle préétabli, dans l'espace des variables permet d'obtenir des courbes iso-réponses. Ces dernières constituent une projection de surface de réponse dans le plan horizontal (Figures 3.20, 3.21 et 3.22). Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur les quelles est projetée la valeur de

la réponse. Au-delà de deux facteurs, il est nécessaire de maintenir à un niveau constant les facteurs dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal. En mettant les valeurs prédites par le modèle sous forme de courbes d'iso-réponses, nous pouvons analyser l'effet des facteurs sur la réponse.

La figure 3.16 regroupe les courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et du temps d'EC en maintenant la densité de courant constante est égale à 50mA/cm^3 . On peut voir sur les courbes de cette figure, que les optimums du % d'abattement de la turbidité et de la DCO sont atteints dans les intervalles de temps d'électrocoagulation [50, 85min] et [70, 90 min] respectivement ; alors que pour le pH, l'intervalle d'optimum est le même pour les deux et est compris entre 4 et 5.

La figure 3.17 regroupe les courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et de la densité de courant à un temps d'EC fixe de 50min. D'après ces figure on remarque que les optimums du % d'abattement de la turbidité et de la DCO sont atteints dans les intervalles de densité de courant [70, 80mA/cm^2] et [20, 30mA/cm^2] respectivement ; alors que pour le pH l'intervalle d'optimum est le même pour les deux et est compris entre 4-5.5.

D'après la figure 3.18, qui représente les courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO de l'effluent en fonction du temps d'EC et de la densité de courant à un pH initial 5.5, on peut voir que les optimums du % d'abattement de la turbidité et de la DCO sont atteints dans les intervalles de densité de courant [20, 40mA/cm^2] pour les deux, et pour le pH l'intervalle d'optimum est le même pour les deux et est compris entre 4-9.

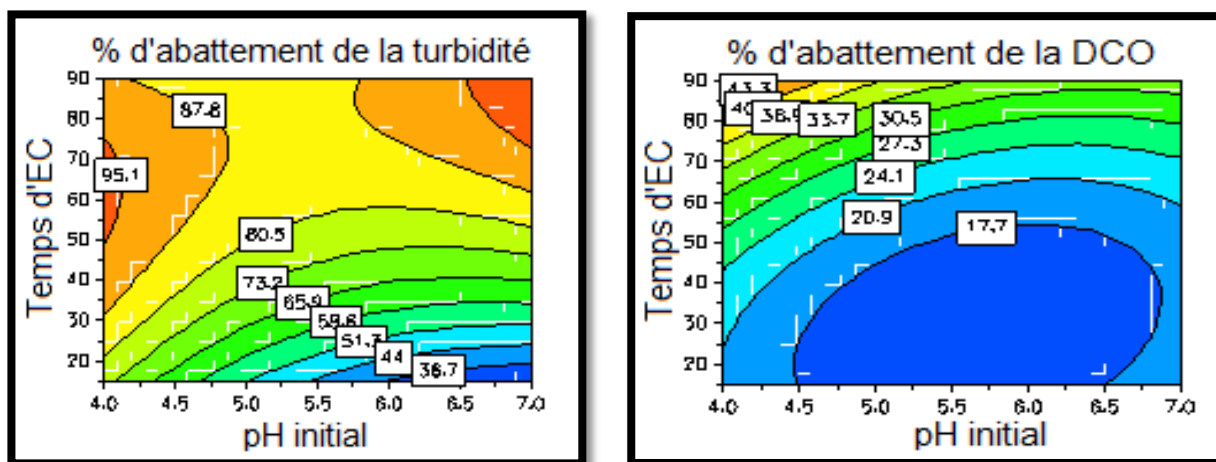


Figure .3.16. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et du temps d'EC et une densité de courant de 50mA/cm³

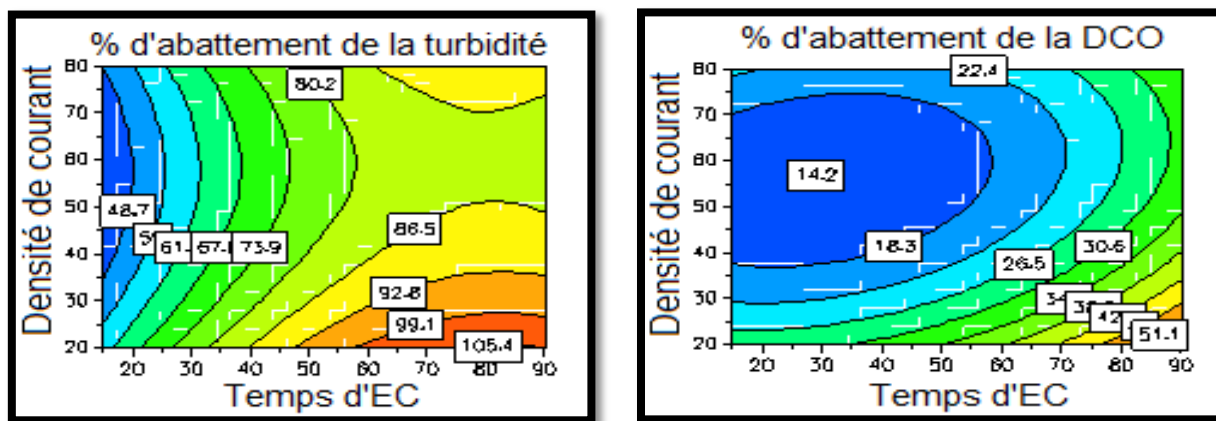


Figure .3.17. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du pH initial et de la densité de courant à un temps d'EC de 50min.

