



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de L'environnement

TRAITEMENT DES HUILES DE COUPE PAR PROCÉDE COMBINE: ELECTROCOAGULATION ET TRAITEMENT BIOLOGIQUE

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat LMD en Génie des Procédés
Option Génie de L'environnement

Par

Aida DERMOUCHI

Année Universitaire
2020-2021



Université de Constantine 3
Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie de L'environnement

N° de Série :
N° d'Ordre :

TRAITEMENT DES HUILES DE COUPE PAR PROCEDE COMBINE: ELECTROCOAGULATION ET TRAITEMENT BIOLOGIQUE

THESE

Présentée pour l'Obtention du
Diplôme de Doctorat LMD en Génie des Procédés
Option Génie de L'environnement

Par

Aida DERMOUCHI

Devant le Jury Composé de :

Abdeslam Hassen MENIAI	Président	Professeur	Université de Constantine 3
Sihem ARRIS	Rapporteur	Professeur	Université de Constantine 3
Fethi ACHI	Examineur	MCA	Université Kasdi Merbah Ouargla
Mouna NACEF	Examineur	MCA	Université 8 Mai 1945 Guelma
Razika ZOUAGHI	Examineur	Professeur	Université de Constantine 1
Mustapha CHIKHI	Examineur	Professeur	Université de Constantine 3
Mossaab BENCHEIKH-LEHOCINE	Invité	Professeur	Université de Constantine 3
Thomas LENDORMI	Invité	Professeur	Université de Bretagne-Sud France

Année Universitaire
2020-2021

Remerciements

En préambule à cette thèse, Je tiens à remercier et glorifier Dieu le tout puissant pour m'avoir donnée la force et la possibilité d'accomplir ce travail. Ce travail de recherche n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes et surtout mes deux directeurs de thèse le professeur Bencheikh-lehocine Mossaab et le professeur Arris Sihem.

Je tiens, en tout premier lieu, à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, le professeur Bencheikh-lehocine Mossaab, qui m'a accompagné dans ces dernières années et qui a stimulé mes réflexions scientifiques tout en m'accordant confiance et autonomie dès mes premiers pas dans le monde de la recherche scientifique, il m'est difficile de trouver les mots pour vous remercier monsieur.

Je vous remercie profondément pour l'opportunité que vous m'avez donnée de réaliser cette thèse, pour votre présence continue, votre suivi scientifique sérieux et pertinent et votre encouragement, Je n'oublierai jamais vos efforts et tous les conseils et les remarques professionnelle assez utiles et fructueuses durant la réalisation de cette thèse et surtout vos qualités humaines, je suis très fière d'avoir été votre étudiante.

Je tiens à remercier pleinement le professeur Arris Sihem mon deuxième directeur de thèse ; qui m'a accompagnée depuis mon Master et jusqu'à présent, pour sa patience et les efforts consentis qu'elle m'ait consacrés. Je vous remercie pour votre encouragement continu ainsi que votre générosité et engagement à mes côtés pour finaliser ce travail.

Grand merci pour Mr le doyen de la faculté de génie des procédés de l'Université Salah Boubnider Constantine3, le professeur Meniai Abdessalem-Hassen, pour l'encouragement perpétuel de la recherche au sein de notre faculté visant des niveaux scientifiques toujours à la hauteur, et qui n'a ménagé aucun effort à aider tous les étudiants malgré ses nombreuses taches et c'est un grand honneur pour moi qu'il préside le jury de soutenance.

Je veux également exprimer tout ma gratitude au Dr Zaamouche –Zerdazi Rania pour son aide et ses conseils.

Je remercie également l'équipe de l'IUT de Pontivy (Université de Bretagne-Sud, Pontivy, France), Mr le Docteur Thomas Lendormi et Mr le Professeur Jean-Louis Lanoisellé, pour le partage de leurs expertises, et pour leurs accueils avec bienveillance à Pontivy qui m'a offert la possibilité de réaliser mon travail dans de bonnes conditions. Je remercie particulièrement Monsieur Thomas Lendormi pour leur disponibilité, aides et leur conseil lors les manipulations, tout au long de mon séjour en France, ce qui m'a permis de profiter de leur expérience.

Je remercie également l'organisme qui a soutenu financièrement mon séjour en France pour la finalisation de cette thèse le Ministère de l'Enseignement Supérieures et de la Recherche Scientifique de l'Algérie ainsi que l'Université Salah Boubnider Constantine³.

Je tiens aussi à remercier l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) pour avoir financé mon séjour à la Roumanie et l'équipe du laboratoire des eaux et des eaux usées de la faculté de l'ingénierie (Université Vasile Alecsandri, Bacau, Roumanie), Mr le professeur Nedeff Valentin et Mr le Docteur Narcis Barsan pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Je remercie également l'entreprise ETRAG pour leur support au cours de la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Mr le professeur M.CHIKHI de l'Université Salah Boubnider Constantine³, Mr le docteur F.ACHI de Université Kasdi Merbah Ouargla, Mme le docteur M.NACEF de l'Université 8 Mai 1945 Guelma et Mme le professeur R.ZOUAGHI de l'Université Constantine 1 pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Ainsi je remercie tous les enseignants qui n'ont pas ménagé d'efforts pour nous dispensés leur savoir et tous ceux qui m'ont toujours soutenu lors de cette inoubliable aventure qu'est une thèse.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A ma très chère mère qui est pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.

A l'âme de mon très cher père, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours pour lui. Rien au monde ne vaut ces efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A mon autre moitié, mon très cher mari, qui est toujours à mes côtés et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond et il n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager pour réussir mes études.

A mes très chère filles Dina et lina

A mes frères Omar, fateh et Mohamed

A ma sœur Rania

A mes adorables neveux Islam et Imran

A mes amis

Tout simplement, je vous aime tous !

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xii
RESUME.....	xvi
INTRODUCTION GENERAL	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRHAPHIQUE.....	4
1.1 Les eaux usées huileuses et leur séparation.....	4
1.1.1 Les eaux usées huileuses.....	4
1.1.2 Les fluides de coupe.....	5
1.1. 3 Les émulsions.....	9
1.1.4 Traitement des eaux usées huileuses.....	16
1.2 Procédé d'électrocoagulation.....	21
1.2.1 Principe de l'EC.....	23
1.2.2 Les réactions aux électrodes.....	26
1.2.3 Chimie d'Aluminium et de Fer.....	28
1.2. 4 Combinaisons d'électrocoagulation et d'autres technologies de traitement des eaux.....	34
1.3 Biodégradation par voie biologique.....	35
1.3.1 Biodégradation aérobie.....	36
1.3.2 Biodégradation anaérobie.....	38
1.4 Conclusion.....	45
CHAPITRE II	
MATERIELS ET METHODES.....	46
2.1 Émulsion d'huile de coupe utilisée.....	46
2.1.1 Présentation des émulsions des huiles de coupe.....	46

2.1.2 Préparation et caractérisation des émulsions.....	48
2.2 Techniques analytiques mises en œuvre.....	49
2.2.1 Mesure du pH.....	49
2.2.2 Mesure de la demande chimique en oxygène(DCO).....	49
2.2.3 Mesure de la turbidité.....	50
2.2.4 Matières volatiles en suspension (MVS).....	50
2.2.5 Mesure de l'Aluminium dissous.....	51
2.2.6 Mesure de l'azote et du phosphore.....	51
2.2.7 La pesée.....	51
2.3 Traitement des huiles de coupe par électrocoagulation (EC).....	51
2.4 Optimisation expérimentale du procédé de traitement par électrocoagulation.....	53
2.4.1 Méthodologie des plans d'expériences.....	54
2.4.2 Les plans composites.....	55
2.4.3 Définition du modèle.....	57
2.4.4 Analyse statistique des résultats.....	57
2.5 Effets du traitement par EC sur la biodégradation des émulsions des huiles de coupe par voie aérobie.....	59
2.5.1 Description du respiromètre.....	60
2.5.2 Principe de la mesure.....	61
2.5.3 Procédure expérimentale.....	62
2.5.4 Mesure du rendement de conversion ($Y_{X/S}$).....	63
2.5.5 Indice de MOHLMAN.....	64
2.6 Effets du traitement par EC sur la biodégradation des émulsions des huiles de coupe par voie anaérobie.....	64
2.6.1 Principe de mesure du potentiel méthanogène et description de l'équipement utiliser.....	64
2.6.2 Inoculum.....	66
2.6.3 Ratio Inoculum / substrat (I/S).....	66
2.6.4 Protocole opératoire et la mise en place les incubations.....	67
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSSION.....	70
PARTIE 1	
TRAITEMENT DES EMULSIONS DES HUILES DE COUPE PAR ELECTROCOAGULATION.....	70

3.1 Étude comparative de l'efficacité du traitement en utilisant des électrodes en aluminium et en fer.....	71
3.1.1 Stratégie expérimentale.....	71
3.1.2 Analyse statistique des résultats obtenus.....	74
3.1.3 Analyse graphique des résultats.....	81
3.1.4 Optimisation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des émulsions d'huile de coupe.....	90
3.1.5 Comparaison entre l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer pour le traitement des émulsions d'huile de coupe.....	91
3.2 Traitement d'émulsion d'huile de coupe (Tasfalout 22B).....	93
3.2.1 Étude préliminaire.....	93
3.2.2 Planification des expériences.....	104
3.3.3. Étude économiques : coût opérationnel.....	112
3.4 Conclusion.....	114
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSION.....	116
PARTIE 2	
COMBINAISON : ELECTROCOAGULATION/PROCEDES BIOLOGIQUE	
AEROBIE.....	116
3.1 Biodégradation de l'acétate et du chlorure d'ammonium.....	117
3.2 Acclimatation des boues activées.....	120
3.2.1 Procédure d'acclimatation.....	120
3.2.2 Évaluation de la biodégradabilité.....	124
3.3 La décantation des boues.....	128
3.4 Conclusion.....	129
CHAPITRE III	
RESULTATS ET DISCUSIONS.....	130
PARTIE 3	
COMBINAISON : ELECTROCOAGULATION/PROCEDES BIOLOGIQUE	
ANAEROBIE.....	130
3.1 Évolution de la production du biogaz.....	131
3.1Évaluation de la biodégradabilité.....	133
3.3 Effet des boues activées sur la digestion anaérobie des huiles de coupe...	134
3.4 Comparaison entre les deux cas de la digestion anaérobie.....	135

3.5 Effet du prétraitement sur la cinétique de production de méthane	136
3.5.1 Cinétique de production de méthane pour les échantillons prétraités par EC.....	138
3.5.2 Cinétique de production de méthane pour les échantillons non prétraités par EC.....	140
3.6 Conclusion	142
CONCLUSION GENERALE.....	143
Traitement d'émulsion d'huile de coupe (Tasfalout 22B).....	145
BIBLIOGRAPHIE.....	146
ANNEXE.....	163
Annexe A.....	163
Annexe B.....	164

