

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie industrielle

Spécialité : Génie de l'Environnement

## **ETUDE COMPARATIVE ENTRE L'ELECTROCOAGULATION ET L'ELECTRO-FENTON POUR L'ELIMINATION DES ACIDES HUMIQUES ET DES MICROORGANISMES DES EAUX DE SURFACES**

Par

**KOURDALI Sidali**

Devant le jury :

F. HANNANE	Professeur, Université de Blida	Président
S. SEMSARI	Maître de conférences, Université de Blida	Examineur
A. KHELIFA	Maître de conférences, Université de Blida	Examineur
M.BRADA	Maître de conférences, C.U. Khemis-Miliana	Examineur
A. BADIS	Maître de conférences, Université de Blida	Promoteur

Blida 2009

## الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية تطبيق كل من الأكسدة الكهربائية من ذوع الفينتون (إلكتروفيبتون) و التخرثر الكهربائي من أجل التخلص من الأحماض الهيومية و الكائنات الحية الدقيقة الموجودة في المياه السطحية مرتكزا على النظام المتقطع باستعمال مسريين من معدنين مختلفين خاص بكل تقنية .

يتمثل الشكل التجريبي الأول المعتمد لإزالة الأحماض الهيومية في مفاعل ذو حجم 1000ملل بداخله مسريين مبعدين بمسافة مقدرة بـ 4سم موصولين بمولد كهربائي، أما المفاعل الثاني المخصص للتخلص من الكائنات الحية الدقيقة فهو ذو حجم 500ملل مع المحافظة على نوعية و أبعاد المسريين المذكورين سابقا.

لقد تمت دراسة تأثير بعض العوامل على مردود كل من التقنيتين المعتمدتين حيث حصلنا على أحسن نسبة تخفيض للأحماض الهيومية المقدرة بـ 75% و ذلك باعتماد تقنية إلكتروفيبتون في الشروط التالية:

- مدة المعالجة 90دقيقة
  - تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 1000مغ/ل
  - الأس الهيدروجيني للوسط pH يساوي 3.5
  - شدة التيار الكهربائي مقدرة بـ 0.1A.
- أما طريقة التخرثر الكهربائي فقد أعطت نسبة تخفيض مقدارها 72% للأحماض الهيومية و ذلك بتطبيق شدة تيار 0.05 A على وسط قيمة أسه الهيدروجيني متغيرة من 5 إلى 7 خلال مدة 180 دقيقة.

استخدام طريقة التصميم التجريبي سمح بوضع نموذج رياضي ملائم مكننا من التأكد من النتائج السابقة و تحديد النتائج المرغوبة بدقة كافية و ذلك بإجراء عدد قليل من التجارب المخبرية.

كشف استعمال التحاليل الطيفية للأشعة تحت الحمراء عن تغيرات في تركيب الأحماض الهيومية بعد تطبيق تقنية إلكتروفيبتون زيادة على ذلك تم رصد نواتج وسطية بواسطة CLHP.

سمح تطبيق تقنية إلكتروفيبتون على وسط ملوث مخبريا بواسطة سلالة بكتيرية من نوع *E. coli* من التخلص الكلي لهذه الأخيرة في الشروط التالية:

- مدة زمنية لا تتجاوز 35 دقيقة
- تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 200 مغ/ل
- الأس الهيدروجيني للوسط pH يساوي 6.28
- شدة التيار الكهربائي مقدرة بـ 0.5A.

كما أدى تطبيق التخرثر الكهربائي على نفس الوسط الملوث إلى القضاء الكلي في وقت لا يتجاوز 60 دقيقة بتطبيق نفس شدة التيار.

**الكلمات المفتاحية:** إلكتروفيبتون - التخرثر الكهربائي - الأحماض الهيومية - *E. coli*

## RESUME

L'objectif de ce travail est l'étude en batch de l'efficacité de deux procédés électrochimiques (Electro-Fenton et Electrocoagulation) appliqués pour éliminer les acides humiques et les microorganismes des eaux de surface.

Le dispositif expérimental est constitué d'un réacteur électrochimique à deux électrodes éloignées de 4 cm et reliés à un générateur de courant continu.

Le suivi de la cinétique de réduction d'acide humique, par rapport à certains paramètres influençant le rendement de deux procédés, a permis d'obtenir un taux de réduction maximal atteint 75% en cas d'Electro-Fenton dont les conditions optimales sont : pH 3.5,  $[H_2O_2] = 1000$  mg/l,  $I = 0.1A$  pendant une durée de 90 min. Alors que l'application de l'Electrocoagulation a donné un taux un peu moindre autour de 72% d'où le pH optimal compris entre 5 à 7 et  $I = 0.05A$  durant 180 min d'électrolyse.

Une modification de la structure d'acide humique a été démontrée par infrarouge ainsi que des produits intermédiaires ont été détectés par chromatographie liquide à haute performance au cours du traitement par Electro-Fenton.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences a permis d'établir un modèle mathématique approprié tout en effectuant un minimum d'essais. Il nous a permis de confirmer les résultats expérimentaux obtenus et tirer les conditions optimales.

La désinfection par Electro-Fenton sur un milieu contaminé par une souche bactérienne d'*E. coli* a conduit à une mortalité totale dans les conditions suivantes :

- le temps de traitement égale 35min
- la concentration de peroxyde d'hydrogène est de 200 mg/l
- l'intensité de courant est de 0.5A
- le pH de milieu est de 6.28

En l'occurrence, l'application de l'Electrocoagulation a permis d'obtenir une action létale pendant un temps de 60 min sous une même intensité de courant (0.5A).

Mots clés : Electro-fenton - Electrocoagulation - Acide humique – *E. coli*.

## ABSTRACT

The objective of this work is to study in batch the effectiveness of two electrochemical processes (Electro-Fenton and electrocoagulation) applied to remove humic acids and microorganisms in surface water.

The experimental design consists of an electrochemical reactor with two electrodes away from 4 cm and connected to continue power generator. The reaction volume is 1000 ml in HA reduction case and 500 ml for *E. coli* elimination.

The kinetic Humic acids reduction follow up in relation with certain parameters which influence both process efficiency allowed to get a maximal reduction rate which reached 75% in EF case with the following optimal conditions: pH 3,5 ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1000mg/l ; I=0,1A during 90min. However with EC process the rate reached is 72% (: 5 < pH >7 ; I= 0,05 A and t = 180min).

A modification of HA structure was demonstrated by FTIR and also intermediate products were detected by HPLC during EF treatment.

The used of the “experiments plan method” allowed submitting an appropriate mathematical model while doing a minimal test. It permitted to confirm the experimental results achieved and draw the optimal experimental conditions.

EF disinfection applied on medium contaminated by *E. coli* bacterial strain led to a total mortality in the following conditions:

- processing time equal 35min;
- hydrogen peroxide concentration is 200 mg/l;
- Current intensity is 0.5A;
- pH value is 6.28–

In this case, the application of the EC has achieved a lethal action during a time exceeds 60 minutes under the same Current intensity (0.5A).

**Key words:** Electro-Fenton - Electrocoagulation - Humic Acid – *E. coli*.

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu tout puissant, pour m'avoir préservé, donné la santé et guidé vers la connaissance et le savoir.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes parents et ma famille pour leur soutien et leur patience

Je tiens à remercier: le Professeur Mr. HANNANE Farouk qui m'a fait un grand honneur par sa présidence de mon jury de soutenance ;

Je remercie chaleureusement Mme. SEMSARI Saida Professeur au département de Chimie Industrielle pour avoir accepté d'être parmi les membres de jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Mr. BRADA Moussa Maître de conférence au sein du centre universitaire de Khemis-Miliana, pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr. KHELIFA Abdellah Professeur au département de Chimie Industrielle pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci au Docteur BADIS Abdelmalek de m'avoir fait confiance et surtout de m'avoir confié un sujet si exaltant et à lui exprimer toute ma gratitude "toujours disponible, d'une gentillesse non mesurable, d'un dévouement inégalable et d'une patience remarquable".

Je remercie tous (toutes) les enseignant (es) et travailleurs du Département de Chimie Industrielle, pour leurs encouragements et conseils.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui, de diverses façons et à différents moments, m'ont apporté leur aide et leur soutien.

Au risque de me répéter, encore MERCI à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin et pardon à ceux que j'aurais maladroitement oublié.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma simplifié des voies de formation des substances humiques	17
Figure 1.2	Modèle de structure des composés humiques (Andreux et Meunier-Lamy).	19
Figure 1.3	Structure d'acide humique selon Stevenson (1982).	20
Figure 1.4	Structure tridimensionnelle des substances humiques (Schulten et Leinwebe, 1996)	21
Figure 1.5	Modèles d'acides humiques selon Ssculten et Schnitzer (1997)	21
Figure 1.6	Structure d'acide humique proposé par Grinhut et al. (2007)	22
Figure1.7	Influence de pH sur la taille de l'AH ; (a) pH acide, (b) pH neutre; (c) pH basique	24
Figure 2.1	Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton	39
Figure 2.2	production électrolytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro-Fenton	41
Figure 3.1	Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation.	49
Figure 3.2	Proportions (fractions molaires) de produits d'hydrolyse de Al dissous en fonction de pH.	51
Figure 3.3	Cellule d'EC en batch avec électrodes monopolaires en parallèles	52
Figure 3.4	Cellule d'EC en batch avec électrodes monopolaires en série	52
Figure 3.5	Cellule d'EC en batch avec des électrodes bipolaires	53
Figure 3.6	Cellule d'EC en continu avec de grandes plaques verticales	54
Figure 3.7	Cellule d'EC en continu avec de plaques perforées	54

Figure 3.8	Cellule d'Electroflottation	57
Figure 3.9	Micrographie par TEM de Bacillus subtilis après 30 minutes du traitement électrochimique. Flèches: point d'extravasation	60
Figure 3.10	(A) la chloration à $5\text{mg L}^{-1}$ pendant 30mn, (B) désinfection électrochimique à $25\text{mA/cm}^2$ .	62
Figure 4.1	Dispositif expérimental	64
Figure 4.2	Description schématique de la préparation du culture d'E.coli	65
Figure 5.1	Taux de réduction de l'acide humique en fonction du temps, à différent pH initial. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2]=320\text{mg L}^{-1}$ ; $I=0.1\text{A}$	72
Figure 5.2	l'effet de pH initial sur la réduction de l'acide humique	73
Figure 5.3	Évolution du pH pendant l'électrofenton; $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]=320\text{mg L}^{-1}$ $I=0.1\text{A}$	76
Figure 5.4	Effet de l'intensité de courant sur la réduction de l'acide humique. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ ; $[\text{H}_2\text{O}_2]=320\text{mg L}^{-1}$ ; $\text{pH}=3.5$	77
Figure 5.5	Effet de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$ sur la réduction de l'acide humique. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pH}=3.5$ ; $I=0.1\text{A}$	79
Figure 5.6	Effet de la concentration initiale de l'acide humique. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{pH}=3.5$ ; $I=0.1\text{A}$	80
Figure 5.7	Mousse à la surface de la solution d'AH électrocoagulée	82
Figure 5.8	Solution d'AH avant et après EC	83
Figure 5.9	la réduction de l'acide humique en fonction du temps, à différents pH initiaux. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.05\text{A}$	84
Figure 5.10	Effet du pH initial sur la réduction de l'acide humique. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.05\text{A}$	84
Figure 5.11	Schéma du mécanisme de neutralisation – précipitation	85
Figure 5.12	Formation des floccs par le mécanisme de la sweep coagulation	86
Figure 5.13	Évolution du pH pendant l'électrocoagulation. $[\text{AH}]_0=15\text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.05\text{A}$	87

Figure 5.14	Effet de l'intensité du courant sur la réduction de l'acide humique $[AH]_0=15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH_0=6$ .	88
Figure 5.15	Effet de la concentration initiale sur la réduction de l'acide humique. $pH_0=6$ ; $I=0.05A$ ;	90
Figure 5.16	Spectre IR de l'AH pur (non traité).	91
Figure 5.17	Spectre IR de l'AH après traitement par EF.	93
Figure5.18	Spectre IR d'AH après traitement d'EF en fonction du temps d'électrolyse.	95
Figure 5.19	Chromatogramme de la solution d'AH ( $[AH]_0 =15 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Solution témoin).	96
Figure5.20	Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 3,5$ , $[H_2O_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ $I=0.1A$ ).	96
Figure5.21	Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 3,5$ , $[H_2O_2] = 640 \text{ mg L}^{-1}$ $I=0.1A$ ).	97
Figure5.22	Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 3,5$ , $[H_2O_2]_0 = 320 \text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.1A$ ).	97
Figure5.23	Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EF ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 5$ , $[H_2O_2] = 320 \text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.1A$ ).	98
Figure5.24	Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EF ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ , $pH = 6$ , $[H_2O_2] = 320 \text{ mg L}^{-1}$ , $I=0.1A$ ).	99
Figure5.25	Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EC. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ et $pH 6$ , $I=0.05A$ ).	101
Figure 5.26	Histogramme des effets et des interactions du plan. Cas d'EF.	105
Figure 5.27	Histogramme des effets et des interactions du plan. Cas d'EC	106
Figure 5.28	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Cas d'EF.	108
Figure5.29	Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Cas d'EC	109
Figure 5.30	Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Cas d'EF	110
Figure 5.31	Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Cas d'EF.	110
Figure 5.32	Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Cas d'EC.	111

Figure 5.33	Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Cas d'EC.	111
Figure 5.34	Apparence et couleur de milieu de culture d'E. coli avant et après électrolyse par EF. (a) milieu bouillon nutritif nonensemencé ; (b) la culture de l'E.coli de 24h d'incubation et avant l'électrolyse et (c) le milieu de culture d'E. coli après 1h d'électrolyse.	113
Figure 5.35	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination d'E. coli.	113
Figure 5.36	Effet de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'élimination de E.coli à pH=6.42.	115
Figure 5.37	Effet de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'élimination d'E.coli à pH=3.5.	116
Figure 5.38	Effet de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'élimination d'E.coli à pH=9.	116
Figure 5.39	Elimination de l'E.coli en fonction de temps à différentes concentrations microbiennes.	118
Figure 5.40	l'effet des faibles courants sur l'élimination d'E.coli à faible densité.	119
Figure 5.41	Comparaison de la variation de la concentration cellulaire d'E. coli en fonction de temps (EC et EF).	120
Figure 5.42	Nombres de cellules des E.coli en fonction du temps (EF).	122
Figure 5.43	Nombres de cellules des E.coli en fonction du temps (EC).	123

Tableau 1.1	Distinction entre acide humique et fulvique	18
Tableau 2.1	Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau	31
Tableau 4.1	Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines, et destinations	63
Tableau 5.1	la concentration résiduelle en fer en fonction de l'intensité de courant	78
Tableau 5.2	La variation de la concentration résiduelle de l'aluminium en fonction de l'intensité de courant	90
Tableau 5.3	Attributions des spectres IR d'AH avant et après traitement.	93
Tableau 5.4	le déplacement de fréquence et rapport des intensités des pics de l'acide humique après le traitement d'EF.	94
Tableau 5.5	temps de rétention de différents pics.	98
Tableau 5.6	les facteurs choisis du domaine d'étude.	102
Tableau 5.7	les limites de domaine de l'étude.	103
Tableau 5.8	la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour le procédé EF.	103
Tableau 5.9	la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour le procédé EC	104
Tableau 5.10	Coefficients et écart-type des coefficients.	105
Tableau 5.11	Analyse des variances du plan de DOEHLERT.	106
Tableau 5.12	tests statistiques.	108
Tableau 5.13	Conditions initiales pour tester la variation de la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	115

## TABLE DES MATIERS

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	12
1. LES SUBSTANCES HUMIQUES	
1. 1 Introduction.....	15
1. 2 Origines et types de la matière organique .....	15
1. 3 Formes de la MO dans les systèmes aquatiques .....	16
1. 4 Les substances humiques .....	17
1.4.1 Classification et différenciation.....	17
1.4.2. Structure des acides humiques.....	19
1.4.3. Propriétés physico-chimiques des acides humiques.....	22
1.4.4. Caractérisation des substances humiques.....	22
1.4.5. Interactions des AH avec les polluants environnementaux.....	25
1.4.6. Effets de la présence des acides humiques dans l'eau.....	27
1.4.7. Différents procédés d'élimination des substances humiques...	27
2. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	
2.1 Introduction.....	30
2.2 Production des radicaux HO <sup>·</sup> .....	31
2.3 Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	34
2. 4 Procédé photo-Fenton (système H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV).....	37
2. 5 Le procédé Electro-fenton.....	38
3. LES PROCEDES ELECTROCHIMIQUES	43
3.1 Introduction.....	45
3.2 Historique.....	45
3.3 Electrocoagulation.....	46

3.4 Electroflottation.....	57
3.5 Electrodialyse.....	57
3.6 Electrodesinfection.....	58
4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
4.1 Réactifs et produits chimiques.....	63
4.2 Dispositif expérimental.....	63
4.3 Préparation de la solution d'acide humique.....	64
4.4 Préparation de la culture d' <i>Escherichia coli</i> .....	64
4.5 La nature et préparation des électrodes.....	65
4.6 Démarche expérimentale.....	66
4.7 Techniques d'analyse.....	67
4.8 Recherches et dénombrement d'E.coli.....	69
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
5.1 Introduction .....	70
5.2 Dégradation des acides humiques par électro-fenton .....	71
5.3 Réduction des acides humiques par électrocoagulation.....	81
5.4 Modification de structure et génération des produits Intermédiaires.....	91
5.5 Optimisation des résultats par modélisation .....	101
5.6 Electrodésinfection .....	112
5.7 Discussion générale.....	124
CONCLUSION.....	129
APPENDICES	
A. LISTE DES SYMBOLES	
B. COURBE D'ETALONNAGE	
C. PROGRAMME DU PLAN DE DOEHLERT	
D. PLANS D'EXPERIENCES	
REFERENCES	

## INTRODUCTION

L'un des défis en face de l'humanité aujourd'hui est d'approvisionner la population en eau potable, en particulier, dans les pays du tiers-monde où l'offre en cette matière vivante est devenue de plus en plus moindre. C'est à partir de ce dernier que dépend la vie des écosystèmes et les besoins quotidiens de l'homme [1].

La protection des ressources en eau (de surface et souterraines) est devenue une préoccupation majeure au cours des dernières décennies. Cette prise de conscience a d'ailleurs été amplifiée par les développements technologiques, industriels et agricoles.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) affirme que 80% des maladies affectant la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau dont 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose. Malgré les efforts d'élaborer des normes de contrôle de l'eau potable, visant à fournir aux consommateurs un produit ne représentant aucun risque sanitaire, la transmission des maladies hydriques ne cessent de constituer les principales origines des épidémies massives dans les pays pauvres [2]. Non seulement, mais le souci, à l'égard de la contamination microbienne particulièrement dans les systèmes reliés aux sources d'eaux de surface dont les virus étaient les principales causes, est lié à la plus grande résistance de quelques types de ces virus aux procédés de désinfection communément utilisés [3].

Simultanément, la présence des acides humiques (AH) dans les eaux potables est à l'origine de sérieux problèmes car ils peuvent réagir et former des complexes avec les métaux lourds et les produits organiques hydrophobes (polychlorés), influençant ainsi leur devenir et leur transport. Il est possible qu'ils aient un impact négatif sur la santé humaine par la formation des composés cancérogènes [4].

De ce fait, la réglementation en matière de qualité d'eau est devenue de plus en plus sévère. Ceci est dû à une préoccupation sociale croissante relative à la

préservation de l'environnement. Dans ce but, les recherches ont connu un développement considérable.

Plusieurs techniques physico-chimiques de traitement des eaux, à savoir, la filtration membranaire et l'adsorption sur charbon actif, ont été développées et appliquées avec succès dans le but de réduire les MO de l'eau [5]. Néanmoins, l'application de telles techniques exigeraient des coûts élevés et présenteraient des capacités de réduction limitées et le plus souvent conduisant à une pollution secondaire [6]. En l'occurrence, des méthodes alternatives efficaces et économiques ont été soumises, notamment, les procédés d'électrochimie et d'oxydation avancée. Ces techniques semblent gagner de plus en plus de terrain, vu leurs avantages en terme de simplicité, de souplesse et du faible coût de revient. Toutefois, l'électrocoagulation, atteignant une profitable commercialisation, a le potentiel de réduire considérablement les inconvénients des techniques de traitement classique. Elle est considérée aujourd'hui comme une méthode plus prometteuse pour le traitement de l'eau.

Par ailleurs, l'électro-fenton, procédé d'oxydation avancée, est proposé en complémentarité à des techniques habituelles de floculation, précipitation et adsorption pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Il est fondé sur la réactivité des radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  qui peuvent être produits électrochimiquement par la réaction de Fenton. Le traitement par l'électro-fenton peut conduire à la minéralisation complète des polluants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ [7].

À la lumière de ces justifications chronologiques, cette présente étude s'inscrit dans le cadre d'une thématique de recherche développée essentiellement pour comparer l'efficacité des deux procédés électrochimiques (électro-fenton et électrocoagulation) dans un but d'éliminer les AH et les microorganismes d'eaux de surface. En effet, notre approche consiste à étudier séparément les deux procédés à fin de dégager les paramètres les plus influençant et déterminer les meilleures conditions de traitement.

Notre démarche expérimentale a été arrêtée en se basant sur les trois points suivants :

- 1) Réduction des AH par électro-fenton et par électrocoagulation ;
- 2) Elimination des microorganismes (*E. coli*) par électro-fenton et par électrocoagulation ;
- 3) Modélisation des résultats obtenus.

Le manuscrit s'articule autour de trois parties :

- La première partie est une approche bibliographique permettant de replacer les connaissances de bases et le contexte de l'étude. A cet effet, de nombreux points de la thématique ont été abordés et structurés en trois chapitres :
  - Dans le premier chapitre, nous essayerons de faire la synthèse des connaissances sur l'évolution des idées concernant les substances humiques, leurs structures et leurs propriétés ;
  - Le deuxième et le troisième chapitre traitent les principes de bases théoriques des procédés d'oxydation avancées et des procédés électrochimiques ainsi que les données et les hypothèses suggérées sur les mécanismes réactionnel à propos de ces deux phénomènes.
- Seront présentés dans la deuxième partie du mémoire le matériel et les méthodes utilisées pour conduire l'expérimentation.
- La troisième partie présentera les résultats obtenus ainsi que les interprétations et les discussions qu'ils peuvent susciter.

Enfin, en guise de conclusion générale nous proposerons une synthèse des résultats acquis, et dégagerons les perspectives de la poursuite de ce travail de recherche.

## **CHAPITRE 1**

### **LES SUBSTANCES HUMIQUES**

#### 1.1. Introduction

La matière organique naturelle (MON) est présente dans l'eau brute mais sa quantité et sa réactivité diffère selon les sources d'eau considérées (lacs, rivières, ruisseaux, eaux souterraines). Elle résulte de la biodégradation, totale ou partielle, de la faune et la flore entourant et constituant le système aquatique où l'eau brute est épuisée.

La nature de la MON varie d'un cours d'eau à un autre pour la quelle la caractérisation chimique doit être faite séparément pour chaque type d'eau. D'une façon générale, la matière organique (MO) se divise en deux catégories distinctes : la matière hydrophile (protéines, carbohydrates et acides aminés) et la matière hydrophobe (acides humiques et fulviques) [8].

#### 1.2. Origines et types de la matière organique

Dans un environnement aquatique, la MO, en majeure partie d'origine tellurique, résulte des différentes étapes de la décomposition des résidus végétaux ou animaux sous l'effet d'une activité microbienne. Cette MO, originaire de l'humus des sols, à laquelle s'ajoutent quelques résidus de la décomposition des végétaux, peut donner à l'eau de surface une coloration jaune clair. D'autres sources possibles sont les apports atmosphériques et ceux d'origine anthropique, comme les rejets et les eaux usées [8].

De ce fait, les sources de la MO sont de deux types : la MO allochtone ou pédogénique. Elle est d'origine de produits naturels composés essentiellement de la litière (feuillage, herbes) et cadavres des animaux. En outre, les apports abiotiques (la poussière, les ruisseaux, effluents industriels, agricoles et domestiques) peuvent constituer une fraction importante de la MO.

La MO autochtone ou aquagénique est produite par la faune et la flore aquatique et s'identifie principalement aux produits de la photosynthèse des organismes aquatiques et aux cadavres d'organismes aquatiques [9, 10].

### 1.3. Formes de la MO dans les systèmes aquatiques

La taille des molécules organiques, se présentant le plus souvent en complexes moléculaires à PM très élevés, dans un milieu aquatique est considérée comme un critère important dans la détermination fractionnelle et la réactivité de la MO

Elle se retrouve sous les trois formes suivantes [8] :

- o Matière organique dissoute :

Les molécules dissoutes sont issues des processus de dégradation de la MO, suivis par une condensation oxydative des molécules organiques naturelles (polyphénols, carbohydrates, acides gras, protéines). La distinction la plus couramment utilisée entre matériel particulaire et dissous est le mode d'obtention par les processus de filtration : le matériel particulaire serait obtenu par un processus de filtration utilisant des filtres de porosité standard de 0,45 $\mu$ m tandis que la matière dissoute traverse le filtre [8].

- o Matière organique colloïdale :

Les colloïdes sont alors des agrégats de molécules regroupant les complexes organométalliques, les complexes mineral-MO et la flore microbienne (bactéries, champignons et virus). La taille des colloïdes peut varier entre 0,45 $\mu$ m jusqu'à 1 nm ( $10^{-9}$ m) ou bien correspond encore à des molécules ou à des complexes moléculaires de taille supérieure à 5000-10000 Daltons. Cette fraction colloïdale peut représenter environ 10% de la MO dissoute [8].

- o Matière organique particulaire :

La MO particulaire correspond aux débris de grande taille jusqu'à 1 mm, la fraction particulaire fine correspondrait aux débris de 1 mm jusqu'à 53  $\mu$ m et celle très fine de 53  $\mu$ m jusqu'à 0,45  $\mu$ m, selon Hope cité par Cotrim [8]. Cette classification de la MO particulaire est très souvent utilisée de manière conventionnelle dans les études écologiques des rivières. La MO particulaire est formée à partir des litières végétales, et comprend aussi des débris d'algues, d'invertébrés aquatiques et des débris issus de complexe argilo-humique des sols [8].

#### 1.4. Les substances humiques

Les substances humiques sont des polyélectrolytes organiques comportant la plus grande proportion de la MO dissoute naturelle dans les systèmes aquatiques [11, 12] qui sont habituellement classées en trois fractions : acides humiques, acides fulviques et humines, elles ne sont pas bien définies en raison de leurs structures polymériques très complexes.

Les substances humiques sont formées essentiellement par les processus de dégradation d'humification des molécules biologiques issues d'organismes (végétaux et animaux) sous l'activité des microorganismes [13] (Figure 1.1).

Le processus d'humification simplifié peut être représenté de la manière suivante :

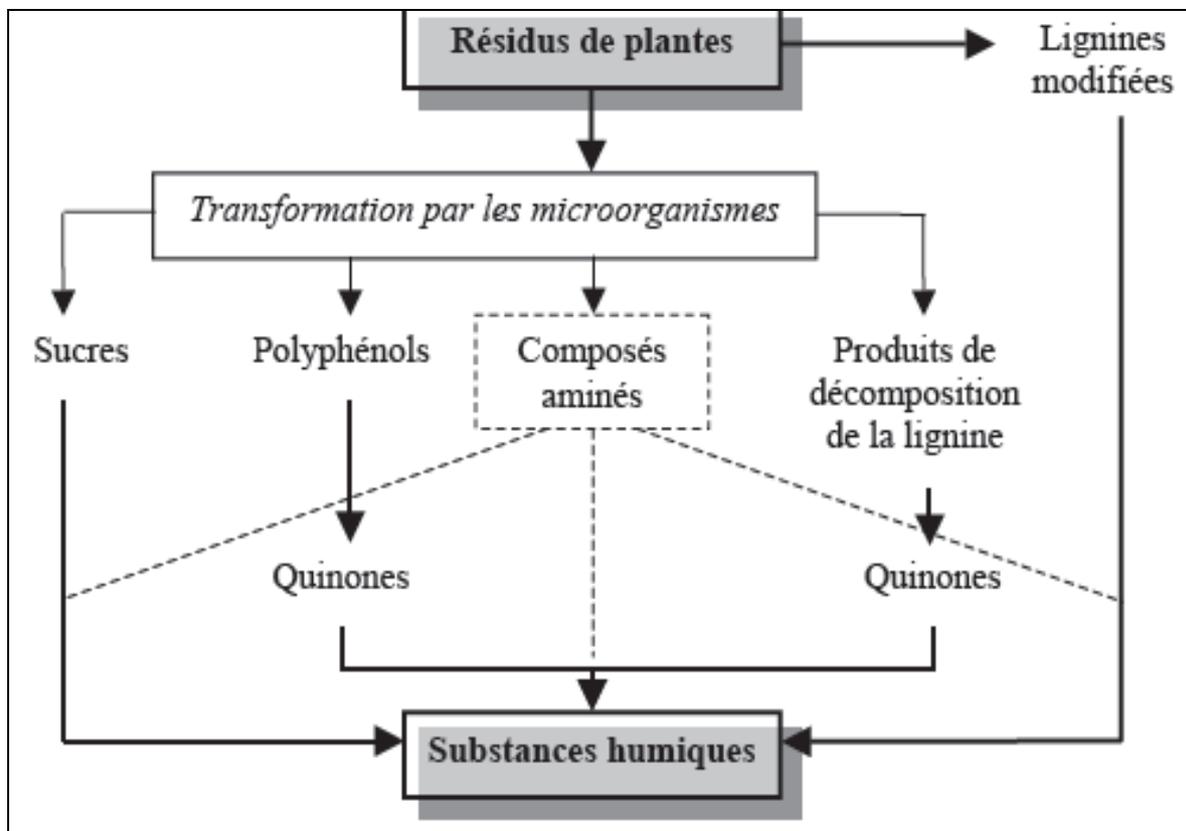


Figure 1.1 : Schéma simplifiant les voies de formation des substances humiques [14].

##### 1.4.1. Classification des substances humiques

La classification des substances humiques selon MacCarthy [15], est basée sur la différence de solubilité des composés constituant la matière humique par rapport à certains solvants ; il distingue quatre groupes : (1) les humines insolubles dans une base forte, (2) les acides hymatomélaniques, (3) les acides humiques solubles

dans les milieux alcalis et insolubles dans les milieux très acides [13, 14] et (4) les acides fulviques sont solubles quelque soit le pH du milieu [13, 14].

La différenciation structurale entre les acides humiques et les acides fulviques repose sur la masse moléculaire, la composition élémentaire, les groupements fonctionnels et la distribution de l'oxygène (Tableau 1.1).

Tableau 1.1: Distinction entre acide humique et fulvique [16, 17].

Propriétés		Acide fulvique	Acide humique
Masse moléculaire (dalton)		>10 000	10 000-100 000
Composition élémentaire (%)	<b>C</b>	40-50	53
	<b>O</b>	40-50	32-36
	<b>H</b>	3-7	5,8
	<b>N</b>	0,8-4,3	5
	<b>S</b>	0,1-3,6	0-5
Distribution de l'oxygène (%)	Carboxylique	55-56	25-45
	Phénolique	10-30	10-20
	Alcoolique	10-15	10-15
	Carbonylique	5-10	10-25
	Méthoxylique	1-2	1-2

#### 1.4.1.1. Les acides fulviques

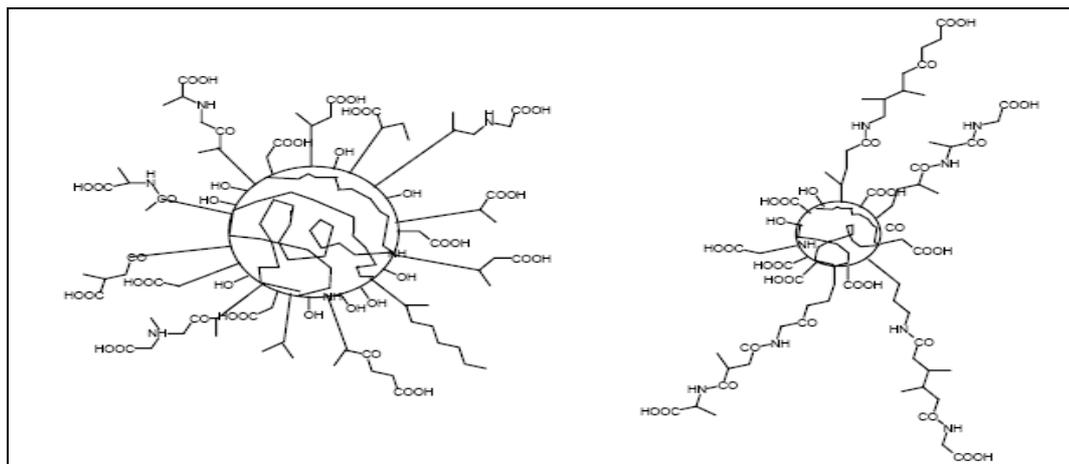
Les acides fulviques sont considérés comme des polymères macromoléculaires, ayant une couleur jaune en solution. Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent sous forme de groupes fonctionnels responsables d'une acidité élevée, est en abondance [16]. Le rapport atomique O/C est environs de 0,7. Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides [18]. Les acides fulviques seraient considérés à la fois comme précurseurs et produits métaboliques des acides humiques.

#### 1.4.1.2. Les acides humiques

Ce sont des polymères à haut poids moléculaire, hydrophobes, chargés négativement, de couleur noire à brune foncée, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone mais moins riches en oxygène [16] (le rapport atomique O/C est environ de 0,5 [18]).

Il existe deux groupes d'acides humiques à propriétés différentes : [19].

- 1) Les acides humiques "jeunes": encore peu polymérisés, proches des acides fulviques qui sont peu résistants à la biodégradation microbienne ;
- 2) Les acides humiques "évolués"; à grosse molécule et à noyau phénolique très important par rapport aux chaînes latérales (acides humiques gris). Ils sont résistants à la biodégradation microbienne.



Acide humique.

Acide fulvique.

Figure 1.2 : Modèle de structure des composés humiques [14].

#### 1.4.1.3. Les humines

Les humines ressemblent beaucoup aux acides humiques mais diffèrent seulement par le fait qu'elles se trouvent en association très étroite avec les matériaux inorganiques traduisant la non solubilité dans toute la gamme du pH [16]. Il s'agit d'une fraction importante à la fois par la masse de carbone organique et par son rôle dans le cycle biogéochimique du carbone.

L'humine représente souvent plus de 50% du carbone organique des sols et plus de 70% du carbone organique des sédiments non consolidés.

#### 1.4.2. Structure des acides humiques :

Les substances humiques peuvent être retrouvées partout dans la nature et elles influencent l'environnement par leurs caractéristiques structurales et chimiques. Malgré plusieurs décennies de recherche, la structure des substances humiques reste jusqu'à présent mal définie. Les connaissances actuelles se limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces composés et reste l'un des aspects les moins connus [13].

Les acides humiques retrouvés dans la tourbe contiennent une quantité considérable de carbone en forme phénolique (C<sub>6</sub>) et methoxy (-OCH<sub>3</sub>). Il est facile de voir que les acides humiques sont un mélange hétérogène de différents composés chimiques et donc il n'est pas possible de les décrire par une formule unique. Le concept général des acides humiques est que ce sont des macromolécules complexes dans lesquelles sont liés des acides aminés, des glycosamines, des peptides aromatiques et des composés aliphatiques portant des groupes carboxyliques, phénoliques et aloxylés, consolidé par des liaisons hydrogènes, des forces de Van der Waals et des interactions entre les électrons  $\pi$  de noyaux aromatiques voisins.

L'existence des groupes hydroquinones et semiquinones dans la structure des acides humiques a été également signalée [13]. A titre d'exemple, la Figure 1.3 montre la structure modèle de l'acide humique selon Stevenson [19], qui est généralement la plus citée et permet de donner une idée sur la complexité structurale de ce type de molécule.

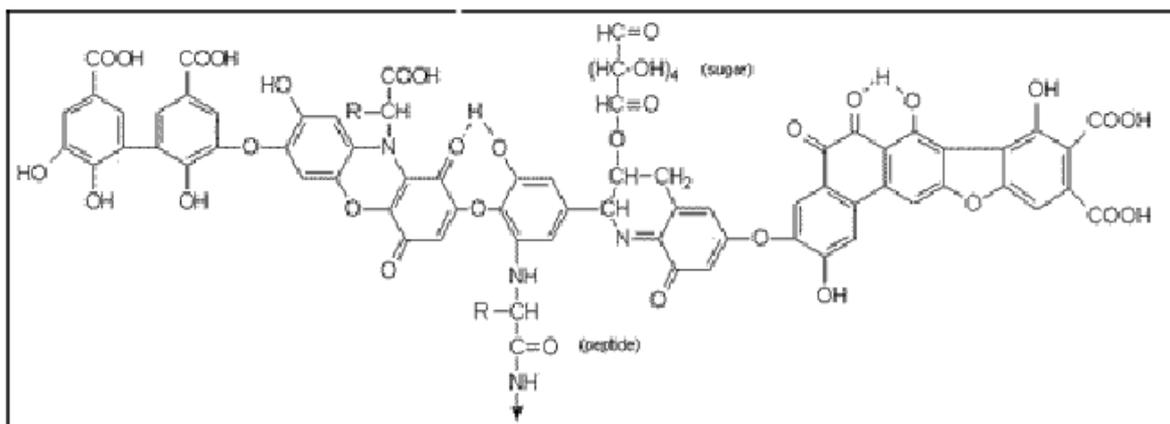


Figure 1.3 : Structure d'acide humique selon Stevenson (1982) [19]

Schulten et Leinwebe (1996) (Figure 1. 4) proposent l'existence d'une structure tridimensionnelle des substances humiques comportant des pores, qui peuvent être d'excellents sites d'adsorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) [20].



Figure 1.4: Structure tridimensionnelle des substances humiques (Schulten et Leinwebe, 1996) [20]

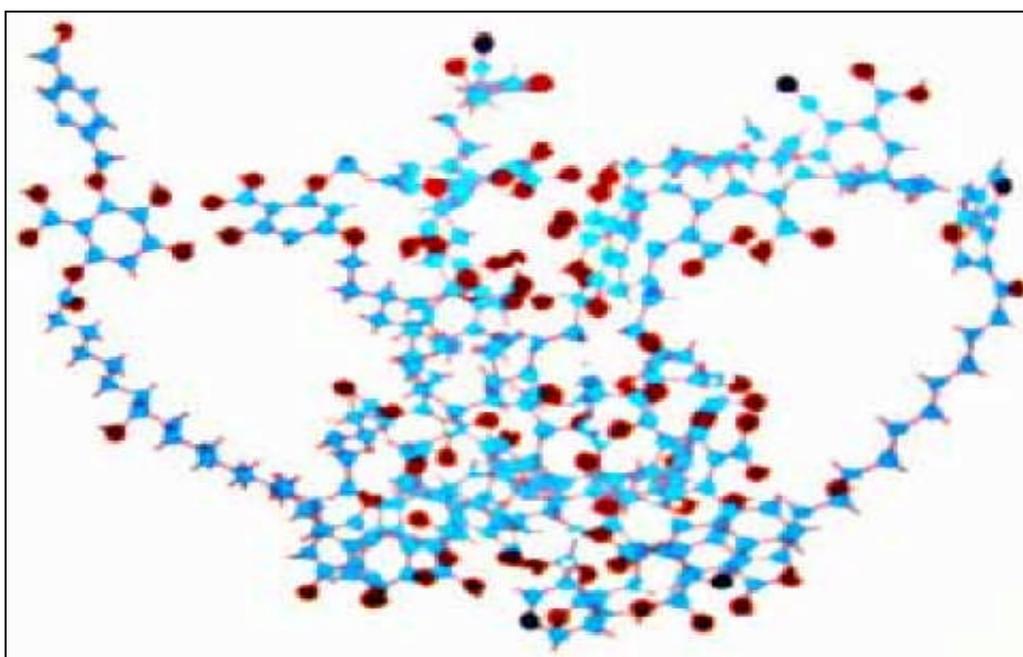


Figure 1.5 : Modèles d'acides humiques selon Schulten et Schnitzer (1997) [20]

Ce modèle de structures en trois dimensions des acides humiques proposés par Schulten et Schnitzer (1997) est basé sur un réseau formé de noyaux aromatiques (benzène, phénols, méthoxyphénols, furans, pyrroles et pyridine) et de chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant ainsi de nombreuses fonctions acides, alcools, esters [20].

Récemment, Grinhut et al.[17] sont arrivés à proposer un nouveau modèle de structure de l'acide humique (figure 1.6) en se basant sur un grand ensemble de données de littérature et des informations tirées par les différentes techniques d'analyse à savoir la RMN, le CG-MS, l'analyse élémentaire et la spectroscopie fluorescence.

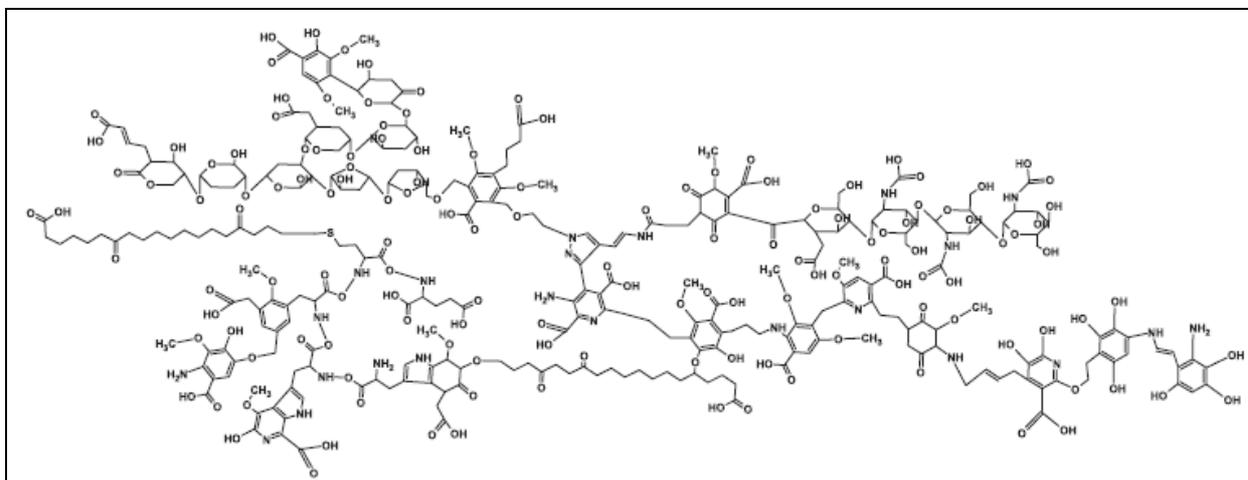


Figure 1.6 : Structure d'acide humique proposé par Grinhut et al. (2007) [17]

#### 1.4.3. Propriétés physico-chimiques des acides humiques

Les propriétés chimiques des acides humiques sont dues à la fois aux divers groupes fonctionnels et à la structure des molécules. Il est souligné que quatre propriétés dominent leur comportement [13] :

- **Polyfonctionnalité** : l'existence d'une variété de groupements fonctionnels et leur large réactivité typique aux mélanges de polymères hétérogènes ;
- **Charge macromoléculaire** : le développement d'une charge négative sur le squelette macromoléculaire qui affecte la réactivité des groupements fonctionnels et la conformation de la macromolécule ;
- **Hydrophilicité** : la tendance à former des fortes liaisons hydrogène avec des molécules d'eau et les groupes polaires comme COOH et OH ;
- **Labilité structurale** : la capacité à former des associations intermoléculaires et à changer de conformation moléculaire est en relation avec les changements des conditions de pH, d'oxydoréduction, de concentration d'électrolyte et de complexation de ses groupes fonctionnels.

#### 1.4.4. Caractérisation des substances humiques

Le domaine de la chimie analytique apporte en permanence des informations sur les principaux groupements fonctionnels d'une molécule, sur la structure d'une molécule par des méthodes de dégradation [21].

Les méthodes spectroscopiques telles que UV-visible, infrarouge et la résonance magnétique nucléaire, relativement simples à utiliser, sont très appréciées pour les informations qualitatives et quantitatives qu'elles prodiguent pour les composés humiques. L'avantage est qu'elles peuvent apporter des renseignements précieux concernant leurs structures moléculaires et leurs interactions chimiques. D'autres méthodes sont souvent utilisées pour l'étude de leurs caractéristiques physico-chimiques telles que l'analyse chimique élémentaire, l'acidité totale, et la détermination du carbone organique total (COT) etc [22].

Sur la base de toutes ces informations, il est aussi important de noter les progrès énormes effectués en modélisation et dynamique moléculaire.

#### 1.4.4.1. Absorption spectrophotométrie UV/Vis

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois dans le visible (400-800nm) et dans l'UV (200-400nm), cette absorption est due à des groupes contenant des électrons libres sur les atomes d'oxygène et de carbone, ainsi que des doubles liaisons conjuguées. Ces groupes sont appelés chromophores (C=C, C=O) et sont responsables de la coloration jaune à brun foncé des substances humiques qui est principalement attribués aux structures quinoniques et cétoniques. On observe une augmentation progressive de l'absorbance avec la diminution de la longueur d'onde [9].

En outre, pour une même concentration en carbone en solution et quelle que soit la longueur d'onde, l'acide humique présente une absorbance supérieure à celle de l'acide fulvique pour une même origine [23] :

- L'utilisation de l'absorbance reste néanmoins un outil intéressant. L'analyse conduite à une longueur d'onde de 254 nm permet d'apprécier la teneur en insaturations et en particulier la teneur en sites aromatiques des structures organiques [9].
- L'absorption des acides humiques diminue légèrement avec le pH, probablement à cause des changements des propriétés structurales de la molécule (Figure 1.6) telles que la dissociation des groupements COOH et OH phénoliques. Par contre, elle augmente avec la masse molaire, le pourcentage du carbone, le degré de condensation et la relation noyaux aromatiques/structures aliphatiques des AH [22].