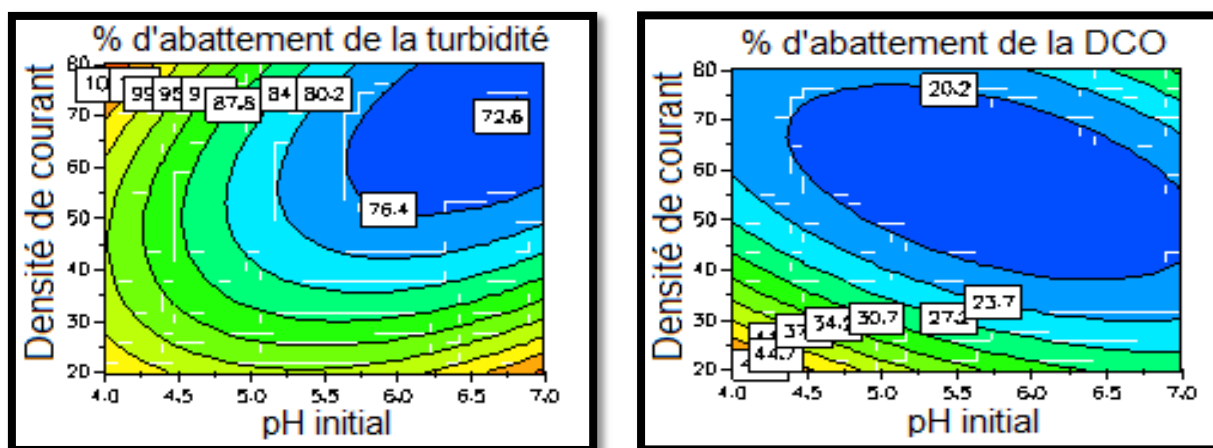


Figure .3.18. Courbes iso-réponses de l'abattement de la turbidité et de la DCO en fonction du temps d'EC et de la densité de courant à un pH initial de 5.5

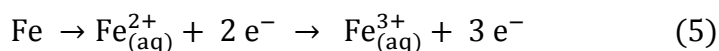
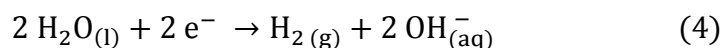
L'évolution de l'efficacité du procédé d'électrocoagulation en fonction de la densité de courant est représentée sur les figures 3.17 et 3.18. Celles-ci montrent, qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de l'efficacité du procédé pour l'élimination de la turbidité. Cette croissance du rendement d'élimination ne détermine pas seulement la quantité de coagulant généré *in situ*, mais aussi la quantité de bulles de gaz produites [141]. Il a été établi expérimentalement que, pour un temps donné, l'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la densité de courant. La quantité d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est élevée, ce qui entraîne une quantité élevée de précipités d'hydroxydes, qui adsorberont les colloïdes, ce qui favorisera la déstabilisation de l'effluent [91,142,82].

Par ailleurs, il a été montré que la densité des bulles de gaz augmente avec l'augmentation de la densité de courant et leur taille diminue [143-146] ceci entraîne un effet de flottation des floccs et la formation d'une espèce de mousse à la surface libre du bécher d'essai.

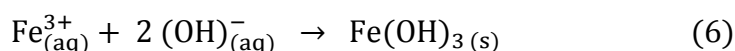
Contrairement à l'élimination de la DCO, on peut clairement voir que l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution du pourcentage d'abattement.

On constate par ailleurs que le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur l'efficacité du traitement. Le taux d'élimination de la turbidité et de la DCO augmente en fonction du temps d'électrolyse. Cette augmentation d'efficacité s'explique par une élimination des colloïdes adsorbée dans les floccs, dont la quantité augmente, qui vont être entraînés vers la surface par les microbulles de gaz produites au cours de l'opération.

Le processus d'EC en présence de fer se fait selon ces deux réactions :



Dans ce cas, l'émulsion (effluent) est déstabilisée et les microgouttelettes qui commencent à coalescer sous l'effet de leur mouvement brownien (coagulation péricinétique). À la fin, les colloïdes déstabilisés s'adsorbent sur le flocc d'hydroxyde formé par la réaction entre le Fe^{3+} et OH^- , soit :



Lors de l'électrocoagulation il y a formation de floccs de type mousse du fait qu'il y a interaction entre un flocc d'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$, les microgouttelettes déstabilisées et les microbulles de gaz (oxygène et hydrogène) formées au niveau des électrodes. Les microbulles de gaz se trouvent ainsi piégées au sein d'un flocc d'hydroxyde ferrique, constituant ainsi une mousse en surface du bécher. Cette mousse sera facilement éliminée par écumage.

3.4. Etude comparative

Notre étude comparative sera basée uniquement sur l'estimation de la quantité de coagulant utilisée ou consommée dans les deux processus de traitement (chimique et électrochimique).

La quantité de matière produite ou consommée lors d'une réaction électrochimique se calcule par la loi de Faraday et est fonction de la durée de l'opération Δt et de l'intensité de courant I . Cette loi permet d'accéder à la quantité théorique de fer dissous à l'anode connaissant la quantité d'électricité utilisée dans le réacteur. La quantité de fer dissous est calculée par l'expression [147] :

$$m = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{v_e \cdot F} \quad (1)$$

où M est la masse molaire de l'espèce considérée, F est la constante de Faraday, v_e est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Cette relation suppose que les électrons échangés ont servi effectivement à la réaction considérée.