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1.1	Schéma représentatif d'un composé tensioactif	9
1.2	Schéma représentatif d'une émulsion simple (a) Huile dans Eau, (b) Eau dans Huile.....	11
1.3	Schéma représentatif d'une émulsion multiple (a) Huile dans Eau dans Huile, (b) Eau dans Huile dans Eau.....	11
1.4	Coalescence et redispersion des émulsions.....	12
1.5	Représentation schématique de la double couche électrique (Rachu, 2005).....	14
1.6	Diagrammes de force des gouttelettes d'huile et relation de la force répulsive, attractive et résultante avec la distance entre les gouttelettes d'huile (Rachu, 2005).....	15
1.7	Types d'interactions survenues dans un processus d'EC (Holt et al., 2005).....	24
1.8	Schéma du principe d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (Holt et al., 2005).....	25
1.9	Mécanismes de la coagulation en fonction de la dose en aluminium et du pH du milieu (Li et al., 2015).....	26
1.10	Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_{3(s)}$ à 25°C à différents pH (Holt et al., 2002).....	29
1.11	Diagramme d'équilibres tension – pH, du système aluminium / eau (Bensadok, 2007).....	30
1.12	Diagramme de zones de prédominance des espèces chimiques de Fe (III) dans une solution aqueuse (Aoudjehane et al., 2010).....	31
1.13	Diagramme de Pourbaix du fer (Zodi, 2012).....	32
1.14	Schéma illustrant le principe d'utilisation de la matière organique en aérobie.....	36
1.15	Mesure de la respiration des microorganismes.....	38
1.16	Schéma représentatifs des différentes étapes de la biodégradation anaérobie de la matière organique des déchets de biomasse.....	39
1.17	Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (Batstone et al., 2002).....	42
2.1	Les émulsions expérimentées.....	47
2.2	Propriétés rhéologiques à 20°C du fluide de coupe Tasfalout 22/B...	48
2.3	L'installation expérimentale du procédé d'électrocoagulation utilisée.....	53

2.4	Représentation des points expérimentaux pour un plan composite à 2 facteurs et 3 facteurs (Points du plan factoriel (en noir), points en étoile (en gris), points centraux (en blanc)) (<i>Goupy and Creighton, 2006</i>).....	56
2.5	Bioréacteur équipé d'un respiromètre BIOS-R (INSA Toulouse LISPB).....	61
2.6	Système AMPTS II : (a) Unité d'incubation contenir 15 réacteurs batch agités, (b) unité de fixation du CO ₂ , (c) unité de mesure du volume de CH ₄ et (d) système de contrôle et d'acquisition des données.....	65
3.1	Comparaison entre les résultats prédits et expérimentaux pour les électrodes en aluminium	76
3.2	Comparaison entre les résultats prédits et expérimentaux pour les électrodes en fer.....	76
3.3	Diagramme de Pareto pour les électrodes (a) en aluminium (b) en fer.....	81
3.4	Les courbes de surface de réponse et iso-réponse de (a) DCO et (b) L'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH initial, densité de courant (i), distance entre les électrodes (d), temps d'électrolyse (t) pour les électrodes en aluminium.....	86
3.5	La surface de réponse de (a) DCO et (b) L'efficacité de la turbidité en fonction du pH initial, densité de courant (i), distance entre les électrodes (d), temps d'électrolyse (t) pour les électrodes en Fer.....	89
3.6	Résultats de traitement de l'huile de coupe aux conditions optimales..	92
3.7	Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus de la DCO et turbidité pour les électrodes en aluminium	94
3.8	(a) Effet de la vitesse d'agitation sur l'abattement de la turbidité, (b) Zoom des résultats des rendements et turbidité résiduelle en fonction de vitesse d'agitation (pH=6,7 ; i=200 A /m ² ; d=2 cm ; t=44min).....	95
3.9	Évolution de la tension de cellule au cours de l'augmentation de la vitesse d'agitation (pH=6,7 ; i=200 A /m ² ; d=2 Cm ; t=44 min)	96
3.10	Effet du pH initial sur l'abattement de la turbidité (i=200 A /m ² ; d=2Cm ; vitesse d'agitation= 500 tr/min)	98
3.11	Évolution de la masse consommée en fonction du pH initial (i=200 A /m ² ; d=2cm, t=60min ; vitesse d'agitation= 500 tr/min)	98
3.12	Effet de la densité du courant sur l'efficacité d'abattement de la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe (pH=6 ; d=2 cm ; vitesse d'agitation= 500 tr/min).....	100
3.13	Évolution de la masse consommée en fonction de la densité de courant (pH=6 ; d=2 cm, t=60min ; vitesse d'agitation= 500 tr/min)...	100
3.14	Effet de la distance entre électrodes sur l'efficacité d'élimination de la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe (a) en fonction de temps (b) la turbidité résiduelle en fonction de distance après (60 min) de	

	traitement. ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; vitesse d'agitation= 500 tr/min).....	101
3.15	Évolution de la puissance consommée en fonction de temps pour les différentes distances entre les électrodes ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; vitesse d'agitation= 500 tr/min).....	102
3.16	Effet du temps de l'électrocoagulation sur l'abattement de la turbidité et la DCO de l'émulsion d'huile de coupe ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; $d=1,5\text{cm}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min).....	103
3.17	Variation de la température et du pH au cours de la période de traitement ($i=200\text{A/m}^2$; pH initiale=6 ; $d=1,5\text{cm}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min).....	104
3.18	Comparaison entre les résultats prédite et expérimentale.....	106
3.19	Courbes iso-réponses de l'effet du pH initial, la densité de courant et du temps d'électrolyse (en format codé) sur l'efficacité d'élimination de (a) DCO et (b) la turbidité.....	111
3.20	Présentation de la répartition du coût opérationnel.....	113
3.21	Réponses respirométriques dues à l'injection de (a) acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et (b) chlorure d'ammonium (NH_4Cl).....	117
3.22	La variation de $r\text{O}_2\text{exomax}$ d'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) pendant la période d'acclimatation pour EHCSP.....	118
3.23	Réponses respirométrique dues à l'injection de (a) acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et (b) chlorure d'ammonium (NH_4Cl) après 44 jours d'injection de EHCSP ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$).....	119
3.24	Variation de l'inhibition en fonction de temps d'injection pour une boue activée conventionnelle (a) Acétate de sodium (b) Chlorure d'ammonium.....	120
3.25	Suivi de l'activité respiratoire des microorganismes pendant l'acclimatation de la biomasse ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$).....	122
3.26	Efficacité de l'élimination de la DCO et variation de $r\text{O}_2\text{exomax}$ pendant la d'acclimatation pour (a) EHCSP (b) EHCSNP ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$).....	123
3.27	Les profils de $r\text{O}_2$ obtenues pour (a) EHCS and (b) EHCU, prétraitées et non prétraitées ($T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,5$).....	125
3.28	La production cumulée de méthane (CH_4) pour les échantillons des émulsions des huiles de coupe prétraitées et non prétraitées.....	131
3.29	Biodégradabilité anaérobie d'émulsion d'huile de coupe.....	133
3.30	La production cumulée de méthane (CH_4).....	134
3.31	Biodégradabilité anaérobie d'émulsion d'huiles de coupe.....	135
3.32	Comparaison de la biodégradabilité anaérobie des émulsions des huiles de coupe.....	136
3.33	Représentation graphique de la courbe exponentielle (a) la courbe de Gompertz (b) et les paramètres associés.....	137
3.34	Cinétique de production du méthane les émulsions des huiles de	

	coupe traitées.....	139
3.35	Cinétique de production du méthane des émulsions des huiles de coupe non prétraitées.....	141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1.1	Travaux antérieures relatant le traitement eaux usées huileuses.....	19
1.2	Application d'EC au traitement des effluents liquides et matériaux d'électrodes utilisés.	23
1.3	Concentrations limites pour divers inhibiteurs de la digestion anaérobie	44
2.1	Caractéristiques des émulsions préparées (Tasfalout 22/B)	49
2.2	Analyse de variance (ANOVA).....	59
2.3	Composition des nutriments ajoutés	63
2.4	Propriétés de l'inoculum	66
2.5	Propriétés du substrat.....	67
3.1	Facteurs et niveaux correspondants dans le domaine expérimental	72
3.2	Matrice des résultats des expériences pour les quatre variables retenues en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites (électrodes en Aluminium)	73
3.3	Matrice des résultats des expériences pour les quatre variables retenues en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites (électrodes en Fer)	74
3.4	Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) cas les électrodes en Al.....	77
3.5	Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) cas des électrodes en Fer.....	77
3.6	Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour les électrodes en aluminium	78
3.7	Les coefficients estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour les électrodes en fer.	79
3.8	les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenus pour les électrodes en aluminium.	90
3.9	les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenus pour les électrodes en fer.	90
3.10	Les résultats optimisés obtenus concernant l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer respectivement	92
3.11	Facteurs et niveaux correspondants dans le domaine Expérimental.....	105
3.12	Matrice d'expériences pour les trois variables de test en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites	105
3.13	Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour les paramètres de	

	réponse.	107
3.14	Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour la DCO	107
3.15	Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour la turbidité	108
3.16	les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenue.	111
3.17	Coût opérationnel	113
3.18	Variation des rendements ($Y_{X/S}$, $Y_{O/S}$) pendant la période d'acclimatation pour (a) EHCSP et (b) EHCSNP	124
3.19	Estimations des rendements $Y_{X/S}$, $Y_{XSto/S}$ and $Y_{X/XSto}$ pour les EHCS et EHCU prétraitées et non prétraitées.	127
3.20	Les facteurs de biodégradabilité et les paramètres estimés lors des tests de respirométrie.	128
3.21	Résultats de l'IM pour les boues dans le réacteur de traitement.	128
3.22	Valeurs des constantes cinétiques de l'équation de Gompertz modifiée pour les différents cas.	140
3.23	Valeurs des constantes cinétiques de l'équation exponentielle pour les différents cas.....	141

LISTE DES ABREVIATIONS

Lettres latines

<i>A</i>	La surface anodique des électrodes	(m ²)
<i>b_i</i>	Les coefficients de régression pour les effets linéaires	
<i>b_{ij}</i>	Les coefficients des interactions entre les variables	
<i>b_{ii}</i>	Les coefficients de régression pour les effets quadratiques	
<i>C₀, C_R</i>	Les concentrations des formes oxydées et réduites du couple redox	mol.L ⁻¹
<i>C_{énergie}</i>	La consommation d'énergie par quantité de DCO éliminée ou par m ³ traité	
<i>C_{électrodes}</i>	La consommation d'énergie par quantité de DCO éliminée ou par m ³ traité	
<i>d</i>	La distance entre les électrodes	m
<i>e</i>	Le nombre d'électrons dans la réaction d'oxydation / réduction	
<i>E</i>	Potentiel de réduction à l'équilibre	volt
<i>E⁰</i>	Le potentiel standard	volt
<i>F</i>	La constante de Faraday	C.mol ⁻¹
<i>f_{T,P}</i>	Facteur tenant compte la température et de la pression du gaz	
<i>f_w</i>	Facteur tenant compte la teneur en eau du gaz	
<i>I</i>	La densité de courant	A.cm ⁻²
<i>K</i>	La conductivité de la solution	mS/m
<i>k_h</i>	La constante globale d'hydrolyse	jour ⁻¹
<i>m</i>	La quantité de matériau d'électrode dissoute	g.Cm ⁻²
<i>m_{exp}</i>	La perte de masse effective des électrodes lors des expériences	
<i>m_{the}</i>	La masse théorique libérée donnée par la loi de Faraday	
<i>M</i>	La masse moléculaire du matériau d'électrode	
<i>n</i>	Le nombre d'électrons transférés par les demi-réactions	g.mol ⁻¹

n_f	Somme des essais du plan factoriel	
n_e	Somme des essais du plan en étoile	
n_0	Somme des essais au centre du domaine d'étude	
p_{gas}	La pression du gaz généré dans le réacteur aux conditions ambiantes	kPa ou atm
R	Le constant des gaz parfaits	$\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$R(\%)$	Le rendement de réduction en turbidité et en DCO	
R^2	Le coefficient de détermination	
R_{adj}^2	Le coefficient de détermination ajusté	
R_m	Vitesse maximale de production de méthane	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4, \text{Kg DCO}^{-1}.\text{j}^{-1}$
rO_2	Taux d'absorption d'oxygène	$\text{mgO}_2 .\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$rO_{2exomax}$	Taux maximum d'absorption d'oxygène exogène	$\text{mgO}_2 .\text{L}^{-1}.\text{h}^{-1}$
S_S	La concentration de substrat injectée	mg.L^{-1}
T_0	La température standard	K ou °C
T_{gas}	La température du gaz généré dans le réacteur aux conditions ambiantes	K ou °C
t	Le temps	S ou min
U	Le voltage énergétique	Volt
V_{30}	Volume des boues après 30 minutes de décantation	mL
V_0	Le volume normalisé	
V_{CH_4}	La production du méthane	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4, \text{Kg DCO}^{-1}$
$V_{CH_4,max}$	La production maximale de méthane	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4, \text{Kg DCO}^{-1}$
V_{cell}	Le volume enregistré pour une ouverture de cellule	
X_i	La valeur réelle	
x_i	Le niveau codé	
x_{cp}	La valeur réelle au centre du domaine expérimental	
x_i, x_j	Les variables indépendantes	
$Y_{X/S}$	Rendement de conversion	gCOD.gCOD^{-1}
$Y_{XSto/S}$	Le rendement de stockage	gCOD.gCOD^{-1}
$Y_{X/XSto}$	Le rendement de croissance du stockage	gCOD.gCOD^{-1}
Y_B	Facteur de biodégradabilité	