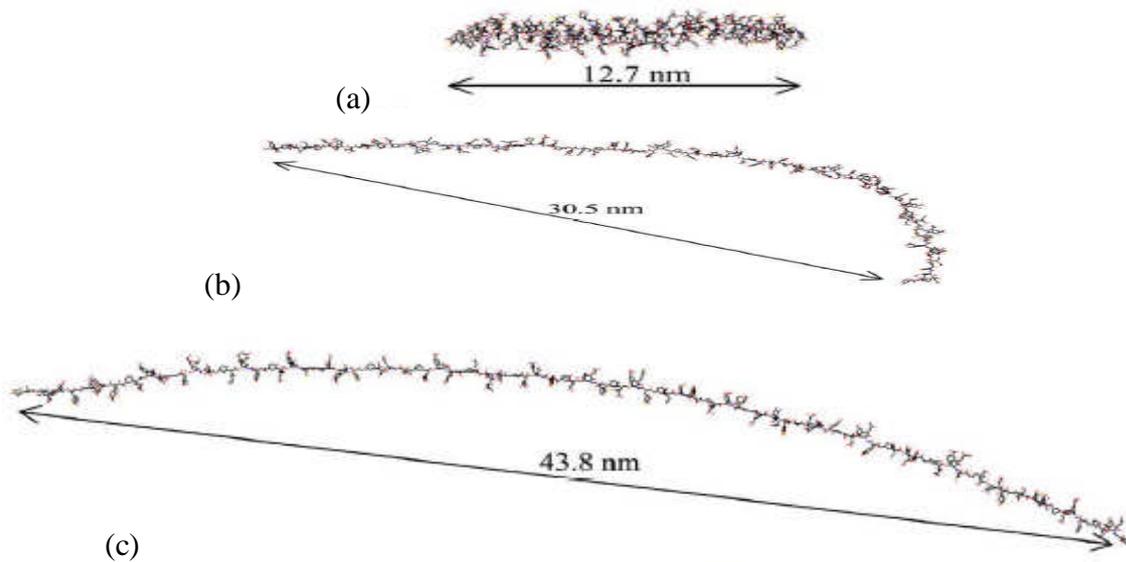


Figure 1.7 : Influence du pH sur la taille de l'AH ; (a) pH acide, (b) pH neutre (c) pH basique [24].

#### 1.4.4.2. La spectrographie infrarouge

Par rapport aux faibles bandes d'absorption observées dans la région de l'ultraviolet et du visible, les spectres infrarouges de substances humiques et de leurs dérivés organiques contiennent une variété de bandes spécifiques à leurs structures moléculaires. Les masses telles que les vibrations normales des molécules organiques absorbent et émettent des radiations dans l'infrarouge [21].

La spectroscopie infrarouge a apportée une contribution importante dans le domaine des sciences de l'humus pour les raisons suivantes :

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature et les arrangements des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques ;
- La mise en évidence de constituants fondamentaux tels que les protéines et les hydrates de carbone.

Le spectre IR reflète particulièrement les groupes fonctionnels oxygénés dans les acides humiques, mais ne donne pas suffisamment d'informations sur la structure chimique du noyau.

### 1.4.4.3. Caractérisation par RMN et pyrolyse

#### ○ La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Cette technique est basée sur l'interaction d'une radiation électromagnétique avec un noyau atomique. Une condition de résonance est appliquée et l'étude du retour du système d'un état excité à un état stable est suivie. Le retour à cet état stable étant différent suivant l'environnement du noyau étudié, on peut en déduire un environnement structural de l'élément étudié.

Les deux principaux noyaux étudiés dans le domaine de la chimie des sols sont l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et le carbone ( $^{13}\text{C}$ ). Concernant la RMN  $^{13}\text{C}$ , l'étude peut être effectuée en solide ou en liquide mais il s'avère que la RMN à l'état liquide donne une meilleure résolution [21]. En ce qui concerne la RMN  $^1\text{H}$ , les spectres donnent généralement une résolution assez faible et cette approche a donné lieu à un certain nombre de critiques [21].

#### ○ La pyrolyse

Il existe deux types de méthodes de dégradation appliqués à la matière organique. Il y a les méthodes chimiques (hydrolyse, réduction et oxydation) et les méthodes thermiques (pyrolyse).

Le principe de la pyrolyse consiste à envoyer une impulsion d'énergie thermique afin de provoquer la cassure des liaisons les plus faibles présentes dans l'échantillon. Cette dissociation provoquée permet la libération de molécules caractéristiques de la structure de départ. La pyrolyse est couplée en général avec des méthodes de séparation telles que la chromatographie en phase gazeuse ou liquide et la spectroscopie de masse pour l'application à la matière organique [21].

### 1.4.5. Interactions des AH avec les polluants environnementaux

#### 1.4.5.1. Interaction avec les métaux

##### • Complexation

Les substances humiques constituent la principale source de ligands de métaux dans les milieux aqueux. En effet, en raison de leurs propriétés électrolytiques polyanioniques, les substances humiques jouent un rôle essentiel dans la dissolution, le transport et le dépôt des ions inorganiques à charge positive, dont les plus importants sont les ions des métaux lourds. La plupart des métaux, sont à un

certain degré, susceptibles de former des complexes avec les matières humiques en suspension dans l'eau, ce qui peut accroître énormément la solubilité du métal.

Dans certaines circonstances, certains métaux forment également des complexes non solubles avec les substances humiques et on exploite souvent ce phénomène dans la production d'eau potable à partir des eaux de surface [13].

- Adsorption

Les substances humiques peuvent s'adsorber sur les particules minérales solides par une simple physisorption, par liaisons hydrogènes, ou par complexation des ions tels que  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . Ces ions ont une grande affinité avec les substances humiques (forment des sels correspondants ou des agrégats complexes), on suppose que ces derniers sont directement adsorbés par la silice [25].

#### 1.4.5.2. Interaction avec le chlore

La matière organique dissoute est devenue, de plus en plus inquiétante vis-à-vis de la qualité de l'eau distribuée, parce qu'elle réagit avec le chlore pendant le processus de la désinfection dans la filière de traitement de l'eau. La désinfection de l'eau riche en substances humiques génère des sous-produits appelés trihalométhanes (THMs).

La formation de THMs est beaucoup plus préoccupante à cause de leurs effets cancérigènes et mutagènes sur les êtres humains [26]. Les THMs constituent en fait, la somme de quatre composés tels que le Chloroforme  $CHCl_3$ , le bromodichloromethane  $CHBrCl_2$ , le dibromochloromethane  $CHBr_2Cl$ , et le bromoforme  $CHBr_3$  [9].

Il a été montré que, à des doses plus faibles, le chloroforme induirait des tumeurs aux reins, mais non au foie chez les rats. Le bromodichlorométhane peut causer des tumeurs au gros intestin ainsi que des tumeurs rénales chez les rats et les souris. Le dibromochloromethane produirait des lésions au foie et aux reins pour une exposition prolongée à des doses élevées. Quant au bromoforme, il provoquerait, a fortes doses, des tumeurs au gros intestin chez les rats, mais non aux souris [9]

#### 1.4.6. Effets de la présence des acides humiques dans l'eau

En ce qui concerne la présence des acides humiques (teneurs en substances humiques) dans les eaux destinées à la potabilisation, les conséquences connues sont les suivantes :

- 1) Ils sont souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur ;
- 2) Modification du transfert de micropolluants : les matières humiques peuvent absorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques ;
- 3) En ce qui concerne le traitement, la présence des matières humiques implique un dispositif plus conséquent et donc plus coûteux en structures et en réactifs ;
- 4) Dans les eaux distribuées, les matières humiques favorisent la formation des trihalométhanes (THM) de toxicité reconnue ;
- 5) Les matières organiques servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [13] ;
- 6) Broo et *al.* [27] ont observé que la présence de l'HA dans l'eau peut catalyser la corrosion microbiologique dans des conduites d'écoulement et des réservoirs ;
- 7) Favorisez la corrosion chimique des conduites [28] ;
- 8) Protégez quelques bactéries contre la désinfection [28] ;
- 9) De plus, la présence de la matière organique dissoute macromoléculaire peut réduire l'efficacité des processus de traitement à l'eau qui utilise des membranes ou microporeux des adsorbants [29] ;
- 10) Une augmentation correspondante de  $\Delta P$  dans les procédés membranaires, qui nécessite un pompage à haute pression, et par conséquent la détérioration des membranes [29].

#### 1.4.7. Différents procédés d'élimination des SH

##### 1.4.7.1. Coagulation – Flocculation

La matière organique naturelle est partiellement enlevée dans le système conventionnel de processus de traitement d'eau potable telle que la coagulation/flocculation en utilisant le sulfate d'aluminium ou sulfate ferreux.

L'objectif principal de la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales pour les agglomérer ; cette agrégation de particules permet ensuite une clarification efficace de l'eau à traiter par sédimentation.

Une étape de floculation correspondant à l'agrégation des floccs, est généralement intégrée à la fin de la coagulation afin de former des floccs plus importants, d'une meilleure décantabilité et susceptibles de piéger les colloïdes restants.

Cependant, des nouvelles préparations des coagulants avec différentes caractéristiques de spéciation d'Al pour conduire à la coagulation des AH ont montré une efficacité moindre par rapport à celles utilisées dans le traitement conventionnel par des espèces préformées d'Al (Al<sub>13</sub> et espèces colloïdales) comme rapporté par Baoyou et *al.* [30]. Ils ont également notés que le pH décroissant a pu de manière significative réduire le dosage de coagulant exigé pour la réduction de l'absorbance à 254nm des différences de spéciation d'Al.

#### 1.4.7.2. Charbon actif en poudre et en grain

Le Charbon actif en poudre (CAP) a été employé avec succès dans beaucoup d'installations de traitement de l'eau et des eaux résiduaires contenant des polluants organiques, y compris le phénol et les composés phénoliques [31]. En ce qui concerne le charbon actif en grain (CAG), il est utilisé en filtration pour des traitements de finition.

#### 1.4.7.3. Procédés membranaires

La microfiltration et l'ultrafiltration sont généralement utilisées à la place d'une filière classique de clarification, cependant, dans certains cas, il est nécessaire d'avoir recours à une coagulation préalable, dans le cas de certaines matières organiques trop petites pour être retenues.

Plusieurs méthodes existent pour produire l'eau douce à partir de l'eau de mer comprenant la distillation, la dialyse, et l'osmose inversion. De ces derniers, l'osmose inverse est la plus généralement utilisée en raison de sa convenance pour l'eau de mer et les eaux saumâtres [29].

#### I.4.7.4. Oxydation par l'ozone ou le chlore

L'ozone est un désinfectant très efficace qui peut réagir également avec les substances humiques. Ozonation cause des changements structurels substantiels aux substances humiques qui incluent: la diminution en couleurs et l'absorbance UV est dus à une perte d'aromaticité et de dépolymérisation, à la réduction en carbone organique total (COT) [32].

Les produits de réaction sont facilement biodégradables et doivent être éliminés dans un biofiltre pour empêcher les problèmes de reviviscence bactérienne dans le réseau [33].

Le chlore est de moins en moins utilisé en pré ou inter chloration du fait de sa réactivité avec les précurseurs de THMs, et notamment, les substances humiques.

## CHAPITRE 2 PROCEDES D'OXYDATION AVANCES

### 2. 1. Introduction

Depuis des années 1970, la recherche sur le traitement de l'eau s'est considérablement développée. Les contrôles de pollution sont devenus plus rigoureux, et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable [7].

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}\bullet$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\text{HO}\bullet$ . D'autres radicaux ( $\text{HO}_2\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), moins réactifs, sont également utilisés dans les processus de dégradation [34, 2]

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi les ensembles des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau 2.1), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire ;
- ne pas être toxique ;
- ne pas être corrosif pour les équipements ;
- être le plus rentable possible.

D'autres oxydants puissants comme  $\text{XeF}$ ,  $\text{OF}_2$  et  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matériaux organiques [2].

Tableau 2.1: Potentiel d'oxydation pour différents oxydant dans l'eau [2]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO•	2.8
O <sub>3</sub>	2.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.77
HO <sub>2</sub> •	1.70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.67
ClO <sub>2</sub>	1.50
Cl <sub>2</sub>	1.36
O <sub>2</sub>	1.23

ENH : Electrode Normale à Hydrogène.

## 2.2. Production des radicaux HO•

Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories :

- Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH alcalin ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ;
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub> en solution homogène pour générer les radicaux HO• ;
- La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub> ;
- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

### 2.2.1 Ozonation (O<sub>3</sub>)

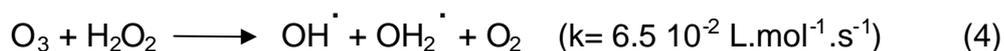
L'ozone qui est un oxydant puissant, se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Re.1) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Re.2), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Re.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [35].



Les rejets contenant des colorants soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer. Malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [36]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de  $\text{O}_3$  dans l'eau.

### 2.2.2. Peroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [37] (Re.4) :



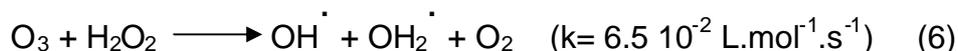
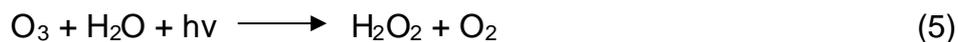
Ce procédé a été utilisé par Ramirez et *al.* [38] pour étudier la dégradation du diuron. Trois sous produits ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) : dichlorophényléméthyleurée (DCPMU), dichlorophényleurée (DCPU) et dichloroaniline (DCA). Le pourcentage d'oxydation du diuron par  $\text{O}_3$  et  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  est 80 et 90% respectivement.

Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de  $\text{O}_3$ , la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les  $\text{HO}^\cdot$  et le type de polluant [39].

### 2.2.3. Photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Re.5) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Re.6). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux  $\text{HO}^\cdot$ . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [40]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types

de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [39].



#### 2.2.4 Photo-peroxonation ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ )

Dans le système  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ , l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (Re.5) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Re.7). L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de  $\text{O}_3$  en radicaux HO $\cdot$  (Re.6).

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [41], mais ce procédé est aussi limité par la faible solubilité de  $\text{O}_3$  et de sa réactivité lente sur  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



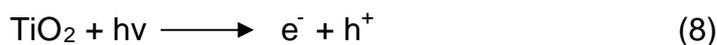
#### 2.2.5 Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ )

La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV  $< 300 \text{ nm}$  (Re. 7). La photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans un système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV, sera limité malgré une hausse de la concentration en peroxyde. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la présence de consommateurs de radicaux ( $\text{H}_2\text{O}_2$  lui-même en forte concentration [42]).

#### 2.2.6 Photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2$ )

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CdS}$ , le  $\text{TiO}_2$  présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au

traitement des colorants [43]. L'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV, d'énergie supérieure à l'énergie d'activation (EA) du semi-conducteur crée des trous déficitaires en électrons ( $h^+$ ) dans les couches de valence et libère des électrons libres ( $e^-$ ) dans la bande de conduction (Re.8). Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation de l'eau (Re.9) ou des ions hydroxyles (Re.10) obtenus à partir de l'eau adsorbée sur la surface du semi-conducteur irradié, alors que les radicaux hydroperoxydes sont obtenus à partir des radicaux anions superoxyde  $O_2^-$  (Re.12) formés à partir de  $O_2$  (Re.11).



### 2.3. Procédé Fenton ( $Fe^{2+} / H_2O_2$ )

Fenton décrit à la fin du 19<sup>e</sup> siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Guivarch [2] a cité que quarante ans plus tard, Haber et Weiss (1934) indiquaient le rôle du radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction fenton.

D'après Wink et *al.* [44], en 1952 Cahill et Taube rapportent que l'oxydant présent sous des conditions acides était probablement l'espèce oxométallique (ion ferryl). En 1975, Wink et *al.* [44] ont montré que le radical hydroxyle est l'oxydant prédominant dans la réaction Fenton. Rodriguez et *al.* [45] ont rapporté les résultats de Yamazaki et Piette (1992) qui indiquaient l'existence de trois types d'oxydants, il s'agit d' $OH^\cdot$  libre,  $(OH)$  lié et l'espèce de fer de haute valence, cette dernière est probablement un ion ferryl,  $[Fe^{IV}O]^{2+}$ .

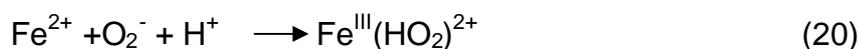
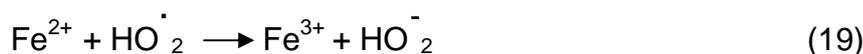
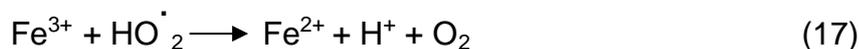
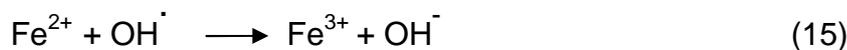
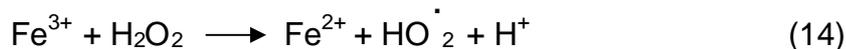
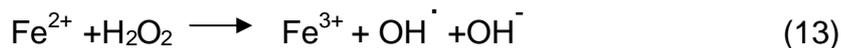
La réaction fenton est définie comme étant l'une des réactions les plus puissantes. Sa capacité a été démontrée par la fragmentation des composés organiques réfractaires ou naturels à l'échelle industrielle. La capacité de réactif Fenton est de produire des composés biodégradables favorisant ainsi son intégration comme une étape de prétraitement dans les procédés biologiques [46].

Le réactif Fenton possède trois caractéristiques avantageuses qui permettent de traiter l'eau polluée par divers composés organiques :

- les radicaux hydroxyles produits dans la réaction Fenton réagissent très rapidement ;
- les réactifs sont simples et ne portent aucun danger pour l'environnement ;
- les produits finaux ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) ne sont pas considérés comme des polluants supplémentaires.

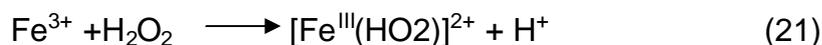
### 2.3.1 Mécanisme de la réaction fenton

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide ( $pH < 4$ ) passe par la formation de radicaux hydroxyles ( $OH\cdot$ ) connus comme étant des oxydants forts des polluants organiques, selon les réactions suivantes [47]:

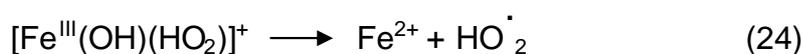
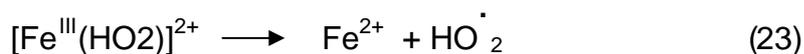


Parmi toutes ces réactions, seule la réaction dite de Fenton (13) est intéressante pour la production des radicaux  $HO\cdot$ , tandis que les réactions 15, 17 et 20 consomment les radicaux  $HO\cdot$  et  $HO_2\cdot$  [2]. La vitesse de la réaction dans l'équation (17) est beaucoup plus lente que celle dans l'équation (13) [48]. Les ions  $Fe^{2+}$  sont consommés rapidement et ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions 17 et 18 notamment la réaction limitante 17 dont la vitesse de réaction est relativement lente, et les ions  $Fe^{3+}$  s'accumulent via les réactions 13, 15, 19 et 20, conduisant à leur précipitation sous forme  $Fe(OH)_3$  [2].

L'ion ferrique Fe(III), produit dans la réaction (13), peut également catalyser la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selon la réaction (14). D'autres réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec Fe(III) qui mènent rapidement à la formation des complexes de fer(III) :



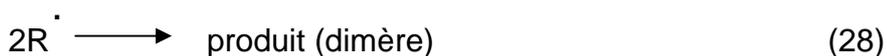
La décomposition des ces complexes (Re.21, 22) se produit lentement entraînant la régénération des ions Fe(II) selon les réactions (23 et 24) suivantes :



### 2.3.2. L'action de réactif fenton sur la matière organique

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est à dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin [2]. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques [2].

Le mélange des produits organiques et du réactif de fenton a pour conséquence des réactions additionnelles [49] :



Le radical hydroxyle déclenche un mécanisme radicalaire de la dégradation des produits organiques. Les radicaux organiques R<sup>·</sup> peuvent mener soit à la formation

des dimères dans le cas de l'absence de l'oxygène dissout soit à la formation des radicaux organiques  $\text{ROO}\cdot$  dans le cas de la présence de l'oxygène [50]. Les radicaux  $\text{R}\cdot$  pourraient également être oxydés par  $\text{Fe(III)}$  en régénérant  $\text{Fe(II)}$  ou être réduits par  $\text{Fe(II)}$  en régénérant le substrat parent.

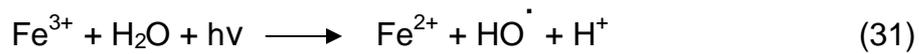
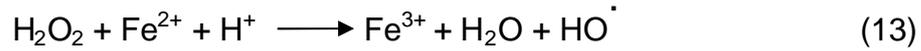
Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes, conduisant à la génération des phénols correspondants. Edelaoui [51] a cité l'étude de Atkinson et *al.* [52] qu'ils ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique.

Le procédé fenton a montré son efficacité d'oxydation pour une large gamme de polluants organiques dans les solutions aqueuses, mais toujours il existe certains composés résistants à cette oxydation. Ces composés sont les alcanes chlorés (trichloroéthane), n-paraffines et les acides carboxyliques à chaîne courte (maleique, oxalique, acétique et malonique), et sont connus comme étant des métabolites primaires qui agissent dans les cycles énergiques de la plupart des organismes (composés biodégradables) [53].

Il est à noter que  $\text{CCl}_4$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni double liaison, ni atome d'hydrogène [51].

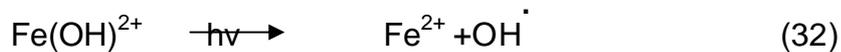
#### 2.4. Procédé photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ )

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  (agent oxydant) et  $\text{Fe}^{2+}$  (catalyseur) (Re.45) couplée à l'irradiation UV/visible pour le traitement d'eaux contaminées par les composés organiques [2]. La réaction photo-fenton a été développée pour éliminer les différentes substances non biodégradables et/ou toxiques. Il a été montré que la réaction photo fenton augmente de manière significative le taux de dégradation de beaucoup de polluants organiques que dans la réaction fenton [54]. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux  $\text{HO}\cdot$  par réaction de Fenton d'une part (Re. 13), réduction du fer ferrique (Re. 31) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Re. 7) d'autre part, ensuite, le substrat est oxydé par ces radicaux [55].



L'efficacité du traitement photo Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et / ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente plus la quantité de  $\text{HO}^\bullet$  produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation des polluants organiques est important [2].

Selon Rodriguez et al [45], les principaux composés qui absorbent la lumière dans le procédé photo fenton sont les complexes d'ions ferriques ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{RCO}_2)]^{2+}$ ) produisant le  $\text{Fe}(\text{II})$  selon les réaction suivantes :



Le couplage de procédé photo fenton comme une étape préliminaire au procédé biologique devient très efficace pour traiter des eaux usées, l'utilisation de la lumière du soleil comme source d'irradiation dans ce type de traitement ça va réduire les coûts énergétiques et préserver l'environnement [56].

## 2. 5. Le procédé Electro-Fenton :

L'application des procédés électrochimiques d'oxydation avancée à la protection de l'environnement a déjà montré son efficacité dans l'élimination de composés organiques [57]. Ces procédés permettent de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu électrochimiquement.

Le procédé Electro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POA en générant les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles directement dans le milieu à traiter sans intermédiaire de produits chimiques [2].

### 2.5.1 Les différents types réacteurs d'Electro-Fenton

La Figure 2.1 montre la contribution de la réaction de Fenton dans les procédés électrochimiques (EF) pour la détoxification des composés organiques. Pour les procédés conventionnels (CF), le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont ajoutés

à la solution alors qu'ils sont produits *in situ*, séparément ou en concurrence pour les EF. La régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  dans les procédés électrochimiques contribue à réduire les ajouts de réactifs chimiques et les quantités de boues formées à partir des hydroxydes ferriques.

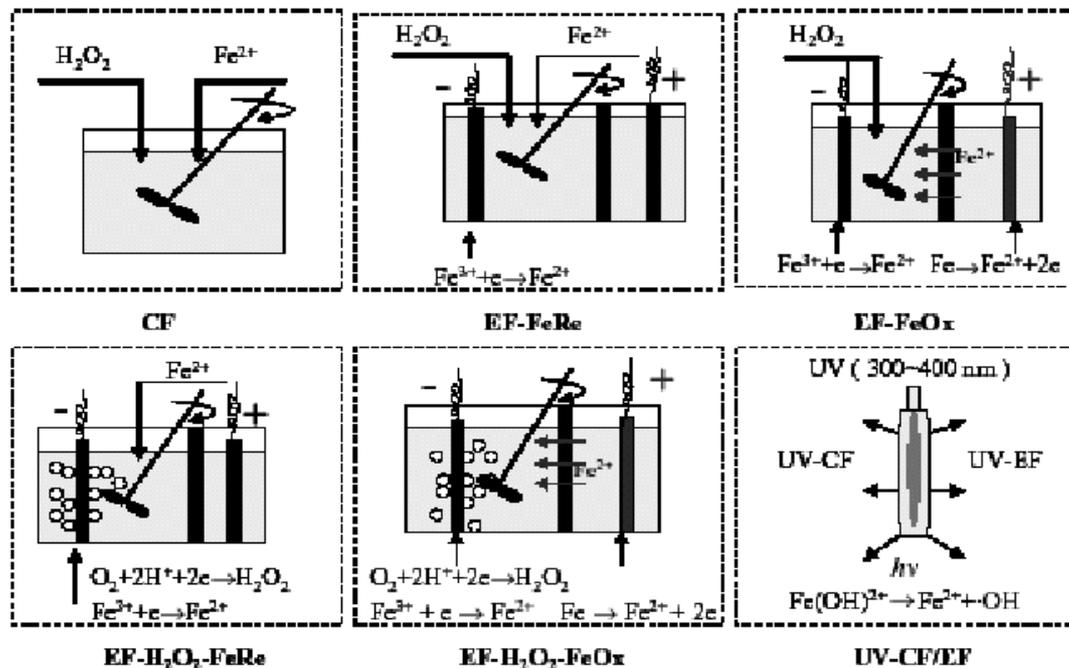


Figure 2.1 : Classification conceptuelle des procédés d'oxydation Fenton [58]

Dans le procédé EF-FeRe,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont ajoutés au milieu et  $\text{Fe}^{2+}$  est continuellement régénérés à la cathode. Tzedakis *et al.* (1989) [58] ont employé ce procédé pour synthétiser du phénol par oxydation du benzène à une cathode de mercure. Chou *et al.* [59] ont rapporté que ce procédé était plus efficace que CF pour traiter les eaux contenant de l'hexamine [58].

Pour le système EF-FeOx,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est ajouté alors que dans le procédé EF- $\text{H}_2\text{O}_2$ -FeOx,  $\text{H}_2\text{O}_2$  est généré à la cathode. Dans les deux procédés, une électrode sacrificielle de fer sert de source de  $\text{Fe}^{2+}$  qui peut être continuellement régénéré à la cathode selon l'installation de la cellule électrolytique. Le premier procédé est appliqué à la détoxification des herbicides, pesticides et insecticides contenu dans les eaux usées [60] et le deuxième est destiné pour le traitement de l'aniline et du 4-chlorophenol [61].

Dans le système EF- $\text{H}_2\text{O}_2$ -FeRe, utilisé sur des polluants organiques [61, 62],  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont tous les deux générés à la cathode.

L'application de radiations UV dans les procédés UV-CF/EF, augmente l'efficacité de la réaction en générant simultanément  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{HO}\cdot$  [63]. La limitation principale du procédé réside dans la faible distance de pénétration de la lumière UV et l'encrassement rapide des systèmes de lampes.

### 2.5.2 Mécanisme du procédé

Le réactif de Fenton est préparé par simple mélange du fer ferreux et du peroxyde d'hydrogène, mais l'action des radicaux hydroxyles sur le substrat (matière organique) reste difficile à contrôler à cause des réactions parasites qu'elles se mettent en place, notamment, la consommation des  $\text{HO}\cdot$  par les différents composés mis en jeu (la minéralisation incomplète).

Afin d'aboutir à un meilleur rendement d'oxydation par le procédé fenton, certaines équipes de recherche citées par Elodie [2] ont suggéré de régénérer électrochimiquement les ions ferreux par réduction du fer ferrique à la cathode réaction (34)



Qiang *et al.* [58] ont estimé que le potentiel cathodique optimal pour la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  était de -0,1 V/ ECS.

Le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement de la manière suivante:

- génération électrochimique des ions de fer par l'oxydation anodique
- la réduction de l'oxygène à la cathode en milieu acide en produisant le peroxyde d'hydrogène [64].



En présence de catalyseur (Fe(II) et/ou Fe(III)),  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décompose en radicaux hydroxyles par réaction fenton [65].

Dans le cas où la cellule électrochimique est compartimentée, les  $\text{H}^{+}$  libérés font diminuer le pH, alors qu'il augmente dans le compartiment cathodique (par réduction ou bien réaction fenton).

L'acidité peut être équilibrée en travaillant dans une cellule d'électrolyse à un seul compartiment [52].

Dans le procédé électro-fenton, les réactions de fenton sont ajoutées aux réactions électrochimiques (34 et 35), pour la mise en place d'un cycle catalytique qui a été proposé par Oturan et *al.* [66] (Figure 2.2). Ce cycle permet de contrôler plus précisément la dégradation, en plus le catalyseur fer ferreux est régénéré à la cathode. Les radicaux hydroxyles produit par réaction fenton et les radicaux  $\text{HO}_2^\cdot$  formé par oxydation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'anode (réaction 36) vont détruire les polluants organiques la solution à traité.

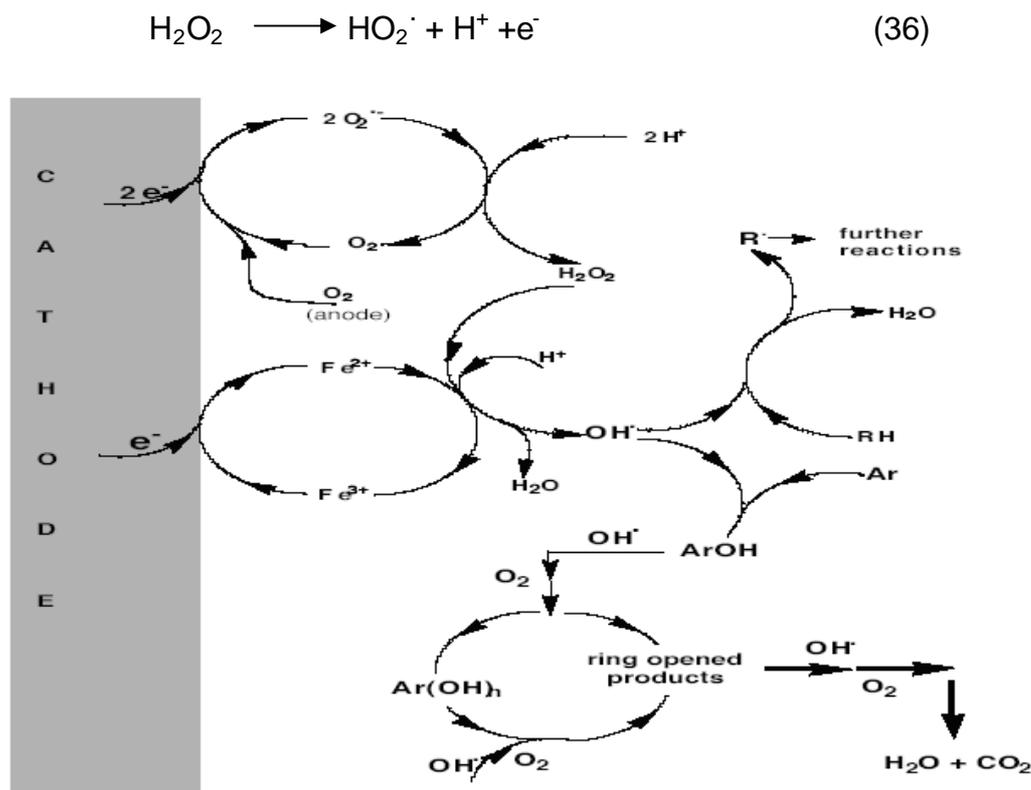


Figure 2.2: Production électrolytique des radicaux hydroxyles dans le procédé Electro-Fenton [65]

### 2.5.3. Les paramètres influençant l'oxydation par électro-fenton

La simplicité du procédé électro-fenton permet d'utiliser dans plusieurs applications dont le but est l'élimination des polluants organiques. Certains nombres de paramètres expérimentaux jouent un rôle important dans l'efficacité de dégradation. Parmi ces paramètres, nous pouvons citer : le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton et les facteurs électrochimiques tels que l'intensité de courant.

### 2.5.3.1. Les électrodes

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) et un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte).

D'après Fockedey et Van [67], la réduction cathodique de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone.

Les matériaux carbonés (feutre de carbone) facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont d'impact faible d'un point de vue environnemental. En plus, ils sont plus utilisés dans le procédé électro-fenton car ils sont moins onéreux et surtout moins polluants [68].

L'électrodes les plus utilisés comme anode sont les métaux lourds, le platine est préférable dans la plus part des travaux car il libère moins d'ions métalliques toxiques selon Brillas et al [61] et permet la production d'oxygène par oxydation de l'eau qui assure une source supplémentaire des radicaux hydroxyle.

### 2.5.3.2. Le pH

L'efficacité de traitement par réaction fenton dépend fortement de pH. La valeur de pH influe directement ou indirectement sur l'oxydation des substances organiques. Pour les colorants PVA/ Blue-G et PVA/ Black-B, le pH optimal de dégradation obtenu par Lin et Lo [2] était de 3. Pour des pH supérieurs, les taux de minéralisation diminuent rapidement

Cristina-Flox et al [69] ont prouvés que le taux de dégradation d'un colorant par Electro-Fenton était plus important dans la gamme de pH allant de 2 jusqu'à 4 dont l'optimal était de 3. Ce pH optimal de 3 obtenu également pour d'autres composés [58], correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale.

### 2.5.3.3. Le courant d'électrolyse

La réaction de Fenton électrochimiquement assistée peut être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. Le potentiel le plus adéquat se situe entre -0,6 et -0,5 V/ECS. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir de dégradation des composés organiques [70]. L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en

peroxyde d'hydrogène et une accélération de régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , soit une production plus importante en radicaux  $\text{HO}\bullet$ . Ce phénomène est également observé avec le procédé Photo-Electro-Fenton par une diminution de la durée de la minéralisation totale (2h à 450 mA contre une durée de 3h à 100 mA) [70]. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité de courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse [66]. Ainsi, de faibles courants semblent plus indiqués pour la minéralisation totale.

### 2.5.3.3 Température

L'influence de la température sur cette technologie a été décrite dans la littérature. Bien évidemment, elle affecte positivement la cinétique de réaction (le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent une accélération la formation de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Mais, la température élevée peut affecter l'efficacité globale du processus, puisqu'elle peut accélérer les réactions défavorables [51].

- Pour des températures variant entre 10 à 46°C, Qiang *et al.* [58] ont montré que le pourcentage de régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C à la fin d'électrolyse. Si la hausse de température facilite la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  en revanche, elle diminue la solubilité de  $\text{O}_2$ .
- Pour une augmentation de 10°C à 35°C, la solubilité de  $\text{O}_2$  chute de 11,27 mg/L à 6,93 mg/L [2], ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  varie avec la température.

### 2.5.4 Les applications du procédé Electro-fenton

Le procédé Electro-Fenton est une technique de traitement simple à mettre en œuvre et applicable à une gamme étendue de structures chimiques. La réaction Fenton électrochimiquement assistée a déjà été appliquée avec succès à la dégradation et minéralisation de nombreux composés organiques toxiques variés tels que les chlorophénols, les produits phytosanitaires (insecticides, herbicides, fongicides), les polluants industriels (nitrophénols), le benzène [65, 71]. Guivarch *et al.* [68] ont également démontré qu'il pouvait être employé pour la dégradation des colorants azoïques en milieu acide.

Nerud *et al.* [72] ont prouvé que le réactif de Fenton pouvait être appliqué au traitement des colorants organiques synthétiques avec de bons taux de minéralisation (une réduction de DCO de 88% et une décoloration autour de 97%).

Pratiquement, dans toutes ces études, les expériences ont abouti à la minéralisation quasi-totale des produits organiques.

## **CHAPITRE 3 PROCEDES ELECTROCHIMIQUES**

### 3.1. Introduction

L'électrochimie est l'étude des processus dynamiques ayant lieu près ou loin de l'électrode. Différentes manifestations se déroulent au niveau des électrodes telles que :

- le transport des réactifs (à quelques angströms de l'électrode) ;
- le transfert des électrons ou des réactifs ;
- l'adsorption des réactifs et des produits intermédiaires sur la surface ;
- le transport des produits loin de l'électrode
- les réactions de l'électrode elle-même.

Plusieurs techniques électrochimiques ont été développées, entre autres l'électrocoagulation, électrofloculation, électroflottation, électrodésinfection et électrodialyse.

Ces techniques sont efficacement appliquées aujourd'hui dans le domaine du traitement des eaux. Elles sont considérées plus rentables pour débarrasser l'eau d'une large gamme de polluants, comme les métaux lourds, les solides en suspension, les produits organiques émulsionnés et microorganismes de l'eau. Elles sont basées sur l'utilisation de l'électricité et des différents types d'électrodes selon la technique préconisée [73, 74].

### 3.2. Historique

Les procédés électrochimiques sont en train de connaître couramment une renaissance. En effet, l'utilisation de l'électricité pour l'épuration d'eau d'égout a été proposée pour la première fois en Grande Bretagne en 1889. C'est en 1904, qu'Elmore appliqua l'électrolyse pour la réduction de la matière minérale [75].

Cependant, dans les années 1930, toutes les techniques électrochimiques ont été abandonnées en raison des coûts élevés des applications opératoires (énergie électrique onéreuse), d'une part, et la disponibilité d'alternatifs de fabrication en série pour le dosage de coagulant chimique, d'autre part.

Le traitement de l'eau potable par électrocoagulation a été appliqué, à grande échelle, pour la première fois aux Etats-Unis en 1946, ainsi qu'en 1956 Holden a utilisé une technique électrochimique similaire pour traiter l'eau de rivière en Bretagne [76].

### 3.3. Electrocoagulation

À échelle réduite, les processus d'électrocoagulation ont trouvé une place dans l'industrie de traitement de l'eau. Ils s'avèrent être des technologies fiables et efficaces, bien qu'ils exigent une plus grande compréhension technique pour qu'ils soient entièrement exploitables. Tout récemment, la recherche a acquis une compréhension d'ordre quantitative des mécanismes relativement complexes d'élimination des polluants par électrocoagulation [77].

#### 3.3.1. Principe et description de processus d'électrocoagulation

Dans sa forme la plus simple, un réacteur électrocoagulateur peut être composé d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Quand elle est connectée à un courant électrique, l'anode se dissout pour décharger les coagulants (habituellement des cations d'aluminium ou de fer) dans la solution, tandis que la cathode sera soumise à un dégagement simultané des bulles d'hydrogène [73].

Des électrodes, telles qu'en fer ou en aluminium, sont d'habitude utilisées comme anodes sacrificiels pour produire continuellement des ions dans le système qui peuvent éliminer les impuretés indésirables soit par réaction chimique et précipitation ou soit en poussant les matières colloïdales neutralisées à s'unir et ensuite s'éliminer par flottation électrolytique.

##### 3.3.1.1. Phénomène chimique

- Matières colloïdales :

La théorie de processus d'électrocoagulation entraîne trois stades successifs [73]:

- Formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle. L'anode (Fe/Al) se dissout, produisant des ions métalliques, qui vont immédiatement à leur tour former des polymères d'hydroxydes de fer ou d'aluminium, ces derniers sont d'excellents agents de coagulation.

- Déstabilisation de suspension particulaire et cassage d'émulsions. Le mécanisme de déstabilisation des impuretés, suspension particulaire et cassage d'émulsions a été décrit en larges étapes et peut être résumé comme suit [73] :
  - Compression de la double couche autour des espèces chargées, qui est atteinte par les interactions d'ions générés par dissolution de l'électrode sacrificielle, grâce au passage de courant à travers la solution [78].
  - Neutralisation de charge des espèces ioniques présentes en eau usée, qui est causée par les ions opposés, produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces ions opposés réduisent suffisamment la répulsion inter particulaire électrostatique de telle sorte que l'attraction de Van der Waals prédomine, causant ainsi la coagulation [78].
- Agrégation des phases déstabilisées pour former des floccs : Les floccs sont formés en raison de la coagulation, ces floccs fournissent des surfaces actives pour l'adsorption des espèces polluantes.

L'eau est également électrolysée dans une réaction parallèle, produisant de petites bulles d'O<sub>2</sub> à l'anode et d'H<sub>2</sub> à la cathode. Ces bulles entraînent les floccs formés à la surface [78].

Les cathodes peuvent être composées de mêmes ou différents matériaux comme l'anode [79].

- Matières organiques dissoutes :

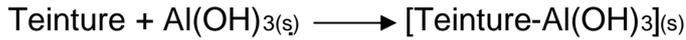
De même, les mécanismes d'élimination des substances organiques dissoutes via précipitation et/ou adsorption sur floccs sont évoqués par plusieurs auteurs [80]. Koby et al. [81] expliquent l'élimination de teintures organiques par, précipitation pour des pH de 4 à 6 et par adsorption pour des pH supérieurs à 6,5 selon les réactions suivantes :

- Précipitation :

Teinture + monomère d'Al  $\longrightarrow$  [Teinture-monomère d'Al]<sub>(s)</sub> (pH=4-5)

Teinture + polymère d'Al  $\longrightarrow$  [Teinture-polymère d'Al]<sub>(s)</sub> (pH=5-6)

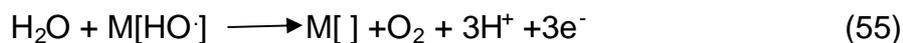
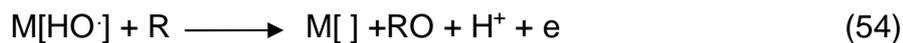
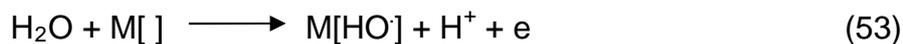
- Adsorption:



### 3.3.1.2. Phénomène électrolytique :

De manière générale, l'action des processus électrochimiques sur la matière organique conduit essentiellement à son oxydation directe à la surface de l'anode et/ou à son oxydation indirecte en solution.

- Oxydation directe : L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (Re.53) qui réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Re.54). La matière colorante oxydée RO obtenue peut être oxydée par les radicaux hydroxyles continuellement fournis au milieu [2].



L'utilisation d'une électrode composée de plusieurs oxydes métalliques améliore l'oxydation directe de la matière organique. Les anodes en oxydes métalliques (MeOx) présentent généralement une plus grande oxydabilité que les anodes solubles mais ne peuvent pas générer de cations coagulants [28]. La quantité de radicaux HO• formés est trop faible dans ce procédé pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composé est raisonnablement oxydé [82]. En revanche, les électrodes solubles en aluminium ou en fer présentent à leur surface une couche d'oxyde naturelle laissant supposer de possibles phénomènes d'oxydation directe [75].

- Oxydation indirecte : L'électrocoagulation se réfère à la production électrochimique d'agents destabilisants qui provoquent la neutralisation de charge pour la réduction des polluants. Une anode sacrificielle de Fe ou Al fournit en continu au milieu les ions Fe<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> (Re.56 ou Re.57). La matière organique peut être également oxydée via des processus d'oxydation indirecte par des espèces oxydantes générées après la réaction aux électrodes de constituants de la solution :



Murphy *et al.* [83] montrent en effet que suivant les conditions expérimentales et les électrodes utilisées, l'oxydation de l'eau peut induire la formation d'oxygène et ensuite de radicaux tels que  $\text{OH}^{\cdot}$  qui participent alors à l'oxydation de composés organiques pour former du  $\text{CO}_2$ . Toujours Murphy *et al.* [83] précisent qu'en milieu basique, la déprotonation des fonctions acides de la matière organique facilite l'attaque par les radicaux  $\text{OH}^{\cdot}$  et favorise ainsi la formation de  $\text{CO}_2$ .

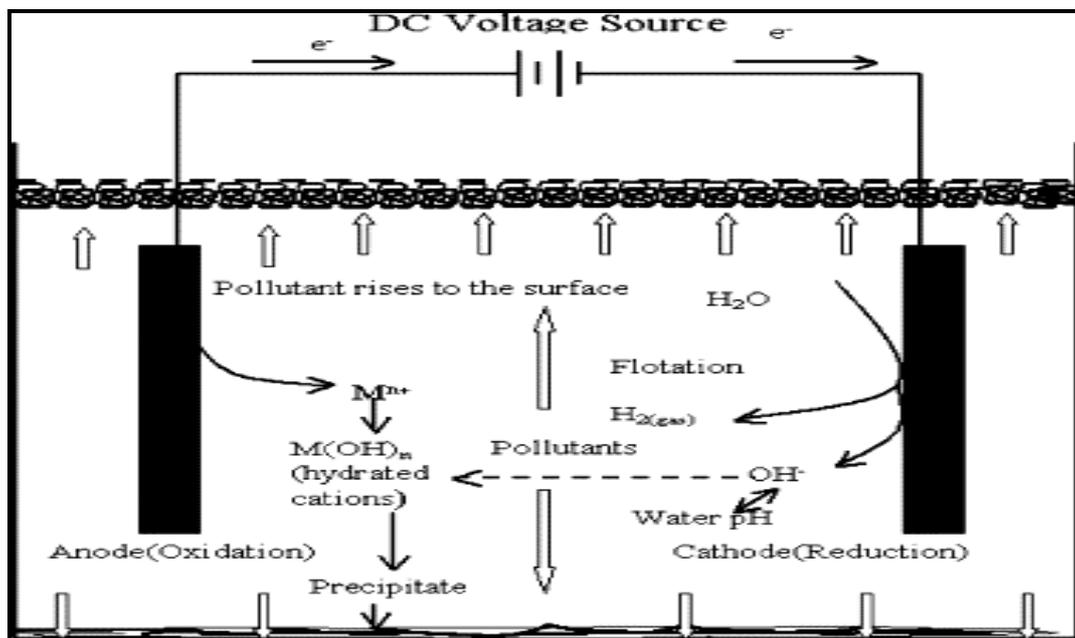


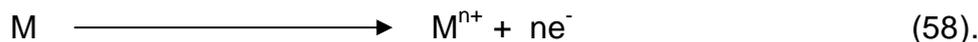
Figure 3.1 : Interactions à l'intérieur du processus d'électrocoagulation.

### 3.3.2. Mécanismes réactionnels de l'électrocoagulation

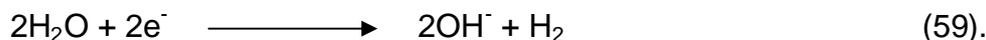
Dans le procédé d'électrocoagulation, le coagulant est produit « *in situ* » par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage d'un courant (Figure 3.1) en utilisant des électrodes en aluminium ou en fer, puisque ces deux métaux ont été largement utilisés pour le traitement classique des eaux sous formes de sels.

Un courant passe à travers une électrode métallique générant les deux processus suivants [79] :

- Oxydant le métal (M) en son cation ( $M^{n+}$ ) selon :

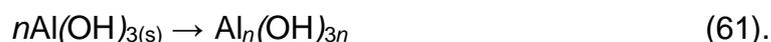
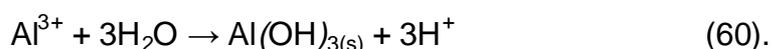


- Simultanément, l'eau est réduite en gaz d'hydrogène et l'ion hydroxyle selon :



Les principales réactions mises en jeu, pour des électrodes en aluminium soumises à un courant continu, sont les suivantes :

- Anode:



La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit l'espèce monomérique cationique telle que  $Al^{3+}$  et  $Al(OH)_2^{+}$  à faible pH, qui à des valeurs de pH convenables sont transformées au début en  $Al(OH)_{3(s)}$  et finalement polymérisées en  $Al_n(OH)_{3n}$  [73]

De plus, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau:



- Cathode:

Les dégagements de bulles d'hydrogène au niveau de la cathode sont dus aux réactions suivantes [84]:



Cependant, suivant le pH des milieux aqueux d'autres espèces ioniques, telles que  $Al(OH)_2^{+}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$ , et  $Al(OH)_4^{-}$  peuvent également être présentes dans le système [79].