Pour pouvoir comparer le rendement des deux procédés, on calcule la masse théorique du fer dissous en appliquant la loi de Faraday, pour pouvoir calculer la masse de chlorure ferrique hydraté équivalente qui est donnée par la relation suivante :

$$m_e = \frac{M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Fe}}} * m \quad (2)$$

Où $M_{\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ représente la masse molaire du chlorure ferrique, M_{Fe} la masse de l'ion fer et m la masse de fer dissous.

On a pris les optimums des taux d'abattement de la turbidité et de la DCO trouvés lors du traitement de l'effluent laitier par électrocoagulation pour un temps de 15min. A partir des conditions opératoires de ces optimums, on a pu calculer la masse théorique du fer dissous (m), pour pouvoir calculer la masse équivalente en chlorure

ferrique (m_e) et puis comparer ces résultats avec ceux trouvés en coagulation floculation.

Le Tableau 3.12 regroupe les valeurs des masses de fer dissous calculées par la loi de Faraday, des masses de chlorure ferrique équivalentes ainsi que les taux d'abattement appropriés aux conditions choisies.

1. $t = 15\text{min}$, $d = 20\text{mA/cm}^2$, $\text{pH}=4$, $I=0.3\text{A}$, $V=2.3\text{V}$
2. $t = 15\text{min}$, $d = 80\text{mA/cm}^2$, $\text{pH}=4$, $I=1.2\text{A}$, $V=6.8\text{V}$

Tableau .3.12. Valeurs des masses de coagulant dissoutes lors de l'électrocoagulation

	% d'abattement de la turbidité	% d'abattement de la DCO	m (g)	m_e (g)
1	82.8	46.04	0.078	0.37
2	92.76	20.35	0.31	1.5

Pour une masse proche de 0.37g, on a $0.4\text{g}=400\text{mg}$ de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le Tableau 3.13 regroupe les valeurs des taux d'abattement de la turbidité et de la DCO pour 400mg pour 10 et 20min d'agitation lente, lors du procédé de coagulation.

Tableau .3.13. Valeurs des masses de coagulant dissoutes lors de coagulation

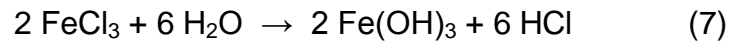
	EC (15min)	CF (10min)	CF (20min)
% d'abattement de la turbidité	82.8	95.22	65.78
% d'abattement de la DCO	46.04	95.11	87.17

On note que plus la concentration en fer est élevée, plus le rendement d'élimination l'est aussi. La diminution de la turbidité finale est due à la collision des gouttelettes suivie de leur coalescence qui entraîneraient une diminution du nombre des gouttelettes. Le processus est principalement contrôlé par le nombre de collisions gouttelettes-gouttelettes [148].

L'efficacité de déstabilisation de l'émulsion est plus importante pour le procédé de coagulation-floculation que pour l'électrocoagulation

De même, on peut affirmer que le pH diminue dès l'introduction du coagulant minéral, par suite de l'hydrolyse du chlorure ferrique (sel faible). L'introduction de

(FeCl₃, 6H₂O) entraîne une acidification du milieu selon la réaction d'hydrolyse suivante :



Le milieu devient acide dans le cas de la coagulation floculation et il reste basique dans le cas de l'électrocoagulation.

La comparaison directe entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique n'est pas simple à réaliser car les deux procédés opèrent différemment. La quantité de fer est introduite ou générée *in situ* par oxydation électrolytique de l'anode respectivement pour les deux procédés. Le pH des émulsions obtenu après le traitement pour les deux procédés est différent, celui-ci peut influencer le mode opératoire [149,147].

La procédure d'élimination de la pollution est également différente, alors que la coagulation-floculation conduit généralement à la décantation de la pollution, l'électrocoagulation entraîne une décantation et également une flottation de la pollution par les microbulles de gaz produites à la cathode et à l'anode.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consistait à étudier l'efficacité de deux procédés, l'un chimique et l'autre électrochimique, pour le traitement des effluents laitiers. Notre choix s'est porté sur la coagulation-décantation et l'électrocoagulation.

L'étude de la caractérisation physicochimique a révélé que l'effluent étudié présente deux caractéristiques principales. La première est sa richesse en matière organique facilement biodégradable. Les variations plus ou moins élevées de débit, de température, de pH et de charge polluante représentent la deuxième caractéristique.

Les essais de traitement par coagulation-décantation ont montré que les deux coagulants utilisés permettaient de débarrasser l'effluent laitier global brut de la turbidité et de diminuer sa charge organique. Le meilleur résultat d'abattement de la turbidité de 99.8%, est enregistré avec l'utilisation du coagulant (FeCl_3) avec une concentration optimale de 1200 mg/l pendant 40 min de coagulation. Alors que, seulement 400 mg/l de coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$) pendant 20 min de coagulation, suffisait pour abattre 88.72% de la DCO. Sachant que dans les mêmes conditions, le chlorure ferrique a donné un taux d'abattement de 87.17% de la DCO (valeurs très proches).

Notons aussi que l'optimisation des paramètres d'agitation lente pourra être sensiblement différente selon que le paramètre à corriger soit la teneur en matières organiques ou la turbidité lors de la floculation d'eaux naturelles.

En se basant sur la méthodologie d'un plan d'expériences de type D-Optimal, on a pu réduire le nombre d'expériences dans le but d'optimiser les conditions opératoires.