Lettres grecques

ϕ	Rendement faradique
$\eta_{cathode}$	La surtension associée à la cathode
η_{anode}	La surtension associée à l'anode
$\eta_{ohmique}$	La surtension ohmique
α	La distance au centre du domaine
ν	Degré de liberté
η	La biodégradabilité
Δx_i	La valeur du pas de la variation de la variable réelle
λ	Temps de latence

j

Abréviations

AMPTSII	Automatic Methane Potential Test System	
ANOVA	Analyse de variance	
ASM3	<i>modèle à boues activées N°3 (Activated sludge model 3)</i>	
BD	La biodégradabilité anaérobie	
BMP	Le potentiel biochimique du méthane	
CCD	Central composite design	
DCO	La demande chimique en oxygène	mgO ₂ .L ⁻¹
DCO_{bio}	La demande chimique en oxygène soluble dégradée	mgO ₂ .L ⁻¹
DCO_{inj}	La demande chimique en oxygène soluble injectée	mgO ₂ .L ⁻¹
EC	Electrocoagulation	
EHCUNP	Émulsion d'huile de coupe usagée non prétraitée	
EHCUP	Émulsion d'huile de coupe usagée prétraitée	
EHCSP	Émulsion d'huile de coupe synthétique non prétraitée	
EHCSP	Émulsion d'huile de coupe synthétique prétraitée	
ETRAG	Entreprise des Tracteurs Agricoles	
IM	Indice de MOHLMAN	
ORL	La charge organique appliquée	
RSM	Méthodologie de surface de réponse	
SCT	Somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne	

SCM	Somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées	
TSH	Temps de séjour hydraulique	j
VSS	Matières volatiles en suspension	g.L ⁻¹

Résumé

Les industries de fabrication et de transformation des métaux rejettent des effluents constitués essentiellement par les émulsions d'huiles de coupe, qui sont utilisées pour améliorer les performances du processus d'usinage. Ces effluents sont considérés comme peu biodégradables voire toxiques pour les écosystèmes. Un prétraitement par électrocoagulation pourrait aider à éliminer les fractions biodégradables et améliorer la dégradation de la matière organique résistante. L'objectif de ce travail est d'évaluer la faisabilité du traitement des émulsions d'huiles de coupe utilisées dans l'usinage des pièces mécaniques de l'usine de construction des tracteurs agricoles ETRAG (Entreprise-TRacteurs-Agricoles) (Constantine, Algérie), par le procédé d'électrocoagulation et de sa combinaison avec un traitement biologique (aérobie et anaérobie).

Les essais d'électrocoagulation ont été réalisés dans un réacteur discontinu, à l'aide de deux électrodes rectangulaires plates en aluminium ou en fer. En suite une série d'essais de traitement biologique (aérobie et anaérobie) ont été entrepris pour le traitement des émulsions prétraitées par électrocoagulation sous les conditions optimales obtenues en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses (RSM). En outre, des échantillons non prétraités ont été également testés.

Une étude comparative de traitement par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium et en fer montrait que les électrodes en aluminium sont plus efficaces que celles en fer en termes de réduction de la DCO et de la turbidité. L'efficacité du traitement était de 97,42% et 99,97% respectivement pour la DCO et la turbidité, en utilisant des électrodes en aluminium. Le traitement biologique entraîne une efficacité d'élimination supplémentaire après une période d'acclimatation, elle était de 98,5% pour le traitement biologique aérobie et 97% pour le traitement biologique anaérobie. Le traitement biologique anaérobie a été accompagné par une production de méthane de $0,175 \pm 0,049 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$. Par ailleurs, la cinétique de biodégradation de l'effluent non prétraité s'est révélée plus lente. Enfin, La combinaison électrocoagulation/traitement biologique, en raison de l'efficacité du traitement, est environnementalement très intéressante.

Mots-clés : Emulsion, huile de coupe, électrocoagulation, traitement biologique, aérobie, anaérobie, biodégradabilité, méthodologie des surfaces de réponses (RSM).

Abstract

The metal fabrication and processing industries release effluents consisting mainly of cutting oil emulsions, which are used to improve the performance of the machining process. These effluents are considered not readily biodegradable and even toxic for the ecosystems. Electrocoagulation pretreatment may help to remove the most biodegradable fractions and to improve the biodegradation of the more resistant organic matter. The objective of this work is to evaluate the feasibility of emulsion treatment used in the manufacture and transformation of mechanical parts of the ETRAG tractor construction plant ((Entreprise-TRacteurs-AGricole) (Constantine, Algeria)), by the electrocoagulation process and its combination with a biological treatment (aerobic and anaerobic).

The electrocoagulation tests were carried out in a batch reactor, using two flat rectangular electrodes of aluminum or iron. Subsequently a series of biological treatment trials (aerobic and anaerobic) were undertaken for the treatment of emulsions pretreated by electrocoagulation under the optimal conditions obtained using the response surface methodology (RSM). In addition, non-pretreated samples were also tested.

A comparative study of electrocoagulation treatment using aluminum and iron electrodes shows that aluminum electrodes are more effective than iron electrodes in terms of COD and turbidity reduction. The treatment efficiency was 97.42% and 99.97% respectively for COD and turbidity, using aluminum electrodes. Biological treatment results in additional removal efficiency after an acclimation period of 98.5% for aerobic biological treatment and 97% for anaerobic biological treatment. Anaerobic biological treatment was accompanied by methane production of $0.175 \pm 0.049 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg COD}^{-1}$. In addition, the kinetics of degradation of the non-pretreated effluent was slower. Finally, the combination electrocoagulation/biological treatment, because of the effectiveness of the treatment, is environmentally very interesting.

Keywords: Emulsion, cutting oil, electrocoagulation, combination, aerobic biological treatment, anaerobic biological treatment, biodegradability, response surface methodology (RSM).

ملخص

تقوم مصانع تحويل المعادن وتصنيعها بإصدار النفايات السائلة التي تتكون أساسًا من مستحلبات زيت القطع، والتي تستخدم لتحسين أداء عملية التصنيع . تعتبر هذه النفايات السائلة قليلة التحلل وحتى سامة للأنظمة البيئية. قد تساعد المعالجة الأولية بالكهرباء على إزالة الأجزاء الأكثر قابلية للتحلل البيولوجي وتحسين تحلل المادة العضوية الأكثر مقاومة.

الهدف من هذا العمل هو تقييم جدوى معالجة المستحلبات المستخدمة في تصنيع وتحويل الأجزاء الميكانيكية في مصنع الجراتات ETRAG (قسنطينة، الجزائر) ، وذلك باستعمال عملية التخثر الكهربائي وجمعها مع المعالجة البيولوجية (الهوائية واللاهوائية). تم إجراء اختبارات التخثر الكهربائي في مفاعل غير تدفقي، باستخدام قطبين مستطيلين مستويين من الألمنيوم أو الحديد.

ثم أجريت بعد ذلك سلسلة من تجارب المعالجة البيولوجية (الهوائية واللاهوائية) لمعالجة المستحلبات المعالجة مسبقًا بواسطة التخثر الكهربائي في الظروف المثالية التي تم الحصول عليها باستخدام منهجية تعتمد على نظام تصميم التجارب بالإضافة إلى ذلك، يتم اختبار العينات غير المعالجة.

أظهرت دراسة مقارنة للمعالجة بالتخثر الكهربائي باستخدام أقطاب الألومنيوم والحديد أن أقطاب الألمنيوم أكثر فعالية من أقطاب الحديد. تصل كفاءة المعالجة إلى 97,42% و 99,97% على التوالي في إزالة الأكسجين الكيميائي (COD) والعاكزة باستخدام أقطاب الألمنيوم. يؤدي العلاج البيولوجي إلى كفاءة إزالة إضافية بعد فترة تأقلم تصل إلى 98,5% بالنسبة للمعالجة البيولوجية الهوائية و 97% بالنسبة للمعالجة البيولوجية اللاهوائية. حيث ترافق العلاج البيولوجي اللاهوائي مع إنتاج الميثان $0.049 \pm 0.175 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{kg COD}^{-1}$. بالإضافة إلى ذلك، وجد أن النفايات السائلة غير المعالجة قابلة للتحلل لبيولوجي ببطء أكبر. ومع ذلك، فإن الجمع بين التخثر الكهربائي والمعالجة البيولوجية أمر مثير للاهتمام للغاية بيئيًا وذلك نظرا إلى كفاءة العلاج المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: مستحلب، زيت القطع، التخثر الكهربائي، الجمع، المعالجة البيولوجية الهوائية، المعالجة البيولوجية اللاهوائية، التحلل البيولوجي، تصميم التجارب.

INTRODUCTION GENERALE

Les polluants environnementaux de tous genres, déchets municipaux, industriels et agricoles contaminent l'eau, l'air et le sol, cette pollution est en évolution rapide, les eaux usées sont l'une des pollutions les plus inquiétantes, car elles provoquent de graves perturbations sur l'environnement et les espèces vivantes. Les eaux usées peuvent provenir de nombreuses sources, mais proviennent généralement de la communauté et de l'industrie. Les caractéristiques des eaux usées industrielles dépendent des types de contaminants liés à l'industrie en question. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques de par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement.

Dans le secteur de l'industrie mécanique les effluents usagés sont essentiellement constitués de rejets émulsionnés des huiles de coupe, qui sont utilisées pour améliorer les performances du processus d'usinage (refroidissement, lubrification, etc...), le développement de ces industries conduit à une demande croissante de nouvelles gammes de produits de plus en plus sophistiqués, performants, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Leurs propriétés lubrifiantes se dégradent avec le temps, de ce fait ils nécessitent leur épuration et leur recyclage. Ils ne peuvent être rejetés directement dans l'environnement pour des raisons évidentes de toxicité et de concentrations élevées de DCO, qui sont variables selon le pourcentage d'huile utilisé. La réglementation est de plus en plus rigoureuse vis-à-vis des effluents industriels, les rejets liquides de l'industrie mécanique ne doivent pas contenir une concentration de DCO plus de 300 mg/L, selon les normes algérienne (décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006).

Les émulsions d'huile de coupe sont des solutions aqueuses se produisant généralement dans une grande variété d'applications industrielles. Ces émulsions sont très stables, du fait de la présence de tensioactifs et de co-tensioactifs. L'émulsion d'huile de coupe est un complexe de nombreuses compositions comprenant de l'eau (réfrigérant), des huiles minérales, végétales, synthétiques et semi-synthétiques, des tensioactifs, des inhibiteurs de corrosion, des biocides et des additifs de haute pression, des anti usures et des antimousse (Koby et al., 2011).