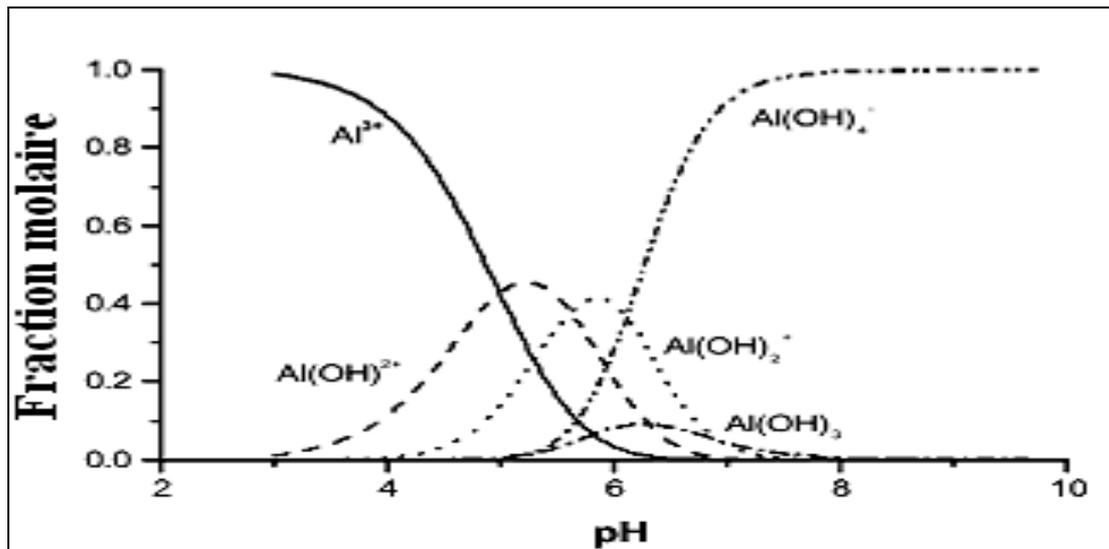


Figure 3.2: Proportions (fractions molaires) de produits d'hydrolyse de Al dissous en fonction de pH [74].

### 3.3.3. Différents types de procédé d'électrocoagulation

Les réacteurs d'électrocoagulation ont été construits dans un certain nombre de configurations, chaque système a ses propres avantages et inconvénients.

- Cellule d'électrocoagulation monopolaire :

Une cellule d'électrocoagulation à deux électrodes n'est pas toujours appropriée, pour améliorer l'efficacité d'un réacteur d'EC, il était nécessaire d'utiliser plus de deux électrodes.

Deux formes de cellule d'EC ont été réalisées en utilisant des électrodes monopolaires arrangées en parallèle ou en série comme ils sont montrés dans la figure (3.3, 3.4).

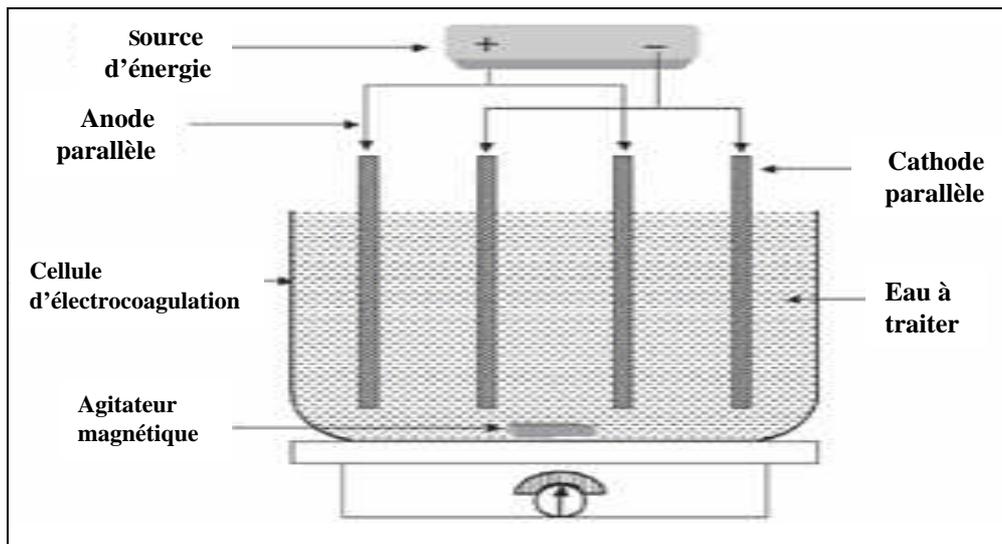


Figure 3.3: Cellule d'EC en batch avec électrodes monopolaires en parallèles

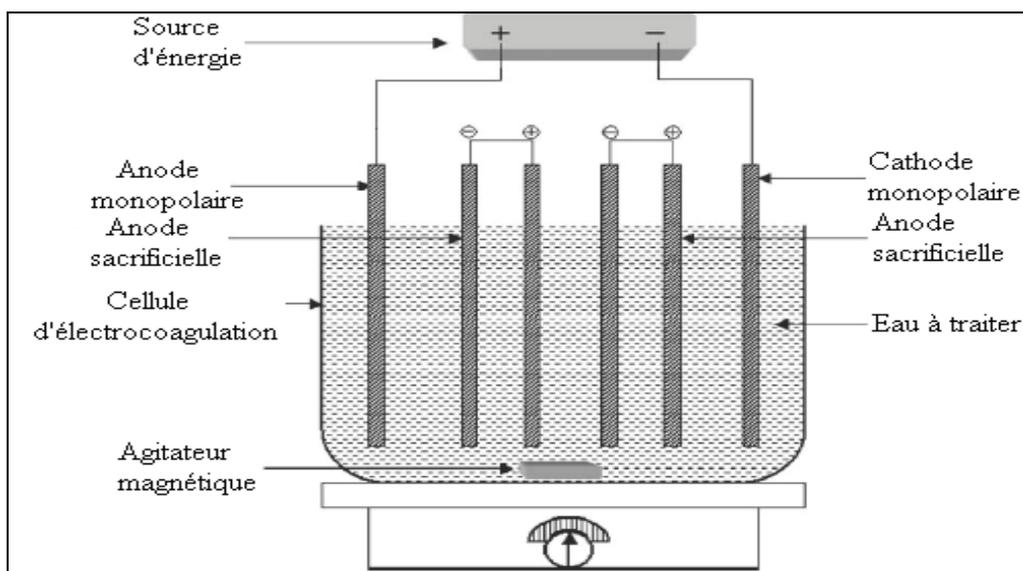


Figure 3.4: Cellule d'EC en batch avec électrodes monopolaires en série parallèles

Dans l'arrangement parallèle, les deux paires de plaques conductrices se trouvent entre deux électrodes parallèles reliées à une source d'électricité dont le courant est continu.

Par contre dans l'arrangement en série, chaque paire d'électrodes (électrodes sacrificielles) est reliée intérieurement l'une à l'autre indépendamment des électrodes monopolaires. Cet arrangement exige une différence de potentiel plus élevée pour un courant donné parce que les cellules reliées ont une résistance plus élevée.

o Cellule d'électrocoagulation bipolaire :

Un tel système est constitué d'électrodes sacrificielles (électrodes bipolaires) placées entre deux électrodes parallèles (électrodes monopolaires) sans qu'elles soient reliées à une source d'énergie électrique, seules les électrodes parallèles (monopolaires) sont reliées à la source d'énergie électrique et sans être connectées aux électrodes sacrificielles (bipolaires) comme il est montré dans la figure 3.5 au dessous. Cet arrangement de cellules fournit une installation simple, qui facilite leur entretien pendant l'utilisation. Les électrodes sacrificielles dans ce cas, sont également connues en tant qu'électrodes bipolaires [73].

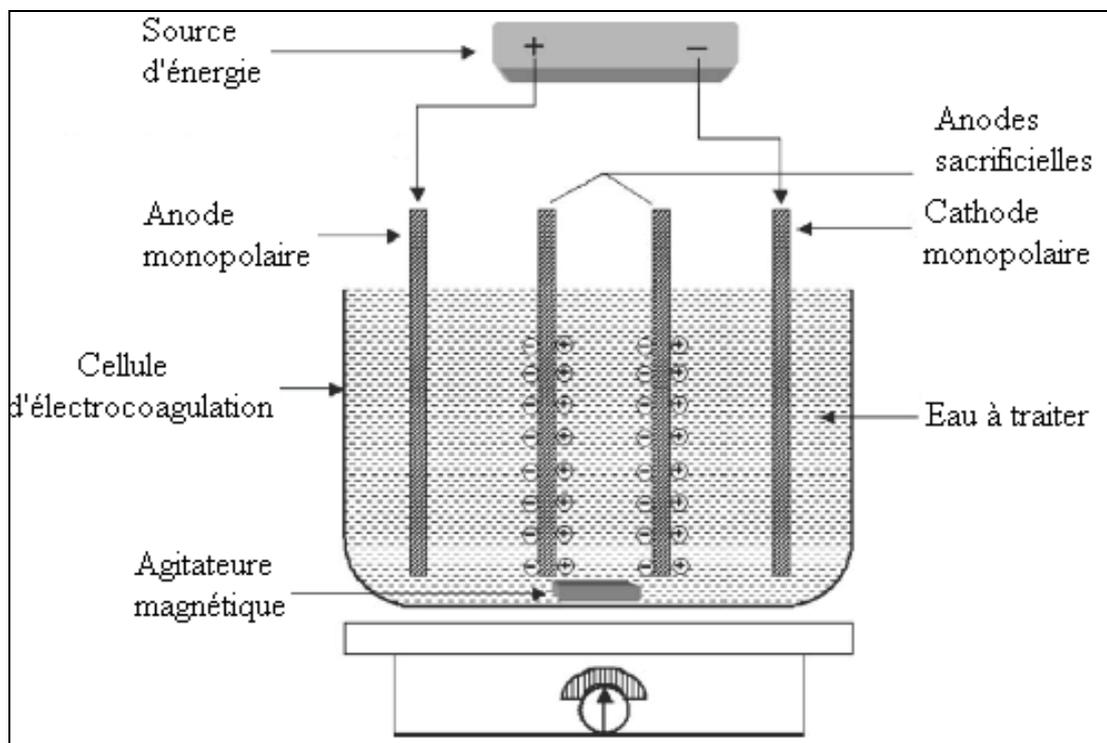


Figure 3.5: Cellule d'EC en batch avec des électrodes bipolaires

o Cellule d'électrocoagulation à longues plaques verticales :

Pour un système pareil, des électrodes plates sont utilisés dont la dimension verticale est plus grande que la dimension horizontale, les plaques sont arrangées dans une enveloppe non conductrice qui peut être ouverte ou fermée au sommet; le cas ouvert est alimenté en énergie électrique au sommet au dessus de niveau de la solution, alors que le cas fermé exige une alimentation submergée.

L'écoulement doit être de bas en haut du réacteur comme il est montré dans la Figure 3.6 au dessous pour permettre aux bulles de gaz de se déplacer avec la solution [78].

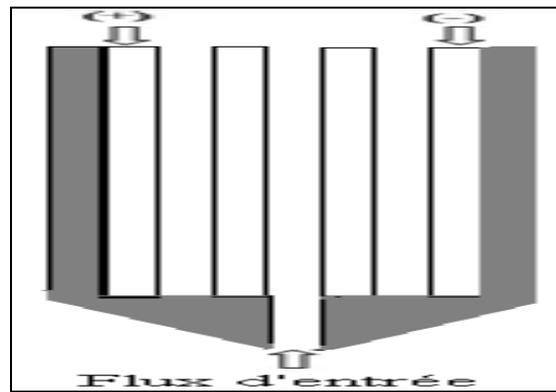


Figure 3.6 : Cellule d'EC en continu avec de grandes plaques verticales

o Cellule d'électrocoagulation de plaques perforées :

Ce type de cellules est composé de plaques plates perforées, montées de façon horizontale et parallèle dans une enceinte isolante. L'eau passe à travers les plaques plutôt qu'entre eux, comme il est montré dans la figure 3.7. Cette configuration permet au dépôt de s'accumuler entre les plaques, les espaces morts et les perforations, qui provoque un court circuit électrique, les perforations érodent avec les plaques, de sorte que la vitesse de liquide à travers les perforations change avec le temps.

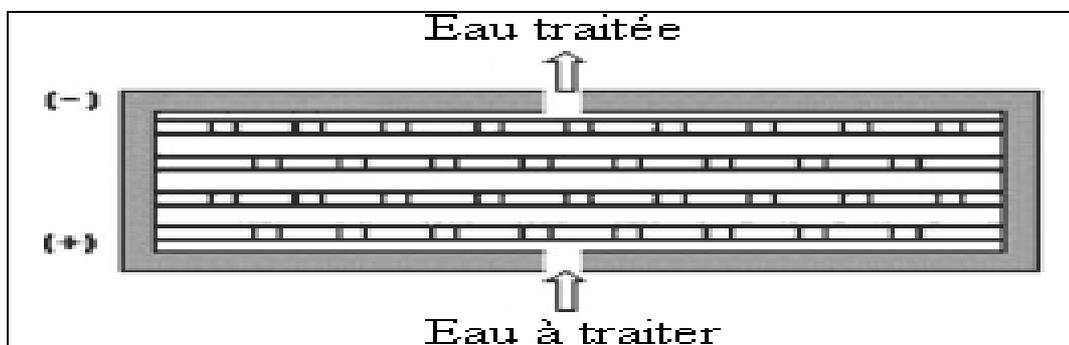


Figure 3.7: Cellule d'EC en continu de plaques perforées

Les réacteurs à plaques perforées ne sont pas aussi bien commercialisés en raison des inconvénients mentionnés ci-dessus, ces réacteurs sont cependant efficaces en traitement des eaux potables [78].

### 3.3.4. Paramètres influençant l'électrocoagulation

Certains paramètres opérationnels tels que la densité de courant, conductivité, pH, type (nature) d'électrode influencent le processus d'électrocoagulation.

#### 3.3.4.1. Influence de pH

Le pH est un facteur important influençant la performance du processus d'électrocoagulation. Il détermine la spéciation d'ions métalliques et influence l'état d'autres espèces en solution et la solubilité de produits formés. Ainsi, il affecte le rendement global et l'efficacité d'électrocoagulation [79].

Le pH du milieu change pendant le processus, comme il était observé également par d'autres chercheurs, ce changement dépend de type du matériel d'électrode et du pH initial [81].

#### 3.3.4.2. Conductivité

La conductivité de l'électrolyte a aussi un impact sur le procédé ; si elle est trop faible, la résistance de l'eau au passage de courant est forte, la consommation énergétique est très importante ; et sa température peut alors fortement augmenter. Pour ces différentes raisons, par analogie avec les exploitations d'installation d'électrocoagulation d'effluents industriels, l'ajout de chlorure de sodium est utilisé pour accroître la conductivité de la solution. L'ajout d'ions chlorure permet aussi d'éviter la passivation des électrodes. Le problème de conductivité constitue un inconvénient majeur au fonctionnement d'un procédé d'électrocoagulation [85].

#### 3.3.4.3. Densité de courant

La densité de courant  $i$  est le courant délivré à l'électrode divisé par l'aire active de l'électrode. Elle est considérée comme un paramètre critique dans l'électrocoagulation, car c'est le seul paramètre qui peut être commandé, elle détermine à la fois la vitesse de dissolution métallique électrochimique à l'eau et la densité de production électrolytique de bulles.

Selon Holt *et al* [79], les densités de courant élevées sont désirables pour le processus de séparation impliquant cellules de flottation ou larges bacs de lavage, alors que les densités de courant faibles sont convenables pour électrocoagulateurs qui sont intégrés avec filtres de charbon et de sable conventionnels.

#### 3.3.4.4. Nature des électrodes

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électrocoagulation. La nature des électrodes, et en

particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé.

Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié le choix du matériau d'électrode avec une variété de théories quant à la préférence d'un matériau particulier. Les plus communes électrodes étaient des plaques d'aluminium ou de fer cités par Vik *et al.* [79] et Novikova *et al.* [79] en raison de leur bas coût, disponibilité et efficacité prouvée.

D'après Baklan et Kolesnikova, (1996) *in* Holt *et al* [79], ont examinés la relation entre « taille » du cation introduit et efficacité d'élimination de la matière organique. La taille du cation produit (10-30  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  comparé avec 0.05-1  $\mu\text{m}$  pour  $\text{Al}^{3+}$ ) était suggérée contribuer à la plus élevée efficacité d'électrodes de fer. Leur conclusion est basée sur une seule expérience, cependant, utilisant demande chimique d'oxygène comme leur seule mesure. Toujours selon Holt *et al* [79] ont observés qu'électrocoagulation est fortement améliorée sur surfaces d'aluminium en comparaison avec acier.

### 3.3.5. Avantages et inconvénients

#### 3.3.5.1. Avantages :

- L'EC présente un équipement simple et facile à utiliser, capable de résoudre la plupart des problèmes liés à la pollution des eaux ; Les floccs formés par EC sont semblables aux floccs formés par coagulation chimique, sauf que les floccs d'EC tendent à être plus grands, contiennent moins d'eaux liées, plus stables, et peuvent donc être séparés plus rapidement par flottation- filtration ;
- Le procédé d'EC a l'avantage d'éliminer les plus petites particules colloïdales, en appliquant un champ électrique pour les placer dans un mouvement plus rapide, facilitant de ce fait la coagulation ; Vis-à-vis de la coagulation, l'EC évite l'utilisation des produits chimiques, de ce fait aucune possibilité de pollution secondaire provoquée par ces réactifs ajoutés à des concentrations élevées ;
- Les bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter les floccs au dessus de la solution où ils peuvent être concentrés, rassemblés et enlevés.

### 3.3.5.2. Inconvénients

- Les électrodes sacrificielles (solubles) ont besoin d'être régulièrement remplacées ;
- L'EC n'est appropriée pour les solutions présentant une conductivité faible ;
- L'utilisation de l'électricité peut être chère voire difficile dans certaines régions.

### 3.4. Electroflottation

L'électroflottation est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau (Figure 1.3). En effet, le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération des microbulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène. Ces gaz ainsi formés aux électrodes progressent vers la surface du liquide sous forme de bulles qui se fixent aux particules solides, entraînant celles-ci vers le haut. Ces particules peuvent ainsi former une écume à la surface, soutenue par les bulles de gaz, sous laquelle reste le liquide clair [86].

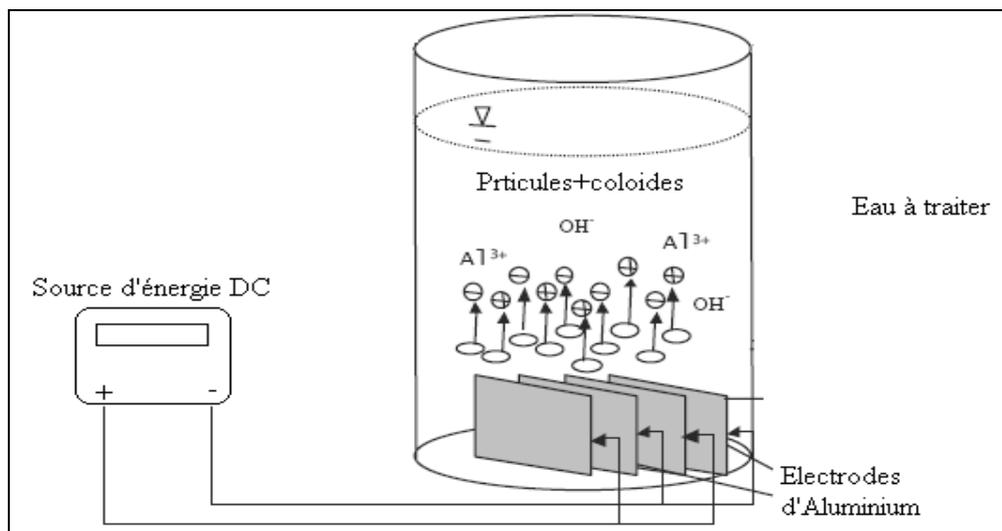


Figure 3.8: Cellule d'Electroflotation [87]

### 3.5. Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique électromembranaire séparative qui permet d'extraire des espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution pour les conduire à l'électrode appropriée. Elle met en œuvre les membranes échangeuses d'ions et le champ électrique. Elle fût primitivement développée pour le dessalement des eaux saumâtres et la récupération de sels de mer. La découverte des membranes échangeuses d'ions et surtout l'élaboration des

membranes ioniques homogènes conductrices, peu perméable aux solvants et fortement sélectives, ont complètement renouvelé le procédé et ont permis d'élargir le domaine d'application de l'électrodialyse. Elle a été étendue à la déminéralisation de milieux très divers dans les domaines de l'industrie chimique, du traitement des eaux et agroalimentaire [88].

### 3.6. Electrodésinfection

#### 3.6.1. Introduction

Pendant des siècles, l'humanité a été victime d'épidémies dont beaucoup étaient propagés par l'eau.

Le traitement de l'eau de consommation vise à satisfaire à tous les critères de qualité microbiologique et en particulier à éliminer les bactéries et les virus pathogènes.

Le procédé de désinfection qui constitue généralement l'étape finale dans la chaîne de traitement de l'eau représente la dernière barrière contre les microorganismes, parmi les différents désinfectants chimiques, le chlore ou ses produits d'oxydation qui sont largement répondus.

La chloration était initiée au début du 20<sup>ème</sup> siècle pour fournir une protection contre les microorganismes. Cependant, dans les années récentes certains chercheurs ont montrés que la chloration conduite à la formation des sous produits qui constituent un risque pour la santé publique puisqu'ils sont considérés comme étant potentiellement cancérigènes pour l'homme [89].

L'ozone est également largement utilisé comme un désinfectant pour l'eau potable et le traitement des eaux résiduaires en raison de ses caractéristiques bactéricides fortes [90].

Les procédés non chimiques de désinfection ont gagné l'importance ces dernières années en tant que technologies potentielles pour remplacer ou compléter les procédés classiques [91].

#### 3.6.2. Principe et mécanisme

Dans ces dernières années, Il y a beaucoup d'intérêt en développant l'efficacité de système de désinfection électrochimique comme alternative dans le traitement de l'eau [91,92]. C'est parce qu'il est peu coûteux, facilement fonctionné et est connu

pour inactiver une grande variété de microorganismes des bactéries, des virus et des algues [6].

Parmi les technologies électrochimiques de désinfection, il y a l'électrogénération des désinfectants [93], l'électrosorption des bactéries sur la surface d'électrode, électrocution [94] et électrophorèse [95, 96].

Durant la désinfection électrochimique, l'eau à traiter passe à travers un appareil équipé d'électrodes sur les lesquelles un courant électrique passera.

La forme la plus connue de désinfection électrochimique est l'électro-chloration. L'avantage principal de ce système est la génération sur place des désinfectants, de ce fait évitant les problèmes connus dans la chloration chimique tels que le transport et le stockage du chlore qui représentent un risque permanent [97].

L'électrolyse aux électrodes produites d'une variété d'oxydants en présence de l'oxygène, y compris le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, aussi bien que le chlore et le bioxyde libres de chlore quand les ions de chlorure sont présents dans la solution.

De tels oxydants sont responsables de la majeure partie, mais pas toute, de la létalité des cellules bactériennes. La recherche courante indique que les agents antimicrobiens et le courant électrique agissent synergiquement pour inactiver les microbes [92].

Selon Weaver et *al.* cité par [92], le champ électrique est nocifs aux cellules microbiennes, la mort de ces cellules est du principalement à la formation des pores permanents et de la déstabilisation de la membrane cytoplasmique des cellules (perméabilité irréversible), ou de la perte de composants importants de cellules et de la destruction des gradients chimiques par le transport des intermédiaire par les pores passagers. Si les oxydants électrochimiquement produits sont présents, ces pores peuvent permettre aux oxydants libre accès à l'intérieur de la cellule, facilitant le processus d'inactivation cellulaire.

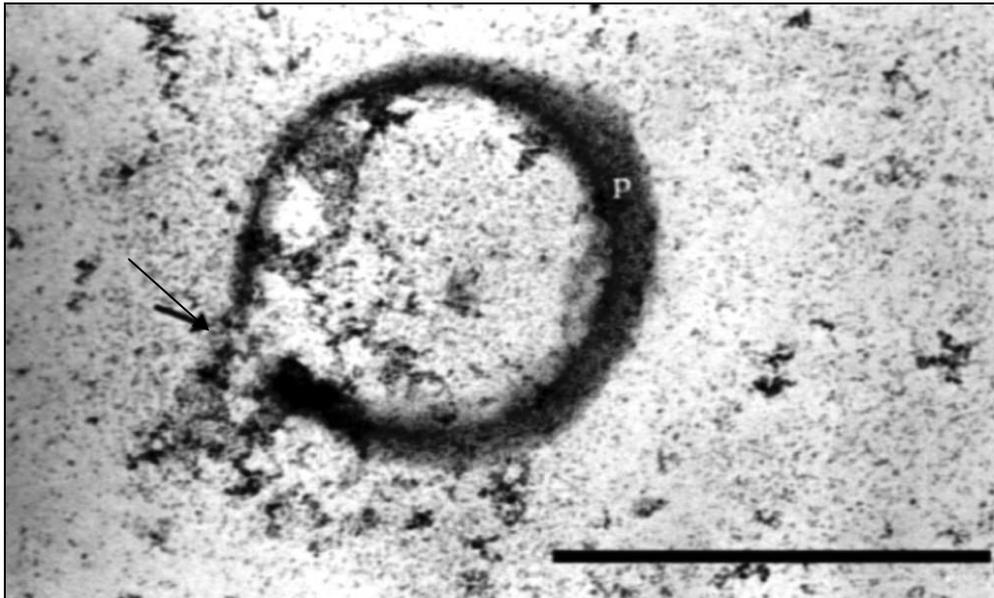


Figure 3.9: Micrographe par TEM de *Bacillus subtilis* après 30 min du traitement électrochimique. Flèches: point d'extravasation [98]

D'après Abderrahmane et *al.* [99], la répulsion entre les molécules chargées a causé une perméabilité irréversible de la double couche de membrane cellulaire, de ce fait, entraînant son inactivation.

Le champ électrique est également capable de tuer des cellules sans détruire leurs membranes. Matsunaga et *al.* [94] décrivent un système dans lequel des cellules ont été tuées sans se rompre, mais plutôt avec l'oxydation électrochimique du coenzyme A intracellulaire. Ainsi, les champs électriques peuvent directement oxyder les constituants cellulaires, menant à la mort de cellules

Joonseon et *al.* [100] ont conclu que l'inactivation des cellules est basée sur les mécanismes séparés, impliquant l'oxydation directe sur la surface d'électrode et l'oxydation indirecte par le radical d'hydroxyle OH $\cdot$ .

### 3.6.3. Types d'électrodes utilisées dans le système ED

Les électrodes en diamant montrent le haut potentiel pour l'oxydation de l'eau permettant la génération des radicaux d'hydroxyle libres directement en solution [101].

Le travail de Polcaro et al [101] confirme l'efficacité de système électrochimique en utilisant ce type des électrodes pour la désinfection des eaux destinée à la potabilisation.

Des anodes industrielles traditionnelles, telles que Ti/RuO<sub>2</sub> ou Pt sont souvent utilisées à quelle désinfection a lieu principalement par des espèces oxydantes qui sont produites électrochimiquement plutôt que par transfert direct d'électron entre l'anode et les microorganismes [91, 92].

L'espèce *E. coli* a été employé comme bactérie indicatrice et les électrode en platine, qui sont largement répandues comme matériel conventionnel d'anode pour des buts scientifiques, ont été choisies pour l'étude électrochimique de la désinfection [100].

#### 3.6.4. Quelques applications de la désinfection électrochimique

Mei et al. [102] ont étudié l'inactivation des cellules d'*E. coli* par champ électromagnétique et ils ont remarqués que les pulsations causent un effet létal sur des cellules d'*E. coli* mises en suspension en solution tampon de phosphate Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Les résultats ont montrés également que l'aptitude à la survie diminue avec l'intensité du champ magnétique B et le temps de traitement.

Feng et al. [91] ont utilisés le procédé électrochimique pour désinfecter l'eau circulante germée de riz marron contenant bactéries *Legionella*, ce système du traitement se compose d'un réacteur de 100ml dans lequel deux plaques, une cathode et une anode en titane recouvert de Ti/RuO<sub>2</sub>, dont la distance entre eux était maintenue à 2 cm et le voltage appliqué était 1 et 1.5KV. *Legionella* était efficacement éliminée dont le taux de réductions était arrivé à 99.5% pour 1KV et 100% pour 1.5KV.

Diao et al. [6] ont montré que la méthode électrochimique est plus efficace pour la désinfection d'eau usée, l'efficacité d'élimination d'*E. coli* de 100% peut être obtenue en appliquant une densité de courant de 25 mA/cm<sup>2</sup> pour une très courte durée. La déformation complète des cellules *E. coli* désinfecté électrochimiquement était bien observée par microscope électronique à balayage (MEB) par contre plus de changement était remarqués dans la morphologie des cellules après chloration ou ozonation, et l'action de chlore n'affecte pas la totalité des cellules.

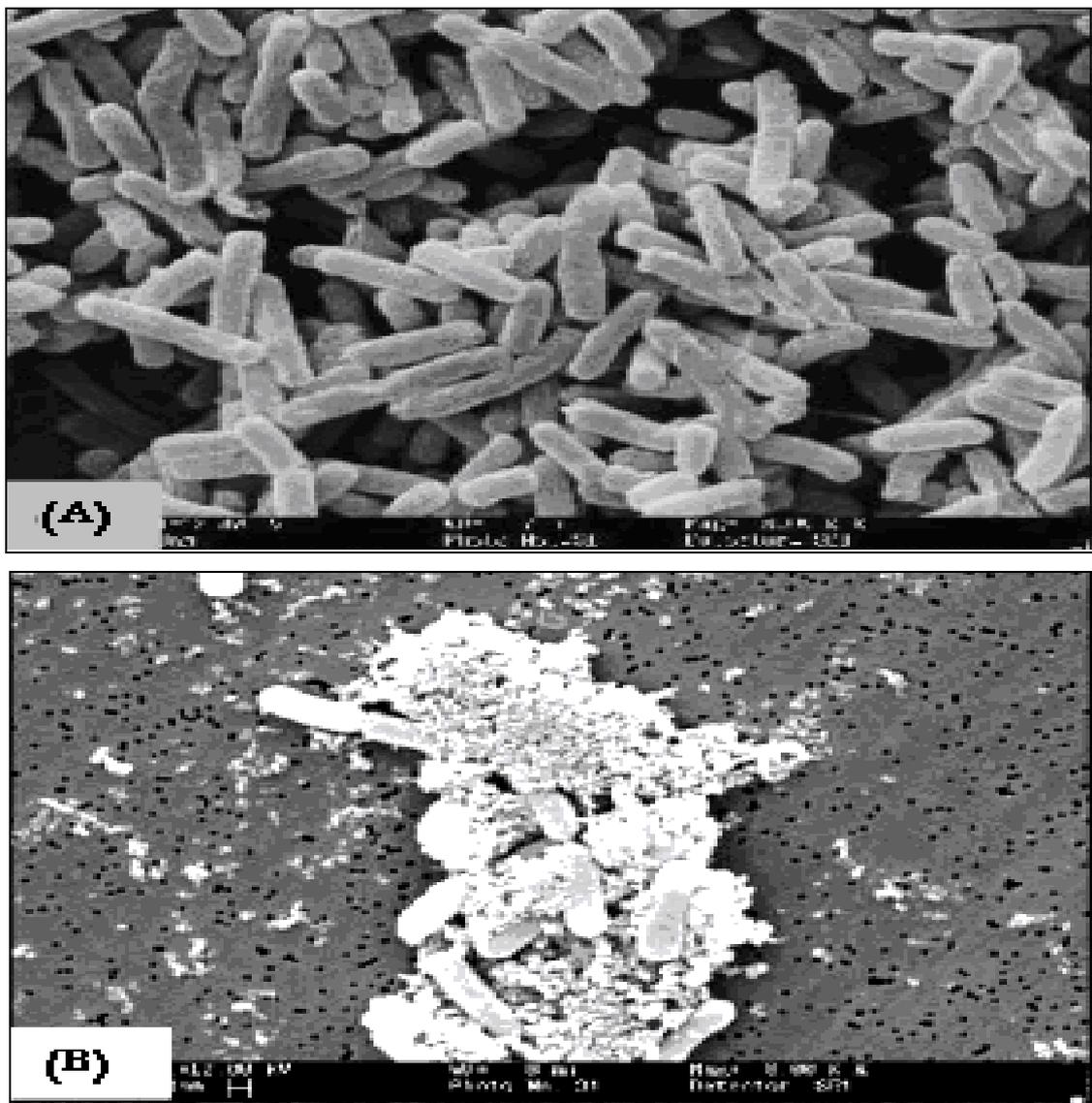


Figure 3.10: (A) la chloration à 5mg/l pendant 30mn, (B) désinfection électrochimique à 25mA/cm<sup>2</sup> [6]

Selon le travail de Drees et *al.* [92], les résultats ont révélé que les bactériophages ont survécu à des diverses intensités du courant dans une cellule électrochimique mieux que les bactéries. De ce fait, les bactériophages sont plus résistants et moins sensible que les bactéries à l'inactivation électrochimique, l'utilisation de cette technologie dans les domaines qui affectent la santé humaine (telle que la désinfection d'eau potable) doit assurer la destruction des virus et compris les bactéries.

## CHAPITRE 4 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 4.1 Réactifs et produits chimiques :

Les réactifs utilisés aux cours des essais expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Réactifs utilisés avec leurs formule chimique et sources.

produits	Formule	Source
Soude	NaOH	Cheminova
Bicarbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cheminova
Bicarbonate de potassium	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Prolabo
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Panreac
Chlorure de sodium	NaCl	Panreac
Acide humique	/	Across
Acétonitrile (Grade HPLC)	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Panreac
Méthanol (Grade HPLC)	CH <sub>3</sub> OH	panreac
Bouillon nutritif	/	Institut Pasteur
Héctoén	/	
TSE	/	

### 4.2 Dispositif expérimental : (cf. Figure 4.1)

Le design expérimental est constitué des éléments suivants :

- un générateur de courant ;
- multimètre de type B830C ;
- agitateur magnétique ;
- deux électrodes plongées dans la solution dont la surface émergée ;
- deux types de cellules utilisées séparément :
  - o un bac en plexiglas (6cm x 10cm x 20cm).
  - o un bécher de 500ml
- pH mètre

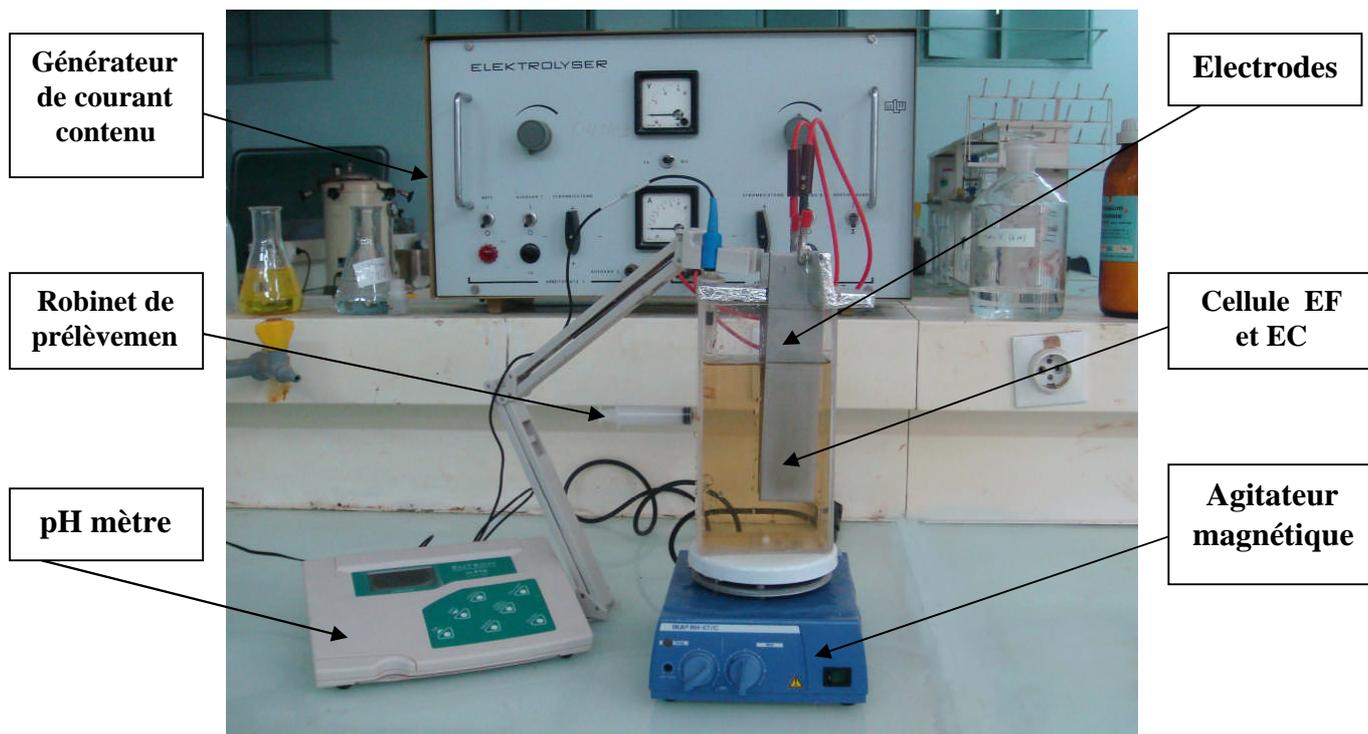


Figure 4.1 : dispositif expérimental

#### 4.3. Préparation de la solution d'acide humique

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux fournis par la société ACROSS (USA). Une solution concentrée de 1g/l est préparée en dissolvant 1g d'acide humique dans 62.5ml de NaOH (2N), puis on complète jusqu'à 1l avec l'eau distillée. Cette solution est mise en agitation pendant 48h pour être en suite conservée à une température de +4°C à l'abri de la lumière. Des dilutions ont été préparées pour le déroulement de la poursuite de l'étude.

#### 4.4. Préparation la culture d'*Escherichia coli*

La souche non pathogène utilisée dans cette étude a été délivrée par les services bactériologiques du laboratoire d'hygiène de la wilaya de Blida. La croissance de la souche a été assurée par ensemencement soit :

- dans des tubes à essais remplis à 5ml de bouillon nutritif et incubés à 37 °C pendant 24h ;
- dans des flacons contenant 1l de bouillon nutritif et incubé à 37 °C pendant 24h.

Toutes les manipulations ont été effectuées dans des conditions stériles près de bec de benzène et les milieux de cultures ont été stérilisés dans l'autoclave à 120 °C/20 min.

Les étapes des manipulations microbiologiques sont indiquées dans le schéma de la figure 4.2.

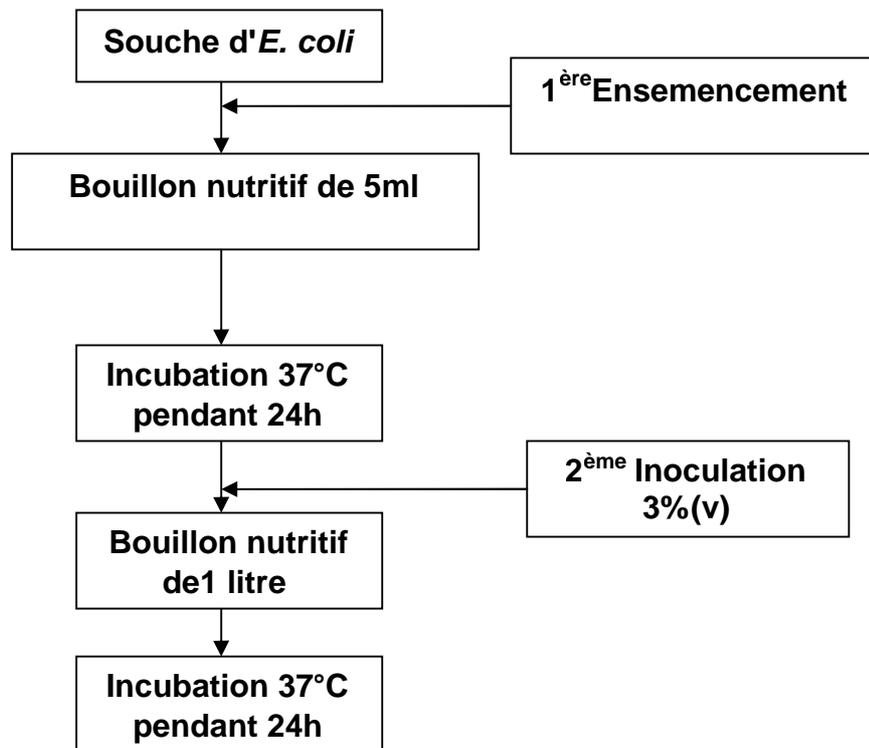


Figure 4.2: description schématique de la préparation de la culture d'*E. coli*

#### 4.5 La nature et préparation des électrodes

Pour l'électro-fenton : la réaction fenton est basé sur la présence des ions ferreux ou ferriques dans la solution comme des catalyseurs pour la production des radicaux hydroxyles. L'un ou les deux réactifs Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) sont ajoutés dans le système ou bien sont générés électrochimiquement.

Les électrodes en fer étaient notre choix préféré comme une source de génération de catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ). Le choix est également porté sur un matériau en acier ordinaire (fer) pour sa disponibilité, son prix de revient relativement faible, ainsi qu'une minimisation de l'utilisation des produits chimiques et la possibilité d'application à l'échelle industrielle.

La préparation de l'électrode en fer a été effectué successivement comme suit :

- Rinçage avec l'eau distillé ;
- Dégraissage en plongeant les électrodes dans un mélange qui contient NaOH ( $25\text{mg L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $25\text{ mg L}^{-1}$ ) et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $25\text{ mg L}^{-1}$ ) pendant 20 min ;
- Deuxième rinçage avec l'eau distillé ;
- Décapage par la solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 20% en masse) pendant 20mn.

Pour électrocoagulation : les expériences de l'électrocoagulation ont été réalisées avec des électrodes en aluminium commercialisé. De nombreuses études ont montrées que l'utilisation de ce matériau a l'efficacité d'éliminer une large gamme de polluant.

La préparation de l'électrode en aluminium a été effectué successivement comme suit :

- Rinçage avec l'eau distillée ;
- décapage avec la solution de soude (NaOH à 10% en masse) ;
- Rinçage avec l'eau distillé

#### 4.6 Démarche expérimentale

Tous les essais relatifs au procédé électro-fenton ou bien à l'électrocoagulation ont été effectués en mode batch. Après introduction de la solution à traiter (préalablement préparée avec une concentration connue) dans la cellule électrochimique, le pH est ajusté à sa valeur initiale désirée par l'ajout de soude de 0.5N ou l'acide sulfurique de 1N sous agitation modérée.

Les deux électrodes après le traitement chimique sont maintenues l'un à coté de l'autre à une distance de 4 cm et ils sont plongés dans la solution.

Après mise en marche de l'électrolyse sous une agitation de 150 tr/min dont le rôle est d'homogénéiser le mélange réactionnel. Durant l'expérience, le prélèvement est réalisé à raison de 5ml à des intervalles du temps bien déterminées.

Le contrôle de la variation du pH est effectué par la notation immédiate de sa valeur après chaque prélèvement.

La solution synthétique d'acide humique ( $15\text{mg L}^{-1}$ ) a été préparée à partir d'une solution mère ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) pour servir l'ensemble des expériences. Elle contient une quantité de  $0,5\text{ g.L}^{-1}$  de NaCl comme un support électrolytique. A l'exception dans le cas des expériences effectuées pour l'électro-fenton, une quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été ajoutée à des concentrations suggérées.

Une filtration des échantillons d'acides humiques précède chaque analyse à l'aide d'un papier filtre ordinaire.

Le traitement de la solution synthétique contaminée par *E. coli* se déroule dans les mêmes conditions précédentes et près du bec benzène pour assurer les conditions de stérilisation. Le volume réactionnel était de 500ml.

Les échantillons du milieu contaminé par *E. coli*, prélevés à différents intervalles de temps, ont été centrifugés à 600 trs/min pendant 6min puis filtrés à l'aide d'un papier filtre ordinaire afin de quantifier les cellules microbiennes survivantes.

#### 4.7 Techniques d'analyses

Les différentes analyses effectuées aux cours des expériences sont les suivantes :

##### 4.7.1 Mesure de l'absorbance

Cette méthode reste jusqu'à ce jour un outil important, notamment, pour l'appréciation la teneur en matière organique présente dans l'eau.

L'absorbance dans UV de la matière organique (acide humique) contenue dans la solution synthétique à une longueur d'onde de 254nm a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU à double faisceau, avec un trajet optique de 1cm (cuve en verre).

A l'aide d'une série de solution d'acide humique à différentes concentrations connues exprimées en  $\text{mg L}^{-1}$ , nous avons tracés des courbes d'étalonnages à différents pH (APPONDICE B).

L'efficacité du procédé est déterminée en calculant les taux de réduction de l'acide humique utilisant la relation suivante :

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right)$$

Le suivi de la survie d'*E. coli* dans le milieu d'électrolyse a été effectué par la mesure de l'absorbance dans le visible à une longueur d'onde de 620 nm. Cette mesure permet d'apprécier la concentration cellulaire d'*E. coli* en référant à une courbe d'étalonnage établie par rapport à une estimation de la concentration par dénombrement sur milieu Héctoén. Elle est exprimée en colonie forming unite (cfu/ml) (Cf. APPENDICE B).

#### 4.7.2 Mesure de pH

Toutes les mesures de pH sont effectuées au cours des expériences à l'aide d'un pH-mètre de type EUTECH, muni d'une électrode en verre, étalonné avant chaque utilisation.

#### 4.7.3 L'analyse par infrarouge (IRTF)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui permet de donner des informations sur les différents groupements fonctionnels et les liaisons des atomes.

Les spectres IR ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à transformation FOURIER de marque SHIMADZU type 8900, l'appareil est piloté par microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400-4000cm<sup>-1</sup>

Les échantillons solides sont préparés à base de KBr, en formant des pastilles, et pour les échantillons liquides sont étalés sur le même type de pastilles et ils sont passés rapidement dans l'appareil IR pour les analyser.

#### 4.7.4 Analyse par CLHP

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Les séparations des constituants du mélange étudié sont fondées sur les différences d'affinité entre deux phases non miscibles :

- une phase stationnaire : une colonne chromatographique apolaire en phase inversée C-18 utilisée dans notre cas ;
- une phase mobile traversant en continu la phase stationnaire sous l'effet d'une pression ;

L'appareil utilisé de marque SHIMADZU est constitué de quatre parties principales

- le dégazeur
- le chromatographe liquide équipé d'une colonne Nucleosil C-18 (125x4.6mm<sup>2</sup>)
- le détecteur UV et intégrateur.