L'analyse de la variance a montré que la valeur du coefficient de corrélation R^2 , en coagulation-floculation, pour l'abattement de la turbidité et de la DCO était de l'ordre de 0.868 et 0.765 respectivement, ce qui donne une idée sur la validité du modèle quadratique développé et sa qualité prédictive.

Cette étude nous a permis aussi de connaître les effets significatifs de la nature et la concentration du coagulant sur l'efficacité du procédé.

En électrocoagulation, le modèle quadratique était plus valide, selon l'analyse de la variance et la valeur du coefficient de corrélation R^2 pour l'abattement de la turbidité et de la DCO, et qui était de l'ordre de 0.921 et 0.879.

L'analyse des effets des facteurs et des interactions a montré que le temps d'électrocoagulation est toujours le facteur prépondérant par son effet remarquable sur l'abattement de la turbidité et de la DCO. Cette analyse a montré également que l'effet des contributions quadratiques de pH initial et de densité de courant sur les réponses du système est similaire.

D'après la matrice de résultats du plan d'expérience concernant le traitement de l'effluent laitier par électrocoagulation, le meilleur résultat d'abattement de la turbidité et de la DCO était égal à 95.87 et 67.96% pour la turbidité et la DCO, respectivement, les conditions optimales de pH initial, de temps d'électrolyse et de densité de courant sont respectivement, 6.5, 90 min et 50 mA/cm².

A la fin de ce travail, on a réalisé une étude comparative entre les deux procédés de traitement. La comparaison directe entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique n'est pas simple à réaliser car les deux procédés opèrent différemment. La quantité de fer est introduite ou générée *in situ* par oxydation électrolytique de l'anode respectivement pour les deux procédés.

La procédure d'élimination de la pollution est également différente, alors que la coagulation-floculation conduit généralement à la décantation de la pollution, l'électrocoagulation entraîne une décantation et également une flottation de la pollution par les microbulles de gaz produites à la cathode et à l'anode.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant de développer ces procédés en étudiant :

- L'effet d'autres coagulants et en particulier les polyélectrolytes
- L'utilisation d'autres matériaux pour les électrodes
- Une comparaison entre les deux procédés basée sur un calcul de coût.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. G. Vidal, A. Carvalho, R. Mendez, J.M. Lema, Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters, *Bioresource Technology* 74, **2000**, 231–239.
2. B. Demirel, O. Yenigun, T.T. Onay, Anaerobic treatment of dairy wastewaters: are view, *Process Biochemistry* 4 (8), **2005**, 2583–2595.
3. C. Menoret, Traitement d'effluents concentrés par cultures fixes sur gravier ou pouzzolane. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences du Languedoc, Montpellier II, France, **2001**.
4. R. Ayeche, A. Balaska. Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, 2010.
5. X. Li, R. Zhang, Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems, *Bioprocess Engineering* 25, **2002**, 103–109.
6. L. Loperena, M.D. Ferrari, A.L. Díaz, G. Ingold, L.V. Pérez, F. Carvallo, D. Travers, R.J. Menes, C. Lareo, Isolation and selection of native microorganisms for the aerobic treatment of simulated dairy wastewaters, *Bioresource Technology* 100, **2009**, 1762–1766.
7. F. Omil, J.M. Garrido, B. Arrojo, R. Mendez, Anaerobic filter reactor performance for the treatment of complex dairy wastewater at industrial scale, *Water Research* 37, **2003**, 4099–4108.
8. A. Hamadani, M. Chennaoui, O. Assobhei, M. Mountadar, Caractérisation et traitement par coagulation décantation d'un effluent de laiterie, *Le Lait* 84, **2004**, 317–328
9. M. Turan, Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy treatment, *Desalination* 170, **2004**, 83–90
10. B. Balannec, M. Vourch, B. Chaufer, G. Dorange, Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse, *Desalination* 219, **2008**, 190–202.
11. A. Bick, J.G. Plazas, T.F. Yang, A. Raveh, J. Hagin, G. Oron, Immersed Membrane Bio Reactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: an exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA), *Desalination* 249, **2009**, 1217–1222

12. R. Moletta, M. Torrijos, Impact environnemental de la filière laitière. Techniques de l'ingénieur. Traité de génie des procédés, F1500:1-9, **1999**.
13. K. Bensadok, N. El Hanafi, F. Lapique, Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system, *Desalination* 280, 2011, pp. 244–251.
14. V.J. Violleau, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum, thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, **1999**.
15. M. Bertrand. Suivi de l'ATP et des protéines du biofilm dans un bioréacteur à lit fluidisé fermentant un perméat de lactosérum reconstitué, Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, **2002**.
16. M. Vourch, B. Balannec, B. Chaufer, G. Dorange. Nanofiltration and reverse osmosis of model process waters from the dairy industry to produce water for reuse, *Desalination* 172, **2005**, 245-256.
17. S. Castillo de Campins, Etude d'un procédé compact de traitement biologique anaérobie d'effluents laitiers, thèse de doctorat à Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Laboratoire de Biotechnologie-Bioprocédés UMR-CNRS, **2005**.
18. I. Ayhan, S. engil, M. ozacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 137, Issue 2, p.p. 1197–1205, **2006**.
19. G.D. Najafpour, B.A. Hashemiyeh, M. Asadi, M.B. Ghasemi, Biological Treatment of Dairy Wastewater in an Up flow Anaerobic Sludge-Fixed Film Bioreactor, *American-Eurasian J. Agricultural & Environmental Sciences.*, 4 (2): 251-257, **2008**.
20. P. Seesuriyacha, A. Kuntiya, K. Sasaki, C. Techapun, Biocoagulation of dairy wastewater by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 for protein recovery using micro-aerobic sequencing batch reactor (micro-aerobic SBR), *Process Biochem* 44, 2009.
21. S. Lachebi. Valorisation des rejets de l'industrie laitière par techniques membranaires (ultrafiltration), mémoire de Magister, Faculté Des Sciences de L'Ingénieur- Université M'hamed Bougara- Boumerdes, **2009**.