Le développement continu de la formulation des huiles de coupes selon la qualité recherchée par l'industrie, complique d'avantage le problème de l'épuration du fait de la stabilité de ces émulsions,

En raison de leur stabilité, ces émulsions se décantent mal, et par conséquent elles sont difficiles à traiter avec de simples séparateurs par gravité. Différentes technologies de traitement des eaux usées ont été testées pour leur traitement, comme : la déstabilisation chimique par l'ajout des réactif tels que les sels ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)$, $FeCl_3$), les acides (HCl , H_2SO_4), et les poly-électrolytes (Pinotti and Zaritzky, 2001; Zouboulis and Avranas, 2000), la filtration, les procédés membranaires comme la microfiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse (Lin and Lan, 1998; Nakamura and Matsumoto, 2013; Schoeman and Novhe, 2007) et le traitement biologique (Perez et al., 2007, 2006). De plus, les procédés combinés peuvent être utilisés pour les séparer tels que : déstabilisation/décantation, ultrafiltration et évaporation sous vide, et électrocoagulation/microfiltration (Milić et al., 2016).

Des recherches récentes ont porté sur le développement de procédés combinés basés sur les technologies électrochimiques, telles que l'électrocoagulation, qui est largement utilisée pour le traitement des eaux et des eaux usées (contenant des polluants organiques ou inorganiques) (Adhoum et al., 2004; Al-Shannag et al., 2015; Tofighy and Mohammadi, 2015). L'électrocoagulation est couplée avec un traitement biologique (Yahiaoui et al., 2014; Yetilmezsoy et al., 2009), l'ozonation (García-García et al., 2014; Song et al., 2007), les procédés d'oxydation avancés (Durante et al., 2011), les procédés d'ultrafiltration (Kumarasinghe et al., 2009; Timmes et al., 2010), la microfiltration (Chellam and Sari, 2016; Gamage and Chellam, 2011), qui permettent d'éliminer une large gamme de polluants et d'assurer un effluent de bonne qualité répondant aux normes en vigueur.

Peu d'études ont été réalisées sur l'utilisation d'un réacteur électrochimique couplé à un traitement biologique pour le traitement de l'émulsion d'huile de coupe.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité de traitement des émulsions des huiles de coupe utilisée dans la fabrication et la transformation de pièces mécaniques de l'usine de construction de tracteurs ETRAG (ENTREPRISE-TRACTEURS-AGRICULTURE) (Constantine, Algérie), par le procédé d'électrocoagulation. Et pour satisfaire les normes requises permettant le rejet dans le milieu naturel, nous proposons une combinaison avec un traitement biologique aérobie et anaérobie. L'utilisation d'électrocoagulation avant le traitement biologique a pour but de réduire la charge de pollution des émulsions des huiles de coupe afin d'éviter tout inconvénient pour le traitement biologique (problèmes de transfert d'oxygène, coûts énergétiques, bassins d'aération ...), car ces derniers résistent et créent des problèmes pendant le traitement biologique selon (Srinivasan and Viraraghavan, 2010).

Le présent manuscrit portant sur l'évaluation de l'efficacité de l'utilisation de processus combinés électrocoagulation/ traitement biologique s'organise en trois chapitres :

- Chapitre I est une étude bibliographique qui, présente les différents types des fluides de coupe et leurs compositions, les principales propriétés des émulsions où nous nous sommes intéressés aux émulsions des huiles dans l'eau. Les concepts de base de l'électrocoagulation, du traitement biologique aérobie et anaérobie ainsi que leurs mécanismes mis en jeu, ont été présentés.
- Chapitre II présente les matériels et méthodes utilisés dans la partie expérimentale, l'émulsion d'huile de coupe à traiter et leur mode de préparation, les systèmes de traitements et les outils de mesures.
- Chapitre III présente les résultats obtenus durant tout le travail expérimental et leurs discussions, ce dernier est scindé en trois parties distinctes:
 - 1- la première partie est une étude comparative de l'efficacité du traitement par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium et en fer. L'optimisation du processus d'électrocoagulation a été réalisée par la méthodologie de surface de réponse (RSM) afin de limiter le nombre d'expériences à réaliser et avoir une corrélation en fonction des paramètres les plus influents.
 - 2- La deuxième partie est consacrée aux essais de traitement combiné : électrocoagulation/ traitement biologique aérobie
 - 3- La troisième partie expose le traitement des émulsions des huiles de coupe par électrocoagulation/traitement biologique anaérobie.
- A la fin une conclusion générale regroupant les résultats les plus pertinents est présentée, ainsi que les perspectives proposées pour la continuation de ce modeste travail de recherche.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRHAPHIQUE

Les émulsions des huiles de coupe usagées sont des rejets extrêmement complexes. Elles sont considérées comme polluées et doivent donc être traitées avant toute réutilisation ou rejet dans les milieux naturels récepteurs. Dans le souci du respect de ces milieux, des traitements appropriés doivent être prévus. Ces derniers peuvent être réalisés par différents processus qu'ils soient physico-chimiques ou biologiques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente synthèse bibliographique qui s'articule autour de trois parties liées les unes aux autres. La première a été réservée à la présentation d'un aperçu général sur certaines notions de bases sur les eaux usées huileuses et les huiles de coupe afin de bien assimiler leurs propriétés et caractéristiques et de mieux comprendre et cerner les problèmes liés à la présence de ce type de polluants dans les eaux. La seconde partie de cette revue détaille les principaux concepts de base du processus d'électrocoagulation ainsi que les mécanismes mis en jeu. Enfin, dans la dernière nous nous sommes intéressés à la présentation des principes de la dégradation biologique par voie aérobie et anaérobie.

1.1 Les eaux usées huileuses et leur séparation

1.1.1 Les eaux usées huileuses

Les eaux usées huileuses représentent un des problèmes les plus graves pour l'environnement dans les champs pétroliers, les raffineries de pétrole, la métallurgie ferreuse et non ferreuse, la transformation des métaux, le traitement des minéraux et les industries chimiques. Une telle utilisation répandue de lubrifiants dans ces industries implique une dispersion importante des huiles usagées dans l'environnement.

Généralement les eaux usées huileuses sont des mélanges binaires de l'huile et de l'eau, où une petite quantité d'huile a été dispersée dans l'eau. Les huiles usagées sont considérées comme des déchets dangereux, peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables.

La pollution par les huiles usagées dans l'eau peut provoquer des nuisances sur la flore et la faune aquatique. Leur densité inférieure à l'eau, les fait surnager pour former un film sur les plans d'eau qui perturbe les échanges gazeux avec l'air et par conséquent perturber également le fonctionnement des unités de traitement biologique, ce qui fait diminuer l'efficacité de traitement. De plus, l'huile et les boues dans les processus de traitement peuvent former des "boules de graisse" qui peuvent obstruer les pompes et des canalisations provoquant un arrêt de fonctionnement du processus. L'eau huileuse peut aussi pénétrer dans le sol et causer une pollution des nappes aquifères. Même à l'état traces, elle peut poser des problèmes dans le processus de traitement des eaux.

Beaucoup de nouvelles lois stipulent que les eaux doivent contenir moins de 40 mg/L d'huile, cette exigence est de plus en plus appliquée car les effets environnementaux nuisibles des eaux usées huileuses deviennent plus apparents (Moosai and Dawe, 2003). Une élimination de ces huiles est souhaitable, afin d'éviter des problèmes de pollution réels et potentiels causés par ces produits qui altèrent l'environnement.

1.1.2 Les fluides de coupe

L'industrie mécanique utilise un volume important de fluides de coupe dans son activité pour l'usinage des métaux par les machines-outils, qui mettent en contact la pièce métallique et l'outil, ce contact va conduire à des phénomènes importants de frottements qui se traduisent par une élévation de la température et une usure de l'outil de coupe.

Les fluides de coupe sont des liquides appliqués par arrosage sur la partie active d'un outil dans le but du refroidissement de l'interface entre l'outil et le copeau, qui contribuent à prolonger la durée de vie de l'outil et à améliorer la productivité de l'opération.

Les principales fonctions des fluides de coupe dans l'usinage sont les suivantes :

- Lubrifier l'interface entre la pièce et l'outil afin de réduire les phénomènes de frottement qui amènent à l'usure de l'outil et à un échauffement sensible des matériaux ;
- Refroidir l'outil de coupe et la pièce à usiner pour éviter toute déformation de ceux-ci ;
- Évacuer les copeaux dans les opérations de coupe des métaux ;
- Protéger les pièces et les machines des phénomènes de corrosion, notamment lors de l'utilisation de fluides aqueux.

Nous pouvons distinguer deux familles principales de fluides de coupe (Gutiérrez and Mura, 2016) :

- Les huiles entières : elles sont généralement sans eau, et employées lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification ;
- Les fluides aqueux : ils sont préférés lorsque la propriété majeure recherchée est le refroidissement. Ils sont utilisés à des faibles concentrations dans l'eau.

a- Type des fluides de coupe aqueux

En vue de bénéficier à la fois du pouvoir réfrigérant de l'eau et du pouvoir lubrifiant et protecteur contre la corrosion de l'huile dans l'usinage des pièces métalliques, il y eut l'idée de combiner l'huile et l'eau au moyen d'un système émulseur qui les incorpore à la fois pour former une émulsion d'huile. Cette dernière est obtenue après une dispersion dans l'eau de produits concentrés de formulation complexes (huile minérale, agents émulseurs, inhibiteurs de corrosion, additifs divers). Ces produits, émulsifiables en toutes proportions avec l'eau, sont couramment utilisés à des concentrations variant de 1 à 10% pour 90 à 99% d'eau.

En tant que fluides aqueux, les huiles solubles doivent présenter les propriétés suivantes :

- Stabilité de l'émulsion en service ;
- Protection antirouille ;
- Bonne mise en émulsion.

Selon la nature et la proportion relative des produits concentrés de départ, on peut regrouper ces fluides de coupe aqueux en trois principaux types (Rossiter, 2015; Tir Mohamed, 2008):

- **Les huiles solubles** : des fluides qui forment une émulsion d'aspect blanc laiteux lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau. Le concentré consiste en une huile minérale de base et des émulsifiants pour aider à produire une émulsion stable. Ils sont utilisés sous une forme diluée et fournissent une bonne lubrification et des performances de transfert de chaleur.
- **Les huiles synthétiques** : elles ne contiennent pas l'huile minérale, c'est un mélange complexe d'inhibiteurs de corrosion, d'agents mouillants et d'additifs divers. Les fluides synthétiques fournissent souvent la meilleure performance de refroidissement parmi tous les fluides de coupe. L'aspect de ces fluides est transparent.

- **Les huiles semi synthétiques** : Le concentré contient peu d'huile minérale qui est micro-émulsionnée dans l'eau et une forte proportion d'agents émulseurs et d'agents anticorrosion. L'aspect peut être laiteux bleuté ou translucide.

a- Composition générale des huiles de coupe

Les propriétés physiques et la composition chimique de ces fluides changent considérablement à cause de l'addition de différents produits tels que (Jedrzejak, 2002):

– **Les huiles de base**

Il s'agit en général d'huiles minérales de types paraffinées, naphthéniques ou aromatiques. Ces huiles assurent le rôle de lubrifiant.

– **Les agents émulsifiants**

Les agents émulseurs (tensioactifs et co-tensioactifs) engendrent la stabilité des macro-émulsions et des microémulsions en réduisant la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase huileuse. Les tensioactifs utilisés sont de type anioniques (généralement des sulfonates ou des savons), les co-tensioactifs sont principalement de type alcool très solubles dans l'eau (butyldiglycol, alcool benzylique). Une huile de coupe commerciale contient généralement un mélange d'agents tensio-actifs anioniques et non ioniques, qui permettent l'émulsification spontanée de l'huile de base et l'eau. Les tensio-actifs anioniques, les plus utilisés, confèrent aux gouttelettes d'huiles émulsionnées, une charge négative. Les tensio-actifs non ioniques ne donnent naissance à aucun ion en solution aqueuse.