La phase mobile est constituée d'un mélange de 30% acétonitrile et 70% d'eau bidistillée en volume dont le débit est réglé à 0.6ml/min, et la longueur d'onde est fixée à 254nm. Afin d'éviter toute contamination avec les composés résiduels, un nettoyage de la colonne chromatographique était effectué par un mélange méthanol/eau (70/30(v/v)) avant chaque analyse.

Avant l'injection dans la colonne, les échantillons ont été filtrés par des filtres seringue spécifique pour CLHP de 0.45µm afin d'éviter tout encrassement de la colonne.

#### 4.7.5 Absorption atomique

La détermination des concentrations résiduelles du Al et du Fe dans la cellule d'électrolyse a été réalisée par spectroscopie d'absorption atomique (A.A.S.) à l'aide d'un spectrophotomètre (MGE600371).

#### 4.8 Recherches et dénombrement d'*E.coli*

C'est une technique très courante dans les laboratoires d'analyse microbiologique, elle permet le comptage des germes vivants par l'utilisation des milieux sélectifs facilitant ainsi la croissance des germes cibles.

Le milieu Héctoén a été employé dans notre étude pour la mise en évidence des colonies d'*E.coli*. 100 µl est prélevé de la solution traité par électrolyse dans des conditions stériles à l'aide d'une micro seringue de 500 µl et estensemencé dans le milieu cité précédemment coulé dans des boîtes de Pétri, ces derniers sont incubées à 37 °C pendant 24h.

## CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 5.1 Introduction

La pollution des eaux par la matière organique est un problème inquiétant les autorités au niveau mondial dont les aspects et la portée diffèrent selon les pays. Il importe que les concentrations des polluants (organiques et autres) soient des plus faibles possibles. Le traitement, le contrôle et la surveillance sont donc plus que nécessaires et exigent un appui scientifique et technologique pour l'amélioration des procédés de dépollution et de prendre les précautions adéquates.

Les procédés de traitement biologique et coagulation/floculation, appliqués sur des substances bio-réfractaires et solubles, sont relativement peu efficaces et coûteux. Mais aussi, les méthodes d'oxydation par l'ozone et par l'hypochlorite, considérées très efficaces, ne sont pas souhaitables à cause de leurs forts coûts en équipement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir du chlore résiduel [103].

A cet effet, il a été proposé récemment des procédés d'oxydation électrochimique comme techniques alternatives et attractives pour le traitement des eaux usées et des rejets industriels contaminés par des substances organiques hautement toxiques, réfractaires ou faiblement biodégradables. Ces procédés impliquent l'électro-génération d'oxydants forts tels que  $\text{ClO}^-$  obtenus par oxydation anodique de  $\text{Cl}^-$  en milieu alcalin [86]. L'électrocoagulation (EC) qui consiste à générer *in situ* les coagulants tels que  $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans des conditions opératoires bien précises et l'électrofenton (EF) qui sert à produire les radicaux hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  en présence de fer ferreux ou ferrique ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) et peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Dans ce même contexte, nous proposons par toutes ces expérimentations de faire une étude comparative entre le procédé EC et l'EF. L'étude sera centré sur la réduction des AH, d'une part et, l'élimination des microorganismes (*E. coli*), d'autre part.

## 5.2 Dégradation des acides humiques par électro-fenton

Vu la non sélectivité du procédé EF, de récentes études ont pu l'appliquer avec un grand succès à la dégradation d'une large variété de composés organiques (pesticides, polluants industriels, biphényles polychlorés, solvants chlorés et colorants) [104, 105].

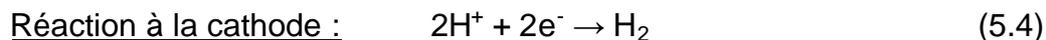
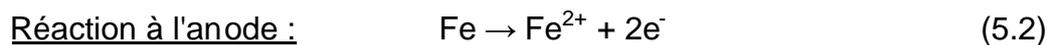
Le choix de ce procédé est basé sur la génération électrochimique indirecte de radicaux hydroxyles par la réaction Fenton :



Ce sont des oxydants puissants responsables de l'oxydation partielle ou complète des contaminants.

Cette partie de l'étude visera l'évaluation de l'efficacité de la cellule EF constituée de deux électrodes en acier ordinaire pour la réduction de l'AH en utilisant des solutions synthétiques. En effet, notre approche expérimentale consiste à étudier les effets des principaux paramètres influençant ce procédé, à savoir, le temps d'électrolyse, le pH, l'intensité de courant, la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la concentration de l'AH.

Il est à rappeler que les réactions ayant lieu au cours de l'électrolyse, situées à la surface des électrodes, sont les suivantes :



### 5.2.1 Effet du pH initial en fonction de la durée de traitement

- Effet du pH initial :

Pour ce faire, nous avons suivi l'effet du pH initial sur sur la réduction de l'AH contenu dans des solutions synthétiques préparées à différents pH allant de 3,5 jusqu'au 9. L'évolution du taux de réduction en fonction du temps est représentée dans la Figure 5.1.

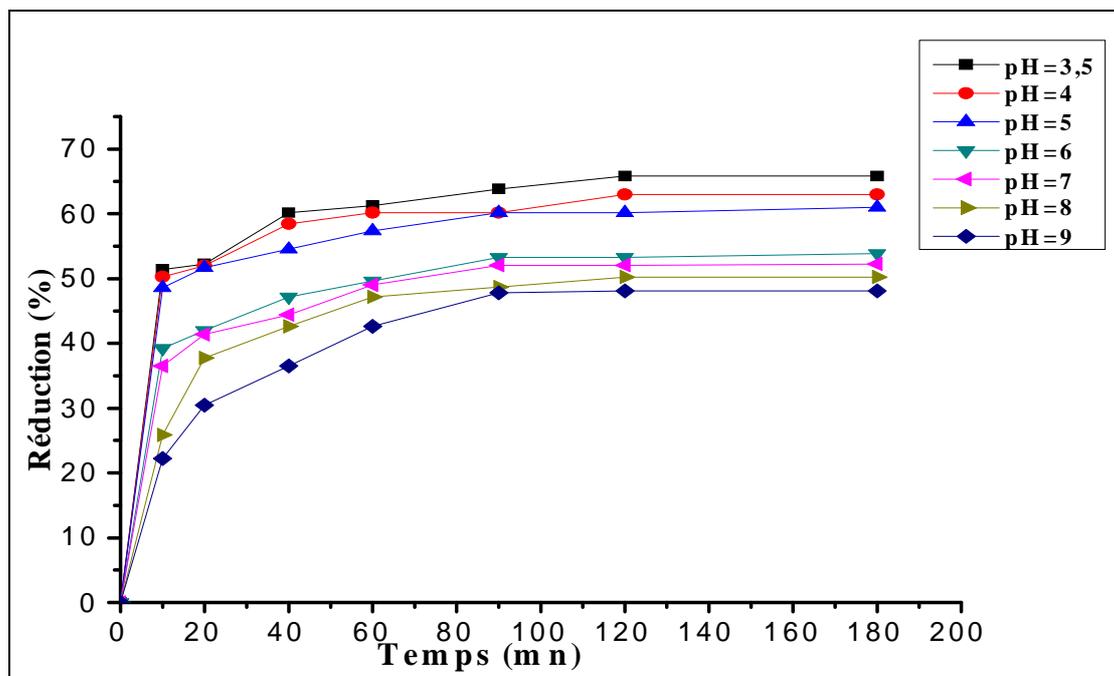


Figure 5.1 Taux de réduction de l'AH en fonction du temps, à différentes valeurs du pH initial. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $[H_2O_2] = 320 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $I = 0,1 \text{ A}$ ).

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que le traitement se déroulerait d'une manière différente :

- Entre 0 à 10 min : elle est très rapide pour les trois pH acides (3,5, 4 et 6), atteignant environs 50% ; lente pour les pH légèrement acides à neutres (6 et 7) et faible pour les pH basiques (8 et 9).
- Entre 10 à 20 min : amélioration surtout pour les pH basiques ;
- Entre 20 à 100 min : évolution homogène pour tous les points du pH (amélioration progressive) ;
- Entre 100 à 180 min : une phase de réduction stationnaire.

Il est à noter donc que la cinétique de la réduction d'AH par EF est très efficace dans la gamme du pH acide, moyennement efficace dans les pH légèrement acides à neutres et relativement faiblement efficace dans les pH basiques. En effet, en diminuant le pH initial, le taux de réduction de l'AH s'accélère surtout dans les premiers temps jusqu'à atteindre un palier.

- Effet de la durée de traitement :

Le temps d'électrolyse est considéré comme un paramètre important, il permet non seulement de déterminer la durée de la réduction du polluant mais aussi, il affecte la consommation énergétique qu'elle est conditionnée au coût du traitement.

Pour cela, une solution synthétique d'AH à  $15 \text{ mg L}^{-1}$  est électrolysée à un courant constant (100 mA) pour une gamme de pH allant de 3,5 à 9. La concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est fixée à  $320 \text{ mg L}^{-1}$ .

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.2.

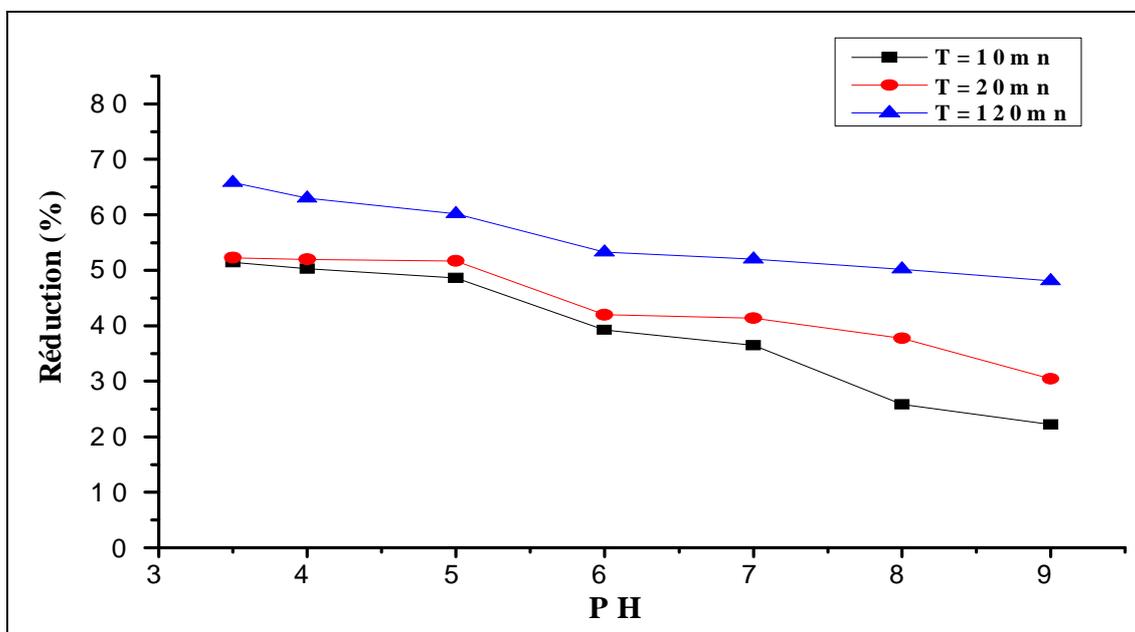


Figure 5.2 Effet de la durée du traitement sur la réduction de l'AH en fonction du pH initial.

La Figure 5.2 fait apparaître l'existence de trois durées de traitements très distincts en fonction du pH initial :

- La première durée de 120 min : le rendement élevé et le taux de réduction atteint les meilleures valeurs (60 à 70%). La réduction, très forte en pH acide, ne cesse de faiblir en augmentant le pH initial de la solution à traiter. Mais, il reste l'effet dominant du temps long de traitement sur la réduction d'AH par rapport au changement du pH ;
- La deuxième durée de 20 min : elle est située à l'interphase de deux autres périodes, mais la variation de la réduction est beaucoup plus vaste par rapport à celle de la longue durée (35 à 55%). Néanmoins, l'effet du pH est clairement remarquable d'où les meilleurs rendements ont été obtenus avec les pH acides ;
- La troisième durée de 10 min : elle suit le même chemin et presque quasi identique à celui de la deuxième durée surtout avec les pH allant de 3,5 à 6.

Au-delà du pH de 6, il y a une divergence en terme de réduction notamment à pH 8.

D'une manière générale, l'efficacité du traitement d'EF dépend de la valeur initiale du pH du milieu, car le pH affecte le comportement des réactifs ( $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et influence l'oxydation des substances organiques de manière directe et indirecte. Il a été montré que le pH a un effet décisif sur le potentiel d'oxydation, ceci est dû à la relation inversement proportionnelle qui existe entre le potentiel d'oxydation des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et la valeur du pH [106].

Ce qui concerne les résultats relatifs à ces deux points (pH initial et la durée de traitement) nous pouvons les interpréter comme suit :

- à  $\text{pH} < 3$  : En solution aqueuse, la forme la plus dominante du fer est  $\text{Fe}^{2+}$  ; ainsi ce pH correspond, d'après Pignatello et Baehr [107], au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyle est optimale. Cependant, dans un milieu très acide ( $\text{pH} < 2$ ), il a été démontré que  $\text{H}_2\text{O}_2$  devient très instable suite à la formation d'un ion oxonium ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) par solvatation d'un proton. Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène électrophile réduit fortement sa réactivité avec le catalyseur [108].

- $3 < \text{pH} < 5$  : Dans cette gamme de pH, les formes dominantes du fer dans la solution sont les complexes FeIII-hydroxy tels que  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_2]^+$  et  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{4+}$  qui catalysent la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  d'après Gallard et al. [109] ; de même, Pignatello et al. [110] ont trouvé que la forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est le responsable de la décomposition du peroxyde d'hydrogène et elle se trouve dans sa forte concentration à pH 3.

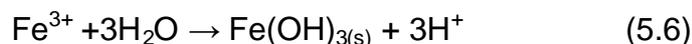
- $\text{pH} > 5$  :  $\text{Fe}^{\text{III}}$  précipite sous forme d'hydroxyde de fer ( $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ ) dont sa réactivité avec le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est très faible et par conséquent la production des  $\text{OH}^\cdot$ . De plus, le peroxyde d'hydrogène à partir de cette valeur de pH est instable et se décompose en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  tout en perdant ses capacités d'oxydation selon Chue et al. [111]. Même le potentiel d'oxydation du radical  $\text{OH}^\cdot$  diminue en augmentant le pH.

- $6 < \text{pH} < 8$  : le fer ferreux se présente principalement sous forme de complexe aqueux  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en équilibre avec sa forme conjuguée  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ . Lorsque le pH dépasse la valeur 7, il passe sous les formes  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HO})]^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$  et précipite en  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_{(s)}$  pour un  $\text{pH} > 8$ . En effet, toutes ces formes ne favorisent pas la réaction Fenton [109].

- pH = 9 : Fang et al. [112], dans leur étude de la dégradation de la lignine avec le peroxyde d'hydrogène à pH alcalin, observent que le peroxyde d'hydrogène se décompose en produisant de l'eau et de l'anion hydroperoxyde  $\text{HOO}^-$  qui est très réactif : il réagit spontanément avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante:



On peut conclure que la concentration de l'AH décroît à des pH supérieurs à 5 par adsorption suite à la formation de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  :



Les molécules d'AH tendent à s'agréger pour former un précipité avec  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  suivi d'une flottation vers la surface de la solution par fixation sur les bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode.

Il faut signaler que plusieurs auteurs sont arrivés à des conclusions similaires. On peut citer Zhang et al. [113], qui dans leur étude sur le traitement de landfill leachate par la réaction Fenton indiquent le pH optimal se situant dans l'intervalle 2 à 4 où le rendement atteint plus de 80%. Kurt et al. [114] ont prouvé également que le réactif Fenton dans un système électrochimique pouvait être appliqué pour le traitement des eaux usées avec de bons taux d'élimination (réduction plus de 70% de COD à pH 3 et moins de 60% à pH 7). De plus, la consommation énergétique était 3,8 kWh/kg COD pour la réduction à pH neutre ; tandis qu'elle était 3,1 kWh/kg COD à pH acide. Le travail de Flox et al. [69] a mis en évidence l'influence du pH sur le traitement des solutions contenant  $220 \text{ mg L}^{-1}$  de Carmin Indigo. Les résultats obtenus montrent que l'élimination de ce polluant était semblable en termes de COT pour un pH allant de 2 à 4, et elle était beaucoup plus rapide que celle à pH 6.

### 5.2.3 Evolution du pH en milieu réactionnel

Il est intéressant de signaler qu'au cours du traitement par EF nous avons noté une évolution du pH, celle-ci est présentée dans la Figure 5.3.

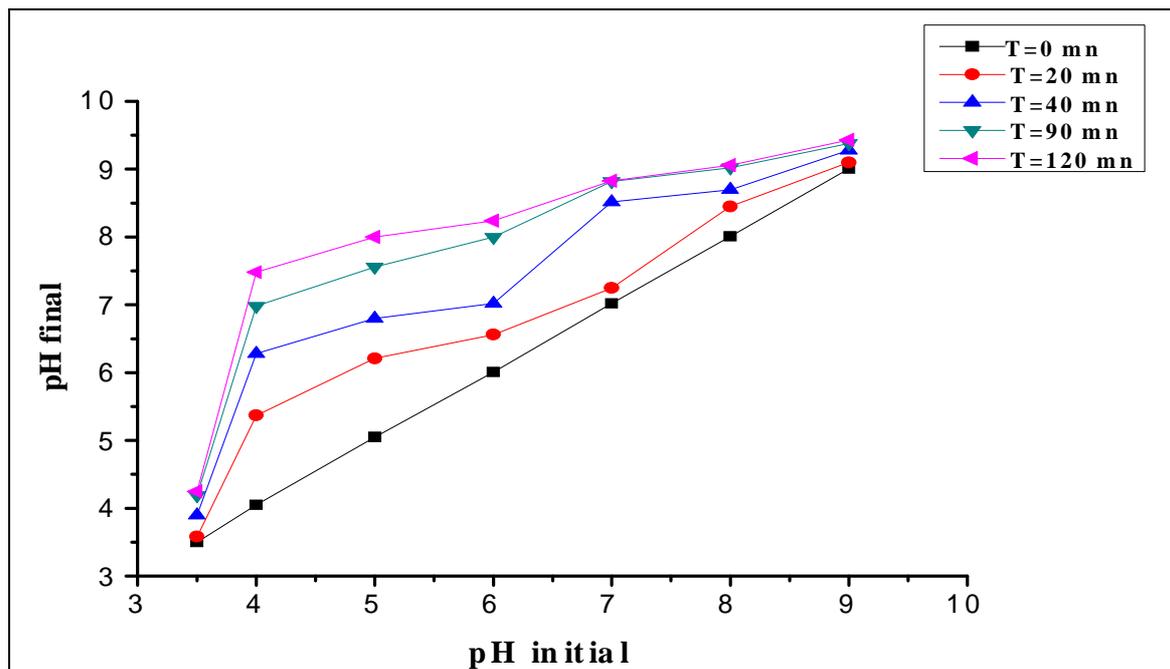


Figure 5.3 Évolution du pH pendant l'EF ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$  ;  $[H_2O_2]_0 = 320 \text{ mg L}^{-1}$  .  $I = 0.1 \text{ A}$ ).

D'une manière générale, la Figure 5.3 montre que le processus d'EF est accompagné simultanément d'une augmentation du pH ce qui est défavorable pour l'efficacité du traitement. Une faible augmentation a été enregistrée pour un pH initial 3,5 et 9 où ce dernier est arrivé pendant 120 min d'électrolyse à 4,25 et 9,43 respectivement; tandis qu'elle est plus importante pour les autres pH, à savoir, le pH 4 et 5 et d'un degré moindre le pH 6.

Cette évolution est due principalement aux réactions électrochimiques qui se dérouleraient aux électrodes telles que le dégagement d'hydrogène au niveau de la cathode selon la réaction, et la libération des anions hydroxyle  $OH^-$  par l'électrolyse de l'eau.

D'après Feng et al. [115], une autre possibilité qui peut contribuer à l'augmentation du pH est la formation des intermédiaires qui ont un caractère basique.

#### 5.2.4 Effet de l'intensité du courant

L'intensité du courant a un impact significatif sur le processus d'EF. Plusieurs études ont montré que le courant élevé permet d'accroître le pouvoir de dégradation des polluants organiques. Pour cela, il convient d'établir différentes valeurs de l'intensité du courant dans le but d'atteindre une meilleure efficacité du traitement.

Des intensités de courant allant de 0,05 à 0,2 A ont été appliquées pour une solution d'AH préparée à  $15 \text{ mg L}^{-1}$  dont le pH est fixé à 3,5. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 5.4.

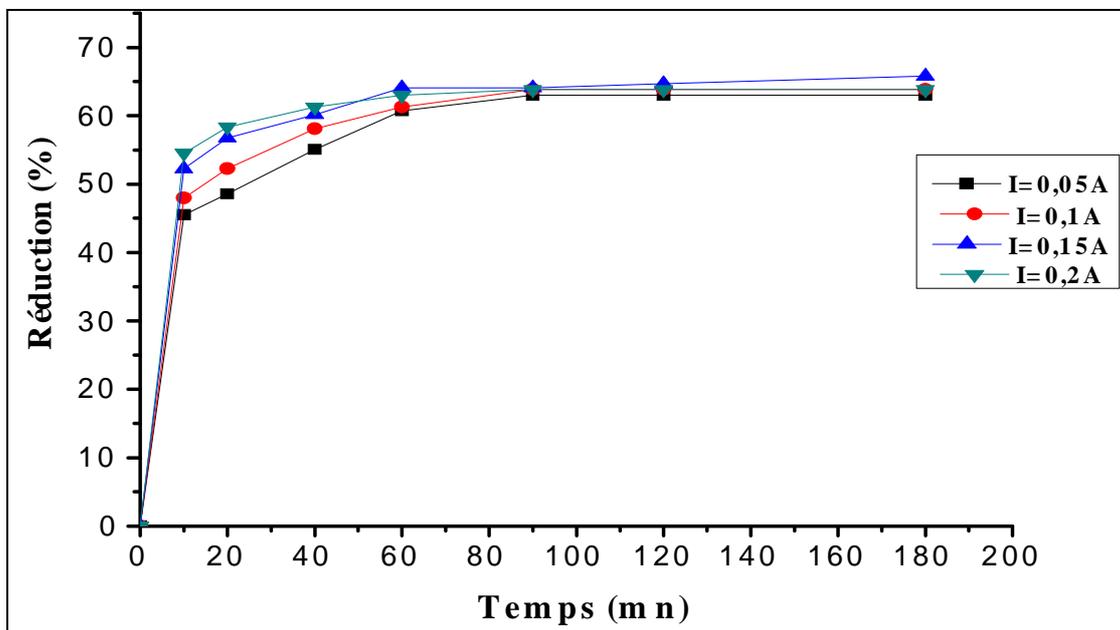


Figure 5.4 : Effet de l'intensité du courant sur la réduction de l'AH ( $[\text{AH}]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 320 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 3.5).

Il ressort après ces essais que la vitesse de dégradation est accélérée par une légère augmentation du courant ; Elle conduit à une réduction significative d'AH surtout dans les premiers temps de l'électrolyse. En effet, la réduction était 48% après 20 min de traitement avec une intensité de 0,05 A ; elle passe à 52% à 0,1 A, puis à 58% pour 0,2 A.

L'accélération de la vitesse de dégradation de l'AH par augmentation du courant s'explique par la vitesse de production plus importante du réactif Fenton, dans ce cas le  $\text{Fe}^{2+}$  selon la loi de Faraday :

$$v = \frac{I}{nF} \quad (5.1)$$

Soit :

$$m = \frac{MI t}{zF} \quad (5.2)$$

où  $v$  représente la vitesse de production du fer,  $n$  la quantité de matière (mol),  $m$  la masse du produit formé,  $M$  la masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $I$  le courant imposé (A),  $t$  le temps (s),  $z$  le nombre d'électrons échangés et  $F$  la constante de Faraday.

D'après l'étude faite par Panniz et Cerizola [116], le rendement d'élimination de la DCO ainsi que la cinétique sont accrus par une forte concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les fortes intensités du courant conduisent même à la régénération des  $\text{Fe}^{2+}$  à la cathode [118] ; mais à partir d'un certain seuil, tout surcroît de courant devient inutile et la surconsommation de l'énergie électrique aura lieu.

Il faut aussi noter qu'avec des intensités supérieures à 0,1 A, la turbidité de la solution tend à augmenter après 60 min de traitement. Cette augmentation de la turbidité peut être due à l'excès de la dissolution du fer.

Les résultats obtenus par absorption atomique, présentés dans le Tableau 5.1, confirment l'hypothèse précédente et révèlent que la concentration résiduelle du fer dans la solution est plus importante.

Tableau 5.1 Concentration résiduelle du fer en fonction de l'intensité du courant.

Intensité du courant (A)	Concentration résiduelle ( $\text{mg L}^{-1}$ )
0.1	2.76
0.15	7.22
0.2	13.10

### 5.2.5 Effet de la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$

De nombreux travaux ont été publiés concernant l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène pour que le traitement par la réaction Fenton soit plus efficace. Certains travaux [117-119] ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène a une valeur optimale. A titre d'exemple, Wang et al. [120] ont remarqué que le taux de destruction de l'AH a augmenté avec l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  jusqu'à 0,01% puis au-delà de cette valeur, il commence à diminuer. Des résultats semblables ont été rapportés par Ku et al. [119], les radicaux d'hydroxyle produits par photo-décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont les principales espèces pour l'élimination d'AH. Cependant, l'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a également réagi avec ces radicaux et par conséquent a agi en tant qu'un agent empêchant l'oxydation. Roques (1990) (cité par [121]) a montré également que, pour une valeur faible du rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  à pH 3,5, la réaction Fenton était la plus dominante :



L'augmentation de ce rapport favorise la consommation des radicaux d'hydroxyle par le peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante:



Par contre, d'autres auteurs ont obtenu des résultats différents [22, 23, 8]. Gulkaya et al. [108] ont prouvé que la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  a un effet considérable sur la décomposition des colorants contenant dans une eau usée synthétique, l'élimination de DCO est directement proportionnelle à la concentration initiale de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De ce fait, il est intéressant de déterminer la quantité nécessaire pour l'obtention d'une meilleure efficacité de traitement. Pour cela, différentes teneurs de  $\text{H}_2\text{O}_2$  allant de 0 à  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dans une solution d'AH à  $15 \text{ mg L}^{-1}$  et à pH 3,5.

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.5.

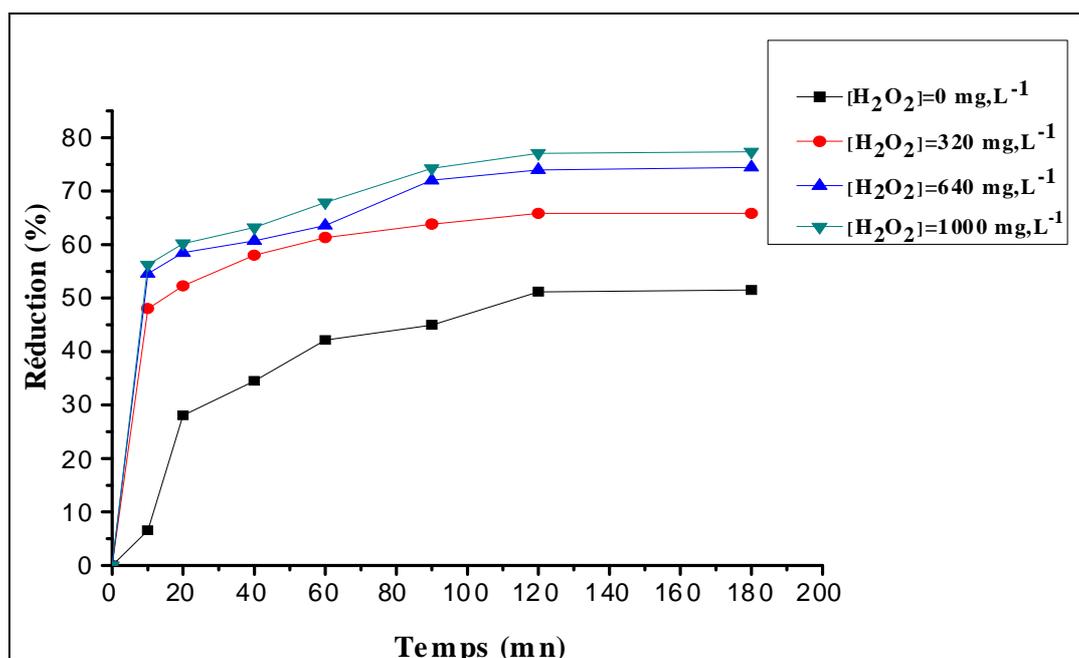


Figure 5.5 Effet de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur la réduction de l'AH ( $[\text{AH}]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 3,5;  $I = 0,1 \text{ A}$ ).

Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se traduit par une augmentation du taux de réduction de l'AH. Ce dernier était à 44% en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , il est passé à 63,82% pour une concentration de  $320 \text{ mg L}^{-1}$ , puis à 72 et 74% pour 640 et  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivement après un temps d'électrolyse ne dépassant pas 90 min. Cette amélioration du rendement de réduction est justifiée par la formation supplémentaire des radicaux d'hydroxyle en présence du catalyseur

d'une façon continue. Ces radicaux d'hydroxyle attaquent de manière préférentielle le polluant. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans les travaux précités [122, 123,108].

### 5.2.6 Effet de la concentration initiale de l'acide humique

L'influence de la concentration initiale de l'AH a été examinée pour des préparations allant de 7,5 à 22,5 mg L<sup>-1</sup> dans une solution contenant 320 mg L<sup>-1</sup> de peroxyde d'hydrogène et sous une intensité de courant de 0,1 A à pH 3,5.

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 5.6.

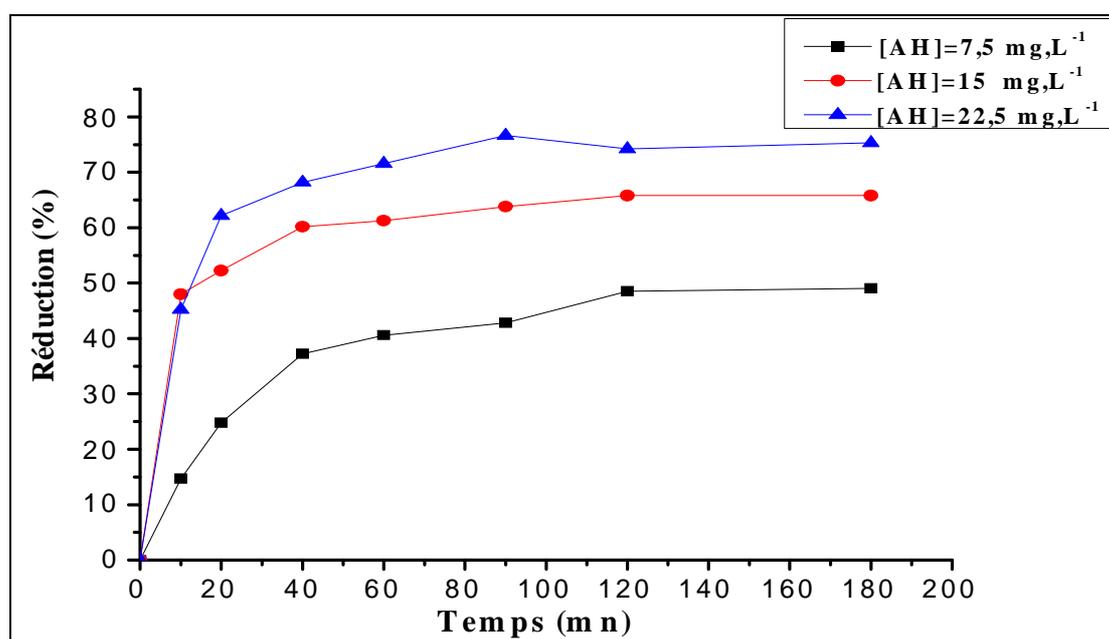


Figure 5.6 Effet de la concentration initiale de l'AH sur l'EF de l'AH ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 3,5; I = 0,1A).

D'après ces résultats, nous constatons que le taux de réduction de l'AH est lié proportionnellement à la concentration initiale : après 20 min de traitement, le taux de réduction pour une concentration de 7,5 mg L<sup>-1</sup> est 24,85% ; il atteint 52,27 et 62,17% pour les deux concentrations 15 et 22,5 mg L<sup>-1</sup>, respectivement. En plus, après 90 min, le taux passe à 42% pour la première concentration, alors qu'il atteint 63 et 76,6% pour les deux autres (15 et 22,5 mg L<sup>-1</sup>, respectivement).

Cette amélioration de la réduction de l'AH en augmentant sa concentration peut être expliquée en se basant sur les hypothèses suivantes :

- la concentration élevée a soulevé la probabilité des molécules d'AH de concurrencer les ions ferriques (Fe<sup>2+</sup>) et d'autres espèces d'être attaquées par les radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>) ;

- la forte concentration à ce pH favorise l'agrégation des molécules d'AH ce qui permet leur réduction ;
- la possibilité de collision bulles-molécules d'AH est importante à des concentrations plus élevées ;
- l'adsorption sur  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  qui pourrait se former avec l'augmentation du pH vers la neutralité.

Jin et al. [124] sont arrivés à des résultats similaires lors de l'étude de l'élimination d'Aniline par le procédé Fenton et l'EF : ils ont trouvé que plus la concentration d'Aniline est élevée plus le taux de dégradation atteint son maximum. Ceci est du, d'après ces auteurs, au pouvoir de l'aniline de concurrencer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de consommer les radicaux hydroxyle.

### 5.3 Réduction des acides humiques par électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est considérée parmi les procédés électrochimiques les plus efficaces et sont destinés pour une large gamme de polluants organiques et métaux lourds contenus dans les eaux de surface, les eaux souterraines et, en particulier, les effluents industriels.

Dans ce procédé, les coagulants sont générés par oxydation d'une anode sacrificielle en réduisant ainsi l'addition de réactifs chimiques au minimum [125].

Le but essentiel de cette partie de travail est de comparer l'efficacité de ce procédé d'EC avec celui d'EF en étudiant l'influence des différents paramètres, à savoir, le pH initial de la solution d'AH, l'intensité du courant appliqué, le temps d'électrolyse et la concentration initiale en AH. La démarche suivie pour réaliser cette partie du travail consiste à examiner l'influence d'un paramètre en maintenant les autres fixes et en utilisant deux électrodes en aluminium pour faire marcher l'électrolyse.

Il est à noter qu'au cours des essais d'EC, nous avons constaté ce qui suit :

- le dégagement des bulles de gaz d'hydrogène ( $\text{H}_2$ ) au niveau de la cathode traduit par la réaction suivante :



- le dégagement des bulles de gaz d'oxygène ( $O_2$ ) à la surface de l'anode traduit par la réaction suivante:



- Simultanément, les ions  $Al^{3+}$  sont générés par oxydation de l'anode :



- Les floccs formés sont entraînés par les bulles de gaz pour s'accumuler à la surface de la solution sous forme d'une couche de mousse comme le montre les photos dans les Figures 5.7 et 5.8. Les macromolécules d'AH vont s'adsorber sur les hydroxydes d'aluminium formés à des conditions de pH bien déterminées en formant des floccs ; ces derniers sont relativement volumineux et de faibles densités [126- 127].



Figure 5.7 Mousse à la surface de la solution d'AH électrocoagulée.



Figure 5.8 Solution d'AH avant et après EC.

### 5.3.1 Influence du pH initial et la durée d'électrolyse

Le pH est un facteur opératoire important puisqu'il influence la performance des procédés électrochimique tels que l'EC comme il a été montré par plusieurs auteurs [128,129,130]. En effet, la formation et la stabilité des hydroxydes d'aluminium (qui jouent un rôle intéressant dans l'élimination des polluants organiques), au cours de l'électrolyse, sont liées essentiellement au pH initial, ainsi qu'à leurs produits de solubilité.

De ce fait, des solutions d'AH à  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , préparées à différentes valeurs de pH comprises entre 3,5 et 9, sont électrolysées sous une intensité de courant de 0,05A

Les résultats des essais sont illustrés dans les Figures 5.9 et 5.10.

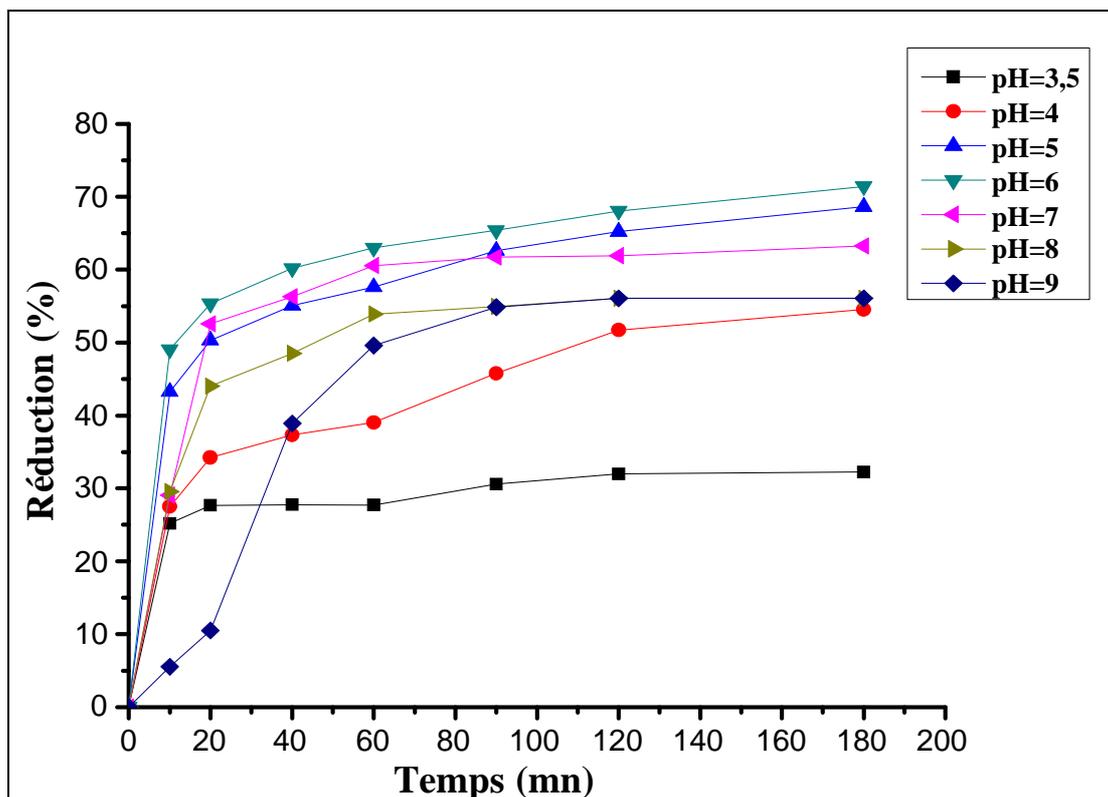


Figure 5.9 Réduction de l'AH en fonction du temps, à différentes valeurs du pH initial ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $I = 0,05 \text{ A}$ ).

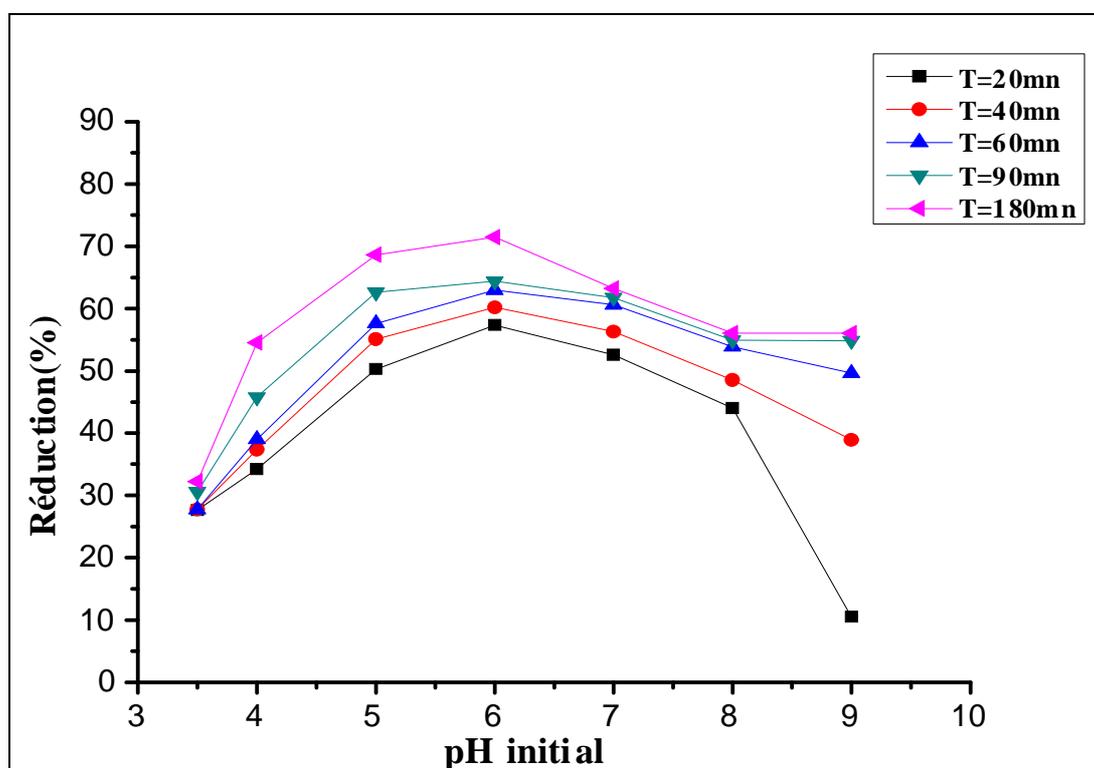


Figure 5.10 Effet du pH initial sur la réduction de l'AH ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $I = 0,05 \text{ A}$ ).

D'après ces essais, il ressort que le pH a un effet significatif sur la réduction de l'AH dont le pH optimal, traduisant le rendement d'élimination le plus élevé, se situe dans la gamme de pH variant entre 5 et 7.

La faible efficacité du traitement a été observée à pH 3,5 ; 4 et 9 où le taux de réduction atteint 27,66 ; 34,23 et 10,51%, respectivement après 20 min d'électrolyse ; alors qu'après 60 min de traitement, il passe à 27,75% et 39,02% pour les deux premières valeurs de pH, et ne dépasse pas 49% pour un pH égal à 9.

Par ailleurs, une forte efficacité a été obtenue de l'ordre de 50,3, 57,35 et 52,55%, pendant 20 min, correspondante aux valeurs de pH 5, 6 et 7. Il faut noter que le taux maximum de réduction de l'AH (71,44%) a été obtenu à pH égal 6 après 180 min de traitement. En comparaison avec les travaux de Bayramoglu et *al.* [131], l'EC s'est avérée la plus efficace à pH compris entre 6 et 8. D'autres auteurs [75] rapportent que la meilleure efficacité d'élimination est au voisinage du pH neutre.

Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit :

L'élimination de l'AH se fait par neutralisation de charge et/ou adsorption. Ces phénomènes, dépendant essentiellement de la spéciation de l'aluminium dans le milieu, peuvent expliquer les différents taux de réduction en fonction du pH (figure 5.11) :

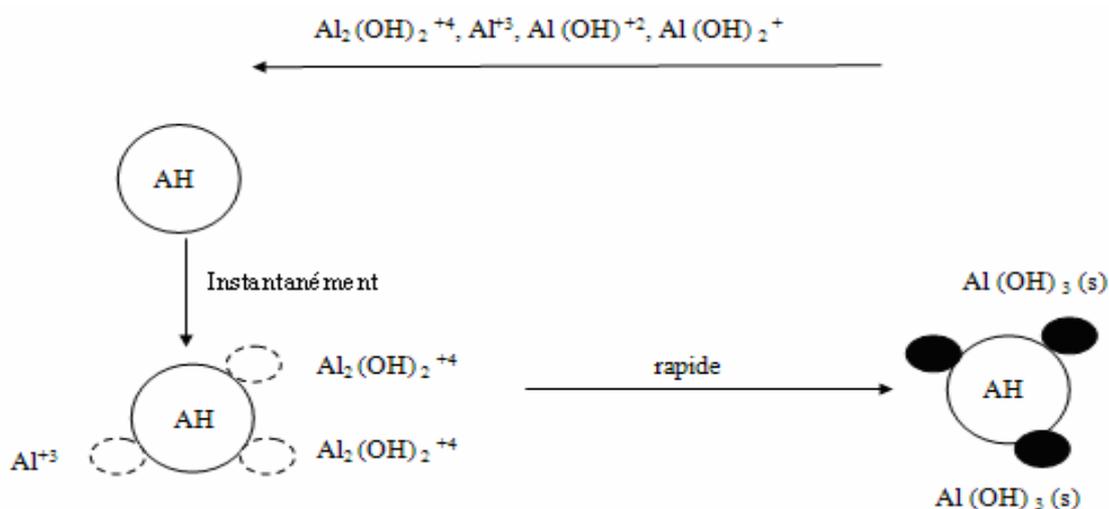
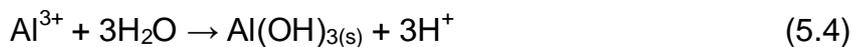


Figure 5.11 Schéma du mécanisme de neutralisation-précipitation d'AH [132].

- $3 < \text{pH} < 5$  : À cet intervalle de pH, les molécules d'AH possèdent moins de charges négatives et les radicaux carboxyliques et d'hydroxyles existent sous la forme chimique  $-\text{COOH}$  et  $-\text{OH}$ , respectivement [133]. Les formes d'aluminium les plus dominantes sont les ions  $\text{Al}^{3+}$  et les espèces d'aluminium, possédant une valence élevée telles que  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , servent à déstabiliser les molécules humiques en neutralisant leurs charges négatives par complexation selon le mécanisme représenté dans la Figure 5.11 favorisant ainsi l'agrégation des floccs.
- $5 < \text{pH} < 7$  : Dans cette zone de pH, où l'efficacité de traitement est la plus importante se traduit par le mécanisme d'adsorption qui est prédominant en raison de la formation de l'espèce  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  selon la réaction :



Plusieurs auteurs [134,135] ont montré que l'espèce prédominante est  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  pour le pH compris entre 5 et 8 ; l'augmentation de la concentration de l'hydroxyde d'aluminium conduit à une forte capacité d'adsorption, par conséquent à un taux de réduction plus élevé. Le changement de l'état de surface de l'AH va favoriser la précipitation des AHs sur les hydroxydes d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  par le mécanisme « *sweep coagulation* » [132] qui est illustré sur la Figure 5.12.