22. S. Tchamango, C. P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, D. Hadjiev, A. Darchen. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes, *Science Total & Environment*, p.p. 947-952, **2009**.
23. J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I. D. Mall. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies, *Water Resources*, p.p. 5867-5874, **2010**.
24. J. P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I.D. Mall, Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal, *Separation and Purification Technology*, vol. 76, no. 2, pp. 198–205, **2010**.
25. H. Nadji, Traitement biologique de l'effluent laitier, Mémoire de Master 2, Université Libanaise, Ecole Doctorale des Sciences et de Technologie, 2011.
26. H. Yahi, N. Madi, K. Midoune, Traitement d'effluents agro alimentaires par réacteur biologique séquentiel (RBS), Colloque international "E3D'12" Eau, Déchets & Développement Durable, **2011**.
27. H. Yahi, A. Hami, Caractérisation et traitement biologique par boues activées d'effluents de laiterie. *Algerian Journal of Technology*, 2, 571-580, **2008**.
28. H. Yahi, S. Sadou, A. Chaou, Traitement biologique par boues activées d'effluents liquides agro-industriels à fortes charge. Magister en Génie des Procédés, Université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, Algerie, **2009**.
29. U. Tezcan Un, E. Ozel, Electrocoagulation of yogurt industry wastewater and the production of ceramic pigments from the sludge, *Separation and Purification Technology*, Volume 120, p.p. 386–391, **2012**.
30. C. Tocchi, E. Federici, L. Fidati, R. Manzi, V. Vincigurerra, M. Petruccioli, Aerobic treatment of dairy wastewater in an industrial three-reactor plant : Effect of aeration regime on performances and on protozoan and bacterial communities, *Water Resources*, p.p. 3334-3344, **2012**.
31. F. Carvalho, A.R. Prazeres, J. Rivas, Cheese whey wastewater: Characterization and treatment, *the Science of the Total Environment*, p.p. 445-446, **2012**.
32. R. Ayeche, Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba), *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, **2012**.

33. E. Bazrafshan, H. Moein, F. K. Mostafapour, S. Nakhaie, Application of Electrocoagulation Process for Dairy Wastewater Treatment, *Journal of Chemistry*, Volume 2013, Article ID 640139, 8 pages, **2012**.
34. E. Elakkiya, M. Matheswaran, Comparison of anodic metabolisms in bioelectricity production during treatment of dairy wastewater in Microbial Fuel Cell, *Bioresource Technology*, p.p. 407-41, **2013**.
35. L.H. Andrade, F.D.S. Mendes, J.C. Espindola, M.C.S. Amaral, Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor, *Separation and Purification Technology*, Volume 126, p.p. 21–29, **2013**.
36. W. Qasim, A.V. Mane, Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques, *Water Resources and Industry*, Volume 4, p.p. 1–12, **2013**.
37. J.P. Kushwaha, V. C. Srivastava, I. D. Mall, Sequential batch reactor for dairy wastewater treatment: Parametric optimization; kinetics and waste sludge disposal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 1, Issue 4, p.p. 1036–1043, **2013**.
38. S. Fellah, B. A. Attarassi, A. H. Chafi, Etude et caractérisation des rejets liquides d'une unité de lait et de produits laitiers. Study and characterization of liquid waste unit of milk and milk products, *Journal of Materials and Environmental Science*, p.p. 2489-2494, **2013**.
39. C. Pratt, J. Deslippe, KR. Tate, Testing a Biofilter Cover Design to Mitigate Dairy Effluent Pond Methane Emissions, *Environmental Science & Technology*, p.p. 526-532, **2013**.
40. D. Sharma. Treatment of dairy waste water by electro coagulation using aluminum electrodes and settling filtration studies, *International Journal of Chemical Technology Researches*, Vol.6, No 1, p.p. 591-599, **2014**.
41. B. Ousji, C. Fersi, D. Jellouli. Caractérisation physico-chimique et traitement par ultrafiltration d'un cas réel de rejet laitier, *Desalination and Water Treatment*, **2014**.
42. D.G. Dalgleish, Food emulsions, their structures and structure-forming properties, *Food Hydrocolloids* 20, p.p. 415–422, **2006**.
43. M. Perle, S. Kimchie, G. Shelef, Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater, *Water Research* 29, p.p. 1549–1954, **1995**.