– **Les inhibiteurs de corrosion**

Ces composés limitent les phénomènes de corrosion lors de l'usinage. Il s'agit essentiellement de produits de type amines grasses, amides grasses, carbonates de sodium.

– **Les agents antimousses**

Le fait d'utiliser des tensioactifs peut provoquer dans certaines conditions, l'apparition de mousses. Pour éliminer ce phénomène, on utilise des composés antimousses qui peuvent être des cires microcristallines, des émulsions de silicones ou des savons d'aluminium.

– **Les agents biocides**

Afin d'éviter la contamination et la dégradation des fluides de coupe par les bactéries et les champignons, des biocides sont incorporés dans la formulation.

– **Divers additifs**

Des huiles grasses d'origine animale, ou végétale sont souvent incorporées aux huiles minérales en vue d'améliorer leurs propriétés lubrifiantes ;

Les réducteurs de friction sont des alcools gras, des acides gras ou des esters. Ils recouvrent la surface métallique d'un film protecteur à partir duquel le frottement se fait plus aisément qu'avec l'huile minérale seule ;

Les additives anti-usures jouent le même rôle que les additifs extrême-pression mais dans des conditions moins sévères. Ce sont des composés phosphorés ou des composés à base de zinc ;

Les colorants sont particulièrement utilisés pour les microémulsions et les solutions vraies afin de conférer une couleur à un produit initialement transparent. Les colorants les plus utilisés sont la fluorescéine et l'hélianthine.

a- Impact environnemental de l'utilisation des fluides de coupe

Les fluides de coupe sont les fluides qui travaillent en circuit fermé sur les machines-outils, ils perdent leur efficacité du fait de leur dégradation (thermique et bactérienne), de leur contamination par des huiles provenant des fuites des circuits hydrauliques ou des circuits de graissage, et par des particules métalliques issues de l'usinage. De ce fait ils nécessitent leur remplacement périodiquement.

La consommation annuelle mondiale des fluides de coupe est estimée à plus de 2×10^9 L. Cependant, les déchets des fluides de coupe utilisés peuvent être jusqu'à 10 fois plus élevés car la plupart des fluides de coupe doivent être dilués avant l'utilisation (Cheng et al., 2005).

Le rejet direct de ces liquides neufs ou usagés, même sous forme diluée, est dangereux pour le milieu naturel :

- Ils flottent sur la surface des eaux, et empêchent tout échange entre l'atmosphère et la vie aquatique, de ce fait peuvent provoquer des catastrophes écologiques ;
- Provoquer l'anéantissement de certaines espèces du milieu aquatique, ou, pour le moins, de graves perturbations de l'écosystème ;
- A cause de leur grand pouvoir de pénétration dans le sol, les rejets intempestifs de ces effluents constituent un grand danger pour les nappes phréatiques, les récoltes et plus généralement pour tous les systèmes liés à ce milieu, puisqu'ils rendent ces dernières inutilisables à la production d'eau potable ;

- De par leur non biodégradabilité, les huiles et les hydrocarbures s'ils ne sont pas éliminés, persistent dans l'écosystème, et peuvent avoir des effets néfastes à long terme.

De ce fait les fluides de coupe provoquent un niveau élevé de contamination environnementale en raison de la présence d'un mélange complexe de plusieurs produits chimiques, ce qui augmente la demande pour leur traitement final avant les rejeter.

1.1. 3 Les émulsions

Une émulsion est la dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide.

Ces deux liquides doivent être non miscibles et insolubles ou très peu solubles l'un dans l'autre. Le liquide sous forme de gouttelettes est appelé phase dispersée (ou discontinue), tandis que l'autre liquide est appelé phase dispersante (ou continue). Les émulsions sont souvent composées d'une phase aqueuse et d'une phase huileuse.

Pour générer une émulsion suffisamment stable, l'ajout d'un tensioactif (ou surfactant) s'avère nécessaire, il facilite la formation d'une émulsion par la diminution des tensions interfaciales entre les phases aqueuse et huileuse. L'eau étant un milieu polaire et l'huile un milieu généralement apolaire, un tensioactif doit donc être formé de deux parties distinctes : l'une polaire (hydrophile) et l'autre apolaire (hydrophobe) (figure 1.1).

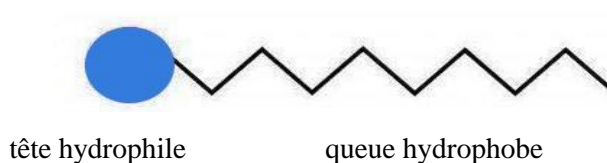


Figure 1.1 Schéma représentatif d'un composé tensioactif

On distingue quatre types de composés tensioactifs, regroupés selon la nature de la partie hydrophile :

- **Les tensioactifs anioniques** : ils libèrent une charge négative (anion) en solution aqueuse ;
- **Les tensioactifs cationiques** : ils libèrent une charge positive (cation) en solution aqueuse ;

- **Les tensioactifs amphotères (zwitterionique) :** La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois.
- **Les tensioactifs non ioniques :** Leur molécule ne comporte aucune charge nette (ne s'ionise pas dans l'eau).

L'affinité relative d'un tensioactif pour l'eau et l'huile est souvent caractérisée par un nombre sans dimension, appelé HLB (balance hydrophile-lipophile), dont la valeur est comprise entre 1 et 40. Un tensioactif de HLB inférieur à 10 est en principe plus soluble dans l'huile que dans l'eau, et forme majoritairement des émulsions E/H (Eau/Huile). un tensioactif de HLB supérieur à 10 est généralement plus soluble dans l'eau que dans l'huile, il forme plutôt des émulsions H/E (Huile/Eau) (Flesinski, 2011).

La préparation des émulsions se fait par dispersion de l'une des phases dans l'autre par agitation, mécanique en général, le ou les émulsifiants ainsi que les autres constituants étant dissous ou dispersés dans l'un ou l'autre liquide. Lorsque les phases sont traitées à chaud, la température choisie doit être compatible avec la stabilité des constituants. L'agitation peut éventuellement être complétée par une homogénéisation.

a- Classification et composition d'émulsions

Une émulsion est un cas particulier de colloïde dont les deux substances liquides en présence appelées des phases.

Généralement il existe deux types d'émulsions :

- **Les émulsions simples :** Elles sont composées d'une phase dispersée qui entre directement en contact avec une phase continue. Elles sont de type « huile dans eau » (H/E) si la phase continue est constituée d'un liquide polaire associé (généralement l'eau ou d'une solution aqueuse) (Figure 1.2a). Dans le cas inverse, cette émulsion est appelée « eau dans huile » (E/H) (Figure 1.2b) ;
- **Les émulsions multiples :** elles consistent en une émulsion simple dispersée à son tour dans une phase continue externe. Elles sont alors du type E/H/E ou H/E/H (Figures 1.3a, b).

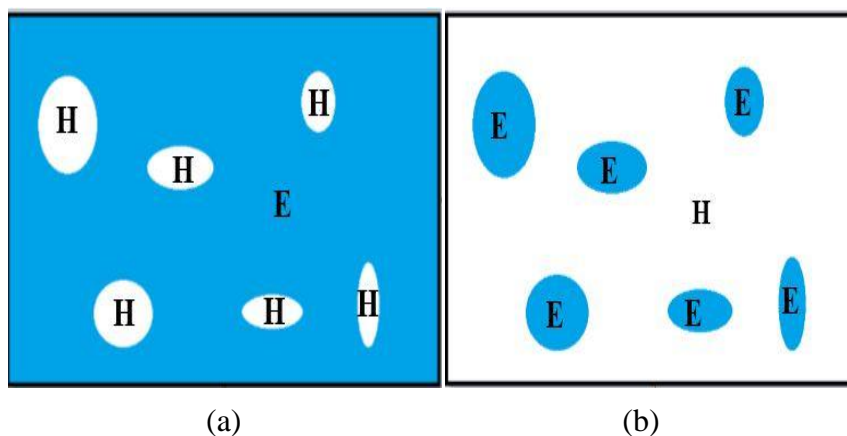


Figure 1.2 Schéma représentatif d'une émulsion simple (a) Huile dans Eau, (b) Eau dans Huile.

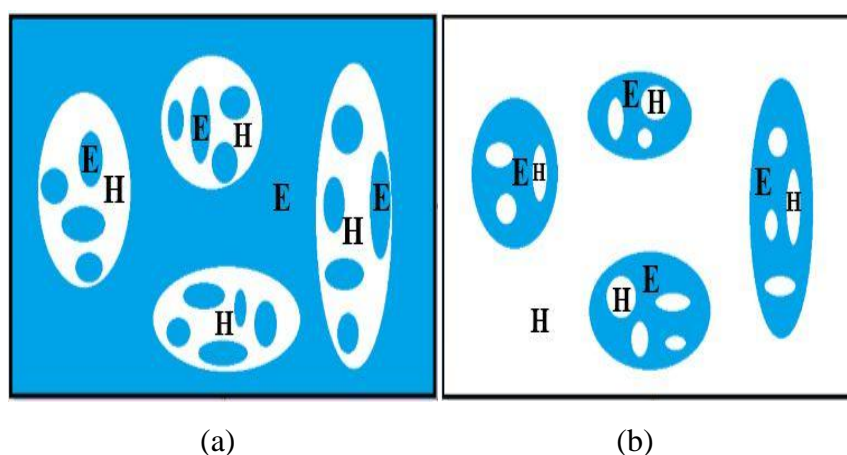


Figure 1.3 Schéma représentatif d'une émulsion multiple (a) Huile dans Eau dans Huile, (b) Eau dans Huile dans Eau.

Une autre classification des émulsions est également possible basée sur la taille des gouttelettes de liquide où on distingue :

Les macro-émulsions, avec une taille des gouttelettes formant la phase dispersée situant généralement entre (0,1-100 μm) (Brochette, 1999), Dans cette gamme, les gouttes sont en général assez grandes.

Les microémulsions, avec une taille des gouttelettes de l'ordre de 100 \AA , ce type des émulsions se comporte comme un fluide transparent de faible viscosité, cette transparence est une conséquence de la taille de l'huile (ou l'eau) (De Gennes and Taupin, 1982). Elles contiennent généralement un tensioactif et un co-surfactant permettant la formation spontanée du système. Ce type d'émulsions est thermodynamiquement stable.

Les émulsions de taille de gouttelette à l'échelle nanométrique (typiquement dans la plage de 20 à 200 nm), sont souvent dénommés dans la littérature par différentes appellations tels

que mini-émulsions, des nano-émulsions, émulsions ultrafines, etc. Le terme *nano-émulsion* est préféré parce qu'en plus de donner une idée de l'échelle de la taille nanométrique des gouttelettes, il permet d'éviter une mauvaise confusion avec le terme microémulsion (qui sont des systèmes thermodynamiquement stables). Elles paraissent transparentes ou translucides à l'œil nu (Solans et al., 2005). Ce type d'émulsions n'est néanmoins pas thermodynamiquement stable.

b- Mécanismes de stabilité

La stabilité d'un système dispersé est caractérisée par un comportement constant de ses paramètres de base, à savoir la dispersion et la répartition uniforme de la phase dispersée dans le milieu. Malgré leur instabilité thermodynamique (Lee et al., 1984), de nombreuses émulsions sont cinétiquement stables et ne changent pas de façon appréciable pendant une période prolongée (parfois pendant des décennies). Pour comprendre les raisons de la stabilité relative de ces systèmes, il faut d'abord déterminer la stabilité et les mécanismes de déstabilisation (Findenegg, 1991, Boshoff and Theron, 2015).

Généralement, la stabilité des émulsions est basée sur deux aspects l'un dynamique et l'autre thermodynamique.