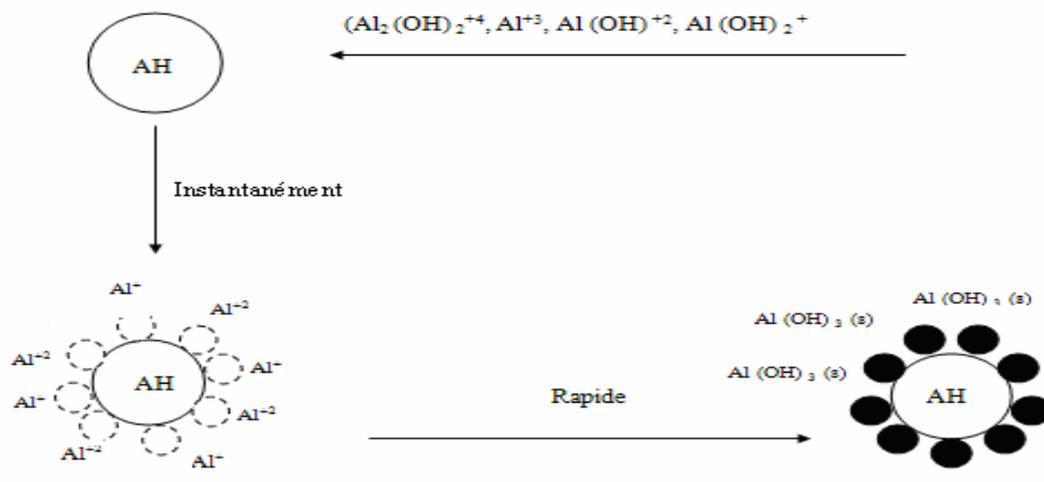


Figure 5.12 Formation des floccs par le mécanisme de « *sweep coagulation* » [132].

- $\text{pH} > 7$  : À partir de cette valeur de pH, la déprotonation des molécules d'AH augmente leur charge négative [136]: les radicaux carboxyliques et d'hydroxyle existent sous la forme chimique  $-\text{COO}^-$  et  $-\text{O}^-$  [133] et la forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  devient prédominante. Ces espèces limitent probablement le phénomène d'adsorption (les forces de répulsion se présentent).

### 5.3.2 Variations du pH au cours de l'EC

Au cours des essais d'EC qui visent à mettre en évidence l'effet du pH initial sur la réduction de l'AH, l'évolution du pH a été enregistrée en fonction du temps après chaque prélèvement. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 5.13.

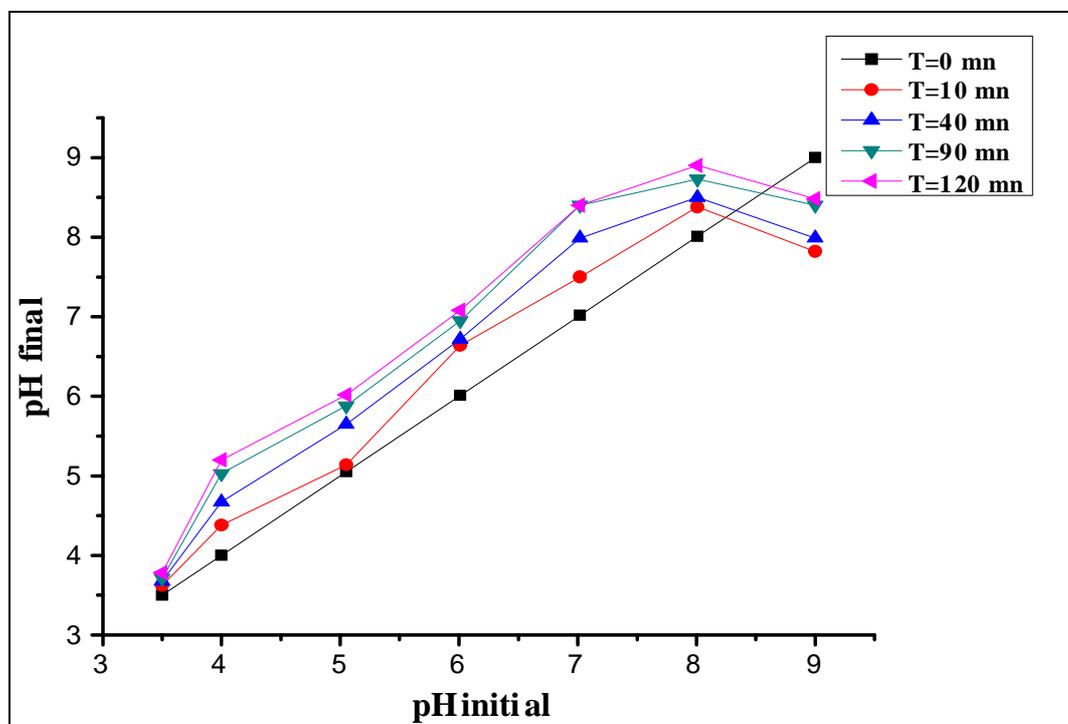
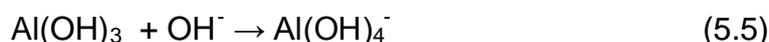


Figure 5.13 Évolution du pH pendant l'EC ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $I = 0,05 \text{ A}$ ).

La Figure 5.13 montre que les valeurs du pH initial de la solution d'AH ont subi une augmentation, elle était mineure à pH 3,5 et presque identique aux pH 4, 5, 6, 7 et 8. A l'exception au pH 9 où nous avons constaté une diminution de cette valeur de 9 à 7,5.

L'augmentation de pH s'explique, selon plusieurs auteurs [137,138], par la consommation des protons  $H^+$  à la surface de la cathode en formant les bulles d'hydrogène  $H_2$ , ainsi par la libération des ions hydroxydes  $OH^-$  selon la réaction 5.1. Par contre la diminution observée à pH initial égal 9 est due, d'après Kobya et al. [135], à la consommation des ions  $OH^-$  par l'hydroxyle d'aluminium  $Al(OH)_{3(s)}$  en produisant les  $Al(OH)_4^-$  selon la réaction suivante :



La variation du pH peut être considéré comme un avantage particulier en ce qui concerne l'efficacité du traitement de telle sorte qu'il est possible d'aboutir, au bout d'un certain temps, à des rendements comparables à ceux obtenus aux pH dits optimaux. À titre d'exemple, après 20 min d'électrolyse à pH 4, le taux est de l'ordre de 35% de réduction, alors qu'après 180 min il passe à 55% ; de même pour le pH 9, où nous sommes arrivés seulement à 10% de réduction au bout de 20 min, ce rendement est amélioré après 90 min puisqu'il dépasse 50% d'efficacité.

### 5.3.3 Influence du temps et l'intensité de courant

Plusieurs auteurs [139, 135] ont étudié les paramètres influençant le processus d'EC. Ils ont conclu que l'intensité de courant appliqué et le temps d'électrolyse ont un impact significatif en déterminant la dose du coagulant qui passe en solution et même la durée de vie des électrodes.

Pour étudier l'effet de ces deux paramètres sur la réduction de l'AH, une série d'expériences ont été effectuées à différentes valeurs d'intensité de courant sur des solutions d'AH à  $15 \text{ mg L}^{-1}$  maintenues au pH optimal (dans ce cas, il est de l'ordre de 6).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.14.

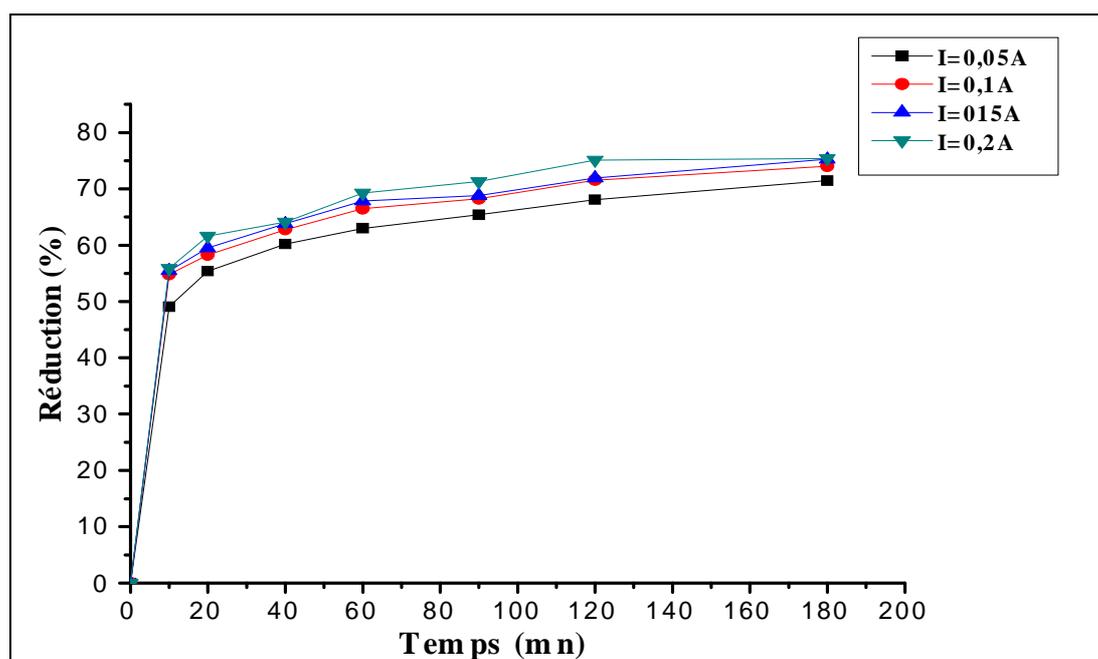


Figure 5.14 Effet de l'intensité du courant sur la réduction de l'AH ( $[\text{AH}]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $I = 0,05 \text{ A}$ ).

D'après la Figure 5.14, nous remarquons que la réduction de l'AH augmente en fonction du temps d'électrolyse et passe par deux phases, à savoir :

- La première phase où la vitesse de réduction est rapide dans les premiers instants jusqu'à 20 min de traitement ;
- alors qu'à partir de ce temps, elle devient faible et le taux de réduction ne croît que lentement.

Ceci peut s'expliquer par :

- o l'augmentation du pH (initial) à des valeurs défavorisant l'adsorption des molécules d'AH sur les hydroxydes d'aluminium ;
- o l'adhésion des hydroxydes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aux bulles de gaz à faible concentration en diminuant la probabilité de contact entre les molécules humiques et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Il apparaît aussi que lorsque l'intensité de courant augmente, la vitesse et le rendement d'élimination n'augmentent que légèrement. À titre d'exemple, le taux est de l'ordre 62,98% après 60 min avec une intensité de 0,05 A, il passe à 67,81% à 0,15 A puis à 69,29% pour une intensité de 0.2 A.

À des intensités de courant élevées, selon Kobya et al. [135] et Ihan et al. [139], la dissolution de l'anode, en générant des ions  $\text{Al}^{3+}$ , est proportionnelle à l'intensité de courant ; ce qui conduit également à la formation des quantités importantes d'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). En plus, d'autres auteurs [75 ,140] ont montré que la diminution de la taille des bulles de gaz a été trouvée se produire avec l'augmentation de la densité de courant : les bulles de petite taille fournissent une grande superficie pour la fixation des particules ayant donc pour résultat une meilleure séparation par électroflotation.

Cependant, la consommation énergétique devient très importante en augmentant le courant électrique et la durée d'électrolyse ; ces deux derniers entrent, par conséquent, dans le coût du traitement [135].

Il est intéressant de signaler qu'à partir de certaines valeurs de courant, la solution traitée devient trop chargée en aluminium et ses complexes. Les résultats, présentés dans le Tableau 5.1, montrent l'augmentation de la concentration résiduelle de l'aluminium après 30 min d'EC à différentes intensités de courant.

Tableau 5.2 Variation de la concentration résiduelle de l'aluminium en fonction de l'intensité de courant.

Intensité de courant (A)	Concentration résiduelle (mg L <sup>-1</sup> )
0,10	0,6429
0,15	0,6730
0,20	0,7332

#### 5.3.4 Influence de la concentration initiale d'AH

Des solutions synthétiques à différentes concentrations en AH ont subi des tests d'EC dans des conditions opératoires, telles que l'intensité de courant égale 0,05 A et le pH optimum de 6, ont été maintenues constantes.

La Figure 5.15 montre que le taux maximum de réduction est d'autant plus important à forte concentration qu'à faible concentration. En effet, le taux de réduction atteint 55,84% après 120 min de traitement pour une concentration de 7.5 mg L<sup>-1</sup> ; alors que pour la même durée d'électrolyse, le taux est de l'ordre de 72.51% pour une concentration de 22,5 mg L<sup>-1</sup>.

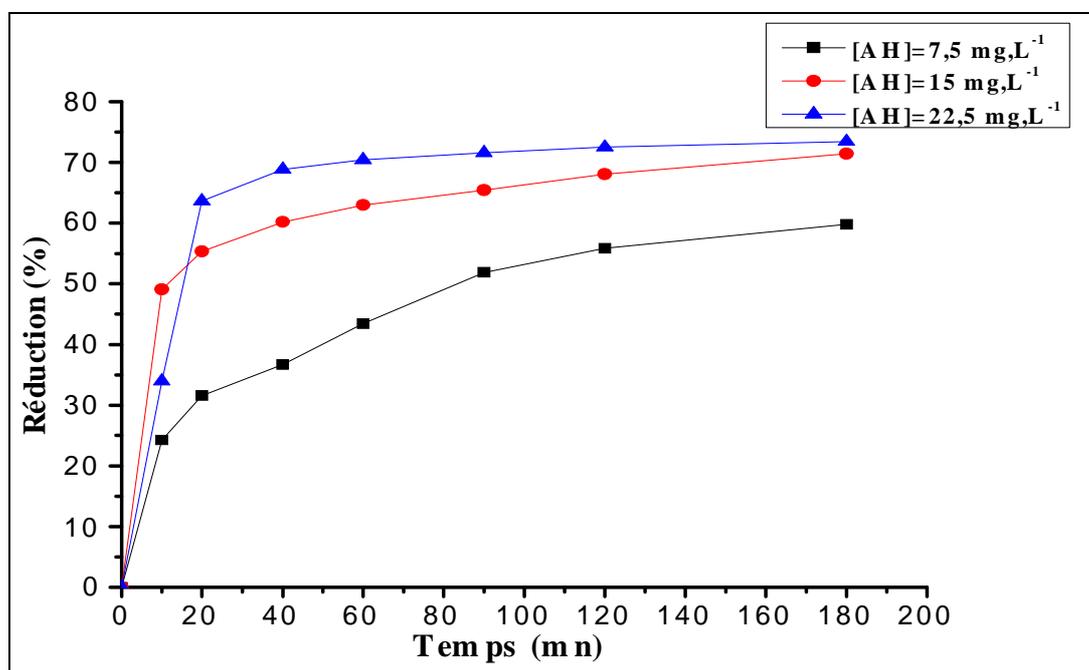


Figure 5.15 Effet de la concentration initiale sur la réduction d'AH (pH<sub>0</sub> = 6 ; I = 0.05 A).

Ces résultats obtenus peuvent être justifiés par l'augmentation de la probabilité de contact de molécules d'AH avec l'hydroxyde d'aluminium en formant des floccs de taille importante ; ce qui facilite ainsi leur séparation par l'attachement des bulles de

gaz sur ces floccs. Donc, plus la solution est riche en suspension (floccs), plus la possibilité de collision bulle-particule est importante.

## 5.4 Modification de structure et génération des produits intermédiaires

### 5.4.1 Résultats d'analyse par infrarouge à transformée de Fourier

Le but principal de cette analyse par infrarouge (IR) est de tirer quelques informations concernant le changement de la structure de l'acide humique (AH) soumis à l'électrolyse par le procédé Electro-Fenton (EF). Les spectres IR, ont été réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 8.

Les spectres obtenus (Figures 5.16 et 15.17) ont permis d'identifier des groupements fonctionnels caractéristiques de l'AH.

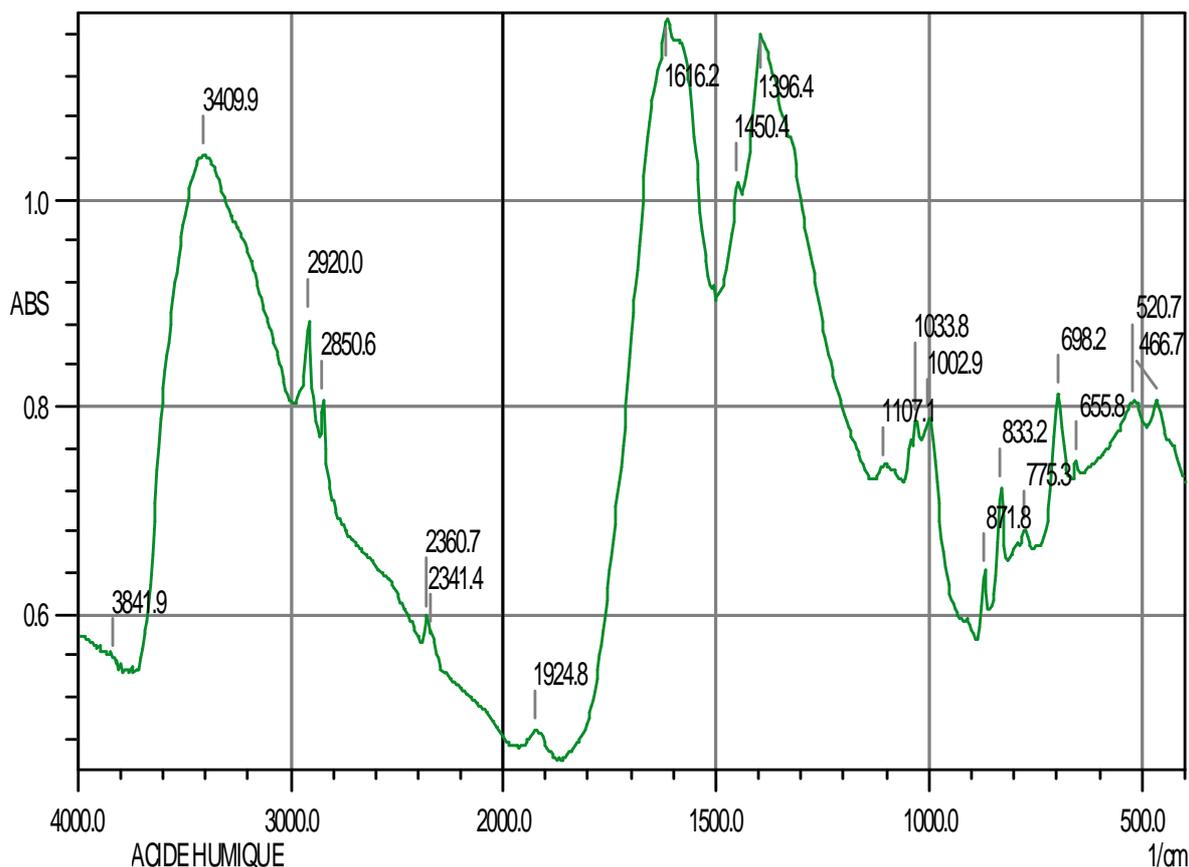


Figure 5.16 Spectre IR de l'AH pur (non traité).

L'interprétation des principales bandes du spectre IR de l'AH (Figure 15.16), en tenant compte des données bibliographiques, nous a permis les attributions suivantes [141, 21] :

- Le premier pic principal se situe à  $3409,9 \text{ cm}^{-1}$  avec une intensité réelle d'absorbance de 1,04. Ce pic est caractéristique des substances humiques (SH), il correspond à l'élongation du groupement OH, la vibration de l'atome hydrogène ainsi que celles des groupements COOH et N – H [141, 14, 142].

- Le second pic est observé dans le spectre situant à  $1612,2 \text{ cm}^{-1}$  avec une intensité plus importante par rapport au premier pic. Ce pic est considéré comme étant l'indicateur de l'existence de doubles liaisons C=C conjuguées et du groupement C=O dans les noyaux aromatiques ainsi que dans les quinones [141, 142].

- Le troisième pic principal est observé entre  $1450$  et  $1396 \text{ cm}^{-1}$  d'une intensité relativement élevée. L'absorbance dans cette région du spectre est imputée à la présence des structures aliphatiques, étant donné que cette bande correspondrait aux absorptions des vibrations des liaisons C-H et C-O [142].

- Le quatrième pic principal est localisé dans une mince bande en se situant à  $1107,1 \text{ cm}^{-1}$ . L'absorbance y correspond aux déformations des liaisons C-O, C-H dans des structures ressemblantes aux polysaccharides d'après Niemeyer (1992) [cité par Amalay [10)].

Entre  $2950$  et  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre d'AH montre des bandes de vibration caractéristiques de la liaison C-H avec les fréquences suivantes [14,13]:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2926 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) = 2850,6 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes de vibration sont très faibles.

La bande d'intensité moyenne, observée vers  $2360 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre d'AH, est probablement due aux dérivées azotées chargées absorbant dans cette région [13].

La Figure 5.17 représente le spectre IR d'une petite quantité de la mousse formée à la surface de la solution d'AH traitée après prélèvement et séchage sous étuve à  $105^\circ\text{C}$ .

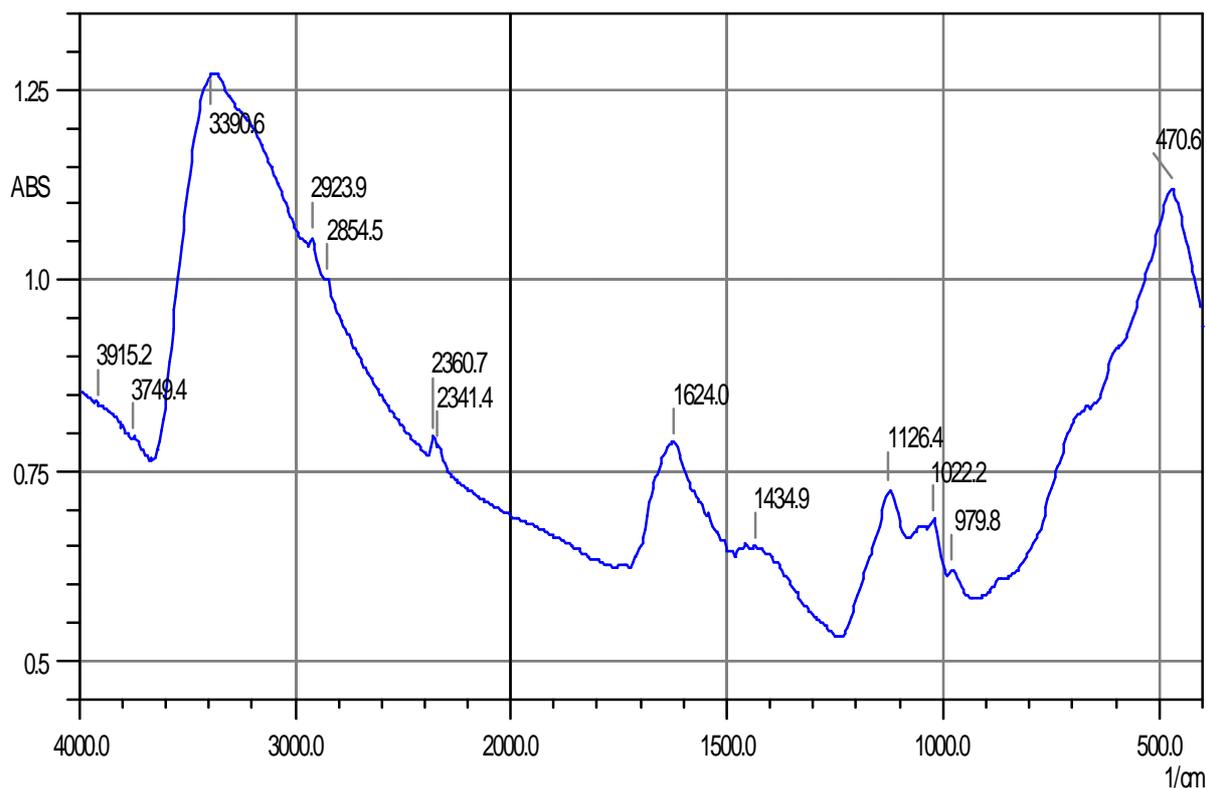


Figure 5.17 : Spectre IR de l'AH après traitement par EF.

En considérant ces deux spectres, il apparaît qu'ils ne se ressemblent pas par leurs allures générales. En effet, on constate qu'il y a un changement apparent ; ce changement est dû à l'effet du traitement et réside dans le déplacement des fréquences des pics, ainsi que la variation de leurs intensités (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 Attributions des spectres IR d'AH avant et après traitement [14].

	Avant	Après
OH (alcool et carboxylique)	3409,9	3390,9
C-H aliphatiques ou des méthoxyles (CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )	2920,0 et 2850,6	2923,9 et 2854,5
C=O de COO <sup>-</sup> C=C aromatiques du squelette aromatique de la lignine	1612,2	1624,0
Déformations C-H des groupements méthoxyles C-O symétrique carboxylate.	1450,4 et 1396,4	1434,9
C-H des unités syringyles C-O alcool tertiaire	1107,1	1124,0
Si-O silice	1033,8	1022,2
C-O alcool primaire ou secondaire	1002,9	979,8

La première constatation du tableau ci-dessous (5.4) est qu'il y a un déplacement de la plupart des pics. Pour le Pk1, le déplacement vers des fréquences plus basses est observé avec un décalage de  $19,3 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est quand même important. Alors que pour le deuxième pic principal, le déplacement est moins important : il est vers des fréquences plus élevées ainsi que pour le pic situé à  $1107,1 \text{ cm}^{-1}$ . Même pour les pics situés à  $1450,4$  et  $1002,9 \text{ cm}^{-1}$  : ils ont connus également un décalage important vers des fréquences plus basses (Tableau 5.4).

Tableau 5.4 Déplacement de fréquences et rapports des intensités des pics de l'AH après le traitement d'EF.

	Pk1	Pk2	Pk3	Pk3	Pk4	Pk5	Pk6	Pk7	Pk8	Pk9	Pk10
	3409,9	2920,0	2850,6	2360,7	2341,4	1612,2	1450,4	1396,4	1107,1	1033,8	1002,9
$\Delta f (\text{cm}^{-1})$	-19,3	+3,9	+4,5	0	0	+8	-15,5	ABS	+19,3	-11,6	-23,1
Ab/Ab <sub>v</sub>	1,2	1,19	1,23	1,33	1,3	0,64	0,63	0	0,92	0,86	0,75

Nous observons plus clairement la diminution de l'intensité de certaines bandes d'absorption relatives aux liaisons suivantes : C=C, C=O et C-O, et légère augmentation de l'absorption de bande relative aux groupements hydroxyles (OH) et C-H aliphatique.

Cependant, l'interprétation des résultats obtenus par cette technique d'analyse IR est difficile vu la complexité de la macromolécule d'AH, mais nous pouvons conclure que le déplacement des pics et la variation de l'intensité des bandes d'absorbance pourraient être liés à l'établissement de nouvelles liaison, de nouveaux groupements fonctionnels et de nouvelles configurations spatiales. Ils sont dus probablement à l'oxydation par les radicaux OH $\cdot$  produits électrochimiquement par la réaction Fenton.

D'autre part, Amalay [10] a trouvé, lors de son étude sur la photodégradation des AH, un déplacement et une variation de l'intensité de la plupart des bandes d'absorption caractérisant les différents types d'AH après l'exposition aux radiations UV (à 300 nm). Il a expliqué les changements structuraux de la molécule humique par la création de nouvelles liaisons chimiques.

En outre, les spectres IR, présentés sur la Figure 5.18, montrent bien la diminution des bandes d'absorption en fonction du temps ce qui indique la réduction quantitative de l'AH présent dans la solution traitée.

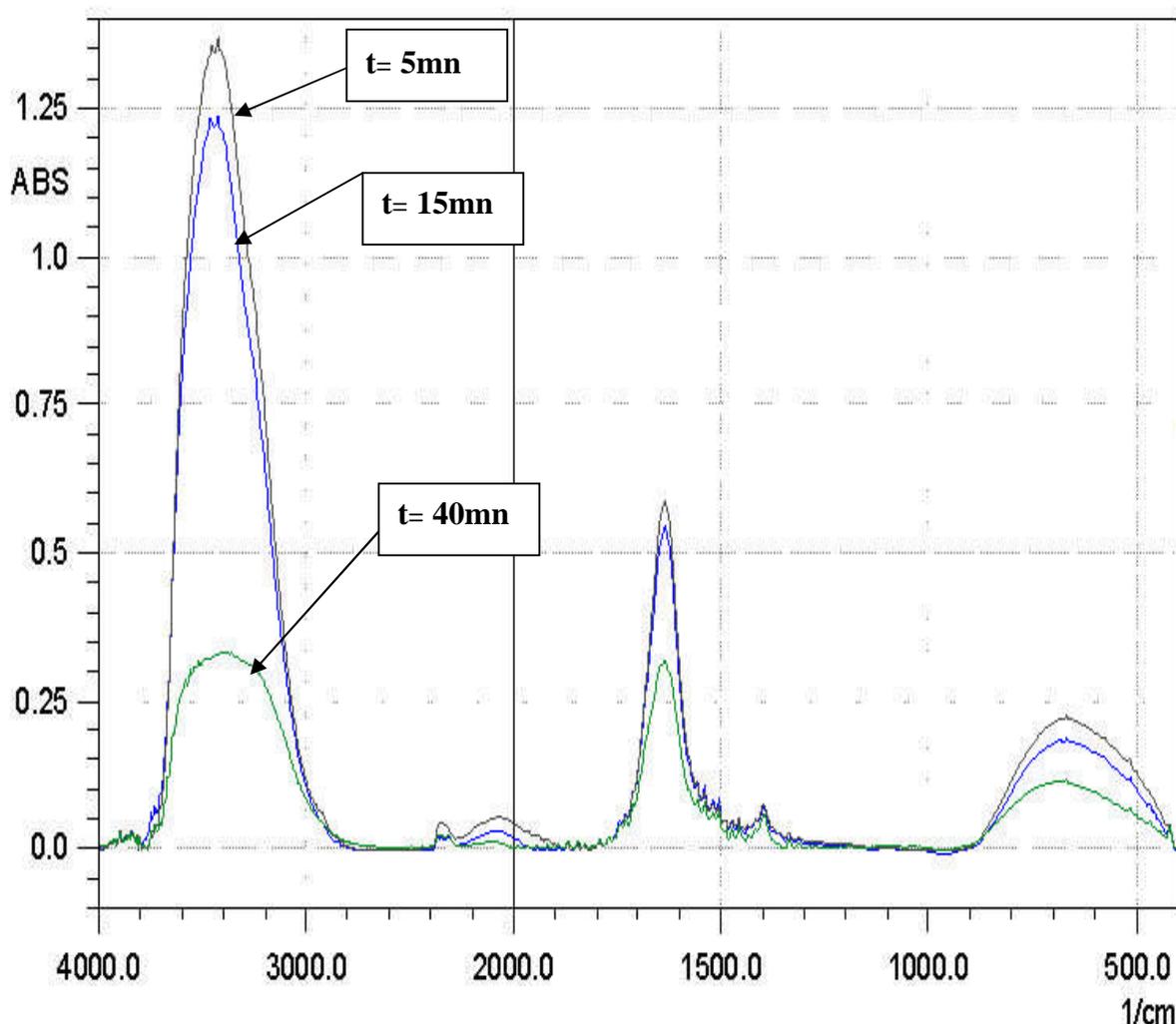


Figure 5.18 Spectre IR d'AH après traitement d'EF en fonction du temps d'électrolyse.

#### 5.4.2 Résultats d'analyse par HPLC

- Electrolyse par Electro-Fenton :

Dans ce cas, le but était de connaître l'éventuelle existence des produits intermédiaires générés ou formés au cours de la réaction Fenton dans le système électrochimique. Pour cela, nous avons effectué plusieurs analyses dans des conditions différentes telles que la concentration de  $H_2O_2$  et le pH. Tous les échantillons sont passés en HPLC dans les mêmes conditions d'élution et longueur d'onde d'absorption.

La Figure 5.19 présente le chromatogramme obtenu lors de l'analyse de la solution d'AH ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) à  $t = 0$  : il révèle l'existence d'un seul pic caractérisé par un temps de rétention de 1,335 min.

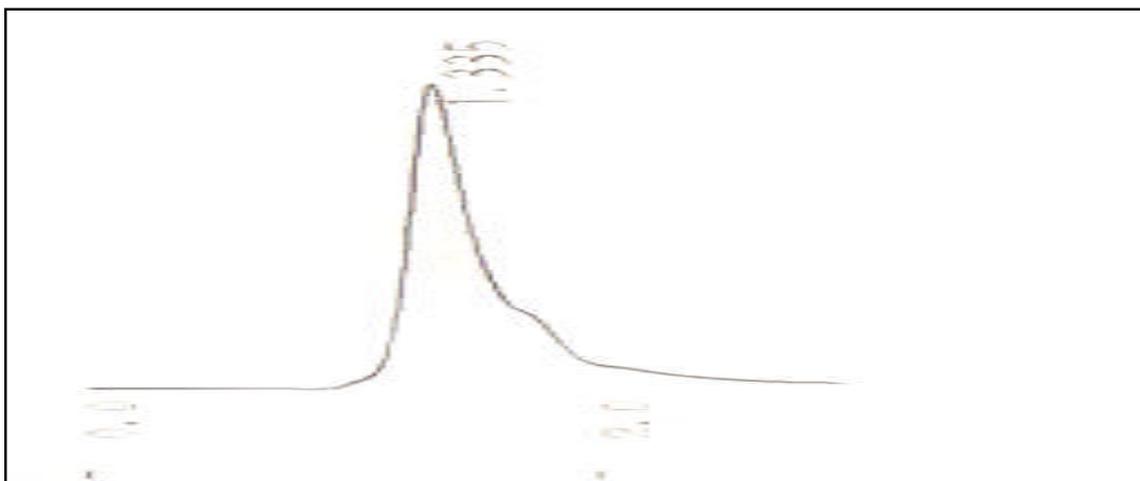


Figure 5.19 Chromatogramme de la solution d'AH ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Solution témoin).

Les chromatogrammes, présentés aux Figures 5.20-5.22, correspondent aux échantillons de solutions synthétiques d'AH traitées à différentes concentrations de  $\text{H}_2\text{O}_2$  maintenus à pH fixe (égal 3,5). Le tableau 5.5 indique le temps de rétention des différents pics relatifs à ces chromatogrammes.

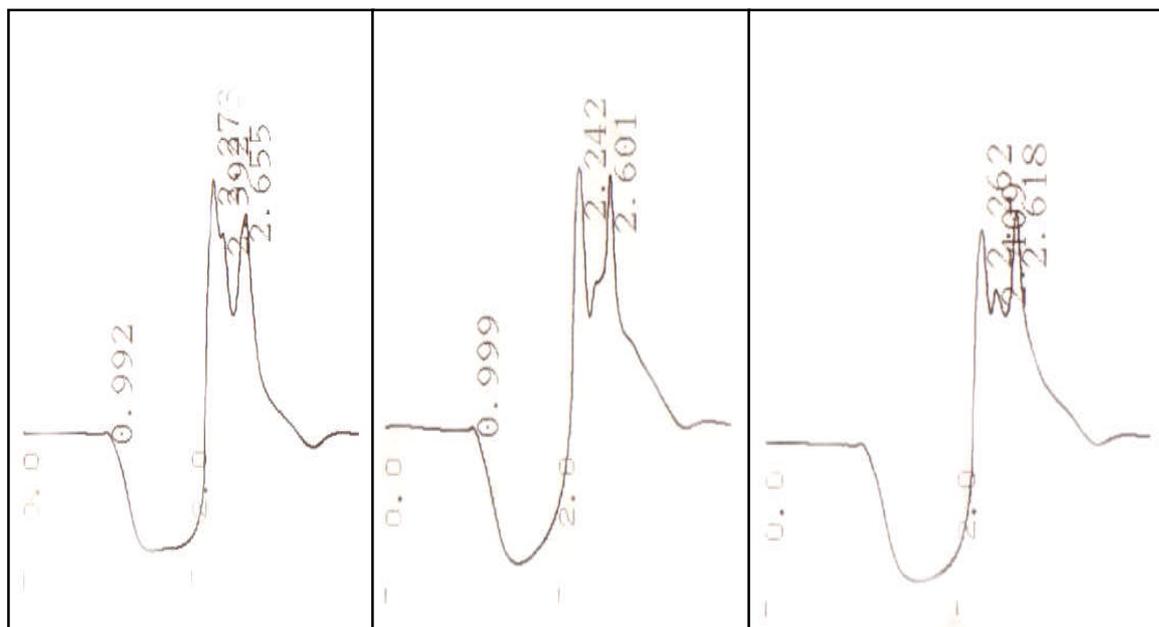


Figure 5.20 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ).

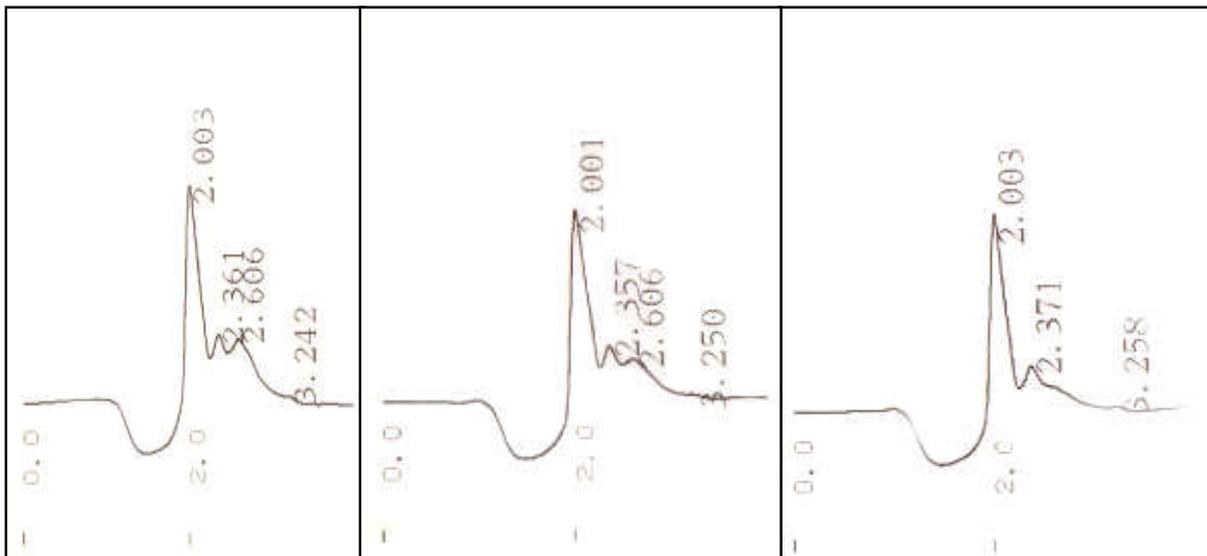


Figure 5.21 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $[H_2O_2] = 640 \text{ mg L}^{-1}$ ).

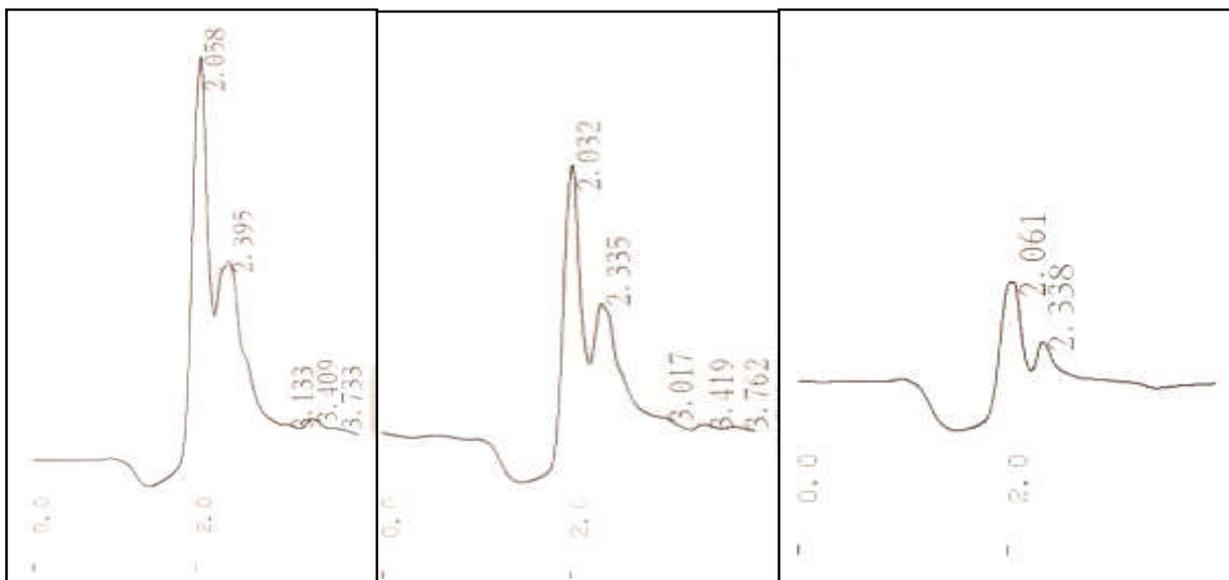


Figure 5.22 Chromatogrammes de la dégradation de l'AH par EF. ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3,5$ ,  $[H_2O_2]_0 = 320 \text{ mg L}^{-1}$ ).

La comparaison des ces chromatogrammes ont montré :

- la disparition du pic caractérisant l'AH ;
- l'apparition d'autres pics qui ne sont pas bien séparés et sont caractérisés par leurs temps de rétention présentés dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 Temps de rétention des différents pics.

Concentration de $H_2O_2$ ( $mg L^{-1}$ )	$t_R$ pic1 (min)	$t_R$ pic2 (min)	$t_R$ pic3 (min)
1000	- 2,273	- 2,392	- 2,655
	- 2,242	/	- 2,601
	- 2,262	- 2,409	- 2,618
640	- 2,003	- 2,361	- 2,606
	- 2,001	- 2,357	- 2,606
	- 2,003	- 2,371	/
320	- 2,058	- 2,395	/
	- 2,032	- 2,335	/
	- 2,061	- 2,338	/

La disparition du pic de l'AH peut être expliqué par le déplacement vers un temps de rétention plus élevé qui peut être l'un des nouveaux pics apparents. Ceci est probablement la conséquence du changement structural de l'AH résiduel ou bien la fragmentation de la molécule originale en produits intermédiaires.

Sur les Figures 5.23 et 5.24, nous présentons les chromatogrammes correspondants aux échantillons des solutions synthétiques traitées à pH 5 et 6 avec une concentration de  $H_2O_2$  fixée à  $320 mg L^{-1}$ . Ils montrent :

- à pH 5, l'apparition de trois pics qui ne sont pas bien séparés: pour un temps de rétention de 2,061, 2,142 et 2,387 min pour le premier échantillon et 2,040, 2,125 et 2,364 min pour le deuxième échantillon ;
- à pH 6, l'apparition de deux pics qui sont clairement distincts : pour un temps de rétention de 1,970 et 2,355 min et 1,978 et 2,344 min pour le premier et le deuxième échantillon respectivement.

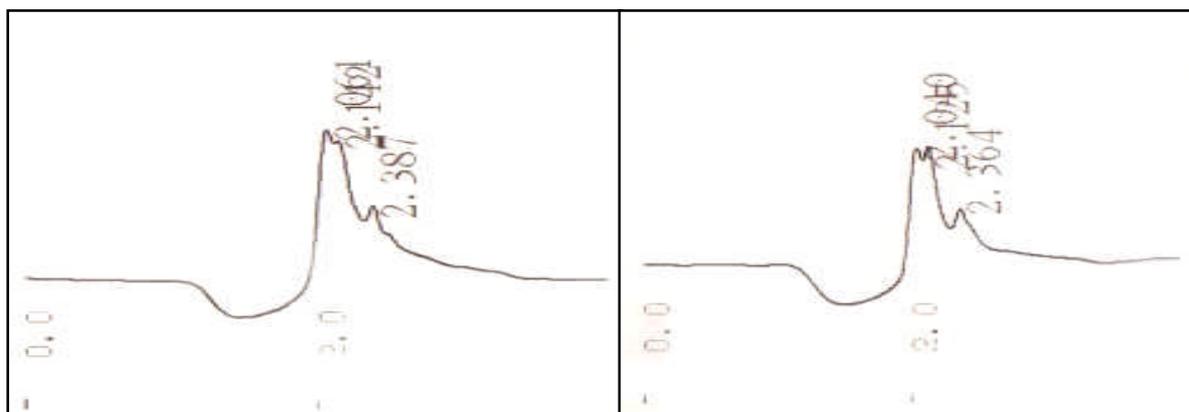


Figure 5.23 Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EF ( $[AH]_0 = 15 mg L^{-1}$ , pH = 5,  $[H_2O_2] = 320 mg L^{-1}$ ).

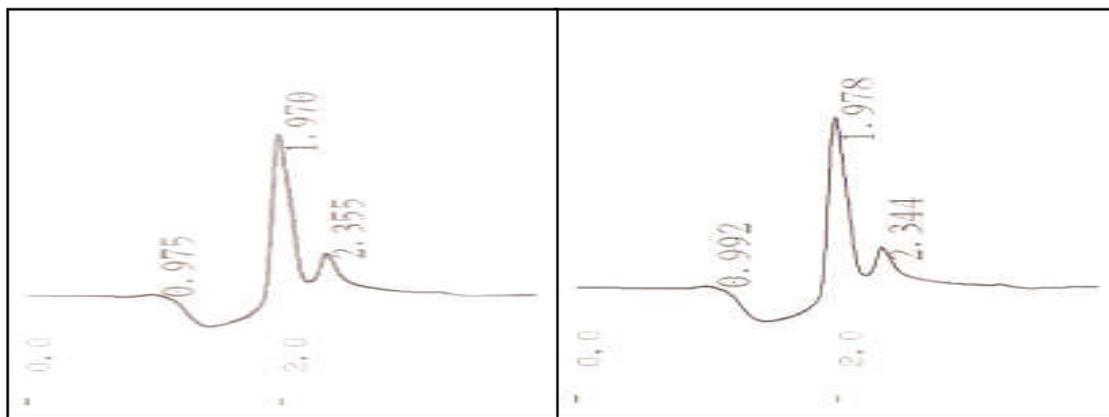


Figure 5.24 Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EF ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 320 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Ces temps de rétention correspondent aux sous-produits formés au cours du traitement par EF. Il apparaît que la nature de ces intermédiaires n'est pas la même, ceci qui semble être dû au changement de la configuration spatiale de la molécule originale en fonction du pH.

L'identification des intermédiaires est assurée par la comparaison des temps de rétention avec ceux des étalons injectés dans les mêmes conditions. La complexité des structures d'AH et l'absence des étalons similitudes des produits intermédiaires ainsi que le type du détecteur UV utilisé en HPLC nous n'ont pas permis d'identifier la nature des sous-produits formés au cours de l'électrolyse. Cependant, il est bien visible (dans tous les chromatogrammes obtenus) que la dégradation par les radicaux libres ( $\text{OH}\cdot$ ) s'est effectuée en deux sites en maximum et les intermédiaires ayant un temps de rétention proche, dans le même chromatogramme, ont une même polarité.