44. J-J. Fiaux, Epuration du petit-lait d'alpages par culture fixée sur lit de compost, rapport technique, **2004**.
45. G. Daufin G. Gesan-Guiziu, E. Boyaval, P. Buffierie, C. Laffrue, C. fonade, Minimisation des rejets liquides de l'industrie laitière par traitement des effluents à l'aide des procédés membranaires, Tribune de l'eau, 600 (4), p.p. 25-33, **2000**.
46. Jr. Eckenfelder, L'eau dans l'industrie, pollution, traitement, recherche de la qualité, Livre, Editeur : Paris : Entreprise moderne d'édition, **1972**.
47. J.C. Bechac, P. Boutin, P. Nuer, Traitement des eaux usées, Edition Eyrolles, Paris, **1984**.
48. Dégrement Suez, Mémento technique de l'eau, 10^{ème} édition, tome 1 et 2, **2005**.
49. I. Zongo, Etude expérimentale et théorique du procédé d'EC : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, Thèse de Doctorat INPL, **2009**.
50. K. Bebsadok, Procédé de traitement d'émulsion huile/eau et eau/huile, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, **2007**.
51. F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie, Editions CEBEDOC, Editeur Technique et Documentation, Lavoisier, 2^{ème} édition, liège, **1992**.
52. G.A. Parks, Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxide hydroxides, American Mineralogist 57, 1163, **1972**.
53. M. Stumm, J.J. Morgan, Chemical aspects of coagulation, journal American water works association, p.p. 514-518, **1962**.
54. F. Fiessinger, La coagulation, Errements Anciens et Connaissances Nouvelles, Technologies & Sciences Municipales 4, 147, **1976**.
55. P. H. Hsu, Complementary role of iron (III) and calcium in precipitation of phosphate from solution. *Environmental letter* 5(2), p.p. 115-136, **1973**.
56. H. L. Recht, M. Ghassemi, Kinetics and mechanism of precipitation and nature of precipitate obtained in phosphate removal from waste water using aluminum and iron (III) salts. *Water Pollution Control Research*. Washington, D.C: Federal Water Quality Administration, U.S. Department Interior, **1970**.
57. M.M. Zuckerman, A.H. Molof, High quality reuse water by chemical-physical waste water treatment, Journal of Water Pollution Control Federation. 42, p.p. 437-63, **1970**.

58. E. Lefebvre & B. Lagube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Water Research*, 24, p.p. 591-606, **1990**.
59. J. Duan & J. Gregory, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502, **2003**.
60. K.E. Dennett, A. Amirtharajah, T.F. Moran & J.P. Gould, Coagulation: its effect on organic matter, *Journal of American Water Works Association*, 88, 129-141, **1996**.
61. J. Fetting and H. Ratnaweera, Influence of dissolved organic matter on coagulation/Flocculation of wastewater by alum, *Water Science and Technology*, Vol 27, N° 11, p.p. 103–112, **1993**.
62. J.K. Edzwald, Algae, bubbles coagulants and dissolved and Flottation, *Water Science and Technology*, Vol 27, N°10, p.p. 67-81, **1993**.
63. J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, AGDAL, Faculté des Sciences, Rabat, **2009**.
64. A.G. EL Samrani, N. Ouaini, DV. Kaspar, Ibrika, Z. Saad, Behavior of complexing ligands during coagulation flocculation by ferriechloride, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 397– 40418, **2006**.
65. HA. Arafat, Simple physical treatment for the reuse of wastewater from textile industry in the Middle East, *Journal of Environmental Engineering and Science* 6, p.p.115-122, **2007**.
66. F.P. Gallinari, Etude comparative de la décantation et de la flottation à l'air dissous : application au traitement des eaux, thèse de doctorat d'Etat, Université Houari Boumediene, **1992**.
67. B. Bouchikhi, Z. Mecabih, S. Kacimi, Adsorption of organic matter from urban waste water bentonite modified by FE (III), Ac (III) and Cu (II), *Revue des Sciences de l'Eau*, 19 (1), p.p. 23-31, 2006.
68. Wen–Yan. Sheng, X.F. Peng, D.J. Lee and AY. Su, Coagulation of Particles through rapid mixing, *Drying technology*, 24, p.p. 1271–1276, **2006**.
69. G. Furrer, B. Lothenbach, H. Scharl and C. Ludwing, Interactions between polynuclear aluminum and heavy metal ions. *Journal of Chemical Ecology* V 3, N°3, p.p. 303-312, **1994**.

70. P.M. Nacheva, L.T. Bustillos, E.R. Camperos, S.L. Armenta and L.C. Vigueros, Characterization and coagulation–Flocculation treatability of Mexico city. Wastewater applying ferric chloride and polymers, *Water Science and Technology* 34, N° 3–4, p.p. 235–247, **1996**.
71. M.H. Ernst, *Fundamental problems in statistical mechanics*. Vol. VI. Edité par E.G.D. Cohen. North Holland Publishing Company. Amsterdam, p 329, **1985**.
72. F. Persin et M. Rumeau, Le traitement électrochimique des eaux et des effluents, *Tribune de l'eau*, 42, 539, p.p. 45–56, **1989**.
73. D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Boucherit, M.W. Naceur, A. Khelifa, A. Kellil. Study on mechanism of electrocoagulation with iron electrodes in idealized conditions and electrocoagulation of humic acids solution in batch using aluminum electrodes, *Desalination and Water Treatment*, 2008.
74. S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, R. Belkada, D. Miroud. Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by Electrocoagulation Electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode, *Chemical Engineering Journal*, 2014.
75. A.S. Kopalal, U.B. Ogutveren, Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 83-94, **2002**.
76. E.Z. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton », application à la minéralisation de colorants synthétiques*, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, Septembre **2004**.
77. L. Spyrkowicz, Hydrodynamic effects on the performance of electrocoagulation/electroflotation for the removal of dyes from textile wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 7844-7853, **2005**.
78. V. Pallier, *Élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées*, thèse de doctorat de l'université de limoges, France, **2008**.
79. D. Ghernaout, A. Badis, A. Kellil, B. Ghernaout. Application of electrocoagulation in *Escherichia coli* culture and two surface waters, *Desalination*, 2008.
80. J-M. Rovel, *Épuration électrique des eaux résiduaires des industries agro-alimentaire*, *Industries Alimentaires et Agricoles* 91, p.p. 1243-1248, **1947**.
81. P. Debillemont, *Eaux résiduaires : Traitement biologiques et physicochimique*, *Récents progrès en Génie des procédés* 10, p.p. 129-136, **1996**.