- Aspect thermodynamique

A l'état d'équilibre thermodynamique, le système des gouttelettes a une énergie nulle. Selon (Lee et al., 1984), quand la tension interfaciale entre les deux phases est nulle, le système est en équilibre thermodynamique

Lorsque les gouttelettes se coalescent sous l'effet du mouvement brownien, l'aire interfaciale entre les deux phases diminue, ce qui perturbe l'équilibre. L'énergie et la tension des gouttelettes deviennent négatives, le système est déséquilibré du point de vue thermodynamique. Ce système déséquilibré va donc se redisperser spontanément à la petite taille jusqu'à ce que la tension interfaciale redevienne nulle afin de préserver son état d'équilibre (figure 1.4).

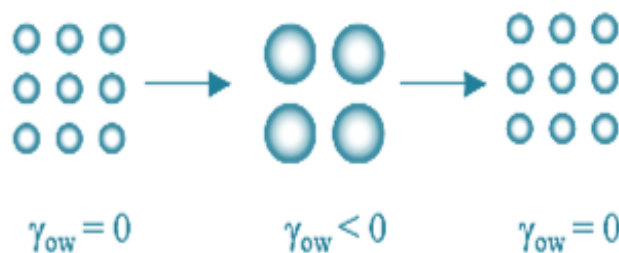


Figure 1.4 Coalescence et redispersion des émulsions

– **Aspect dynamique**

Du point de vue thermodynamique, le système à énergie nulle est très stable. Mais, en fait, certains systèmes à énergie positive se révèlent également très stables. Ainsi, outre la stabilité thermodynamique, l'émulsion doit avoir une stabilité dynamique.

Cette stabilité provient de 2 facteurs ou résistances importants, à savoir :

- La barrière électrique,
- La barrière stérique.

La barrière électrique : On peut expliquer les caractéristiques électriques des particules chargées par la théorie de la double couche électrique, ou par la théorie de DLVO qui a été développée par Derjaguin, Verwey, Landau et Overbeek en 1940. Pour la description de la charge d'une particule, les deux théories sont relativement similaires et caractérisent la charge d'une particule comme montré dans la figure 1.5.

La présence d'une surface de gouttelettes chargée peut se produire pour les émulsions par la dissociation du groupe de tête ionique chargé d'un tensioactif ou par l'adsorption en surface d'ions (Horsup, 1991). En solution, la gouttelette chargée sera entourée d'une couche diffuse d'ions de charge opposée à la surface de telle sorte que la neutralité électrique soit conservée. Cet arrangement électrostatique est appelé double couche électrique. Ces derniers ions ne peuvent approcher de la gouttelette qu'à une certaine distance appelée couche de Stern, qui est à l'intérieur de la double couche électrique. Les ions sont plus denses près de la surface et progressivement plus éparpillés avec la distance. En dehors de la couche diffuse, l'effet de la charge des gouttelettes peut être négligeable.

La force électrique des charges des gouttelettes peut être mesurée par leur mouvement lorsqu'elle est placée dans un champ électrique. Le mouvement d'une charge négative vers l'anode peut être converti en valeur de tension électrique. Cette tension est appelée potentiel Zêta. Plus la valeur de cette tension est élevée, plus la force de répulsion entre les gouttelettes est grande (Rachu, 2005). Par conséquent, les gouttelettes ne peuvent pas se rapprocher les unes des autres.

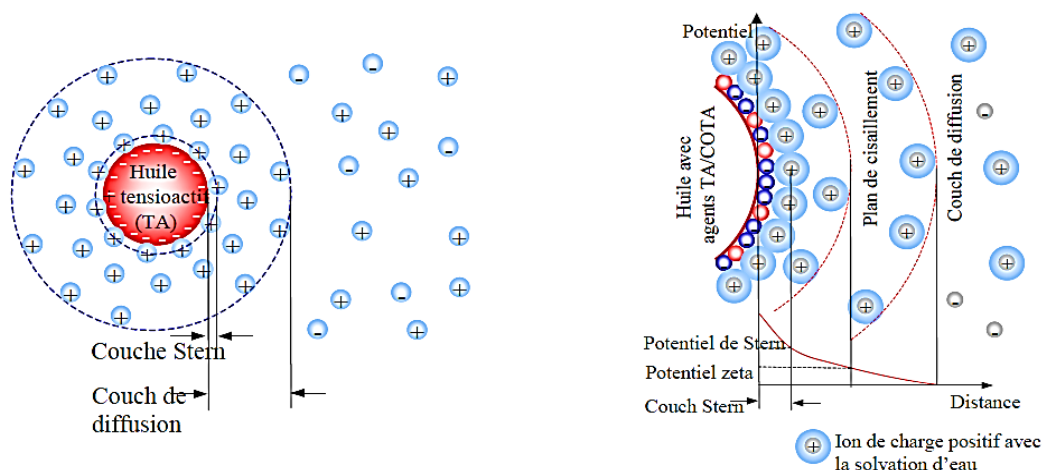


Figure 1.5 Représentation schématique de la double couche électrique (Rachu, 2005).

La barrière stérique :

Certains systèmes d'émulsion peuvent être très stables même à faible potentiel zêta en raison de la présence de la barrière stérique. Cette barrière est liée soit au film interfacial de tensioactif et de co-tensioactif adsorbés sur la surface des gouttelettes soit aux polymères adsorbés à l'interface. Cette barrière peut assurer la stabilité des émulsions en empêchant la coalescence entre les gouttelettes dispersées.

c- Mécanismes de déstabilisation

Pour éliminer ou minimiser les propriétés d'une émulsion, on peut déduire les mécanismes suivants :

- Augmentation de la tension interfaciale pour éliminer la stabilité thermodynamique ;
- Minimiser ou éliminer les films tensioactifs autour des gouttelettes ;
- Réduction de la charge des gouttelettes pour éliminer ou minimiser les barrières électriques.

Les gouttelettes peuvent se rapprocher les unes aux autres à une certaine distance. La force attractive entre les molécules (force de Van Der Waal) surmonte à la force répulsive des charges électriques. Par conséquent, la force dominante sera attrayante (figure 1.6) et la probabilité de coalescence entre les gouttelettes sera augmentée.

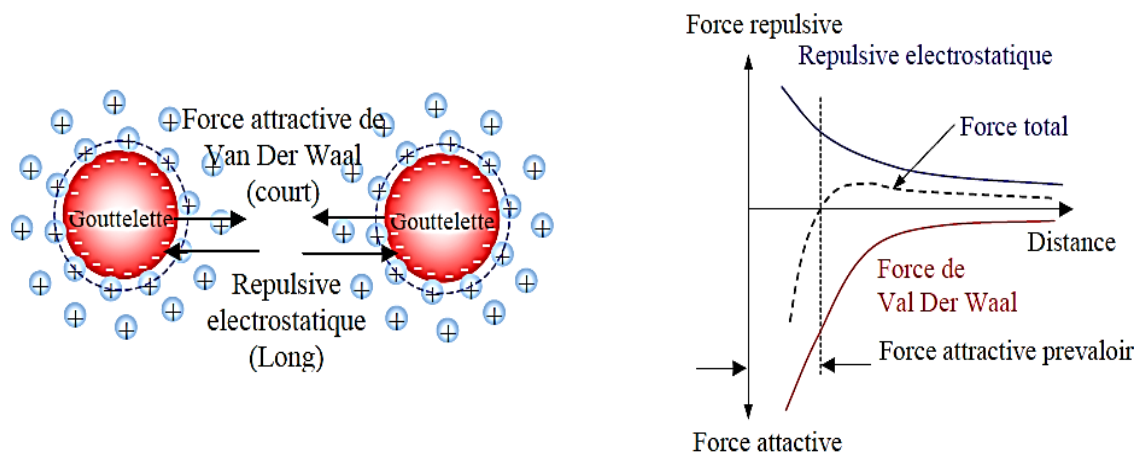


Figure 1.6 Diagrammes de force des gouttelettes d'huile et relation de la force répulsive, attractive et résultante avec la distance entre les gouttelettes d'huile (Rachu, 2005).

Afin d'atteindre les objectifs ci-dessus, différents mécanismes de déstabilisation peuvent être appliqués tel que :

- **Réduction de l'épaisseur de la couche diffuse** : quand on ajoute des ions aux eaux usées, ces ions seront attirés par les charges des gouttelettes. Ces ions sont entourés étroitement près des gouttelettes, et réduisent l'épaisseur de la couche diffusée. Cet effet entraîne la réduction du potentiel zéta, ainsi les gouttelettes peuvent se rapprocher les unes aux autres et avoir une grande possibilité de coaliser. Les contre-ions peuvent être ajoutés jusqu'à atteindre le point isoélectrique (potentiel zéta = 0). Cette méthode de déstabilisation ne peut pas inverser les charges de gouttelettes, quel que soit le nombre d'ions ajoutés.

- **Adsorption et neutralisation des charges** : On peut appliquer cette méthode par l'ajout des tensioactifs qui ont des charges opposées à celles présentes dans l'émulsion. Les tensioactifs ajoutés entraînent la déstabilisation des gouttelettes d'huile par adsorption et neutralisation des charges existantes. Cependant, en cas d'addition d'agents tensioactifs en surdose, ce mécanisme provoquera l'inversion et la ré-stabilisation de l'émulsion.

- **Coagulation** : le but de la coagulation est de déstabiliser les particules colloïdales. Certains sels métalliques peuvent former des complexes avec d'autres ions dans l'eau, tels que les ions hydroxydes. Ces complexes peuvent piéger les gouttelettes d'huile, ainsi ces gouttelettes peuvent être donc séparées de l'émulsion. Généralement les sels qui sont utilisés sont des sels métalliques multivalents.

– **Précipitation des tensioactifs** : comme la stabilité de l'émulsion est basée sur la présence de tensioactifs, la précipitation des tensioactifs peut certainement déstabiliser l'émulsion. Quand en ajoutant certains produits chimiques, les tensioactifs seront mis à réagir, formant un complexe sans propriété tensioactive. Des sels bivalents ou multivalents sont utilisés pour précipiter les agents tensioactifs, tels que FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , etc. Généralement, plus la valence est élevée, mieux est l'efficacité de précipiter les tensioactifs. Cependant, l'efficacité de la précipitation dépend également des types de sels et de tensioactifs dans une émulsion, ce qui devrait être vérifié par des tests expérimentaux.

Il convient de noter que ces différentes méthodes peuvent agir individuellement ou simultanément avec d'autres. Cependant, toutes les méthodes nécessitent l'addition de contre-ions ou de charges pour déstabiliser ou coaguler une émulsion huileuse.

1.1.4 Traitement des eaux usées huileuses

Les normes algériennes sur l'environnement stipulent que les rejets d'effluents liquides industriels (industrie mécanique) ne doivent pas contenir une concentration de DCO supérieure à 300 mg/L (selon le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006). Cette exigence est de plus en plus imposée, car ces fluides aqueux contiennent des huiles et des composés toxiques qui peuvent provoquer la destruction de certaines espèces du milieu aquatique et de graves perturbations à l'écosystème.

En raison des dangers des effluents huileux sur l'environnement, un traitement est nécessaire avant l'élimination, non seulement économiquement mais aussi pour mettre fin à la pollution des ressources en eau (Li et al., 2010). Le traitement de ces effluents peut entraîner la séparation huile/eau, l'amélioration de la qualité de l'eau, la récupération de l'huile, la réutilisation de l'eau et la protection des installations en aval et la conformité aux normes environnementaux.