Dans le même contexte Artur et al. [28] ont rencontré le même problème lié à la difficulté d'identification des sous produits intermédiaires, lors d'une étude sur l'efficacité de trois type d'électrodes ( $\text{Ti/Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  et  $\text{Ti/Ir}_{0,2}\text{Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ ) utilisées pour la dégradation de l'AH. Ils ont prouvé l'existence des intermédiaires formés après électrolyse par analyse par HPLC. Les pics obtenus sont différents pour chaque type d'électrode, mais sans pouvoir les identifier malgré toutes les tentations qui ont été effectuées en injectant beaucoup d'étalons basés sur l'hypothèse de différentes possibilités concernant les sous-produits générés par la dégradation de l'AH.

Contrairement, si la structure de la matière électrolysée est bien connue les produits intermédiaires formés sont facilement mis en évidence. A cet effet, de nombreuses études ont fait l'objet d'élimination de la matière organique dans l'eau en travaillant sur des colorants industriels, des pesticides, et des herbicides dont les structures sont bien déterminées :

- Chafik [143] a étudié la photodégradation de TFMS (herbicide) en milieux aqueux ; et pour suivre les photo-produits, HPLC/UV et HPLC/MS ont été choisies. L'analyse par HPLC/UV révèle l'existence de 4 photo-produits, tandis que le couplage HPLC/MS a détecté 6 produits de dégradation lui permettant de proposer des hypothèses sur la nature de ces derniers. En faite, cet auteur a pu proposé un mécanisme global de photo-transformation de TFMS dans les solutions aqueuses.
- Sandra [144] s'est intéressée à connaître les sous-produits de dégradation de DCP par différents procédés d'oxydation avancée tels que l'ozonation et l'ozonation assistée par irradiation UV dans un objectif d'étudier leur toxicité. Les échantillons ont été analysés par HPLC dont les étalons utilisés dans ce cas étaient chlorohydroquinone chlorobenzoquinone, hydroquinone, résorcinol, l'AH et l'acide oxalique. Parmi les sous-produits de dégradation, seulement le chlorobenzoquinone a été clairement identifié.

- Electrolyse par Electro-Coagulation :

La Figure 5.25 présente les chromatogrammes des échantillons de solution synthétique, de même concentration que celles utilisées précédemment en EF, traitée par l'EC à pH optimal (égal 6). Les échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps. A  $t = 5$ ,  $t=25$  et  $t=45$  min

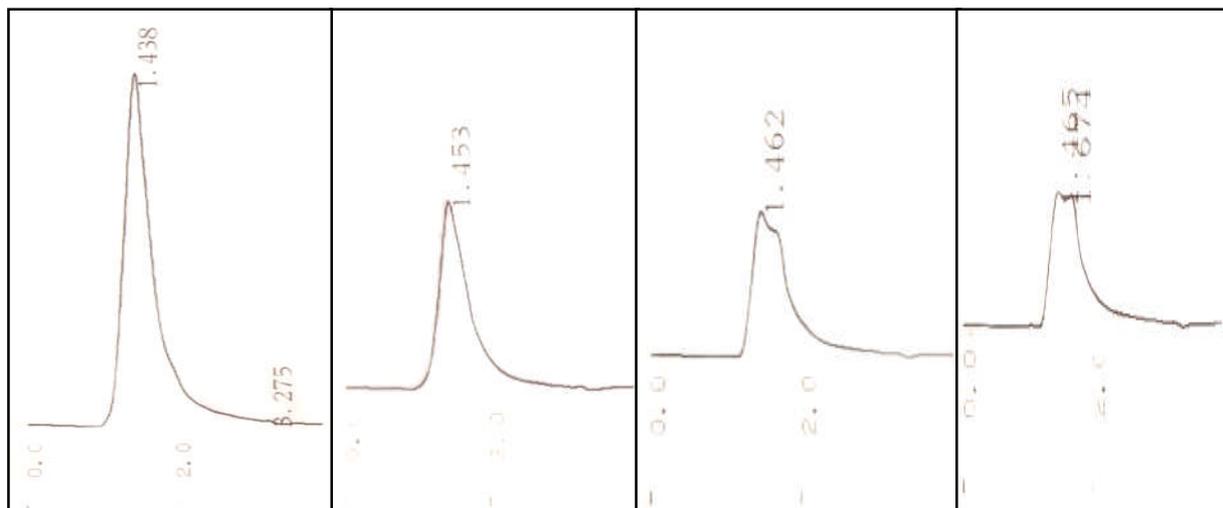


Figure 5.25 Chromatogramme de la dégradation de l'AH par EC.  
 ( $[AH]_0 = 15 \text{ mg L}^{-1}$  et pH 6).

Nous constatons clairement la diminution de la surface du même pic qui a été observé à  $t = 0 \text{ min}$  caractérisé par un temps de rétention de 1,453 min sans apparition d'aucune nouveaux pics. Ceci montre que la réduction de l'AH s'est faite par un phénomène physique sans aucun changement structurel, il s'agit de l'adsorption sur des hydroxydes d'aluminium ( $Al(OH)_{3(s)}$ ) formés au cours de l'électrolyse traduisant ainsi une diminution de la concentration de l'AH.

Mais, il apparaît clairement après 45 min de traitement, un nouveau pic très adjacent enregistré dont le temps de rétention vaut 1,674 min. Nous essayerons d'expliquer ce résultat en se basant sur les interprétations des résultats obtenus dans la partie de traitement par EC où la quantité résiduelle de l'AH peut former avec l'aluminium des complexes organométalliques solubles dans l'eau ; ces derniers sont fort possible à cause de l'apparition de ce pic.

### 5.5 Optimisation des résultats par modélisation

Les parties précédentes nous ont permis d'étudier l'influence des différents paramètres sur l'efficacité des deux procédés électrochimiques (EF et EC) pour réduire la concentration des AH dont nous avons effectué plusieurs essais expérimentaux. Dans cette partie, nous cherchons à pouvoir prévoir en tout point appartenant au domaine expérimental en prenant les paramètres les plus influant la valeur de la réponse (dans ce cas le rapport  $C/C_0$ ) sans être obligé d'effectuer l'expérience. Pour cela, il faut trouver des relations entre les facteurs (paramètres

influençant) et la réponse (le rapport  $C/C_0$ ). Ceci est souvent obtenu en modélisant le phénomène, c'est-à-dire en le simplifiant sous la forme d'un modèle mathématique.

### 5.5.1 Choix du plan

Le plan de Doehlert permet de modéliser les réponses avec un modèle du second degré tout en effectuant un minimum d'essais d'une manière plus économique (7 essais au maximum). La dispersion des points conduit à cinq niveaux pour le premier facteur et trois niveaux pour le deuxième facteur.

Le modèle mathématique postulé des plans de Doehlert pour deux facteurs est de second degré avec interactions d'ordre deux, nous avons :

$$Y = a_0 + a_1 * X_1 + a_2 * X_2 + a_{12} * X_1 * X_2 + a_{11} * X_1^2 + a_{22} * X_2^2.$$

La recherche d'un optimum ou d'une valeur cible sera facilitée par ce plan.

Les calculs nécessaires pour concrétiser le modèle du second degré et l'utilisation des statistiques d'évaluation ont été réalisés par un montage d'un programme sur le logiciel MATLAB permettant d'effectuer tous les calculs (voir l'annexe).

### 5.5.2 Préparation de l'expérience selon le modèle

Dans le but de dérouler l'expérience avec des faibles concentrations d'AH qui seront par la suite traités par les deux procédés, nous tenons compte l'influence de deux facteurs et en mettant les autres constants.

### 5.5.3 Choix de facteur

Nous retenons comme facteurs de choix ceux qui influencent de manière directe la diminution de la concentration de l'acide humique pendant l'électrolyse. Le Tableau 5.6 regroupe les facteurs choisis du domaine de l'étude.

Tableau 5.6: Facteurs choisis du domaine de l'étude.

Facteur	Procédé	Electro-fenton	Electrocoagulation
Facteur 1		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg/l)	temps (mn)
Facteur 2		pH	pH

### 5.5.4 Domaine d'étude

Le tableau 5.7 indique les niveaux « haut exprimé par l'intervalle **-1** » et « bas exprimé par l'intervalle **+1** » de chaque facteur.

Tableau 5.7: Les limites du domaine de l'étude.

Facteur	Niveau <b>-1</b>	Niveau <b>+1</b>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	320	1000
Temps (min)	30	180
pH	3.5	9

### 5.5.5 Choix de réponse

Le rapport de concentration  $C/C_0$  est choisi comme réponse d'où :

$C_0$ : la concentration initiale

$C$  : la concentration finale

### 5.5.6 Expérimentation issue de l'application du modèle

Les résultats des essais sont rassemblés dans les tableaux 5.8 et 5.9. Il est à noter que pour vérifier la reproductibilité, on prévoit trois points au centre.

L'examen des résultats présentés dans le tableau 5.8 montre que le rapport de concentration  $C/C_0$  de certains essais est proche des valeurs attendus.

Tableau 5.8: la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour le procédé EF.

Numéro d'essais	Variables naturelles		Variables centrés réduites		Rapport de concentration $(C/C_0)*100$
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ](mg L <sup>-1</sup> )	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	pH	
01	660	6.25	0	0	44.59
02	1000	6.25	+1	0	35.21
03	830	8.63	0.5	+0.866	55.34
04	490	8.63	-0.5	+0.866	60.13
05	320	6.25	-1	0	46.32
06	490	3.87	-0.5	-0.866	28.28
07	830	3.87	+0.5	-0.866	24.33
08	660	6.25	0	0	44.15
09	660	6.25	0	0	44.59

Tableau 5.9: la matrice d'expériences du plan de DOEHLERT pour le procédé EC

Numéro d'essais	Variables naturelles		Variables centrés réduites		Rapport de concentration (C/C <sub>0</sub> )*100
	Temps (min)	pH	Temps (min)	pH	
01	105	6.25	0	0	26.59
02	180	6.25	+1	0	19.54
03	142.5	8.63	0.5	+0.866	33.01
04	67.5	8.63	-0.5	+0.866	38.28
05	30	6.25	-1	0	35.32
06	67.5	3.87	-0.5	-0.866	58.16
07	142.5	3.87	+0.5	-0.866	51.11
08	105	6.25	0	0	27.15
09	105	6.25	0	0	27.77

### 5.5.7 Modélisation

Nous étudions le rapport de concentration  $C/C_0$  qui est la réponse principale. L'interprétation commence par l'établissement d'un modèle mathématique et par la vérification de sa validité selon les étapes suivantes :

- calcul des coefficients et de leurs écarts-types ;
- tests statistiques (test de validité) : analyse de la variance, le  $R^2$ , le  $R^2$  ajusté et le F de FISHER et le diagramme de résidus ;
- représentation graphique des résultats ;

### 5.5.8 Etablissement du modèle

- Calcul des coefficients

La matrice de calcul est une matrice de (9,6), puisqu'il y a 9 essais et 6 coefficients dans le modèle postulé. Ces coefficients sont calculés à l'aide d'un algorithme programmé sur logiciel MATLAB. Le tableau 5.10 rassemble les valeurs de coefficients et leurs écarts types.

Tableau 5.10 : Coefficients et écart-types des coefficients.

Coefficients	Electro-fenton	Electrocoagulation
$a_0$	44.4433 ( $\pm 0.34$ )	27.1700 ( $\pm 0.55$ )
$a_1$	-5.1600 ( $\pm 0.34$ )	-7.3150 ( $\pm 0.55$ )
$a_2$	18.1467 ( $\pm 0.34$ )	-109671 ( $\pm 0.55$ )
$a_{12}$	-0.4850 ( $\pm 0.69$ )	1.0219 ( $\pm 1.09$ )
$a_{11}$	-3.6783 ( $\pm 0.54$ )	0.2600 ( $\pm 0.86$ )
$a_{22}$	-2.0051 ( $\pm 0.54$ )	23.8714 ( $\pm 0.86$ )

Les sont représentés graphiquement dans les figures 5.25 et 5.26.

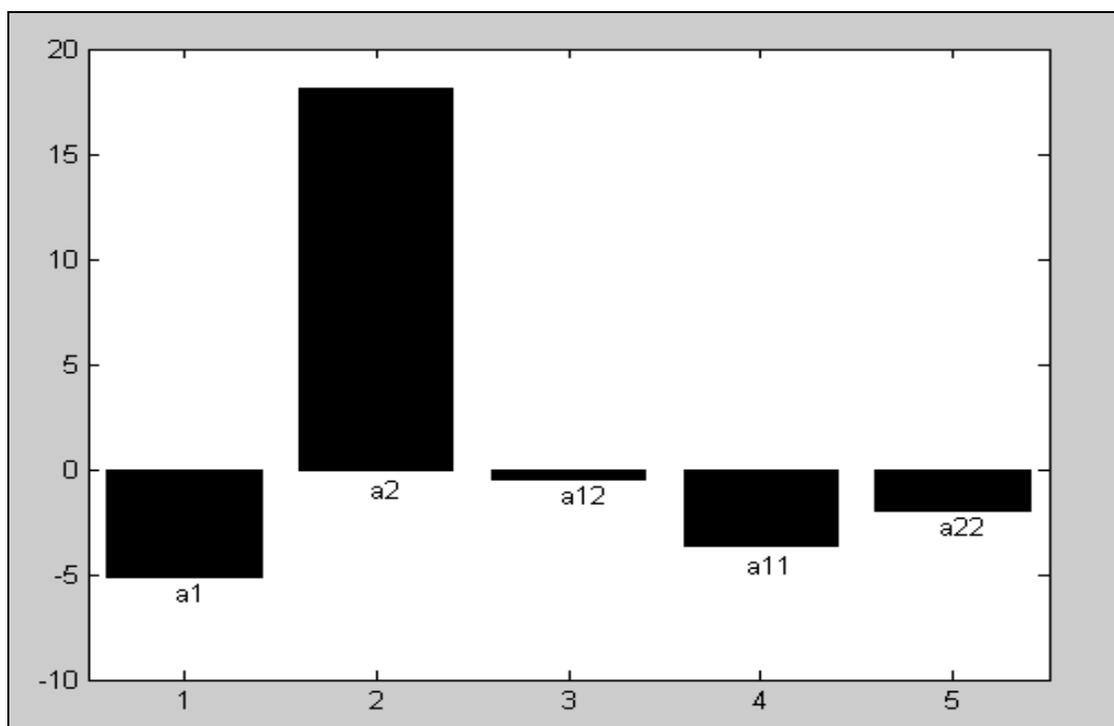


Figure 5.26 : Histogramme des effets et des interactions du plan. Cas d'EF.

L'analyse des effets des facteurs (figure 5.25) montre que le pH est le plus influant que la concentration de peroxyde d'hydrogène.

L'effet de pH est de signe positif, ce qui signifie que le rapport  $C/C_0$  augmente lorsque le pH augmente. En revanche, l'effet de  $[H_2O_2]$  est de signe négatif qui permet de conclure que le rapport  $C/C_0$  augmente avec la diminution de la concentration de  $H_2O_2$ .

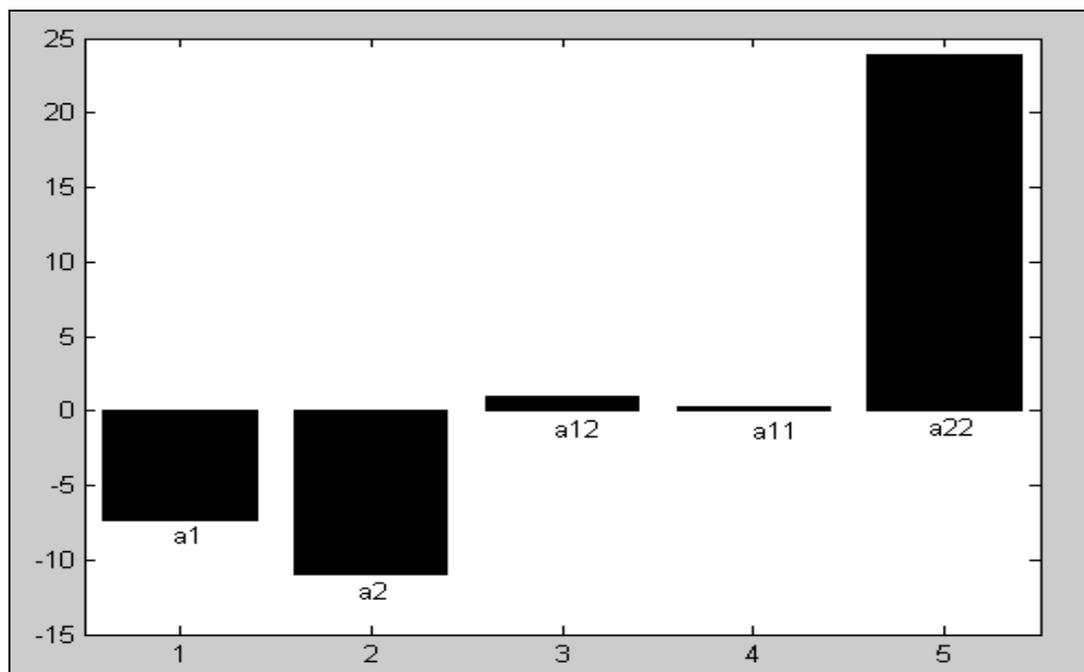


Figure 5.27 : Histogramme des effets et des interactions du plan. Cas d'EC.

La figure ci-dessus, montre que le temps d'électrolyse et le pH initial de solution ont un effet significatif sur la réduction de l'AH. De plus, les deux coefficients  $a_1$  et  $a_2$  qui portent le même signe négatif et  $a_{11}$  et  $a_{22}$  qui sont positifs indiquent que le rapport  $C/C_0$  diminue passant par un minimum quand le temps et le pH augmentent. Ce résultat confirme bien ce que nous avons obtenu dans la partie précédente.

### 5.5.9 Evaluation du modèle

- Analyse des variances

Cette analyse consiste à évaluer les trois variances : la variance totale, la variance expliquée et la variance résiduelle.

Le tableau 5.11 résume l'analyse des variances pour les résultats obtenus.

Tableau 5.11: Analyse des variances du plan de DOEHLERT

	Electro-fenton		Electrocoagulation	
Dispersion résiduelle	1.065	DDL=3	2.680	DDL=3
Dispersion totale	1087.2134	DDL=8	1234.004	DDL=8
Dispersion expliquée	1086.1482	DDL=5	1231.3234	DDL=5
Variance résiduelle	0.335		0.8935	
Variance totale	135.901		154.2505	
Variance expliquée	217.229		246.2646	
Erreur pure	0.097	DDL=1	0.192	DDL=1
Manque d'ajustement	0.968	DDL=2	2.488	DDL=2

- La dispersion de  $y_i$  autour de leur moyenne appelée dispersion totale. La variance totale par définition est égale à la dispersion totale divisée le nombre de degré de liberté pour N carrés des réponses mesuré et une moyenne estimée avec les réponses mesurés, il y a donc N-1 (9-1) degrés de liberté.
- La dispersion de  $\hat{y}_i$  autour de leur moyenne correspond à la dispersion expliquée par le modèle qui dépend 6 coefficients calculés et une moyenne, il y a donc 6-1 degrés de liberté.
- Le résidu est par définition la différence entre la réponse mesuré et la réponse prédite (calculé par le modèle). la somme des carrés des résidus est obtenu avec 9 réponses mesurés qui sont indépendant et 9 réponses prédites dépendent 6 coefficient calculés, il y a donc 9-6 degrés de liberté. La variance résiduelle est égale à la dispersion résiduelle divisée par le degré de liberté (en abrégé DDL=3). Il est à noter que dispersion totale est égale à la somme de la dispersion expliqué et la dispersion résiduelle, de même pour le degré de liberté.

D'après le tableau 5.10, la dispersion résiduelle est très petite pour les cas étudiés ce qui montre que les réponses mesurés et les réponses prédites sont très proches.

Les répétitions au centre permettent de calculer une estimation de l'erreur expérimentale. La racine carrée de la somme des carrés de l'erreur expérimental divisé leur degré de liberté donne l'écart type qui est de 0.311 et 0.438 respectivement pour l'électro-fenton et l'électrocoagulation.

L'erreur d'ajustement est la racine carrée de la somme des carrés qui due au manque d'ajustement divisé leur nombre de degré de liberté. Les valeurs de l'erreur d'ajustement pour l'électro-fenton et l'électrocoagulation sont de 0.695 et 1.115 respectivement. Elles sont donc de l'ordre de grandeur de l'erreur pure. En conclusion, le modèle adopté pour les deux procédés est bien ajusté.

- Tests statistiques

Le  $R^2$ ,  $R^2$  ajusté, F de Fisher et  $Q^2$  sont toujours calculés à l'aide d'un algorithme développé sur MATLAB qui donne directement ces valeurs. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12: tests statistiques

	Electro-fenton	Electrocoagulation
$R^2$	0.9990	0.9978
$R^2$ ajusté	0.9974	0.9942
F de Fisher	611.7858	275.61
$Q^2$	0.969	0.941

Les valeurs de  $R^2$  et  $R^2$  ajusté pour les deux procédés signifient que le modèle explique bien les résultats.

- F de Fisher est égale à 611.7858 et à 275.61 supérieures à  $F_{1-\alpha, v_1, v_2} = F_{0,95, 5, 3} = 9,01$  donc le modèle pour les deux cas sera déclaré globalement significatif.

- Analyse des résidus

Sur un graphique, nous portons la valeur des résidus en fonction des réponses prédites (figure 5.27 -5.28), les valeurs sont faibles et leur dispersion ne présente pas une tendance particulière. Nous considérons que rien de spécial n'apparaît sur ce graphique et que les résidus sont bien répartis au hasard.

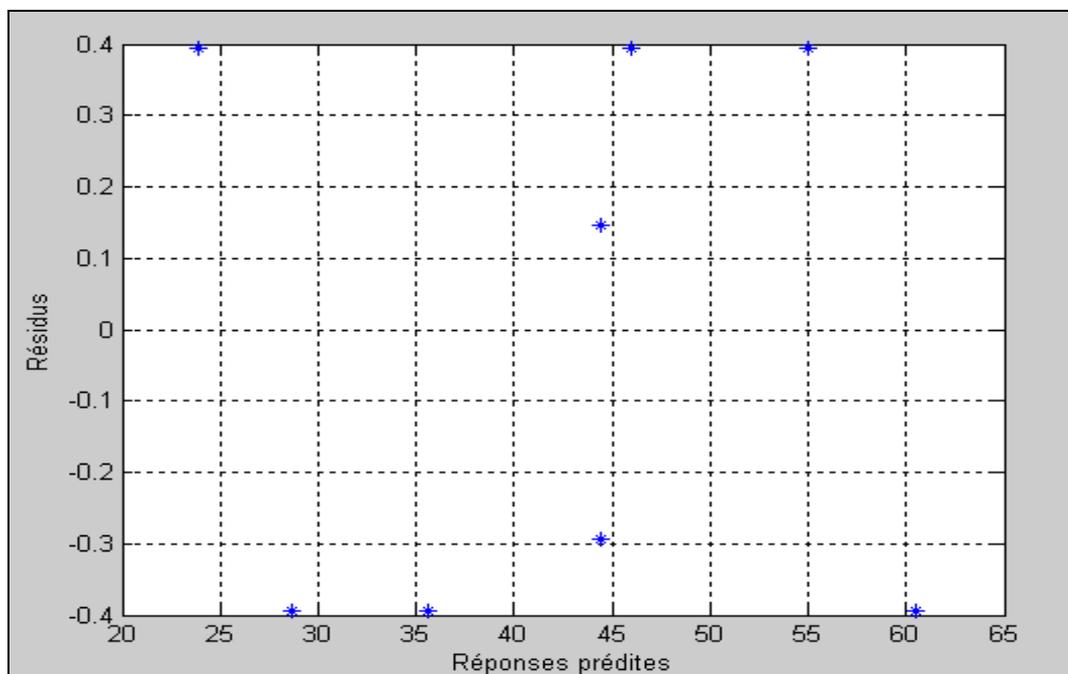


Figure 5.28: Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Cas d'EF

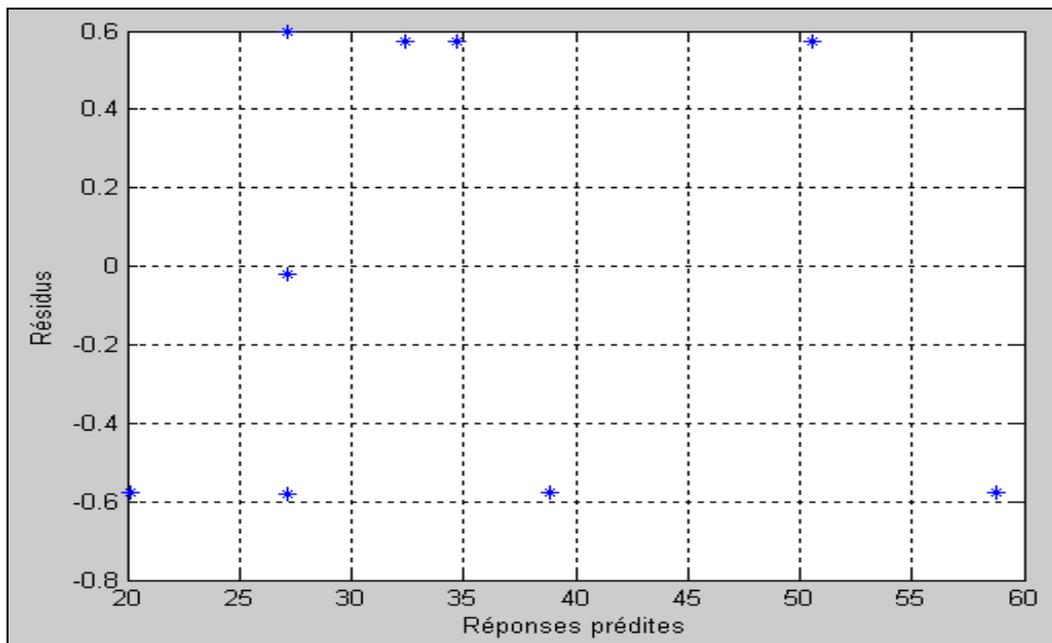


Figure 5.29: Diagramme des résidus du plan de DOEHLERT. Cas d'EC

Le modèle que nous l'avons établi explique bien les résultats expérimentaux. Tous les tests d'évaluation le confirment.

#### 5.5.10 Représentation graphique des résultats

Nous pouvons tracer la surface de réponse et les courbes d'isoréponses (logiciel MATLAB) en basant sur le modèle que nous l'avons déterminé précédemment. Les courbes présentés dans les figures 5.29 et 5.30 permettent de déterminer la zone où le rapport  $C/C_0$  le plus faible possible qui correspond au meilleur efficacité de traitement.

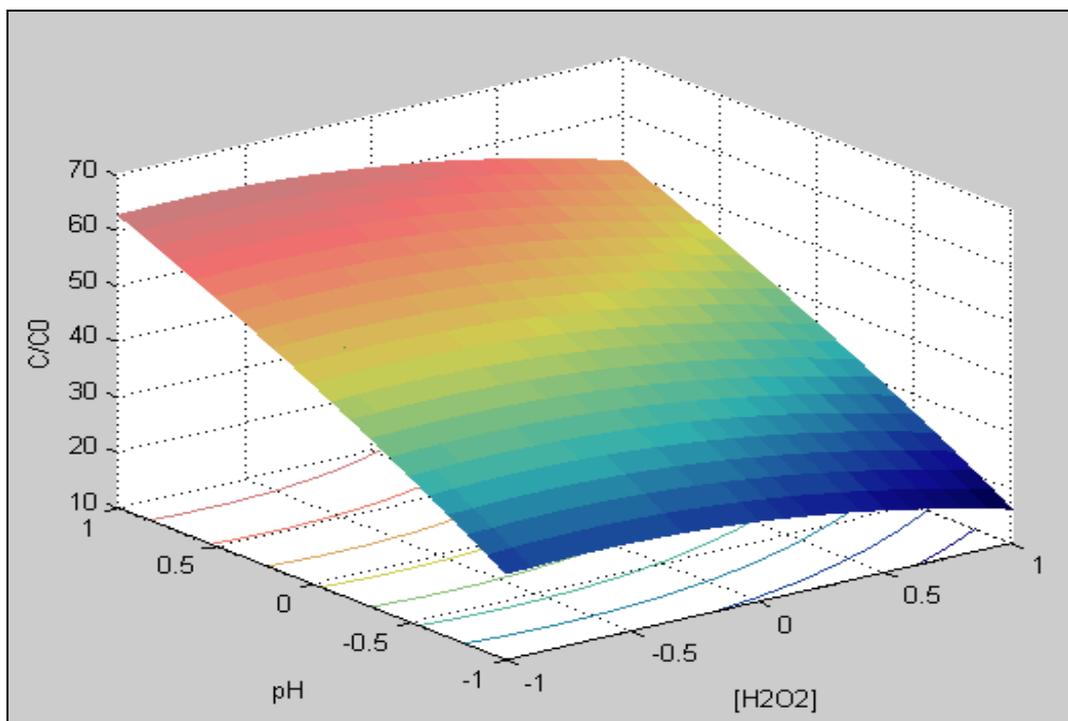


Figure 5.30 : Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Cas d'EF.

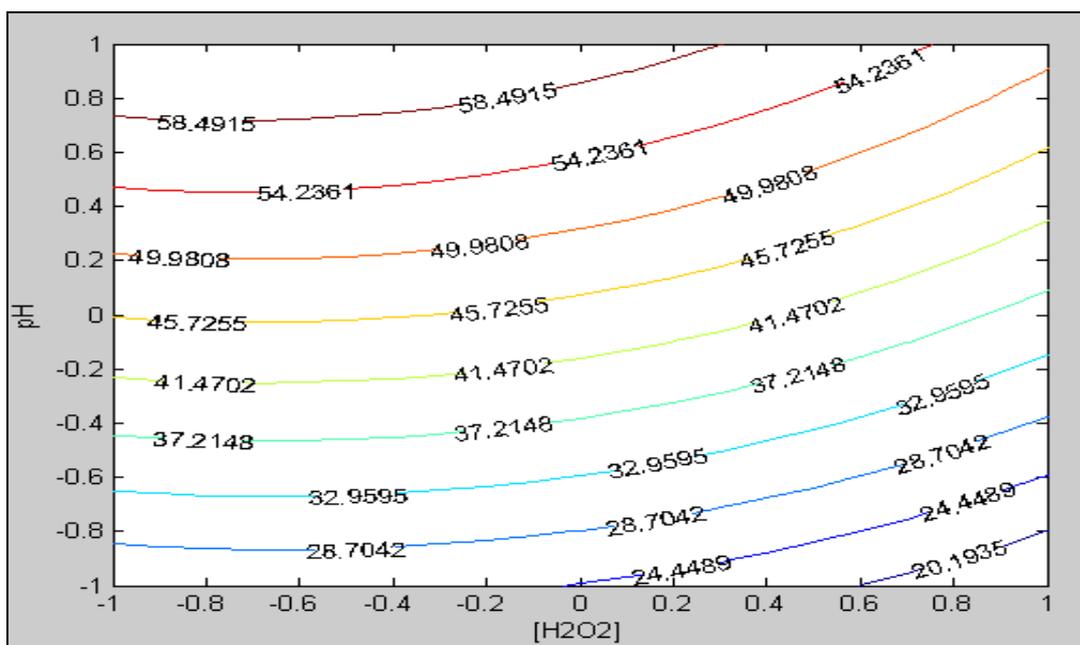


Figure 5.31 : Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Cas d'EF.

La meilleure efficacité de traitement par EF est atteinte pour la concentration de  $H_2O_2$  varie entre 0.6 et 1 (850mg/l et 1000mg/l) et la valeur de pH initial allant de -0.6 et -1 (4.6 et 3.5) où le rapport  $C/C_0$  est arrivé à moins de 20 qui correspond à plus 80% de réduction de l'acide humique.

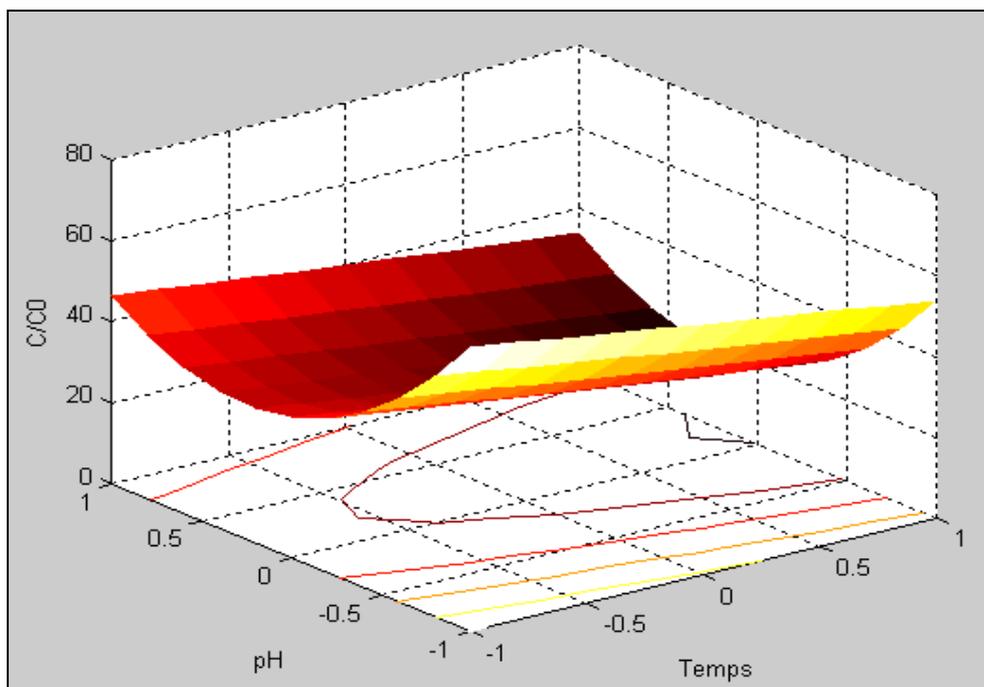


Figure 5.32: Surface de réponse du plan de DOEHLERT. Cas d'EC.

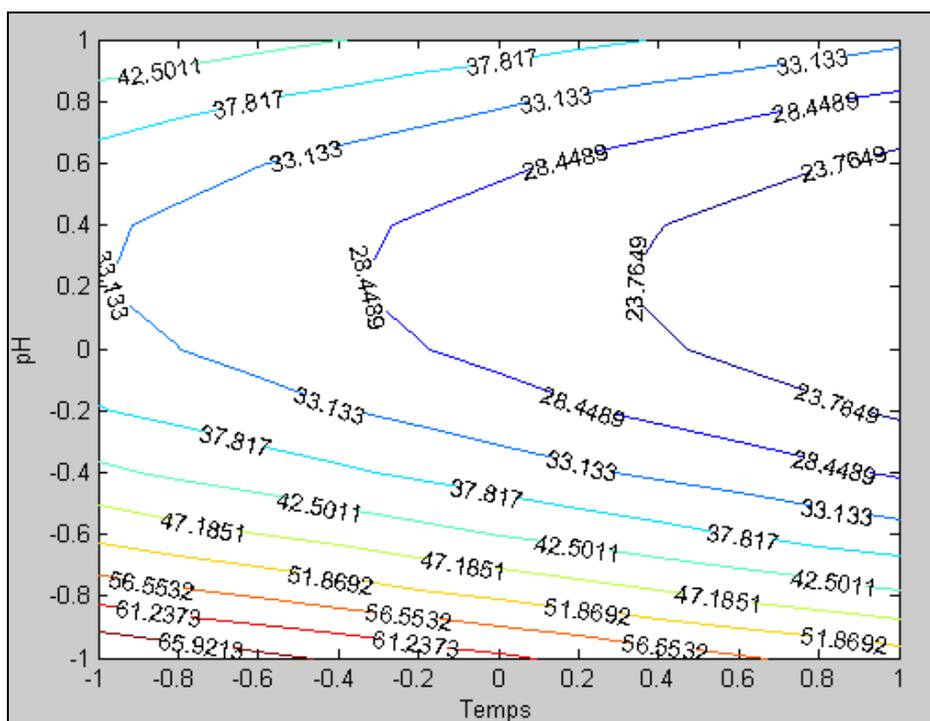


Figure 5.33: Courbes d'isoréponses du plan de DOEHLERT. Cas d'EC.

Il ressort d'après les figures ci-dessus, que les faibles rapports ( $C/C_0$ ) sont atteints pour une valeur de pH est égale à 0.2 (6.8).

En conclusion, les tests statistiques et les diagrammes des résidus montrent que le modèle adopté du second degré explique bien les résultats expérimentaux et permettent de faire des prévisions dans le domaine d'étude. Nous pouvons obtenir des faibles rapports  $C/C_0$  qui correspondent aux meilleures efficacités de traitement

par les deux procédés d'autant respectant les conditions opératoires déterminées précédemment.

## 5.6 Electrodésinfection

Dans la plupart des pays, la qualité d'eau demeure un problème du premier ordre tant sur le plan économique que sanitaire. L'industrie et l'agriculture sont à l'origine des infections périodiques ou soudaines dans les pays développés, tandis que pour les pays en voie de développement des raisons souvent liées à l'insuffisance des processus de traitement [99]. Les progrès actuelles renforcent les techniques de désinfection à fin de réduire non seulement les risques des maladies a transmission hydrique mais préserver également l'environnement. Néanmoins, les technique des désinfections conventionnelles sont la plupart du temps incommodes (la chloration produit des composés cancérogènes, l'ozone et la lumière UV sont efficaces mais sont coûteux).

Entre autres, la désinfection électrochimique peut être satisfaisante en terme de désinfection vu les résultats très encourageants obtenus, mais, il y a peu de rapports concernant leur application à grande échelle dans le domaine de traitement des eaux [91].

En appliquant la désinfection par électro-fenton sur un milieu chargé d'*E. coli*, l'espèce la plus communément rencontrée dans les eaux, nous pouvons s'informer sur son efficacité et ses limites. Pour cela nous avons effectué des expériences dans le but d'étudier l'influence de quelques paramètres opératoires, à savoir, l'intensité de courant, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le pH et la densité bactérienne.

### 5.6.1 Visualisation de l'élimination de la culture d'*E. coli*

Une comparaison de la solution à traité avant et après l'électrolyse a été faite. La figure 5.33 montre l'état de couleur et d'apparence de milieu de culture avant et après le traitement :

- o (a) milieu non ensemencé de couleur jaune foncé et limpide ;
- o (b) culture d'*E. coli* après 24h de croissance, le milieu devenu trouble avec couleur jaunâtre ;
- o (c) le milieu après traitement par électrolyse, la solution est devenue incolore et très limpide. Les conditions de traitement sont 1A pendant une heure.

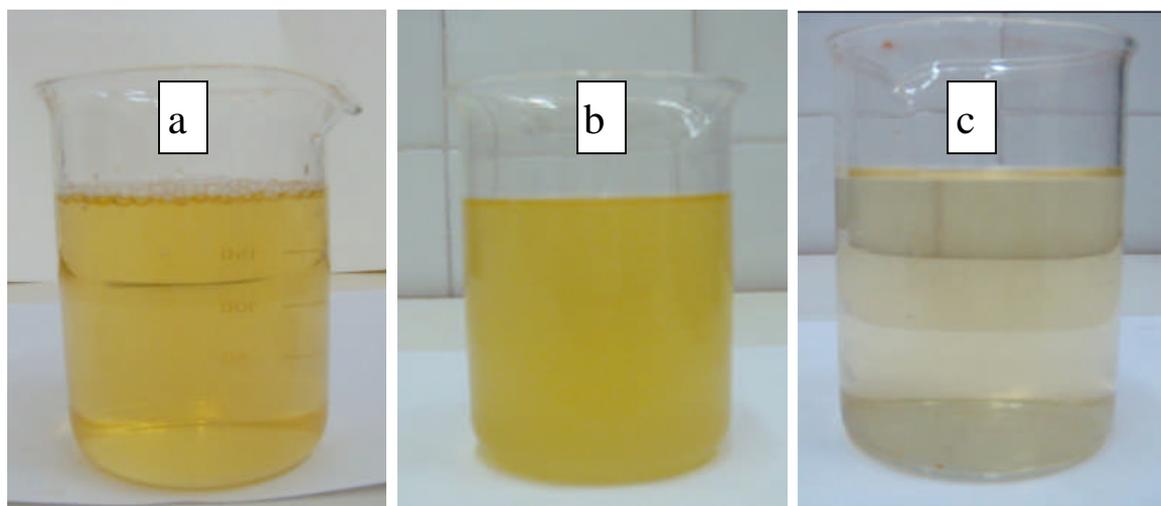


Figure 5.34 : apparence et couleur de milieu de culture d'*E. coli* avant et après électrolyse par EF. (a) milieu bouillon nutritif non ensemencé ; (b) la culture de l'*E.coli* de 24h d'incubation et avant l'électrolyse et (c) le milieu de culture d'*E. coli* après 1h d'électrolyse.

### 5.6.2 Effet de l'intensité de courant

Afin d'examiner l'effet de l'intensité de courant sur l'élimination d'*E. coli*, différentes courants comprises entre 0,2 et 1,5A ont été appliqués sur un milieu surchargé par des cellules bactériennes d'*E. coli* sous les conditions suivantes : la concentration cellulaire est de  $6,82 \cdot 10^6$  cell/ml, la concentration de  $H_2O_2$  est de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , pH initial 6,48. Les résultats sont présentés dans la figure 5.33.

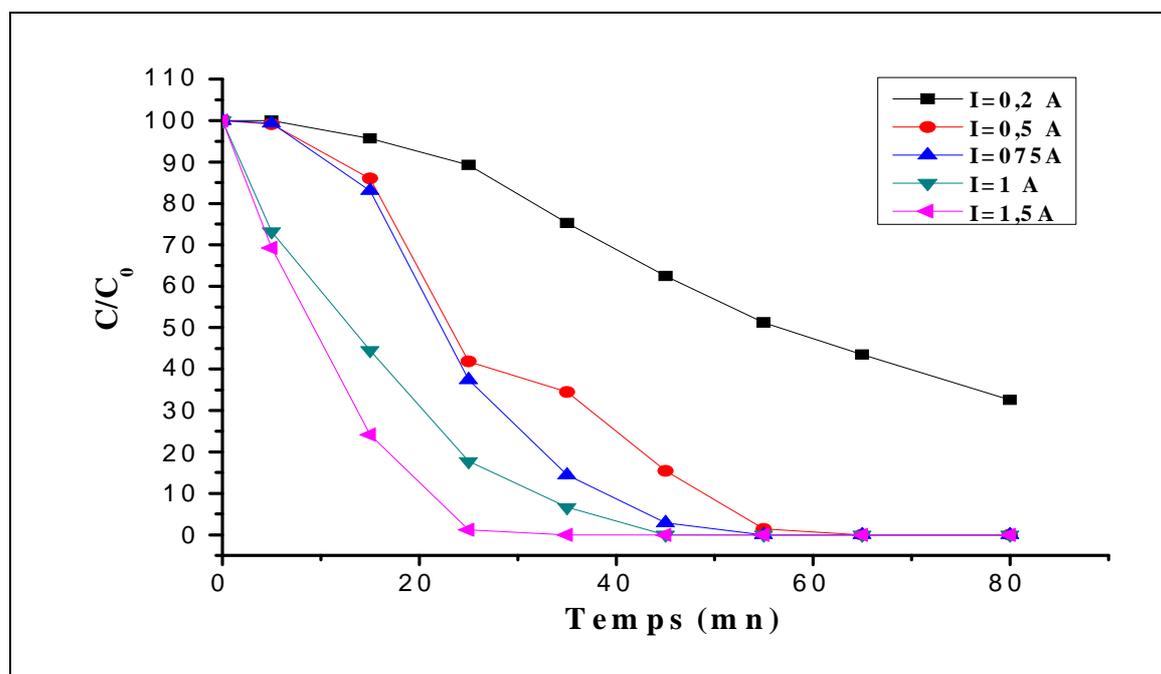


Figure 5.35 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination d'*E. coli*.

Ces résultats (figure 5.34) montrent que les courants élevés ont engendré une plus grande diminution du rapport de la survie cellulaire et ceci dans un temps très court et, la vitesse de mortalité est accélérée par une augmentation de courant. En d'autres termes plus le courant appliqué est élevé plus ses effets désinfectants sont évidents. À titre d'exemple, en appliquant une intensité de courant de 0,5A pendant 25 min on obtient 60% de mortalité, alors que pendant la même période une intensité de courant de 1 et 1,5 a conduit à 85% et 100% de mortalité, respectivement. Ces résultats peuvent justifier selon les explications données par la littérature :

- le courant élevé correspond au potentiel élevé qui cause de son tour selon Joonseon et al. [100] l'oxydation électrochimique de CoA (coenzyme A) localisée au niveau de la membrane cellulaire et elle est responsable des premières étapes du cycle de Krebs. Cette oxydation forme un dimère CoA menant à l'inactivation de l'*E. coli* [100, 101].
- le courant appliqué donne naissance à du potentiel électrique appliqué de part et d'autre de la membrane cellulaire à cause de sa résistance électrique. Ainsi, cette différence de potentiel modifiée le potentiel transmembranaire ce qui provoque une destruction de la membrane cellulaire [102].
- la forte oxydation au niveau de l'anode (oxydation directe) permet de créer des pores membranaires qui facilitent l'accès des oxydants comme les radicaux hydroxyles OH<sup>-</sup> à l'intérieur de la cellule d'une part, et l'évacuation des constituants principaux des cellules, entraînant la mort de la cellule, d'autre part [98].

### 5.6.3 Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et du pH de milieu

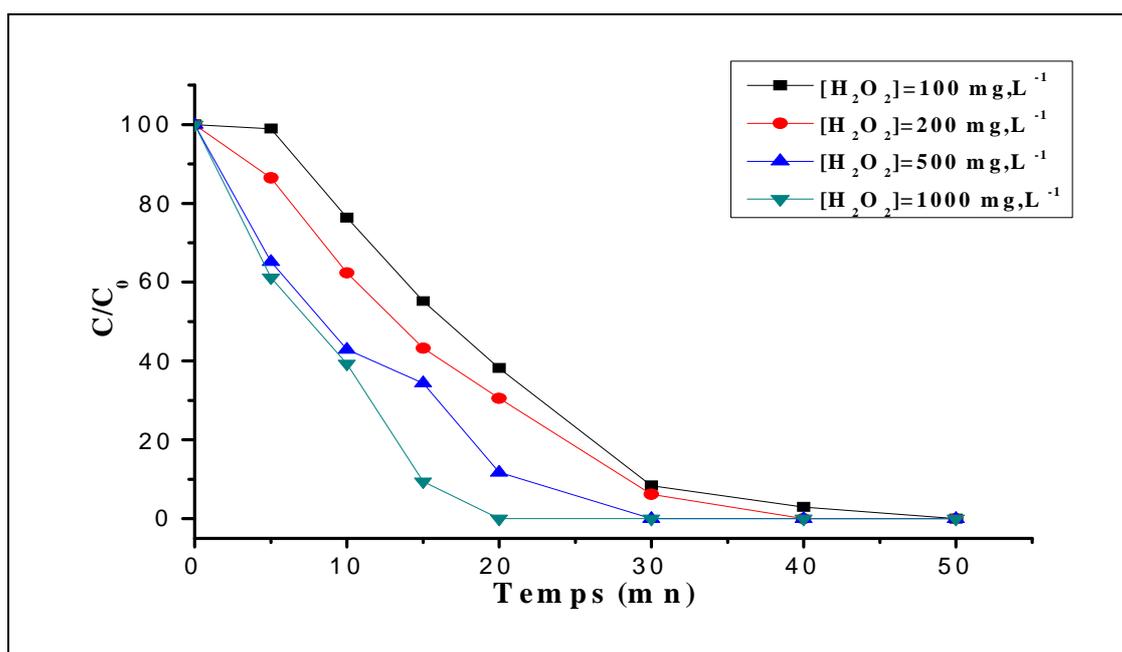
Dans le but de connaître l'effet de la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination des microorganismes, une série de concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été préparées en trois points de pH (acide, légèrement acide à neutre et basique) en fixant l'intensité du courant et toutes ces préparations ont été faites avec le bouillon nutritif (tableau 5.13).