82. M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, *Chemical Engineering Science*, 61, p.p. 3602-3609, **2009**.
83. A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflotation in an external loop airlift reactor application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, *Chemical Engineering Science*, In press April, **2007**.
84. AH. Essadki, B. Gourich, CH. Vial, H. Delmas, M. Bennajah, Defluoridation of drinking water by EC/EF in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external loop airlift reactor. *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 1325-1333. **2009**.
85. N. Daneschvar, H. Ashassi-sorkhabi, A. Tizpar, Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Separation and Purification Technology*, p.p. 153-162, **2003**.
86. S. Irdemez, N. Demircioglu, Y.S. Yildiz, The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 1231-1235, **2006**.
87. A. Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A.G. Gomes, P. Morkovsky, J.R. Parga, Eric Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Separation and Purification Technology*, p.p. 204-211, 2007.
88. K. Muthukumar, M. Velan, Volumetric mass transfer coefficients in an internal loop airlift reactor with low-density particles, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81, p.p. 667-673, **2006**.
89. M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electro-coagulation of textile dye wastewater, *Separation and purification technology*, p.p. 117-125, **2004**.
90. O.T Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, *Chemosphere* 62, p.p. 181-187, **2006**.
91. O.T. Can, M. Bayramoglu, M. Kobya, Decolorisation of reactive dye solutions by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, p.p. 3391-3396, **2003**.

92. M. Koby, O.T. Can, M. Bayramglu, Treatment of textile of wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 163-178, **2003**.
93. D. Neff, Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Thèse se Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, **2003**.
94. J.A.G. Gomes, P. Daida, M. Kesmez, M. Weir, H. Moreno, J.R. Parga, G. Irwin, H. Mc Whinney, T. Grady, E. Peterson, D.L. Cocke, Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode System and characterization of product, *Journal of Hazardous Materials* 139, p.p. 220-231, **2007**.
95. Z. Zaroual, M. Azzi, N. Saib, E. Chainet, Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 73-78, **2006**.
96. M. Koby, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydiner, E. Demirbas, Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electorcoagulation. *Desalination*, p.p. 201-211, **2006**.
97. M.K. Peter, M. Argyrios, M.A. Bergougou, Y.T. Jun, Q.Ye, Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas-liquid separator, *Chemical Engineering Journal* 121, p.p. 17-26, **2006**.
98. S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010.
99. M.Y.A. Mollah, S.R. Pathak, P.K. Patil, M. Vayuvegula, T.S. Agrawal, J.A. Gomes, M. Kermez, D.L. Cocke, Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, p.p. 165-171, **2004**.
100. M. Bennajah,. Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflottation en réacteur air lift, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, **2007**.
101. M. J. Matteson, R. L. Dobson, R. W. Glenn, Jr. N. S. Kukunoor, W. H. Waits III, E. J. Clayfield, Electrocoagulation and separation of aqueous suspension of

- ultrafine particles, *Colloids Surface. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, p.p. 101-109, **1995**.
- 102.** M. Khemis, Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : application au traitement des effluents hautement chargés en impuretés organiques et minérales, Thèse de Doctorat INPL, Nancy, **2005**.
- 103.** D. Ghernaout, M. Wahib Naceur, A. Aouabed. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment, *Desalination*, 2010.
- 104.** I. Zongo, J.P. Leelerc, H.A. Maiga, J. Wéthé, F. Lopique, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of Al and iron electrodes, *Separation and Purification Technology* 66, p.p. 159-166, **2009**.
- 105.** I. Heidmann, W. Calmano, Removal of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes, *Separation and Purification Technology* 61, p.p. 15-41, **2007**.
- 106.** M. Murugananthan, G. Bhaskar Raju, S. Prabhakar, Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation, *Separation and Purification Technology* 40, p.p. 69-75, **2004**.
- 107.** Q. Zuo, X. Chen, W. Li, G. Chen, Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water, *Journal of Hazardous Materials* 159, p.p. 452-457, **2008**.
- 108.** M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, L. Cocke, Electrocoagulation (EC), science and applications, *Journal of Hazardous Materials* 84, p.p. 29-41 **2001**.
- 109.** T.H. Kim, C. Park, E.B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination* 150, p.p. 165–175, **2002**.
- 110.** M.H. Al-Malack, A.A. Bukhari and N.S. Abuzaid, Cross flow microfiltration of electrocoagulated kaolin suspension: fouling mechanism, *Journal of Membrane Science*, 243, p.p. 143-153, **2004**.
- 111.** C.L. Yang, R. Dluhy, Electrochemical generation of aluminium sorbent for fluoride dsorption, *Journal of Hazardous Materials* 94, 239, **2002**.