De nombreuses techniques sont disponibles pour la séparation des émulsions huile-eau, à savoir ; les procédés physiques (séparation par gravité), chimiques (neutralisation), physico-chimiques (flottation, adsorption, membrane, coagulation et floculation), électrochimiques et biologique (boues activées).

a- Flottation : La flottation est une technique de séparation accélérée dans laquelle des bulles d'air sont injectées dans l'eau contenant des gouttelettes de liquides non miscibles (huile) ou des particules solides afin que les bulles d'air s'y attachent aux gouttelettes d'huile ou aux particules en suspension. La densité de l'huile étant inférieure à celle de l'eau, les gouttelettes de l'huile montent à la surface plus

rapidement permettant ainsi une séparation plus rapide, où ils sont piégées dans la mousse, et séparées de l'eau (Moosai and Dawe, 2003).

- b- Coagulation :** La technologie de la coagulation est largement utilisée dans les traitements de l'eau et des eaux usées en raison de sa capacité de déstabilisation des colloïdes. Il existe un certain nombre de mécanismes impliqués dans le processus de coagulation qui sont très importants pour former des floccs d'huile émulsionnée et des solides en suspension qui pourraient se déposer facilement et être finalement éliminés (Menezes et al., 1996).
- c- Traitement biologique :** son objectif principal est d'oxyder la matière organique en utilisant des microorganismes pour réduire la demande biochimique en oxygène (DBO). La réaction a lieu dans un réacteur entre les microorganismes et les eaux usées avec de l'oxygène dissous dans la phase aqueuse. Les principaux produits sont le dioxyde de carbone, l'eau et les nouvelles cellules. Le traitement biologique a été utilisé pour enlever les fluides émulsionnés (recueillir l'huile et les solides à partir de ces fluides) par plusieurs chercheurs tels que Baker et al., (1983) et Cheng et al., (2005).
- d- Les procédés membranaires :** Le procédé membranaire est le procédé de séparation qui est basé, principalement mais non entièrement, sur le concept de filtration. Physiquement, la membrane est le matériel perméable ou semi-perméable qui peut restreindre la motion de certaines espèces. Théoriquement, on peut toujours séparer certains composants d'émulsion à condition que la membrane choisie convient à la différence dimensionnelle.
Les procédés membranaires sont largement utilisées pour le traitement des d'eaux résiduaires huileuses, tels que, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (Hua et al., 2007; Sarfaraz et al., 2012; Um et al., 2001).
- e- Les procédés thermiques :** On distingue deux types de traitement thermique, le plus simple consiste en une combustion directe de l'émulsion usagée, l'autre est basé sur une évaporation. La phase aqueuse est ainsi évaporée et l'huile est récupérée à la fin de l'opération. Ces deux techniques s'adaptent à tous les types de fluides émulsionnés mais présentent un inconvénient majeur à savoir une

consommation d'énergie très importante. La distillation hétéro azéotropique apporte l'avantage de diminuer la consommation d'énergie, Le procédé est accompli par l'addition du produit chimique qui favorise la formation azéotropique (appelée extractant), Ceci réduira la température d'ébullition du système, et donc économisera l'énergie.

f- Autres techniques : d'autres techniques peuvent être aussi utilisées, entre autres on peut citer : la décantation, la coalescence, la centrifugation l'écémage et les procédés électrochimiques tel que l'électrocoagulation qui sera longuement discutée dans la suite de ce travail.

Le tableau 1.1 présente une revue bibliographique de quelques travaux de recherches, publiés dans la littérature dans le domaine de traitement des eaux usées huileuses par différents procédés qu'ils soient physico-chimiques, biologiques ou bien une combinaison entre les deux.

Tableau 1.1 Travaux antérieurs relatant le traitement eaux usées huileuses.**A) Physico-chimique**

Processus de traitement	Paramètres opératoires	Résultats	Références
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - pH= 5-11 - $i(A/m^2)=5-35$ - $t(\text{min})= 6-30$ - Électrode d'aluminium - Distance entre les électrodes=1Cm - Surface active =40Cm² - Volume de travail= 400Cm³ 	<ul style="list-style-type: none"> - Conditions optimal : $t=22\text{min}$, $\text{pH}=7$, $i=250A/m^2$. - Rendement d'élimination : DCO=89,63% Turbidité= 99,37%. 	(Tir et Moulay-Mostefa, 2008)
Centrifugation	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation d'un pilote de centrifugation à grande échelle - L'ajout des petites quantités d'un sel coagulant afin d'obtenir la rupture de l'émulsion (CaCl₂ entre 0,01–0,5 M). 	<ul style="list-style-type: none"> - L'efficacité de l'élimination de l'huile est atteint jusqu'à : 92–96% 	(Cambiella et al., 2006)
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Électrodes en aluminium (100 mm × 50 mm × 12 mm) - Surface active =$5,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ - volume de réacteur= $1,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. - procédé batch avec recyclage du liquide. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement d'élimination : DCO=92% Turbidité= 99%. 	(Bensadok et al., 2008)
Ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Utilisation des membranes céramiques tubulaires. - La concentration d'huile= 1% w/w. 	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement d'élimination de la DCO entre 92 and 96%. 	(Lobo et al., 2006)
Utilisation des coagulants inorganique	<ul style="list-style-type: none"> - Coagulants utilisée : CaCl₂, AlCl₃ avec une concentration de 5 to 40 g L⁻¹. - Température entre 20-80°C. 	<ul style="list-style-type: none"> - Une déstabilisation a T au-dessus de 40°C. - La phase aqueuse restante a une turbidité entre 200 et 100 NTU. 	(Ríos et al., 1998)
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Électrodes en Fer ; - $I(A/m^2)= 0,0009-0,02$; - $\text{pH}= 3,5-7,9$; - NaCl=1,5%-3,5%. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'efficacité d'élimination de l'huile a montré ses meilleures valeurs (>95%), pour des densités de courant élevées et un pH d'environ 7. 	(Fouad, 2014)
Microfiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Membranes de microfiltration en céramique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Élimination de la DCO obtenue (75,5 à 90,3%). - O & G (huile et graisse) retrait (97,2 à 99,7%). 	(Schoeman and Novhe, 2007)

B) Traitement biologique

Processus de traitement	Paramètres opératoires	Résultats	Références
Bioréacteur semi-batch anaérobie thermophile	<ul style="list-style-type: none"> - Volume de travail 5 L ; - Temps de rétention (600 h) ; - Température (25 à 75°C) ; - pH entre 6,8 – 7,2 ; - Orthophosphate de sodium ajouté = 5 mg/L/jour. 	<ul style="list-style-type: none"> - La température optimale de fonctionnement est entre 40 et 60°C ; - élimination de 97,27% de la DCO. 	(Cheng et al., 2006)
Bioréacteur batch	<ul style="list-style-type: none"> - DCO_{initial} = 560 mg /L ; - Température (15 à 30°C) ; - pH entre 4 et 10,2 ; - Différentes doses DAP (di-ammonium de phosphate) allant de 100 à 400 mg/L ; - débits d'air allant de 15 à 35 mL/min. 	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la DCO avec l'augmentation de la température et du temps d'incubation (entre 100 et 200 mg/L à 30°C) ; - Le pH optimal entre 6,0 et 7,5 ; - la dose optimale de DAP est de 300 mg/L. 	(Deepak et al., 1994)
La digestion anaérobie thermophile (55°C).	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Utilisation d'un réacteur anaérobie à film fixe ;</i> - La charge initiale composée par le vin comme seule source de carbone (co-substrat); - volume de réacteur = 3 L ; - La concentration initiale de la biomasse attaché = 0,063 kg VSatt / kg Siran ; - T=55±1 °C ; - Recirculation des effluents= 8-12 L/h ; - Support utilisé (coated SIRAN) = 300mL ; - Type de biomasse utilisée : coated SIRAN ; 	<ul style="list-style-type: none"> - Émulsions des huiles de coupe était toxique et effectivement réduit la biodégradation de la vinasse ; - l'efficacité d'élimination de la DCO = 85,8% - COT = 58,1% ; - très faible production de biogaz (V= 0,002m³ CH₄/m³day) ; - COW était toxique et effectivement réduit biodégradation de la vinasse ; - L'émulsion d'huiles de coupe a un effet négatif sur la vitesse de production de méthane. 	(Perez et al., 2006)
La digestion anaérobie thermophile par un lit fluidisé	<ul style="list-style-type: none"> - Support utilisé (coated SIRAN) = 252.6 g ; - Volume de travail = 0.4 L ; - Taux de recirculation= 30L/h ; - HRT entre 12 et 2 h ; 	<ul style="list-style-type: none"> - L'efficacité d'élimination de la DCO>70% (HRT= 2 h), avec une charge de DCO=51 kg COD/m³ après une période de 92jrs de fonctionnement ; - Une faible production de biogaz ; - Le traitement biologique ne conduit pas à la production de boues huileuses (considérés comme des déchets dangereux dans la législation actuelle) 	(Perez et al., 2007)

C) Combinaison

Processus de traitement	Paramètres opératoires	Résultats	Références
Électrocoagulation (EC) comme prétraitement pour la microfiltration (MF)	<ul style="list-style-type: none"> - Électrodes en aluminium ; - Membrane de cellulose ; - Différent concentrations d'huile de coupe (0,1, 0,5 et 1,0% (v/v)) ; - Conductivité = $700\mu\text{S} \cdot \text{Cm}^{-1}$ - pH entre 6 et 7.5 ; - Volume de travail = 1L ; - La surface active = $4 \times 5 \text{Cm}^2$; - Distance entre les électrodes = 1 Cm ; - $i = 200 \text{ mA}$; - Temps d'EC = 30 min ; - Le surnageant est filtré après 5, 10, 15 et 30 min d'EC. 	<ul style="list-style-type: none"> - Le prétraitement EC améliore la perméabilité ; - Le temps de prétraitement par EC court (10 min), était suffisant pour réduire considérablement le colmatage des pores, même pour des concentrations élevées d'émulsions d'huile de coupe. - L'élimination d'huile par les membranes augmentait avec la concentration des huiles de coupe, jusqu'à 70% pour la concentration la plus élevée utilisée (1,0%). 	(Milić et al., 2016)
Combinaison entre : réacteur biologique à membrane (MBR) et l'ultrafiltration	<ul style="list-style-type: none"> - Tester des rejets de 4 usines. 	<ul style="list-style-type: none"> - Attendre à une élimination de la DCO de l'ordre de 90%. 	(Sutton et al., 1994)
Un procédé combiné composé : Déstabilisation / décantation, UF, et évaporation	<ul style="list-style-type: none"> - $\text{DCO}_{\text{initial}} = 67,000 \text{ mg/L}$; - Les sels de coagulant utiliser pour le prétraitement de déstabilisation : CaCl_2, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 	Rendement d'élimination de la DCO est : <ul style="list-style-type: none"> - 50% quand elle est traitée par UF après un prétraitement de déstabilisation ; - 70% quand elle est traitée par évaporation après un prétraitement de déstabilisation. 	(Gutiérrez et al., 2011)

1.2 Procédé d'électrocoagulation

Les eaux usées huileuses contiennent des émulsions qui sont très stables du fait de la présence d'agents tensioactifs et co-tensioactifs. En raison de leur stabilité, ces émulsions décantent très mal, sont donc difficiles à séparer au moyen de simples séparateurs gravitaires. Il est bien connu que l'efficacité des procédés chimiques de traitement est confrontée aux problèmes de l'élimination des boues formées par les floccs chimiques. Par conséquent, il existe une forte demande pour le développement de méthodes de traitement avancées, rentables et respectueuse de l'environnement pour les

eaux usées huileuses afin de répondre à des exigences environnementales qui sont toujours plus strictes. D'autre part, la purification des effluents industriels et urbains par électrocoagulation (EC) connaît actuellement une renaissance.

L'électrocoagulation n'est pas une nouvelle technologie. En effet, la littérature indique qu'elle a été découverte au cours des cent dernières années. Par exemple, au cours de la fin du 19^{ème} siècle, plusieurs usines de traitement de l'eau à grande échelle ont été réalisées à Londres (Matteson et al. 1995), tandis que des usines électrolytiques de traitement des boues étaient en opération dès 1911 dans diverses régions des États-Unis (Vik et al., 1984). L'EC a été utilisée sans véritablement connaître un succès et sans acceptation dans les industries.