Tableau 5.13: Conditions initiales pour tester la variation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

N°de l'échantillon	pH du milieu	Intensité de courant (A)	Concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/l)
1	pH=6,42	I=0,5A	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=100mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=200 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=500 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1000 mg L <sup>-1</sup>
2	pH=3,5	I=0,5A	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 100 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 200 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg L <sup>-1</sup>
3	pH=9	I=0,5A	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 100 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 200 mg L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= 500 mg L <sup>-1</sup>

Les résultats sont présentés sur les figures 5.35-5.37. après ces résultats, nous pouvons constater que l'introduction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le milieu favorise clairement l'élimination des cellules de l'*E. coli*. Cet effet est d'autant plus important que la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est importante :

- le rapport de survie (C/C<sub>0</sub>) au bout de 20 min à pH 6,42, 3,5 et 9 est de 0,30, 0,10 et 0,20 respectivement pour une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 200mg L<sup>-1</sup> ;
- lorsque la concentration est égale à 500 mg L<sup>-1</sup> le rapport de survie atteint pour les trois valeurs de pH 0,10, 0,05 et 0,18 respectivement pour la même durée d'électrolyse ;
- Alors que une mortalité presque totale est observée pour une concentration de 1000mg L<sup>-1</sup> à pH de 6,42.

Figure 5.36: Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination de *E. coli* à pH=6,42

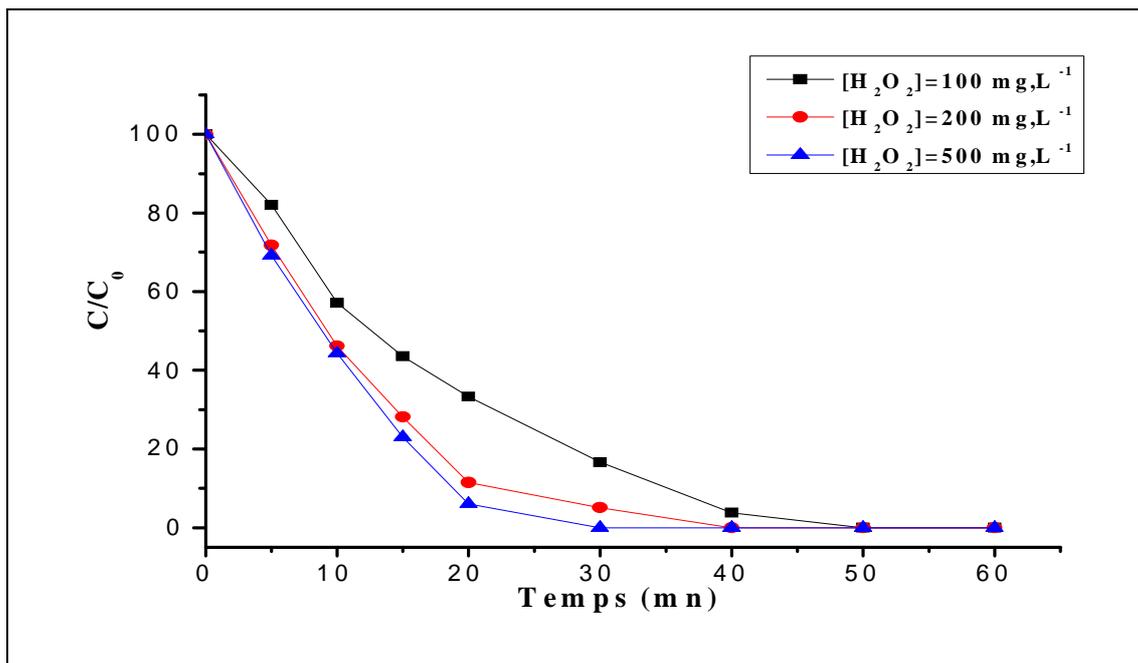


Figure 5.37: Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination d'*E. coli* à pH=3,5.

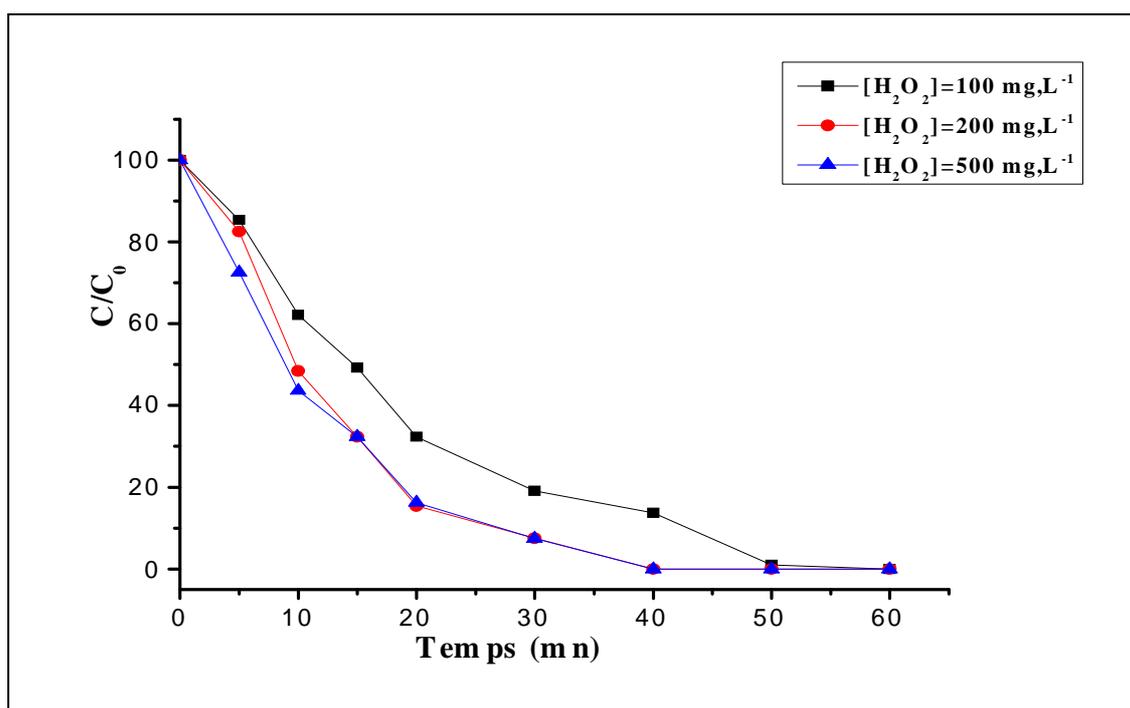


Figure 5.38: Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination de *E. coli* à pH=9

Il est évident que la présence des quantités de plus en plus importantes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> contribue à améliorer davantage la désinfection électrochimique qui donne naissance à des espèces chimiques qui ont un pouvoir d'oxydation élevé en présence de fer tels que le OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et HO<sub>2</sub><sup>•</sup> qui peuvent attaquer la membrane cellulaire et la rendre perméable, ainsi ayant pour résultat le gonflement et en fin la destruction des cellules.

D'ailleurs Drogui et al. [93] ont proposé que la désinfection par processus électrochimique ait été due à l'effet de peroxyde d'hydrogène et des radicaux libres aussi bien que l'effet du champ électrique.

Diao et al. [6], qui dans leur étude sur l'action bactéricide de la désinfection électrochimique en comparant avec la chloration, l'ozonation et la réaction fenton, l'observation par le microscope électronique à balayage des échantillons traité par la réaction fenton a confirmé que les radicaux d'hydroxyles  $\text{OH}^\cdot$  pourrait mener aux dommages extérieurs très graves aux cellules (altération de la membrane), alors que la désinfection électrochimique pourrait produire des espèces chimiques intermédiaires avec un pouvoir d'oxydation semblable à celles des radicaux libres ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ) et beaucoup plus forte que celle de chlore. Selon Polcaro et al. [101], la destruction totale des cellules exige un oxydant, tel que le peroxyde d'hydrogène, capable de perforer la membrane et altérer ses centres vitaux. Nous concluons que la désinfection EF combine l'effet direct de l'électrolyse (champ électrique) à l'effet indirect d'oxydation de peroxyde d'hydrogène et les radicaux libres formés pendant le traitement.

#### 5.6.4 L'effet de la concentration cellulaire d'*E. coli*

Dans cette expérience, nous examinons l'effet de la concentration d'*E. coli* sur l'efficacité d'électrolyse par EF. Trois concentrations différentes : faibles, moyenne et forte ont été testées (la forte concentration correspond à une densité microbienne obtenue après 24h de croissance et les cellules sont en phase exponentielle). La faible et la moyenne concentration représentent 20 et 41% de la forte concentration et elle correspond aux 0,20 et 0,41 de  $[\text{cell}/\text{cell}_0]$ , respectivement. Les essais se sont déroulés à pH initial de 6,53 et avec une concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  sous une intensité de courant de 0,5A. Les rapports de survie  $C/C_0$  en fonction de temps à différentes concentrations cellulaire sont représentés dans la figure 5.38.

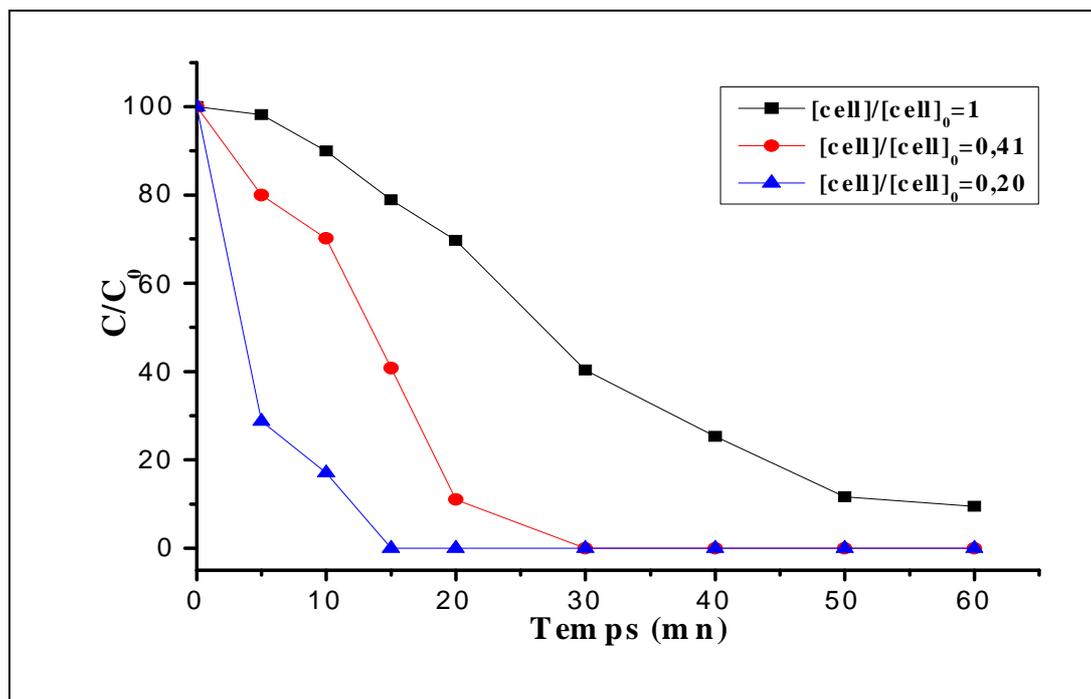


Figure 5.39: Elimination d'*E. coli* en fonction de temps à différentes concentrations microbiennes

La figure 5.38 permet de constater que le rapport de survie diminue rapidement quand la concentration cellulaire est faible en comparaison avec le cas où elle sera grande. Les cellules bactériennes peuvent être tuées facilement quand leur densité microbienne est petite. A titre d'illustration, après 15 min de traitement, le rapport de survie est atteint 0.80 et 0.40 qui correspond aux taux de mortalité 20% et 60% respectivement pour les deux premiers concentration ( $[cell]/[cell]_0$  est de 1 et 0.41) alors que la mortalité totale est atteinte pour la troisième concentration cellulaire ( $[cell]/[cell]_0 = 0.20$ ) pour la même durée.

Ceci peut être interpréter par le fait que la bactérie d'*E. coli* possède une capacité de résister dans le temps au champ électrique à des population de forte densité par rapport à des population de faible densité.

Drees et al. [92], lors de l'élimination des bactéries et des virus par le procédé électrochimique, ont montré que la cellule électrochimique était plus efficace à inactiver des bactéries à faible densité qu'à forte densité. Ceci peut être attribué à la production importante de catalase qui offriraient plus de protection aux cellule contre les oxydant ( $H_2O_2$ ,  $OH^\cdot$ ) par les bactéries à forte densité.

### 5.6.5 Limites minimales de procédé EF

Dans le but de mettre en évidence l'effet de faible intensité de courant sur la faible densités microbienne, différentes intensités de courant allant de 0.2 à 0.5A ont été appliqué sur population microbienne où le rapport  $[cell]/[cell]_0$  est égale à 0.37.

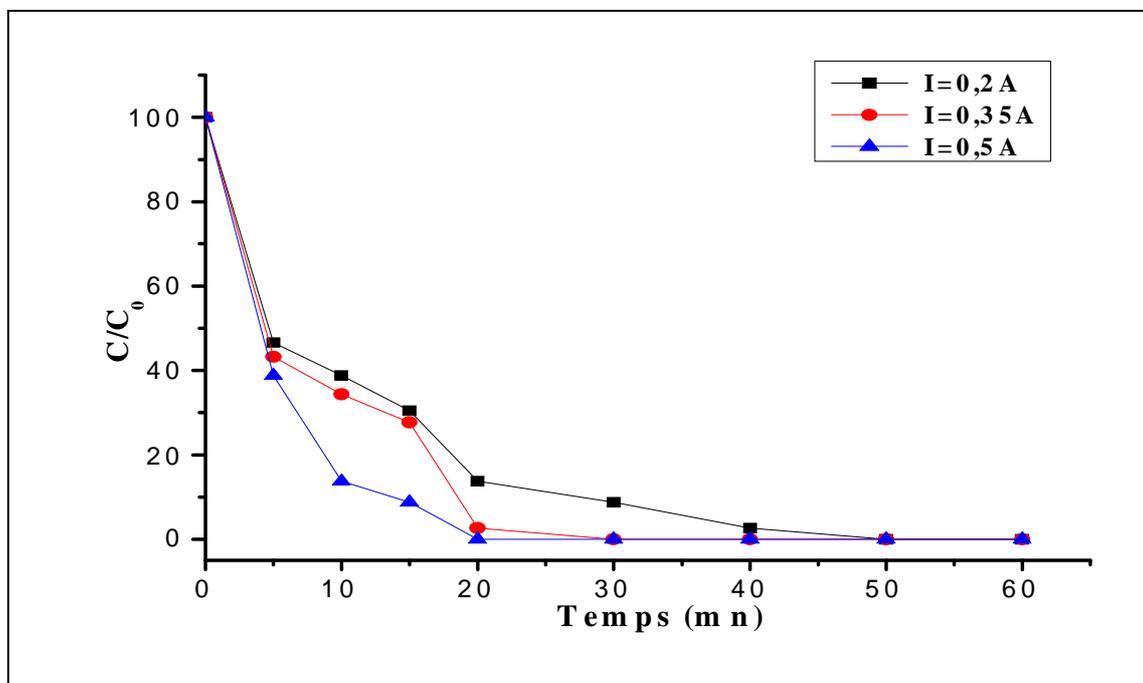


Figure 5.40 Effet des faibles courants sur l'élimination d'*E. coli* à faible densité.

Il ressort de notre étude que, quand la densité microbienne est faible, l'action bactéricide de faible courant sera plus efficace. Pour un courant de 0.2A le rapport de survie diminue et devient nul après 50mn de traitement, alors que pour un courant de 0.35A la mortalité totale a été enregistré pour un temps ne dépasse pas 30mn.

### 5.6.6 Comparaison entre l'efficacité d'EC et EF pour l'élimination d'*E. coli*

Pour faire la comparaison entre la désinfection par les deux procédés, les essais d'EC se sont déroulés à pH initiale 6.49 et avec une concentration cellulaire de  $7.77 \cdot 10^6$  cell/ml sous une intensité de courant de 1A. Les résultats sont présentés sur la figure 5.40.

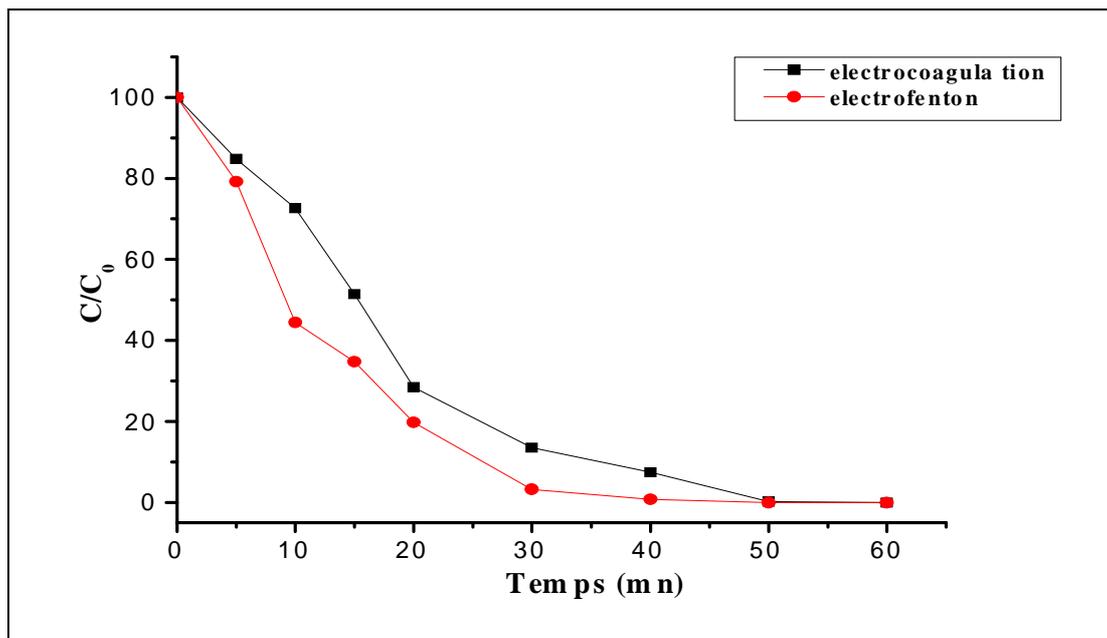


Figure 5.41: Comparaison de la variation de la concentration cellulaire d'*E. coli* en fonction de temps (EC et EF)

Les photos des figures 5.41 et 5.42 montrent bien les cellules bactériennes qui restent vivantes après l'électrolyse. A  $t_0$  la boîte de Pétri est pleine de colonies sous forme d'une nappe étalée sur toute la surface, à  $t_5$  le nombre des colonies est presque le même que celui de  $t_0$ , à  $t_{10}$  le nombre est diminué mais reste indénombrable. A partir du  $t_{15}$  nous pouvons faire un dénombrement des colonies, à  $t_{20}$  et  $t_{25}$  le nombre est clairement moindre alors que à  $t_{30}$  il reste que quelques colonies vivantes (environ 10 colonies). A  $t_{35}$  uniquement une seule colonie reste vivante où nous pouvons considéré un état de désinfection totale de toutes les cellules d'*E. coli* contenant dans la cellule d'EF.

Dans le cas d'EC, le dénombrement des cellules vivantes était bien lisible sur les boîtes de Pétri (Figure 5.42). Un effet létal a été aussi observé à partir des 25 min de traitement, donc un retard a été enregistré par rapport à l'EF. En fin une désinfection complète a été obtenue qu'à 50 min d'électrolyse.

Il apparaît d'après la figure 5.40, le rapport de survie diminue en fonction de temps dans les deux cas, mais la vitesse de diminution est plus importante dans le cas de l'EF dont la mortalité totale est atteinte après 30 min de traitement, alors que pour l'EC, elle est atteinte après 50 min.

Ces résultats peuvent être justifiés comme suit :

Pour l'EC, les cellules microbiennes sont détruites par l'effet de champs électrique, tandis que pour l'EF, il intervient deux effets simultanément l'effet du champ électrique (effet direct) et l'effet des oxydants (effet indirect) qui sont produits dans ce système.

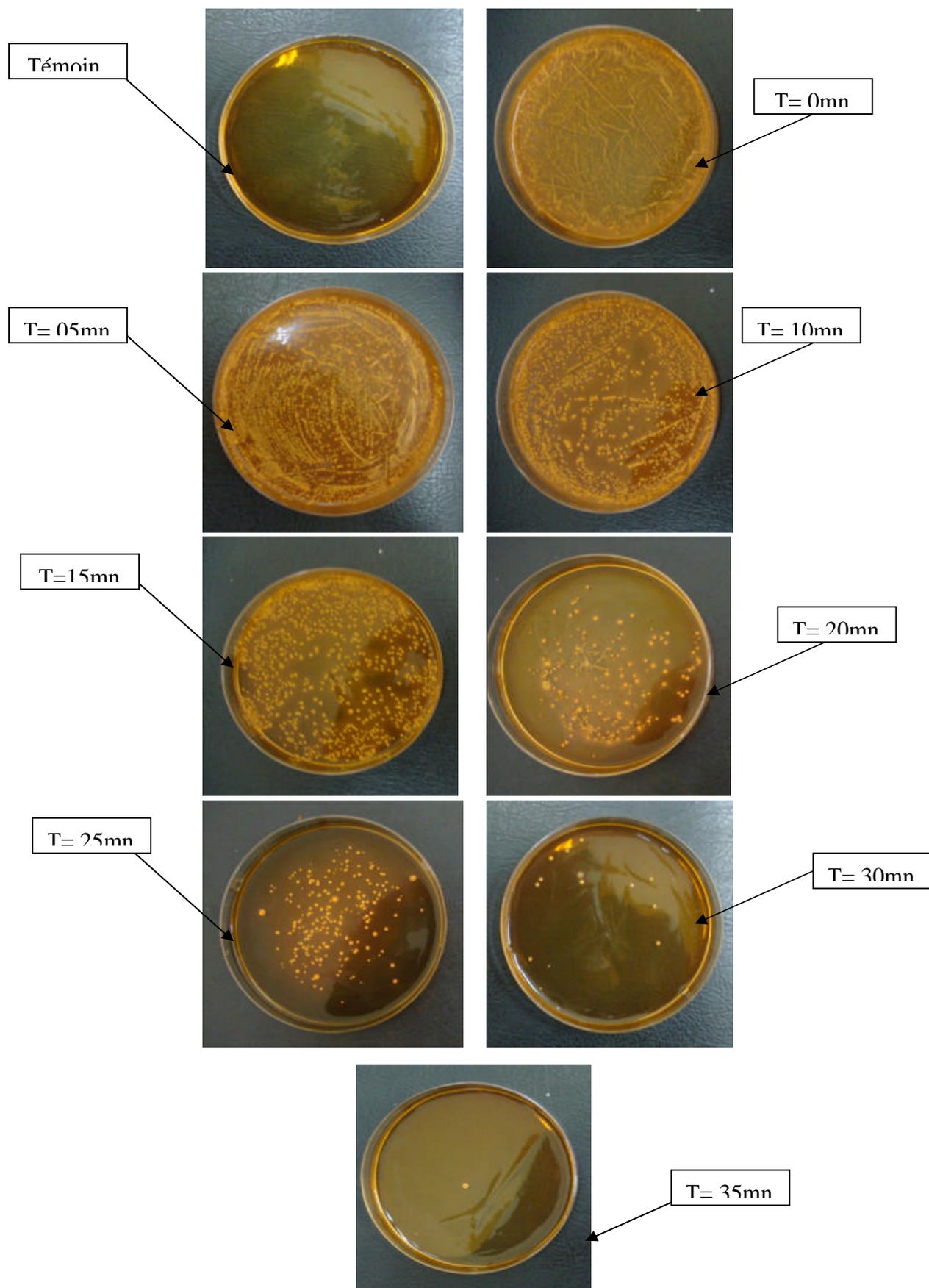


Figure 5.42 Nombres de cellules des *E.coli* en fonction de temps (EF).

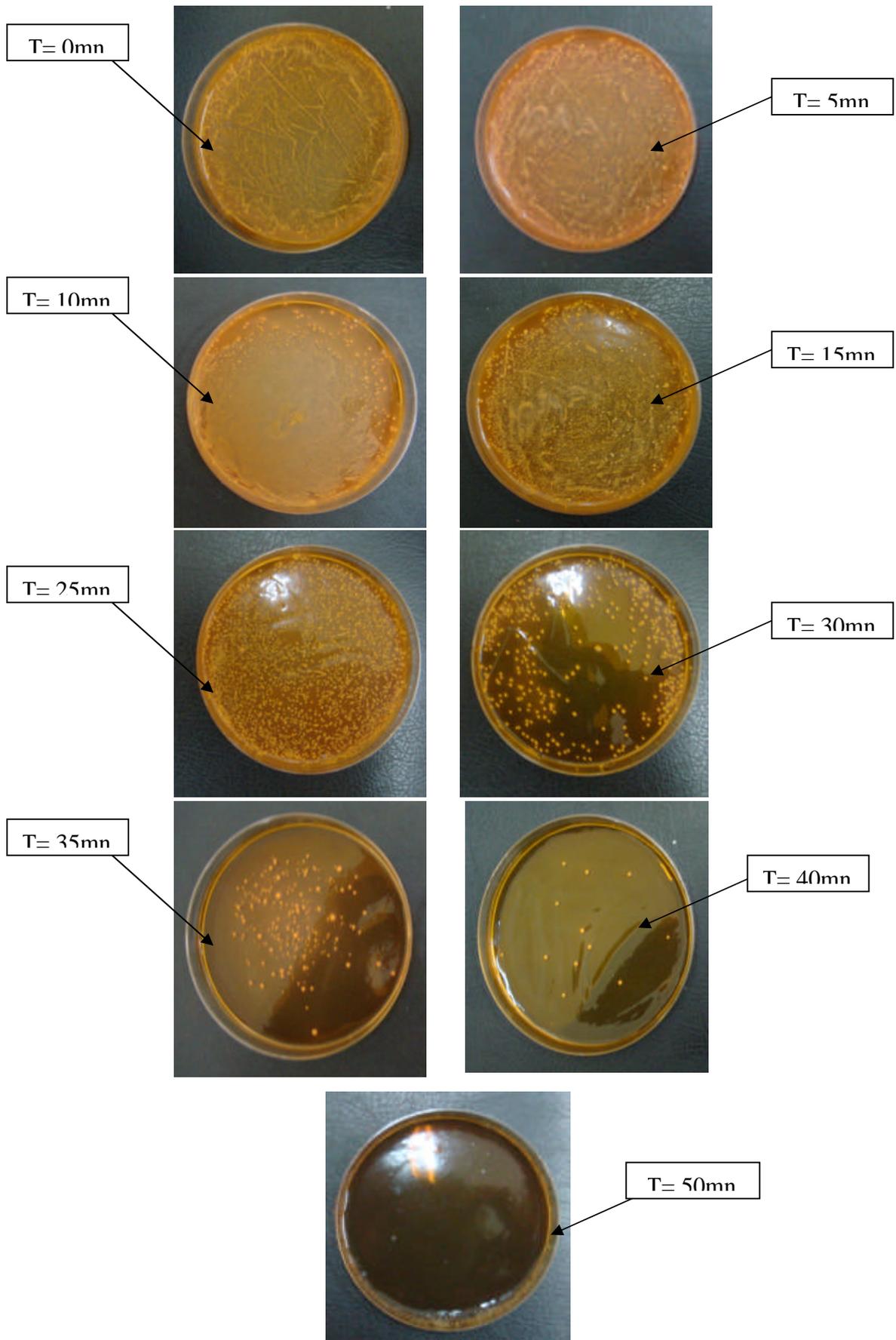


Figure 5.43: Nombres de cellules d'*E. coli* en fonction de temps (EC).

### 5.7. Discussion générale

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux de surface dont l'objectif principal était de comparer l'efficacité de deux procédés électrochimiques (Electro-Fenton et Electrocoagulation) dans la réduction de l'AH et l'élimination de l'*E. coli* qui sont souvent présents dans ces milieux aquatiques.

L'étude bibliographique de l'ensemble des procédés de traitement envisagés nous a éclairé d'opter pour les procédés électrochimiques (Electro-Fenton et Electrocoagulation) vu leurs meilleures adaptations vis-à-vis la matière organique. L'optimisation des paramètres expérimentaux de ces procédés ainsi que la modélisation des résultats obtenus ont fait la partie colossale du travail entrepris lors de cette présente étude.

L'Electro-Fenton est basée sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles par réaction de Fenton assistée électrochimiquement. Les résultats obtenus ont démontré l'efficacité de procédé EF pour l'élimination d'AH, cependant, l'hétérogénéité et la complexité de la structure de ces macromolécules resteraient un obstacle contre la minéralisation totale en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le problème de l'incapacité de la minéralisation totale n'était pas rencontré quand ce procédé était appliqué sur des polluants industriels ou agricoles où les travaux réalisés sur des composés, ayant une structure bien définie et moins complexe, ont aboutis à découvrir, en se basant sur des analyses assez puissantes, les sites d'attaques des OH·. Ces résultats ont permis de proposer des mécanismes de minéralisation spécifique de ces types de composés [2, 145].

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la compréhension des phénomènes de dégradation par voie électrochimique « électrodégradation » en étudiant l'effet des différents paramètres expérimentaux. Cependant, le pH reste l'un de ces paramètres qui joue un rôle déterminant dans la performance de l'Electro-Fenton car il modifie la spéciation de fer et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En effet, les résultats obtenus lors de cette présente étude ainsi que ceux publiés par plusieurs auteurs [106, 113, 114, 69] ont clairement confirmé que le pH acide (3 jusqu'au 5) stabilise le catalyseur et le peroxyde d'hydrogène dans ce milieu et améliore la minéralisation des composés organiques. Pour des valeurs élevées (>5) de pH, le fer ferrique précipite sous forme d'hydroxyde ferrique alors que pour des

pH plus basses ( $<2.5$ ), le  $H_2O_2$  fixe un proton en formant l'ion oxonium ( $H_3O_2^+$ ). Ces deux phénomènes se déroulant ralentissent la réaction de Fenton.

Le deuxième facteur étudié est l'intensité de courant qui peut être considéré comme un paramètre critique au cours de l'Electro-Fenton, il a montré également son effet améliore le rendement de dégradation selon plusieurs travaux. Quant à notre cas, une faible amélioration de l'ordre de **5%** a été obtenue quand le courant passe de 0.05 à 0.2A. D'après Guivarch [2], les électrolyses réalisées sur l'azobenzène, l'acide salicylique et le vert de malachite ont démontré que le courant élevé favorisait la dégradation et la minéralisation de la matière organique aromatique par augmentation de la vitesse de production du réactif de Fenton. Mais les calculs d'efficacité de courant indiquent que cette accélération trouve ses limites dans l'évolution de réactions secondaires, telles que la production de  $H_2$  lorsque le courant devient trop élevé ou par échauffement de la solution par effet Joule. Ainsi, selon le même auteur, des courants supérieurs à 100 mA, sont à proscrire pour ce type de système, car trop de consommation d'énergie électrique pour des améliorations faibles [116].

Le peroxyde d'hydrogène, l'un des principaux réactifs Fenton, est considéré la source des radicaux hydroxyles libres ( $OH\cdot$ ). A propos de notre cas d'étude, l'effet améliorant par augmentation de la concentration de  $H_2O_2$  se traduit par la génération supplémentaire des radicaux  $OH\cdot$  où le taux d'élimination varie entre 63 et 74% quand la concentration de  $H_2O_2$  passe de 320 à 1000 mg  $L^{-1}$ . Certains auteurs ont confirmé ce résultat [122, 123], néanmoins, d'autres ont suggéré l'ajustement de la concentration de  $H_2O_2$  pour mieux maîtriser les performances de ce procédé. Une concentration de  $H_2O_2$  qui dépasse un certain seuil peut déclencher d'autres réactions secondaires en consommant les radicaux  $HO\cdot$ ,  $HO_2\cdot$  par  $H_2O_2$  [120].

Les modifications de structure des AH après électrolyse ont été mises en évidence par l'analyse IFTR. La différenciation réside sur le déplacement, l'apparition et la disparition des bandes d'absorption des spectres IR. Avec la même technique d'analyse des changement structuraux ont été observés par Amalay [10] après traitement par des radiations UV (300 nm) appliqué sur différents types d'AH extrait de différents sites. Cependant, la limite de cette technique nous laisse tirer qu'un minimum d'informations concernant la structure de ces macromolécules.

Par ailleurs, l'analyse par HPLC a montré l'existence des produits intermédiaires issus après traitement par EF. La complexité structurale des AH ainsi que l'absence des molécules standards rendent l'identification de ces produits extrêmement difficile. Il reste encore un manque d'informations concernant leurs toxicité quand ils sont présents dans l'eau notamment dans celle destinée à la potabilisation [69, 116].

A titre comparatif, l'électrocoagulation est connue par une grande capacité d'enlever une gamme importante de polluants organiques et non organiques et aussi par leurs avantages techniques et économiques. Il réserve une place dans le domaine de traitement des eaux, en particulier, le traitement des effluents industrielle. A cet effet, les résultats obtenus concernant l'efficacité de l'EC par utilisation des électrodes en Aluminium ont révélé une dépendance parfaite aux paramètres opératoires. Il est bien évident que le pH est significatif à la fois en formation d'espèces d'aluminium et configuration de macromolécules humiques. D'où le mécanisme de réduction d'AH varie en fonction de pH par l'intervention de la neutralisation des charges qui prédominent à des valeurs de pH allant de 3 à 5 et n'assurent qu'une faible élimination d'AH. Tandis que pour les pH compris entre 5 et 7, c'est phénomène d'adsorption qui prédomine. Ceci est attribué essentiellement à la formation d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ . Ces résultats sont en accord avec plusieurs auteurs qui ont montré dans cette gamme de pH, que l'EC était plus efficace [134,135].

Il est à noter que l'amélioration de 7% d'élimination d'AH atteinte en cas d'EC lorsque l'intensité de courant augmente de 0.05 à 0.2A. Elle peut être accompagnée d'une concentration des ions d'aluminium résiduels non négligeables qui peuvent dépasser la valeur tolérable d'une part, et une consommation importante d'énergie, d'autre part. En outre, ces deux points ont été signalés dans certaines études menées sur l'évaluation des coûts prévisionnels sur l'élimination de certains polluants industrielles par EC [131,146].

Du même titre, l'analyse par HPLC a été également réalisé afin de confirmer la génération des produits lors de l'EC et qui peuvent être à l'origine des problèmes sanitaires. Les pics détectés confirment l'inexistence de produits libérés. Des explications similaires ont été rapportés par Artur et *al.*[28].

La tendance actuelle dans le domaine de la recherche environnementale s'oriente vers l'utilisation des outils mathématiques afin de bien conditionner les essais

expérimentaux par rapport aux résultats attendus car, dans plusieurs cas, la réalisation de l'expérience est très difficile et/ou coûteuse. Une statistique basée sur la technique a généralement appelé la méthodologie de surface de réponse en tant que un outil puissant de conception expérimental pour optimiser et comprendre l'exécution des systèmes complexes. L'application de la méthode des plans d'expérience a été étudiée en utilisant le plan de DOHLERT dans notre cas.

Plusieurs auteurs se sont basé dans leurs études sur cette méthode. Labonoski [80] a utilisé le plan de TAGUSHI qui a permis de suivre l'influence de quatre facteurs tels que l'intensité de courant, le débit, le nombre de plaque et la température sur l'abattement de l'absorbance à 254 nm et la DCO par l'EC. De même, Aleboyeh et *al.* [147] ont optimisé l'élimination de colorant (AR14) trouvé dans les effluents de textile par l'électrocoagulation en utilisant le plan composite. Tir et Moulai-Mustapha [137] qui dans leur étude concernant l'application de l'EC sur des eaux usés contiennent des huiles, ont optimisé les paramètres expérimentaux par la méthode des plans d'expérience.

Les applications des procédés électrochimiques ont également touché le domaine de désinfection des eaux contaminées par les microorganismes qui constitue l'étape finale dans la chaîne de traitement. Les inconvénients des procédés conventionnels tels que la chloration qui génère des produits cancérigènes appelés THM, laissent les traiteurs d'eau se diriger vers les techniques électrochimiques. Dans notre étude il a été montré l'efficacité de l'application de l'EF et l'EC pour l'élimination des cellules d'*E. coli*. En effet, l'aptitude à la survie d'*E. coli* diminue avec l'augmentation de l'intensité du courant et la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le mécanisme d'inactivation des bactéries a été rapporté dans plusieurs études. Des recherches courantes indiquent que les agents antimicrobiens et le courant électrique agissent d'une manière synergique pour inactiver les microorganismes [95].

Par ailleurs, le champ électrique peut causer la mort de ces cellules bactériennes soit par la formation des pores dans la membrane cellulaire (perméabilité irréversible) ou causer la perte de composants vitaux de cellules et de la destruction des gradients chimiques par le transport des intermédiaires [95, 99]. Dans le même contexte, d'autres chercheurs ont prouvé que les radicaux hydroxyles libres sont responsables de la mort des cellules microbiennes par oxydation de la membrane d'une part et la destruction des composants vitaux de la cellule, d'autre part [94, 100].

En fin, tous les efforts dans le domaine de traitement des eaux, en particulier celles destinées à la potabilisation, cherchent de réduire au maximum les substances génératrices d'une pollution secondaire et d'améliorer l'efficacité des techniques de désinfection afin de prévenir la santé publique contre les microorganismes pathogènes. Toutefois, le développement de procédés de traitements des eaux tels que celui traité dans ce travail présente un avenir certain de par l'intérêt croissant des industries et du renforcement de la législation en matière de pollution.

## CONCLUSION

Ce présent travail est une contribution à une étude comparative de l'efficacité de l'électro-fenton et l'électrocoagulation en tant que procédés de traitement appliqués à la réduction d'AH et l'élimination d'*E. coli* souvent rencontrés dans les eaux de surface.

L'ensemble des résultats obtenus nous a permis de conclure sur les principaux points suivants :

### 1°/ L'élimination d'AH par électro-fenton

- Le procédé Electro-Fenton a montré une grande efficacité de réduction d'AH (75% dans les conditions optimales). L'étude de l'influence des paramètres opératoires nous informe d'une façon affirmative que :
  - Le pH initial est un facteur déterminant dans le processus d'EF dont les meilleures efficacités de réduction situent à une zone de pH acide (3,5–5) qu'elle correspond à une dominance de la réaction Fenton ;
  - Une légère amélioration de taux de réduction de l'ordre de **5%** est obtenue par augmentation de l'intensité du courant de 0.05 à 0.2A ;
  - Une amélioration aussi meilleure de **8%** par augmentation de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 320 à 1000 mg/l ;
  - Un effet remarquable sur l'efficacité de traitement par augmentation de la concentration initiale de l'AH (~49% pour 7.5 mg/l et ~75% pour 22.5 mg/l) (**~26%** d'amélioration).
  
- Une modification de la structure des AH a été révélé par les spectres IRTF à la fin de traitement ainsi que l'analyse par CHPL nous a permis de confirmer l'existence des intermédiaires produits lors de traitement par l'électro-fenton sans les identifier.

### 2°/ L'élimination d'AH par électrocoagulation :

- Les essais montrent que le procédé d'EC, confectionnés avec des électrodes en aluminium, est aussi efficace (72% dans les conditions optimales) pour la

réduction d'AH. En effet, la meilleure réduction est obtenue à pH 6 en utilisant une solution d'AH de 15 mg /l. L'élimination d'AH dans l'eau semble être gouvernée par les mécanismes suivants : qui sont en relation étroite avec le pH :

- Pour les faibles valeurs du pH (3 à 5), le mécanisme de neutralisation des charges prédomine et n'assure qu'une faible élimination ;
  - Les valeurs du pH qui varient entre 5 et 7, indiquent que le mécanisme le plus probable est celui de la sweep coagulation. En effet les cations ( $Al^{3+}$ ) formés *in situ* neutralisent les macromolécules humiques et contribuent avec  $Al(OH)^{4-}(aq)$  à la formation d'hydroxydes ( $Al(OH)_{3(s)}$ ).
- Les améliorations de l'efficacité obtenues sont : **13%** par augmentation de l'intensité du courant de 0.05A à 0.2 A et **~17%** par augmentation de la concentration initiale d'AH de 7.5 à 22.5 mg/l.

A titre comparatif, les deux procédés électrochimiques (EC et EF) sont hautement efficaces et capables d'éliminer une proportion très considérables d'AH. Néanmoins, l'EC est préférable de point de vue des valeurs de pH optimales et sont situés dans l'intervalle du pH des eaux de surface. En l'occurrence, l'EF peut générer des produits intermédiaires d'un caractère toxique en cas d'une oxydation incomplète.

### 3°/ Electrodésinfection

- La désinfection électrochimique s'avère très efficace pour l'élimination d'*E. coli* contenue dans l'eau. L'effet désinfectant apporté par le système d'EF par rapport à celui d'EC est très clair d'où une action létale a été obtenue au bout de 25 min (50 min en cas d'EC).
- L'aptitude à la survie d'*E. coli* diminue avec l'augmentation de l'intensité du courant, la concentration de  $H_2O_2$  et la densité microbienne. En outre, les résultats montrent que les faibles intensités de courant sont efficaces quand la densité microbienne est faible.

### 3°/ Optimisation des conditions opératoires par modélisation

- L'application de la méthode des plans d'expériences a pour but d'affiner l'approche expérimentale, de déterminer la forme des relations entre les facteurs et la réponse et, rechercher l'optimum de la réponse. On s'attend à des

variations de la réponse correspondant à un modèle du second degré; on retient un plan de DOHLERT qui permet d'établir le modèle désiré et ne nécessite qu'un nombre restreint d'essais.

- L'évaluation de la qualité du modèle postulé a permis de savoir que le modèle de DOHLERT résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. Le modèle sera utilisé pour faire des prévisions dans le domaine d'étude. Les tracés des courbes isoréponses qui permettent de déterminer les optimums de la réponse.

Le travail présenté ici a évidemment une durée limitée et est loin de venir à bout des problèmes envisagés. Sa prolongation devrait nous semble t'il porter sur les points suivants :

- Le perfectionnement du procédé d'EF, en étudiant l'effet de d'autres paramètres tels que le matériau anodique, les facteurs géométriques, le régime hydrodynamique, etc.
- L'utilisation d'énergie lumineuse dans les systèmes électrochimiques afin de renforcer la dégradation des polluants organique non biodégradable.

## APPENDICE. B COURBE D'ETALONNAGE

A partir d'une solution de 30 mg/L d'AH, des dilutions successives sont préparées à des concentrations bien définies. La détermination des absorbances UV à  $\lambda=254$  nm a été réalisée pour des pH allant de 3.5 à 8.

Les mesures sont présentées dans les figures suivantes :

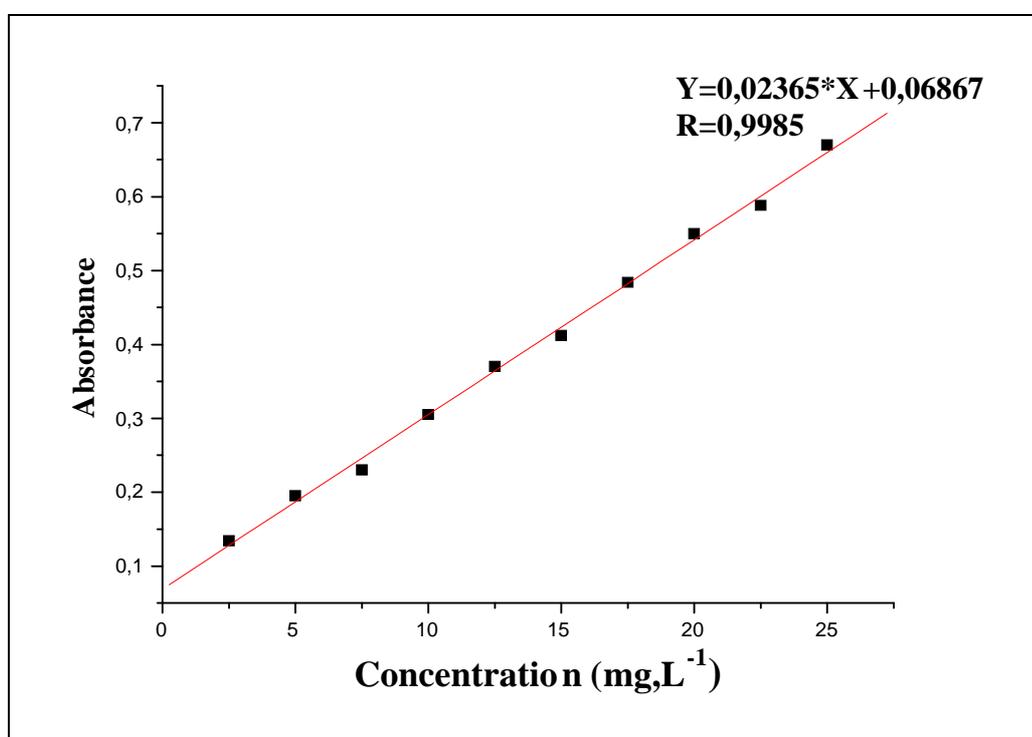


Figure A. A. 1 : Courbe d'étalonnage à pH= 3.5.