112. J.C. Donini, J. Kan, J. Szykarczuk, T.A. Hassan, K.L. Kar, The Operating Cost of Electrocoagulation, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72, 1007, **1994**.
113. C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Resources*. 37, p.p. 4513–4523, **2003**.
114. P.X. Sheng, Y.P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, p.p. 131–141, **2004**.
115. P. Carizarés, C.J. Jiménez, F. Martínez, M.A. Rodrigo, C. Saez, The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 163, p.p. 158-164, **2009**.
116. P. Carizarés, F. Martínez, C. Jiménez, C. Saez, M.A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil-water emulsions, *Journal of Hazardous Materials* 151, p.p. 44-51, **2008**.
117. P. Schimmerling, J-C. Sisson, A. Zaidi, *Pratique des Plans d'Expériences*, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, **1998**.
118. D. Benoist, Y. Tourbier, S. Tourbier, *Plans d'Expériences : Construction et Analyse*, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, **1994**.
119. J. Goupey, *Plans d'Expériences pour Surface de Réponse*, *Edition Dunod*, Paris, **1999**.
120. G. Taguchi & Y. Wu, *Introduction to off-line quality control*, Central Japan Quality Control Association, **1985**.
121. V.V. Fedorov, *Theory of optimal experiment*, Academic Press, New York, **1972**.
122. G.E.P. Box, W.G. Hunter & J.S. Hunter, *Statistic for Experimenters*, John Wiley & Sons, New York, **1978**.
123. F. Louvet & L. Delplanque, *Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi*, *Expérimentique*, **2005**.
124. J. N. Baléo, B. Bourges, Ph. Courcoux, C. Faur-Brasquet & P. Cloirec, *Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques*, Editions TEC & DOC, Lavoisier, Paris, **2003**.

125. J. Goupy, La méthode des plans d'expériences, Editions Dunod, Paris, **1998**.
126. R. Myers & D. Montgomery, Response Surface Methodology, Process and product Optimization Using Designed Experiments, *Wiley*, **1995**.
127. A. Khuri & J. Cornell, Response Surface, Designs and Analyses, Marcel Dekker, Second Edition, **1996**.
128. A. Khoudir, H. Lamari, S. Louehli, Traitement biologique en lit fixe d'une eau usée de laiterie, *Eau Industrielle et Nuisances* 203, p.p. 37–39, **1997**.
129. P. P. Seraline, Industries alimentaires et agricoles : mieux consommer, moins polluer, *Eau Industrielle et Nuisances* 214, p.p. 30-32, **1998**.
130. M. Zaouche, la pollution par les établissements industriels, *R. I. A.* 291 1981, p.p. 73-81.
131. S. Sandra, M. Alexander, D.G. Dalgleish, The rennet coagulation mechanism of skim milk as observed by transmission diffusing wave spectroscopy, *Journal of Colloid Interface Science*, p.p. 308-364, **2007**.
132. E.I. Benítez, J.E. Lozano, D.B. Genovese, Fractal Dimension and Mechanism of Aggregation of Apple Juice Particles, *Food Science Technology International*, 16, 179, **2010**.
133. J.W. Barnet, Effluent treatment systems of the dairy industry, Australia's Biotechnology Organization 4, p.p. 26–30, 1994.
134. M.J. Donkin, Bulking in anaerobic biological systems treating dairy processing wastewaters, *International Journal of Dairy Technology* 50, p.p. 67–72, 1997.
135. M.T. Wais-Mossa, M. MAZET, Adsorption d'acides humiques sur floccs d'hydroxydes d'aluminium : Influence de la taille des floccs et du sel d'aluminium, *Environmental Technology*, p.p. 51-58, **1991**.
136. A.A. Al Shamrani, A. James, H. Xiao, Separation of oil from water by dissolved air flotation, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 209, p.p. 15-26, 2002.
137. M.S. Phadke, Quality Engineering Using Robust Design, *Prentice Hall*, New Jersey, **1989**.
138. O. Larue, E. Vorobiev, C. Vu & B. Durand, Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. *Separation and Purification Technology*, 31, p.p. 177-192, **2003**.

139. J.S. Abuzaid, A.A. Bukhari & Z.M. Al-Hamouz, Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes. *Advances in Environmental Research*, 6, p.p. 325-333, **2000**.
140. S. Rubach & I.F. Saur, Onshore testing of produced waster by electrocoagulation. *Filtration and Separation*, p.p. 877-882, **1997**.
141. E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum & E.T. Glessing, Electrocoagulation of potable water. *Water Resource*, 18, p.p. 1355-1360, **1984**.
142. N. Adhoum & L. Monser, Decolourization and removal of phenolic compound from olive mill wastewaters by electrocoagulation. *Chemical Engineering Process*, 43, p.p. 1281-1287, **2004**.
143. D.R. Ketbar, R. Mallikarjunan & S. Venakatachalam, Size determination of electro generated gas bubbles. *Journal of the Electrochemical Society of India* 37, 313, **1988**.
144. D.R. Ketbar, R. Mallikarjunan & S. Venakatachalam, Electroflotation quartz fines. *International journal of Mineral Processing.*, 31, p.p. 127-138, **1991**.
145. N.K. Kholsa, S. Venkachalam & P. Sonrasundaram, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation. *Journal of Applied Electrochemistry* 21, p.p. 986-990, **1991**.
146. F. Shen, X. Chen, P. Gao & G. Chen, Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Journal of Chemical Engineering Science.*, 58, p.p. 987-993, **2003**.
147. G. Feuillade, S. Gueraude, Y. Brizard & C. Lahitte, L'électrocoagulation et la production d'eau potable; faisabilité, intérêt et performance. Dans : *4^{ème} Congrès International Gruttee*, Limoges, 22-23 novembre **2001**.
148. G. Rios, C. Pazo & J. Coca, Destabilisation of cutting oil emulsion using inorganic salts as coagulants. *Journal of Colloids and Surfaces* 138, p.p. 383-389, **1998**.
149. P. Canizares, F. Martinez, C. Jiménez, C. Saez & M.A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil in water emulsion, *Journal of Hazardous Materials* 151, 44-51, **2008**.