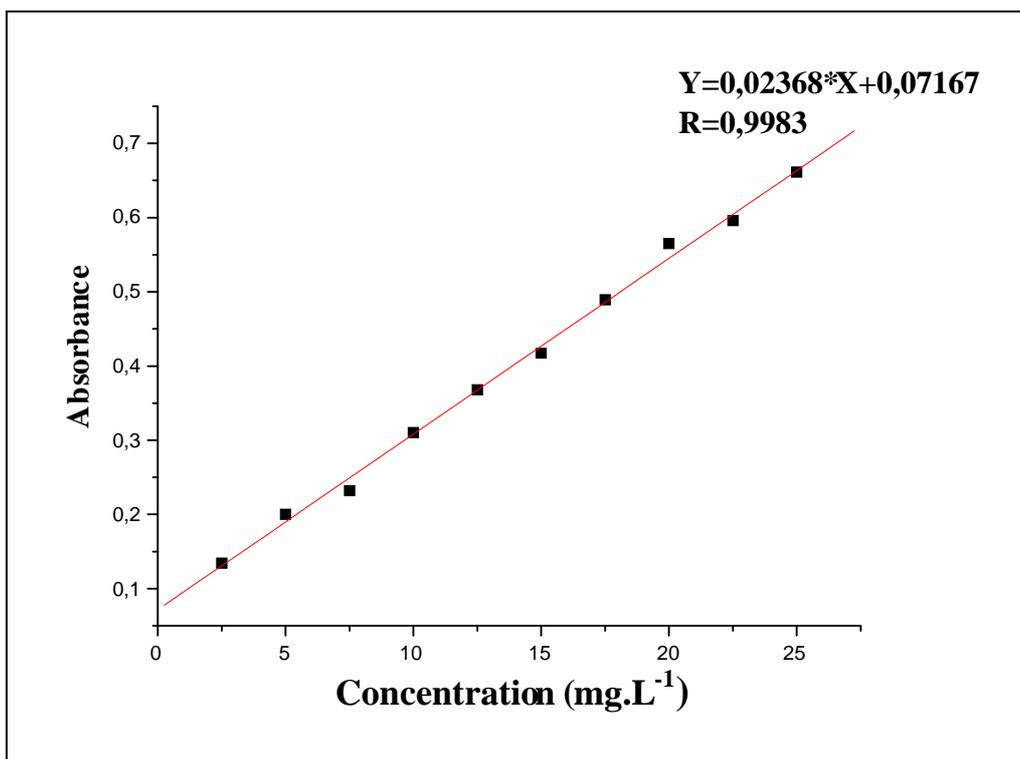


Figure A. A. 2 : Courbe d'étalonnage à pH= 5.

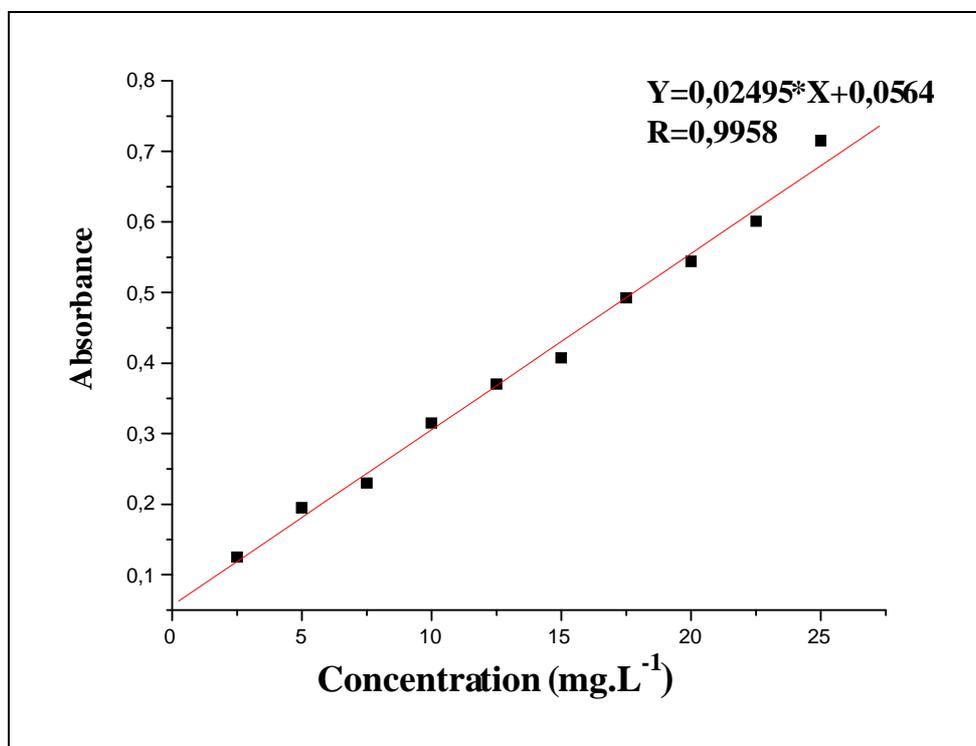


Figure A. A. 3 : Courbe d'étalonnage à pH= 6.

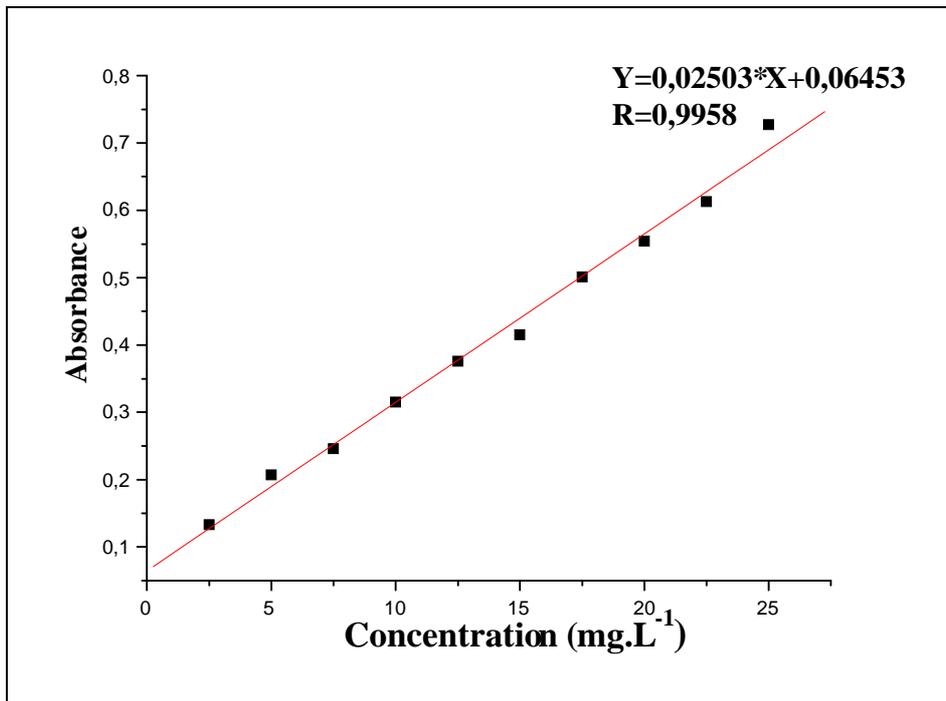


Figure A. A. 4: Courbe d'étalonnage à pH= 8.

La courbe d'étalonnage donnant la mesure de l'absorbance des solutions contaminées par l'*E. coli* en fonction de leurs concentrations cellulaires calculées par la méthode de dénombrement est représentée dans la figure ci-dessous (A. A.5).

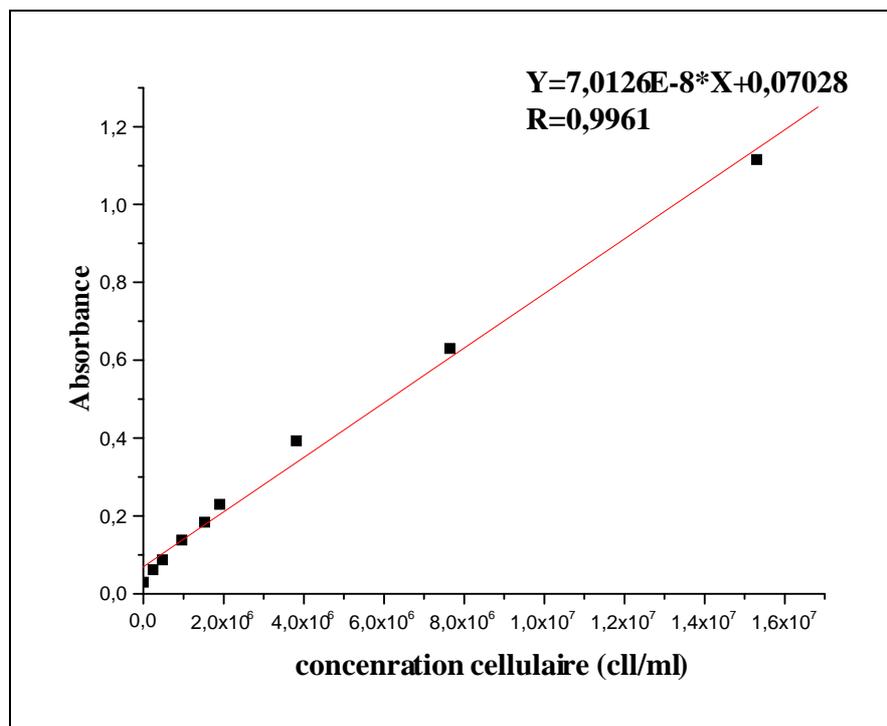


Figure A. A. 5: courbe d'étalonnage

## APPENDICE. C PROGRAMME DU PLAN DE DOEHLERT

Le programme, établi pour faire tous les calculs et les représentations graphiques (Histogrammes, Graphes en 2D et Graphes en 3D) concernant le Plan de Doehlert, a été développé sur logiciel MATLAB.

```
x1=[0 1 0.5 -0.5 -1 -0.5 0.5 0 0]';
x2=[0 0 0.866 0.866 0 -0.866 -0.866 0 0]';
y=[44.59 35.21 55.34 60.13 46.32 28.28 24.33 44.59 44.15]';
X=[ones(size(x1)) x1 x2 x1.*x2 x1.^2 x2.^2];
a=X\y
n=length(x1)
Y=44.4433-5.16*x1 +18.1467*x2-0.4850*x1.*x2-3.6783*x1.^2-2.0051*x2.^2
r=y-Y
r2=r.*r
n=length(x1);
for j=1:n;
    t(1)=0;
    m(1)=0;
    t(j+1)=t(j)+r2(j);
    m(j+1)=m(j)+y(j);
end
T=m(n+1)/n % représente la moyenne générale
p=0;
l=0;
for k=2:n;
    if x1(k)==0;
        if x2(k)==0;
            p=p+1;
            l=l+y(k);
        end;end
end
p=p %le nombre de l'expérience au centre d'étude
l=l/p % représente la moyenne des point aux centre
e(8)=0;
for k=1:n;
    if k<8;
        g(k)=y(k)-Y(k);
    elseif k>=8;
        g(k)=l-Y(k);
        rr(k)=y(k)-l;
        rr2(k)=rr(k).*rr(k);
        e(k+1)=e(k)+rr2(k); %erreur pure
    end
end
E=e(n+1)
A=g.*g
A2(1)=0;
for k=1:n;
```

```

    A2(k+1)=A2(k)+A(k);
    end
A3=A2(n) % représente le manque d'ajustement
u=length(a);
d1=n-u % degré de liberté correspondant au variance résiduelle
d2=p-1 %degré de liberté correspondant au variance expérimentale
d3=d1-d2 %degré de liberté correspondant au variance d'ajustement
d4=u-1 %degré de liberté correspondant au variance expliquée
y2=y.*y;
Y2=Y.*Y;
B(1)=0;
C(1)=0;
for k=1:n;
    B(k+1)=B(k)+y2(k);
    C(k+1)=C(k)+Y2(k);
end
R=t(n+1) %représente la dispersion résiduelle
R1=B(n+1)-n*T^2 % représente la dispersion total
R2=C(n+1)-n*T^2 %représente la dispersion expliquée
V1=R/(n-u) %représente la variance résiduelle
V2=A3/(n-u-d2) % représente la variance d'ajustement
V3=R1/(n-1) %représente la variance Totale;
V4=R2/(u-1) % représente la variance expliquée
F=V4/V1 %Fisher
RR=R2/R1 % coefficient de corrélation R^2
M=1-(V1/V3) % coefficient de corrélation R^2 ajusté
figure(1);plot(Y,r,'*'); set(gca,'XGrid','on','YGrid','on') %représente la réponse
prédite en fonction des résidus
xlabel('Réponses prédites');ylabel('Résidus');
xx1=-1:0.1:1;
xx2=-1:0.1:1;
[X1,X2]=meshgrid(xx1,xx2);
YY=44.4433-5.16*X1 +18.1467*X2-0.4850*X1.*X2-3.6783*X1.^2-2.0051*X2.^2;
figure(2);surfc(X1,X2,YY);shading flat;s=(gray+jet)/2;colormap(s);
xlabel('[H2O2]');ylabel('pH');zlabel('C/C0');
figure(3);contour(X1,X2,YY,10);[c,h]=contour(X1,X2,YY,10);clabel(c,h);
xlabel('[H2O2]');ylabel('pH');
j=2:1:6;
figure(4);bar(a(j),'k');

```

## **APPENDICE.D PLANS D'EXPERIENCES**

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable pour la recherche et développement dans les industries, et les centres de recherche. Développée initialement par l'agronome (R. FISHER, en 1930) elle s'est ensuite développée dans de nombreux autres domaines d'application.

Les plans d'expériences jouent un rôle prépondérant dans différents secteurs industriels comme la chimie, l'agro-alimentaire, l'automobile et l'électronique. Ils permettent d'optimiser des procédés ou des produits aussi bien au stade du développement, de la production ou du contrôle de la qualité. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes.

### A.D.1. Présentation de la méthode

La méthodologie de la recherche expérimentale est une méthodologie (ensemble de méthodes et modes de raisonnement) destinée à tout expérimentateur. Elle a pour objet de lui permettre d'optimiser l'efficacité de sa recherche expérimentale. Pour ce faire, elle va l'aider à exprimer au mieux son problème et lui proposer des stratégies expérimentales (enchaînements d'expériences dans le temps) optimales en fonction des objectifs qu'il s'est fixé et des moyens dont il dispose. Les objectifs peuvent être d'explorer un domaine expérimental inconnu (recherche exploratoire dans le domaine de variation d'un ensemble de facteurs), d'isoler les facteurs influents (criblage), d'élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés (étude quantitative des facteurs, étude quantitative des réponses), d'effectuer des optimisations, de mettre au point des formulations avec ou sans contraintes, d'améliorer la qualité de produits, ...

### A.D.2. Avantages de la méthodologie de la recherche expérimentale

La méthodologie de la recherche expérimentale permet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. Les avantages bien connus des plans d'expériences sont :

- L'efficacité : seules les expériences indispensables sont réalisées.
- L'exactitude : pour un effort expérimental donné, la plus exactitude possible sera atteinte.
- Les interactions : les synergies existant entre les paramètres sont identifiées et mieux comprises.

La valeur ajoutée qu'apporte la méthodologie de la recherche expérimentale pour la recherche et le développement, la production et l'industrialisation est :

- Gain de temps dans la résolution des études.
- Fiabilité des produits développés et industrialisés.
- Optimisation de l'utilisation des ressources.

### A.D.3. Démarche

Les étapes de la méthode des plans d'expériences sont les suivants :

1. formaliser le problème, si possible au moyen d'un modèle graphique;
2. sélectionner les paramètres, fixer leurs modalités (niveau de variations des paramètres) et sélectionner leurs interactions;
3. construire le plan;
4. réaliser les essais;
5. analyser les résultats;
6. conclure après choix du réglage des paramètres qui peuvent être maîtrisés et essais de confirmation.

### A.D. 4. Facteurs, réponses et niveaux

On appelle facteurs, les paramètres supposés influencer la réponse qui caractérise le comportement du phénomène étudié. Il est important de pouvoir attribuer à chacun des facteurs deux niveaux, l'un sera qualifié de " niveau bas " l'autre de " niveau haut ". Si le facteur est qualitatif, le niveau bas et le niveau haut correspondront à deux modalités du facteur, par exemple deux types de solvant. Dans la pratique, le niveau bas sera codé à l'aide du nombre -1 et le niveau haut à l'aide d'un nombre +1.

### A.D.5. Plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples. Ils sont aussi les plus utiles car ce sont eux qu'on utilise au début de toute étude. Les

plans factoriels complets à deux niveaux permettent aussi d'étudier k facteurs à raison de deux niveaux par facteur. Ils renferment toutes les combinaisons des k facteurs à leurs deux niveaux, soit  $2^k$  combinaisons.

#### A.D.6 Plans composites

Ces plans permettent une modélisation du second degré. La démarche séquentielle a déjà été signalée. Elle comprend un plan factoriel, un plan en étoile et des points centraux. Elles se révèle très pratique pour maîtriser le nombre des essais

#### A.D.7. Plans de Box-Behnken

Ces plans permettent de modéliser les réponses avec un modèle du second degré tout en respectant certains critères d'optimalité.

#### A.D.8. Plans de DOEHLERT

Les points d'expériences des plans proposés par DAVID H. DOEHLERT en 1970 remplissent de manière uniforme l'espace expérimental. Pour deux facteurs, les points expérimentaux forment un hexagone régulier. Il y a un point au centre et six points au sommets de la figure. Ayant sept points expérimentaux, ce plan permet de calculer au moins sept inconnues, donc sept coefficients. Il est possible d'utiliser un modèle du second degré pour interpréter les résultats.

Comme les points expérimentaux sont régulièrement répartis dans l'espace expérimental, il sera facile d'étendre le plan vers n'importe quelle direction de l'espace en ajoutant des points qui seront, eux aussi, régulièrement repartis. La recherche d'un optimum ou d'une valeur cible sera facilitée par ces plans

#### A.D.9. Coordonnées centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur +1 au niveau haut, on effectue deux modifications importantes:

- on déplace l'origine des mesures,
- on change l'unité des mesures.

Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables que l'on appelle variables centrées réduites, centrées pour indiquer le changement

d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Le passage des variables d'origine  $z$  aux variables centrées réduites  $x$  (variables sans dimension), et inversement, est donné par la formule suivante :

$$X = \frac{Z - Z_0}{\text{Pas}}$$

où

$$z_0 = (\text{niveau haut} + \text{niveau bas})/2,$$

$$\text{pas} = (\text{niveau haut} - \text{niveau bas})/2.$$

L'intérêt des variables centrées réduites est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'études retenues et quels que soient les unités des facteurs. La théorie des plans d'expériences présente ainsi une grande généralité [101].

#### A.D.10. Evaluation de la qualité des modèles

L'évaluation de la qualité du modèle permet de savoir si le modèle résume bien les résultats des essais du plan d'expériences. On peut juger de cette qualité à l'aide d'outils statistiques. Quatre techniques ont été décrites pour effectuer cette évaluation [101].

##### a. Examen graphique des résultats

Lorsque cet examen est possible, il est toujours riche d'enseignements et permet souvent d'éviter de grosses fautes d'interprétation [101].

##### b. Analyse de la variance

###### b.1 Propriétés de $y$ , $\hat{y}$ et $e$

Pour le modèle des moindres carrés, les  $N$  résultats expérimentaux  $y_i$  et les réponses calculées par le modèle  $\hat{y}$  ont la même moyenne générale  $\bar{y}$ , la moyenne des écarts  $e_i$  est égale à 0. Les sommes des carrés vérifient la relation [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2$$

## b.2 Analyse de la variance

L'égalité (4.2) peut s'écrire [102] :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Retranchant  $N \bar{y}^2$  aux deux membres de l'égalité. On obtient :

$$\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2 = \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2 + \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

La dispersion des  $y_i$  autour de leur moyenne, encore appelée dispersion totale, se décompose en deux parts :

- la dispersion des  $\hat{y}_i$  autour de leur moyenne. Elle correspond à la dispersion expliquée par le modèle,
- la dispersion des écarts autour de leur moyenne correspond à la dispersion résiduelle. Elle est appelée somme des carrés des écarts.

Les degrés de liberté correspondant à chacune de ces sommes de carrés sont :

$$N - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2$$

$$q \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2$$

$$N - q - 1 \quad \text{pour} \quad \sum_{i=1}^{i=N} e_i^2$$

Par définition la variance est obtenue en divisant la somme des carrés par le nombre de degrés de liberté de ces sommes. On obtient ainsi les variances :

$$\text{Variance totale} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N \bar{y}^2}{N-1}$$

$$\text{Variance d'ajustement} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N \bar{y}^2}{q}$$

$$\text{Variance résiduelle} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}$$

Nous pouvons maintenant juger si la part de la dispersion de la réponse expliquée par le modèle est grande devant la dispersion résiduelle en comparant les variances correspondantes par un test F. Le modèle sera déclaré globalement significatif si  $F \geq F_{1-\alpha, q, N-q-1}$ .

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{q}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}$$

### c. Tests statistiques

Ces tests utilisent les résultats de l'analyse des variances. Ils permettent de calculer, sous certaines hypothèses, trois statistiques très répandues :

#### c.1. Les coefficients de corrélation multiple $R^2$

On appelle  $R^2$  le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devrait expliquer:

$$R^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} \hat{y}_i^2 - N\bar{y}_2}{i=N}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{i=N}} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{i=N}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{i=N}}$$

D'après cette formule on voit que le rapport  $R^2$  varie entre 0 et 1. S'il vaut zéro c'est que le modèle n'explique rien, s'il vaut 1 c'est que le modèle explique toutes les réponses.

#### c.2. Le $R^2$ ajusté

Par définition ce coefficient est donné par la relation

$$R_{ajusté}^2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} e_i^2}{N-q-1}}{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}{N-1}}$$

Ces deux rapports varient entre 0 et 1. Ils mesurent en quelque sorte le degré d'ajustement du modèle. Plus ils sont voisins de 1 et plus le modèle représente bien les points expérimentaux.

### c.3. Le $Q_2$

Par définition ce coefficient est donné par la relation :

$$Q_2 = \frac{\left( \sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2 \right) - \sum_{i=1}^{i=N} \frac{e_i^2}{(1-h_i)^2}}{\sum_{i=1}^{i=N} y_i^2 - N\bar{y}_2}$$

Où  $h_i$  est  $i^{\text{ème}}$  élément diagonal de la matrice  $X ({}^tXX)^{-1} {}^tX$ . Souvent un seuil est fixé pour se prononcer sur la qualité de l'ajustement, en général un  $Q_2$  d'une valeur 0,7 ou plus signifie que l'ajustement est d'une bonne qualité.

### d. Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation graphique des résidus. En abscisse on porte les valeurs des réponses prédites par le modèle  $\hat{y}_i$  et en ordonnées, on porte les valeurs des résidus  $e_i$ . On regarde si les résidus semblent être distribués aléatoirement ou non. Un modèle est bon si les points  $(\hat{y}_i, e_i)$  semblent disposés au hasard.

## REFERECES

1. Merakchi, L., "mise en place d'un système de suivi et surveillance de la qualité des eaux dans les périmètre irriguées".Conférence présenté le 22Mars2003.
2. Guivarch, E. Z., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton".Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat, (2004), Université de Marne-La-Vallée (France)
3. Ghernaout, D., "Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau", Thèse de doctorat, (2008), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida)
4. Moriguch, T., Yano, K., Tahara, M., Yaguchi, K.," Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water"J. Colloid Interface Sci, V.283, 2005, pp.300–310.
5. Bian, R., Watanade, Y., Tanbo, N., Ozawa, G., "Removal of humic substances by uf and nf membrane systems", Water Sci, Technol, 1999, pp.121-129.
6. Diao, H.F., Li, X.Y., Gu, J.D., Shi, H.C. et Xie, Z.M., "Electron microscopic investigation of the bactericidal action of electrochemical disinfection in comparison with chlorination, ozonation and Fenton reaction", Process Biochemistry V. 39, (2004), pp.1421–1426
7. Kaichouh, G., Oturan, N., Oturan, M.A., El Kacemi, K. et El Hourch, A.," mineralization of herbicides imazapyr and imazaquin in aqueous medium by, fenton, photo-fenton and electro-fenton processes ", Environmental Technology ,(2008),V.09, 489 – 496
8. Cotrim, D. L.,"caractérisation de la matière organique particulaire et dissoute dans un fleuve méditerranéen", Thèse de doctorat, (2000), Océanologie, Mention Géochimie Organique, Université de Perpignan.
9. Aouabed, A., "Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrages de Keddara", Thèse de Doctorat d'Etat, (2004), Département de Génie des procédés, Université Saad Dahlab (Blida),
10. Amalay,M.,"Evaluation De La Photodegradation Des Substances Humiques Aquatiques", Mémoire présenté à l'université du Québec A Chicoutimi Comme Exigence Partielle De La Maîtrise En Ressources Renouvelable(1994),

11. Kochany, J., Smith, W., "Application of humic substances in environmental remediation ", WM Conférence, Canada (2001).
12. Sie-lie, J.-M., Lartiges, B.S., Kayem, G.J., Hupont, S., Frochot, J.C., "Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment", water research (2007).
13. Fabien, T., " Etude potentiométrique des propriétés acido-basiques et de complexation d'acides humiques d'origine différente avec les ions  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  ", Thèse de Doctorat, (2003), Faculté de van de Wetenschappen, Université de GENT.
14. Eyheraguibel, B., "Caractérisation des substances humiques Biomimétiques - effets sur les végétaux ", Thèse de doctorat, (2004), Sciences des Agroressources, L'Institut National Polytechnique De Toulouse.
15. MacCarthy P., "The principles of humic substances", Soil Science, 2001, V.166 pp. 738–751.
16. Jean-Claude, T., "Une revue bibliographique des principaux mécanismes pédogénétiques pour caractériser le rôle du bois raméal fragmenté (BRF) dans le processus d'humification", Thèse de Doctorat (1996), Département des Sciences du Bois et de la Forêt, Université Laval, Québec (CANADA).
17. Grinhut, T., Hadar, Y. et Chen, Y., "Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms", Fungal biology reviews, 2007, pp.179-189.
18. Senesi And Brunetti, "characteristics of aquatic humic substances in naturel water synchronous and derivative synchronous fluorescence spectrum", 1996
19. Duchaufour P. et Jaquin, "humification et écologie". Cah O.R.S.T.O.M., sér.Pédol, v.4, pp.382-385.
20. Ndira, V., "Substances humiques du sol et du compost analyse élémentaire et groupements atomiques fictifs : vers une approche thermodynamique", Thèse de doctorat, (2006), Sciences des Agroressources, L'Institut National Polytechnique de Toulouse
21. Gossart, P., "Contributiobn à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds Etude structurale et analytique de molécules modèle", Thèse de doctorat, (2001), Instrumentation et analyses avancés, Université Des Sciences Et Technologies De Lille.

22. Agoune. A, "Coagulation-Floculation des substances humiques par le PCBA et couplage de l'adsorption sur une bentonite modifiée à la microfiltration ", Mémoire de magister, Département de Génie des Procédés, Université Saad Dahlab, (BLIDA).
23. Martin, B., "La matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface : fractionnement, caractérisation et réactivité", Thèse de Doctorat, (1995), Université de Poitiers.
24. Alvarez-Puebla, R.A., Garrido, J.J., "Effect of pH on the aggregation of a gray humic acid in colloidal and solid states" *Chemosphere*, (2005), V.59, pp.659–667
25. Moriguchi, T., Yano, K., Tahara, M., Yaguchi, K., "Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water", *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), V.283, pp.300–310.
26. Imai, A., Matsushige, K., Nagai, T., " Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake", *Water Research*, (2003), V.37, pp.4284–4294
27. Pinhedo, L., Pelegrini, R., Bertazzoli, R., Motheo, A.J., "Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO<sub>2</sub>)<sub>0.7</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.3</sub> dimensionally stable anode", *Applied Catalysis B: Environmental*, (2005), V.57, pp.75-81
28. Artur, J., Motheo, U., Pinhedo, L., "Electrochemical degradation of humic acid", *The Science of the Total Environment*, (2000), V.256, pp.67-76
29. Al-Rasheed, R., Cardin, D.J., "Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO<sub>2</sub>, temperature, pH, and air-flow", *Chemosphere*, (2003), V.51, pp.925–933.
30. Baoyou, S., Qunshan, W., Dongsheng, W., Zhe, Z., Hongxiao, T., "Coagulation of humic acid: The performance of preformed and non-preformed Al species", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, (2006).
31. Tomaszewska, M., Mozia, S., and Morawski, A. W., " Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC ", *Desalination*, (2004), V.161, pp.79-87.
32. Bożena S.S., Tomaszewska, M. A., Morawski, W., "Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process", *Desalination*, (2006), V.198, pp.265–273.

33. Melin, E., Eikebrokk, B., Brugger, M., Oedegaard, H., "Treatment of Humic Surface Water at Cold Temperatures by Ozonation and Biofiltration", *Water Science and Technology* (2002), V.2, pp.451–457.
34. Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.J. et Ross A.B., "Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- radicals in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1985), V.14, pp.1041-1100.
35. Chiron S., Fernandez, A., Rodriguez, A. et Garcia, C. E., "Pesticide chemical oxidation : state of the art", *Wat. Res.*(2000), V.34, pp.366-377.
36. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. et Kaul, S.N. A., "comparative study on oxidation of dispersed dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent". *Wat. Res.*, (2001), V.35, pp. 2129-2136.
37. Duguet, J.P., Anselme, C. et Mallevalle, J., "New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water", *Water Nagoya, ASPAC IWSA*, (1989).
38. Ramirez, Z. R.M. et Seux, R., "Identification of diuron radical oxidation by products", *Rev Sci Eau*, (1999), V. 12, pp.545-560.
39. Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J. et Jones, R., "comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water", *J. Hazard. Mat.*, (2002), V.92, pp.33-50.
40. Sauleda, R. et Brillas, E., "Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe<sup>2+</sup> and UVA light", *App. Cat. B: Env.* (2001), V.29, pp.135-145.
41. Acero, J., Benitez, J., Gonzalez, M. et Benitez, R., "Kinetics of fenuron decomposition by single-chemical oxidants and combined systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2002), V. 41, pp.4225-4232.
42. Hong, A., Zappi, M.E., Kuo, C.H. et Hill, D.O., "Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes", *ASCE J. Environ. Eng.*, (1996), V.122, 1, pp.58-62.
43. Bessekhoud, Y., Robert, D. et Weber, J.V., "Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions", *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, (2003), V.157, pp.47-53.
44. Wink, D.A., Wink, C.B., Nims, R.W. et Ford, P.C., "Oxidizing intermediates generated in the Fenton Reagent: kinetic arguments Against the intermediacy of the hydroxyl radical", *Environmental Health Perspectives*, (1994), V. 102, pp.11-15.

45. Rodriguez, M.L., Timkhin, V.I., Contreras, S., Chamarro, E. et Esplugas, S., "Rate equation for the degradation of nitrobenzen by 'fenton-like' reagent", *Advances in environmental research*, (2003), V.7, pp.583-595.
46. Waite, T.D., "challenges and opportunities in the use of iron in water and wastewater treatment ", *Re/Views in Environmental Science and Bio/Technology*, (2002), V.1, pp.9-15.
47. Laat, D. J., Gallard, H., Ancelin, S. et Legube, B., "Comparative study of the oxidation of a trazine and acetone by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and Fe(II) or Fe(III)/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Chemosphere*, (1999), V.39, pp.2693-2706.
48. Lu, M.C., Chen, J.N. et Chang, C.P., "Oxidation of dichlorous zith hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, (1999), B65, pp.277-288.
49. Chen, G., Hoag, G.E., Chedda, P., Nadim, F., Woody, B.A. et Dobbs, G.M., "mechanism and applicability of in situ oxidation of trichloroethylene with Fenton's reagent", *Journal of Hazardous Materials*, (2001), B87, pp.171-186.
50. Gallard, H., Laat, D. J., "Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation of intermediates by Fe(II) and Fe(III)", *Chemosphere*, (2001), V.42, pp.405-413.
51. Edelahi, M. C., "Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées". Thèse de doctorat (2004), à l'université de Marne la Vallée
52. Lin, S.H. et Chang, C.C., "Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method", *Water Res.*, (2000), V.34, pp.4243-4249
53. Chamarro, E., Marco, A. et Esplugas, S., "use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability ", *Wat. Res.*, V.35, 4,(2001), pp.1047-1051
54. Herrera, F., Pulgarin, C., Nadochenko, V. et Kiwi, J., "Accelerated photo-oxiation of concentrated p-couramic acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark", *Applied catalysis B: environmental*, (1998), V.17, pp.141-156.

55. Xu, Y., "comparative studies of the  $\text{Fe}^{3+/2+}$ -UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV,  $\text{TiO}_2$ -UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water " , *Chemosphere*, (2001), V.43, pp.1103-1107.
56. Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R. et Haseneder, R., "photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and photo-fenton process. A comparative study", *waste management*, (2001), V.21, pp.41-47.
57. Wang, Q.W. et Lemley A. T. "Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment", *Wat. Res.*, (2002), V.36, pp.3237-3244.
58. Qiang, Z., Chang, J.H. et Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  in Fenton oxidation processes", *Wat. Res.*, (2003), V.37, pp.1308-1319.
59. Chou S.S., Huang Y.H., Lee S.N., "Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method", *Wat. Res.*, (1999), V.33, 3, pp.751-759
60. Saltmiras, D.A. et Lemley, A.T. "Degradation of ethylene Thiourea (ETU) with three Fenton treatment processes", *J. Agric. Food chem.*, (2000), V.48, pp.6149-6157.
61. Brillas E., Mur E., Sanchez L., "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes", *Appl. Cat. B: Env.*, (1998a), V.16, pp.31-42.
62. Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N. et Pinson J., "Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method", *Pestic. Sci.*, (1999), V.55, pp.558-562
63. Nadtochenko V. et Kiwi J., "Primary photochemical reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. A case study of xylydine oxidation as a model compound", *Environ. Sci. Technol.*, (1998), V.32, 21, pp.3273-3281.
64. Brillas, E. et Casado, J., "Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment", *Chemosphere*, (2002), V.47, pp.241-248.
65. Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C. et Trévin S., "Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol", *J. electroanal. Chem.*, (2001), 507, 96.
66. Oturan, M.A., "An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant: application to herbicide 2,4D", *J. Appl. Electrochem.*, (2000), V.30, pp.475-482.

67. Fockedey, E. et Van Lierde A., "Coupling and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes", *Wat. Res.*, (2002), V.36, pp.4169-4175.
68. Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte C. et Oturan, M.A. "Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process", *Environ. Chem. Lett.*, (2003a), V.1, pp.38-44.
69. Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E. , Vargas-Zavala, A.D. et Abdelhedi, R., "Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium", *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006), V.67, pp. 93–104
70. Boye, B., Dieng, M.M. et Brillas, E., "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid", *J. electroanal. Chem.*, (2003), V.557, pp.135- 146.
71. Gözmen, B., Oturan, M.A., Oturan, N. et Erbatur O., "Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemical generated Fenton's reagent", *Env. Sci. Technol.*, (2003), V.37, pp.3716.
72. Nerud, F., Baldrian, P., Gabriel, J. et Ogbeifun, D., "Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system", *Chemosphere*, (2001), V.44, pp.957-961.
73. Yousuf, M.A., Schennach, R., Parga, J.R. et Cocke, D.L., "Electrocoagulation (EC) — science and applications", *Journal of Hazardous Materials*, (2001), B84, pp.29–41.
74. Duan, J. et Gregory, J., "Coagulation by hydrolysing metal salts ", *Advanced in colloid and interface science*, (2003), 100-102, 475-502.
75. Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment ", *Separation and Purification Technology*, (2004), V.38, pp.11–41.
76. Matteson, M. J. et *al.* "Electrocoagulation and separation of aqueous suspension of ultrafine particles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect* (1995), V.104, pp.101-109.
77. Holt. K. P., Barton, G.W., Wark, M. et Mitchell. C.A., "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, (2002), V.211, pp.233-248.
78. Mollh, M.Y. et *al.* "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation ", *Journal of Hazardous Materials* (2004), B114, pp.199–210

79. Holt, P.K., Barton G.W., Wark, M. et Mitchell, C.A , "Electrocoagulation as a wastewater treatment ", The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event., (1999), pp.23-26.
80. Labanowski, J., "Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation", Thèse de Doctorat, (2004), Université De LIMOGES.
81. Kobya, M., Taner, O.C. et Bayramoglu, M., "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes ", Journal of Hazardous Materials., (2003), B100, pp.163–178.
82. Janssen, L.J. et Koene L., "The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection", Chem. Eng. J., (2002), V.85, pp.137-146.
83. Murphy, O.J., Hitchens, D.G., Kaba L. et Verostko C.E., "Direct electrochemical oxidation of organic for wastewater treatment", Wat. Res., (1992), V.26 (4), pp.443-451.
84. Besson, J. et Guitton, J., "Manipulation d'électrochimie", 6<sup>eme</sup> édition (1972), Paris
85. Feuillade, G., Gueraude, S., Brizard, Y. et Lahitte, C., "L'électrocoagulation et la production d'eau potable : faisabilité, intérêt et performance ", 4<sup>eme</sup> congrès international GRUTTEE 22-23 novembre 2001, Limoges.
86. Aoudj, S., "Etude de l'efficacité d'un couplage electroflottation electrochloration dans le traitement des effluents Industriels", Mémoire de Magister, (2006), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
87. Daljoong, K., Kwanghyung, L., Kwon, A. et Han, M., "Optimum operating conditions for the treatment of TiO<sub>2</sub> waste water by electroflotation", Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul National University, Seoul (2000).
88. Ghrib, H., "Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaire", Thèse de Doctorat d'Etat, (2002), Département de Génie de l'Environnement, Ecole Polytechniques.
89. Wiley, L. et John, A., "Wastewater microbiology", second edition, Wiley series in Ecological and applied microbiology (2004).
90. Xua, P., Janex, M.-L., Savoye, P., Cockx, A. et Lazarovab, V., "Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design", Water Research, (2002), V.36, pp.1043–1055.

91. Feng, A. C., Keitaro, S. B., Shuyun, Z. A., Norio S. C., Satoru S. D. et Takaaki M. C., "Water disinfection by electrochemical treatment", *Bioresource Technology*, (2004), V.94 pp.21–25.
92. Drees, K.A., Morteza, A., Raina, M. et Maiera, "Comparative electrochemical inactivation of bacteria and bacteriophage", *Water Research.*, (2003), V.37, pp.2291–2300.
93. Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., Rambaud, A., "Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two electrode cell", *Water Res.*, (2001), V.35, pp.3235–3241.
94. Matsunaga, T., Okochi, M., Takahashi, M., Nakayama, T., Wake, H., Nakamura, N., "TiN electrodes reactor for disinfection of drinking water", *Water Res.*, (2000), V.34, pp.3117–3122.
95. Wouters, P. C., Bos, AD. P., et Joerg, U., "Membrane Permeabilization in Relation to Inactivation Kinetics of *Lactobacillus* Species due to Pulsed Electric Fields" *Applied and environmental microbiology* (july 2001), p. 3092–3101
96. Rowan, N.J., Macgregor, S. J., John G. A., Douglas C. et Owen, F., "Inactivation of *Mycobacterium paratuberculosis* by Pulsed Electric Fields" *Appl Environ Microbiol.* 2001 June; 67(6): 2833–2836.
97. Kerwick, M.I., Reddy, S.M., Chamberlain, A.H.L. et Holt, D.M., "Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection?", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5270–5277
98. Rodolfo, T. B. et Ederio, D. B., "Effects of the electrolytic treatment on *bacillus subtilis*", *Brazilian Journal of Microbiology.*, (2003), V.34, pp.48–50.
99. Abderrahmane, S., Himour, A. et Ponsonnet, L., "Inactivation of *E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa* by electrochlorination under bipolar pulsed polarization", *Materials Science and Engineering.*, (2008), C 28, pp.901–905
100. Joonseon, J., Jee, Y. K., Min, C., Wonyong, C. et Jeyong, Y., "Inactivation of *Escherichia coli* in the electrochemical disinfection process using a Pt anode", *Chemosphere.*, (2007), V.67, pp.652–659.
101. Polcaro, A.M., Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Pompei, R. et Laconi, S., "Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes", *Electrochimica Acta.*, (2007), V.52, pp.2595–2602.
102. Mei, L., Qu, J. et Peng, Y., "Sterilization of *Escherichia coli* by the application of pulsed magnetic field", *Journal of environmental science.*, (2004), V.16, pp.348–352.

103. Pagga U. et Brown D., "The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyes tuffs in aerobic biodegradation tests", *Chemosphere*, (1986), V.15, 4, pp.479-491.
104. Song-hu, Y. et Lu, X., "Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method: relationship between chlorine content and degradation", *Journal of Hazardous Materials.*, (2005), B118, pp.85–92.
105. Wang, A., Jiu-hui, Q., Jia, R., Hui-juan, L. et Jian-tuan, Ge., "Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode", *Dyes and Pigments*, (2005), V.65, pp.227-233
106. Kim, S.M., Geissen, S.U. et Vogelpohl, A., "Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction", *Wat. Sci. Tech.*, (1997), V. 35, n° 4, 239-248.
107. Pignatello J.J. et Baehr K., "Ferric complexes as catalysts for "Fenton degradation of 2,4-D and metolachlor in soil. *J. environ Qual.*, 1994, 23, 365-369.
108. Gulkaya, I., Gulerman A. Surucu, F. et Dilek B. "Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater", *Journal of Hazardous Materials.*, (2006), B136, pp.763–769.
109. Gallard H., Delaat J. et Legube B., "Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution", *Wat. Res.*, (1999), V.33, 13, pp.2929-2936.
110. Pignatello, J.J., Oliveros, E. et MacKay, A., "Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, (2006), V.36, pp.1-84.
111. Chu, W., Kwan, C.Y., Chan, K.H. et Chong, C., "An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid", *Chemosphere.*, (2004), V.57, pp.1165–1171.
112. Fang, J.M., Sun, R.C., Salisbury, D., Fowler P.; Tomkinson J." Comparative study of hemicelluloses from wheat straw by alkali and hydrogen peroxide extractions", *Polymer Degradation and Stability.*, V.66, pp. 423-432
113. Zhang, H., Heung, J.C. et Huang, C.P., "Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor", *Journal of Hazardous Materials.*, (2006), B136, pp.618–623.

114. Kurt, U., Apaydin, O. M. et Gonullu, T., "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials.*, (2007), V.143, pp.33–40.
115. Feng, J., Hu, X. et Yue P. L., "Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst", *Water Research*, (2006), V.40, pp.641 – 646.
116. Panizza M. et Cerisola G., "Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent", *Wat. Res.*, (2001), V.35, 16, pp.3987-3992.
117. Judith, S., Tomas, L., Ormad, P., Mosteo, R. et Ovelleiro, J.L., "Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate", *Journal of Hazardous Materials.*, (2006), B136, pp.874–881.
118. Qiang Z., Chang J.H. et Huang C.P.' "Electrochemical regeneration of  $Fe^{2+}$  in Fenton oxidation processes", *Wat. Res.*, (2003), V.37, pp.1308-1319.
119. Ku Y., Wang L. S. et Shen Y. S. "Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/ $H_2O_2$  process", *J. Hazard. Mat.*, (1998), V.60, pp.41-45.
120. Wang, G.S., Su-Ting H. et HONG, C.S., "Destruction of humic acid in water by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Wat. Res.* V. 34, No. 15, pp. 3882-3887
121. Misael, M.M., "Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogene sur une boue application a la reduction de la production de boue", Thèse de doctorat,(2004), Institut National Des Sciences Appliquees De Toulouse (France).
122. Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C.S., Yeh, R. Y., Hung Y.T., "Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes", *Dyes and Pigments.*, (2007), V.73, pp.1-6
123. Bautista, P., Mohedano, A.F., Gilarranz, M.A., Casas, J.A. et Rodriguez, J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment, *Journal of Hazardous Materials.*,(2006),
124. Jin A., Lub, M.C. et Chewpreechaa, P., Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes, *Water Research.*, (2006), V.40, pp.1841 – 1847.
125. Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B. et Kim, S., "Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process", *Desalination*, (2002), V.150, pp.165-175.

126. Kovacheva, N.V. et Parlapansk, M.D., "Electrocoagulation of hydroxides". *Colloides and Surfaces A : Physique Engineering Aspect*, (1999) V.149, pp.603-608.
127. Baklan, V. Y. et Kouesnikova, I. P., "Influence of electrode material on the electrocoagulation ", *J. Aerosol Su.*, (1996), V.27, 1, pp.209-210.
128. Savas, A., K., Yalcin, S., Yildiz E., Keskinler, B. et Nuhi D., "Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation", *Separation and Purification Technology.*, (2008), V.59, pp.175–182
129. Kobya, M., Senturk, E. et Bayramoglu, M., "Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials.*,(2006) B133 pp.172–176
130. Yıldız Y.S., Koparal, A.S. et Keskinler, B., "Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation", *Chemical Engineering Journal.*, (2008), V.138, pp.63–72
131. Bayramoglu, M., Kobya, M., Orhan, T. C. et Sozbir, M., "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater", *Separation and Purification Technology.*, (2004), V.37, pp.117–125
132. Cheknane, O., "coagulation et floculation de l'eau de mère en lit fluidisé", *Mémoire de Magister*,(2005), Génie des procédés, Université Saad Dahlab (Blida)
133. Feng, Q., Li, X., Cheng, Y., Meng, L. et Meng Q., "Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation", *J China Univ Mining & Technol.*, 2007, V.17(4), pp.0513 – 0515
134. Martell, A.E. et Motekaitis, R.J., "Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution ", *Environmental Chemistry and Toxicology of aluminium*, (1995), pp.3-17
135. Kobya, M., Demirbas, E., Can, O.T. et Bayramoglu, M., "Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation", *Journal of Hazardous Materials.*, (2006), B132, pp.183–188.
136. Lu, Y., Liu, J., Tang, J., Wei, B. et Zhang, X., "The removal of humic acids from water by solvent sublation", *Journal of Colloid and Interface Science.*, (2005), V.283, pp.278–284.
137. Tir, M. et Moulai-Mostefa, N., "Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method", *Journal of Hazardous Materials.*, (2008).

138. Zuo, Q., Chen, X., Li, W. et Chen, G., "Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water", *Journal of Hazardous Materials.*, (2008).
139. Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M. T., "Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes", *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 381–389
140. Ge, J., Lei, J.Q. et Liu, H., "New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater", *Separation and Purification Technology.*, (2004),V.36, pp.33–39.
141. Senesia, N., D’Orazio, V. et Riccab, G., "Humic acids in the first generation of EUROSOLS", *Geoderma*, (2003), V.116, pp.325– 344
142. Shirshova, L.T., Ghabbour, E.A. et Geoffrey, D., "Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures", *Geoderma.*, (2006), V0.133, pp.204– 216
143. Chafik, N., "Contribution A L’étude Du Comportement De L’herbicide Triflurosulfuron Methylene Dans Le Sol Et Dans Les Milieux Aquatiques", *Thèse de Doctorat*, (2002), Faculté des sciences- Casablanca (Maroc).
144. Sandra, C.I., "Degradation And Biodegradability Enhancement Of Nitrobenzene And 2,4-Dichlorophenol By Means Of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone", *Thèse de Doctorat*, (Novembre 2002), Université de Barcelone (Espagne)
145. Brillas, E., Calpe, J. et Casado, J., "Mineralization of 2,4-d by advanced electrochemical oxidation processes", *Wat. Res. Vol.* , (2000),V.34, pp. 2253-2262
146. Bayramoglu, M., Kobya, M., Orhan, T. C., Eyvaz, M. et, Senturk, E. "Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater *Separation and Purification Technology.*, (2006), V.51, pp.404–408.
147. Aleboyeh A., Daneshvar, N., et Kasiri, M.B., "Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology", *Chemical Engineering and Processing* (2007).