Pendant les années 1930, cette technologie a été abandonnée en raison de la concurrence avec d'autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Dans les années 80 le développement et l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Son efficacité dans le traitement de l'eau et des eaux usées a été démontrée pour divers types de polluants tel que, les métaux, les anions, les colorants, les matières organiques (DBO, DCO), solides en suspension, colloïdes et même l'arsenic (Casillas et al., 2007). Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est en partie dû à la relative diminution des coûts d'investissement et d'exploitation. Le tableau 1.2 présente un résumé des applications et des évolutions de ce procédé.

Tableau 1.2 Application d'EC au traitement des effluents liquides et matériaux d'électrodes utilisés.

Type de l'eau traité	Type d'électrodes	Efficacité du traitement (%)	Références
Eaux usées textiles	Al	DCO : 70 Turbidité : 90	(Zodi et al., 2010)
Eaux usées de papeterie	Al Al/Fe Fe/Al Fe	DCO : 86 (Fe) Couleur : 92 (Al) Phénol : 96 (Fe)	(Katal and Pahlavanzadeh, 2011)
Emulsion d'huile dans l'eau	Al/SS	DCO : 90 Turbidité : 99	(Tir et Moulai-Mostefa, 2008)
Eaux usées de biodiesel	Al/Graphite	DCO : 55 SS : 98	(Chavalparit et Ongwandee, 2009)
Eaux usées d'usine laiterie	Fe	DCO : 70 Turbidité : 100 TS : 48	(Kushwaha et al., 2010)
Eaux usées contenant du cadmium, nickel, et cyanure	Fe	Cd : 99 Ni : 99 Cyanure : 100	(Koby et al., 2010)
Eaux de surface contenant une forte concentration de la matière organique naturel	Al	DCO : 80 UV ₂₅₄ : 91 (absorbance)	(Vepsäläinen et al., 2009)
Eau contenant du phosphate	Al Fe	100	(Lacasa et al., 2011)
Eaux souterraines contaminées par l'arsenic	Al Fe	99	(Koby et al., 2011)
Eaux usées de cokéfaction	Fe/Ti(Titane)	Couleur : 91	(Zhang et al., 2011)
Eau potable contaminée par le fer	Mg/Fe	98	(Vasudevan et al., 2009)

1.2.1 Principe de l'EC

Le processus d'EC est une technique de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'une électrode sacrificielle, elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes associés concourant au traitement de la pollution dans l'eau. La synergie entre ces mécanismes dépend des cations métalliques produits in situ, les hydroxydes de métal qui en sont issus, les espèces ioniques présentes dans le milieu aqueux et des microbulles de gaz électrolytiques produites. Tel que son nom l'indique, ce procédé est une technologie qui se trouve à l'interaction des trois technologies fondamentales qui sont l'électrochimie, la coagulation et la flottation (Figure 1.7) (Holt et

al., 2005). Ces trois technologies ne sont pas tout à fait indépendantes, ce qui rend difficile l'identification détaillée des différents phénomènes mis en jeu dans le traitement par l'électrocoagulation (la difficulté d'étudier séparément ces techniques).

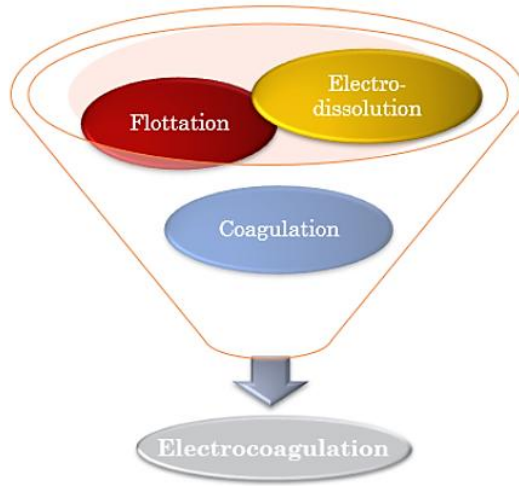


Figure 1.7 Types d'interactions survenues dans un processus d'EC (Holt et al., 2005).

Ce processus a été proposé comme une alternative avancée à la coagulation chimique dans l'élimination des polluants des eaux brutes et des eaux usées. Dans cette technologie, les cations métalliques sont libérés dans l'eau par l'intermédiaire de dissolution des électrodes métalliques sous l'effet d'un courant électrique, contrairement au processus de coagulation classique qui libère en solution des ions métalliques par ajout externe de sels métalliques. Le procédé s'opère à l'aide d'électrodes plongées dans le milieu aqueux, tel que présenté par la figure 1.8.

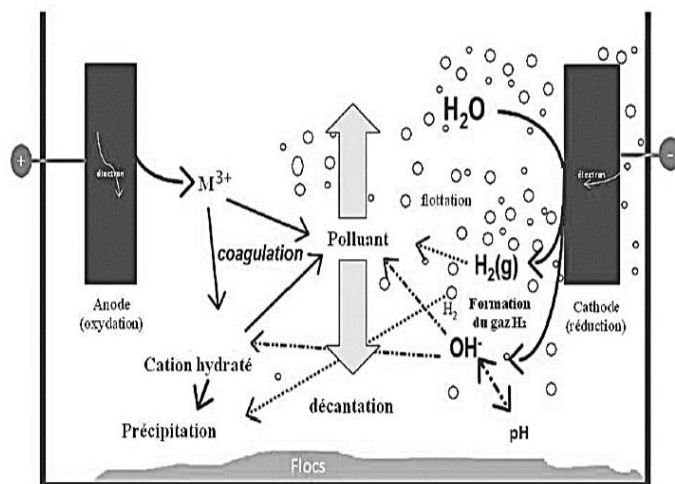


Figure 1.8 Schéma du principe d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (Holt et al., 2005)

Généralement le processus d'EC comporte trois étapes successives (Mollah et al., 2001) :

- Formation de coagulants, par oxydation électrolytique d'électrodes sacrificielles ;
- Déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la rupture des émulsions ;
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

Le mécanisme de déstabilisation des polluants, les particules en suspension et de la rupture des émulsions a été décrit en grandes étapes et peut être résumé comme suit :

- Compression de la double couche diffuse autour de l'espèce chargée, ce qui est obtenu par les interactions des ions générés par dissolution d'électrode sacrificielle, due au passage du courant à travers la solution.
- La neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le milieu, provoquée par les contre-ions, produite par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent suffisamment la répulsion électrostatique interarticulaire de sorte que l'attraction de van der Waals prédomine, provoquant ainsi la coagulation.
- La formation de floc, formés à la suite de la coagulation, emprisonnent les particules colloïdales qui n'ont pas été complexées.

Dans le cas de la coagulation floculation de la matière organique avec le sulfate d'aluminium, ces mécanismes peuvent être identifiés à la figure 1.9 qui met en évidence les principaux mécanismes de la coagulation en fonction du dosage en aluminium et du pH du milieu.

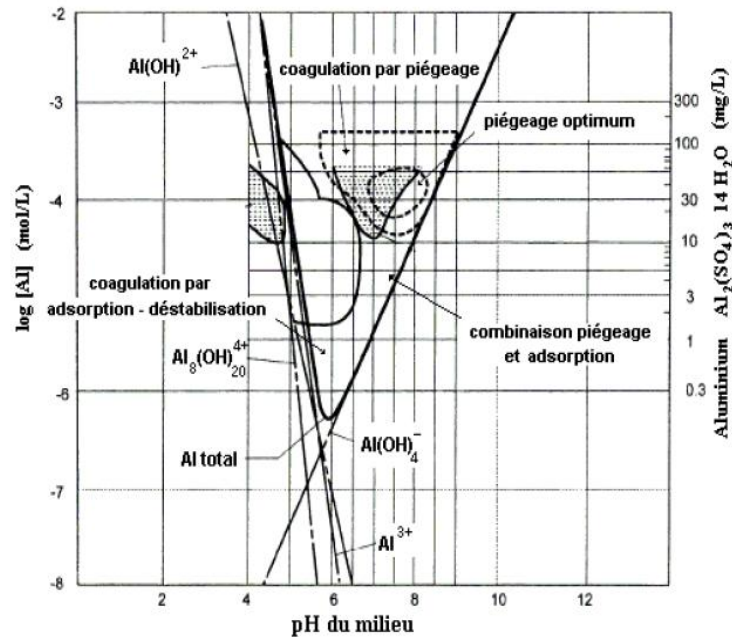


Figure 1.9 Mécanismes de la coagulation en fonction de la dose en aluminium et du pH du milieu (Li et al., 2015).

D'après cette figure on peut distinguer trois zones :

- Zone de coagulation-floculation par neutralisation des charges (adsorption-déstabilisation) ;
- Zone de coagulation-floculation par piégeage, où les particules colloïdales sont piégées par recouvrement avec $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ et précipitent ;
- Zone mixte, cette zone indique le domaine où peuvent coexister les deux mécanismes précédents.

Toutes les zones situées en dehors du diagramme sont des zones de stabilité colloïdale qui correspondent soit à la formation d'espèces ne permettant pas la coagulation comme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, soit à une concentration en aluminium trop faible.

1.2.2 Les réactions aux électrodes

Dans le système d'EC, il existe de multiples réactions électrochimiques se produisant simultanément au niveau des anodes et des cathodes lorsqu'un potentiel électrique est appliqué. Ces réactions peuvent être répartis aux principaux réactions qui causent une déstabilisation des polluants par des cations métalliques forment in situ (électro-dissolution anodique), ces cations jouent le rôle d'un agent coagulant, et les réactions secondaires telles que la formation de microbulles de gaz électrolytiques (hydrogène) par réduction à la cathode.

Les électrodes les plus couramment utilisées sont celles en fer et en aluminium du fait de leur faible coût et leurs formes ioniques de valence élevée (Al^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+}). Dans cette étude nous avons utilisé ces deux matériaux, par conséquent, il est nécessaire de bien comprendre leur comportement, caractéristiques chimiques et électrochimiques.

Cependant, certains chercheurs ont utilisé d'autres types d'électrodes dont les plus importants sont regroupés dans le tableau 1.2.

Les principales réactions mises en jeu aux électrodes sont :

A l'anode

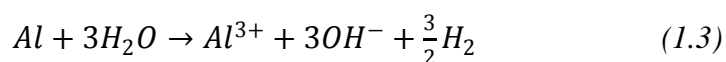
Les réactions électrochimiques au niveau du matériau de l'anode commencent par l'électro-dissolution, où la principale réaction qui se produit est celle de la production de cations métalliques. Cette demi-réaction d'oxydation entraîne la solubilisation du métal sous la forme suivante :



✓ *Anode en aluminium :*



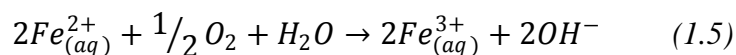
Du fait du potentiel standard très négatif du couple Al/Al^{3+} , l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions catalyseurs tels que les chlorures (Zongo, 2009).



✓ *Anode en fer :*



Les ions ferreux précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène ;comme en présence d'oxygène dissous dans l'eau (Zongo, 2009) :



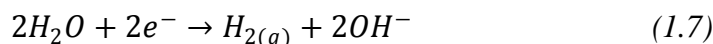
A la cathode

La principale réaction à la cathode conduit à la formation de microbulles d'hydrogène par hydrolyse de l'eau. Cette demi-réaction est, en fonction du pH du milieu.

Sous conditions acides :



Sous conditions basiques :



La formation d' $H_{2(g)}$ à la cathode aide les particules résultantes de la floculation à flotter. En réduisant ainsi la formation des dépôts sur la cathode, tout en augmentant le rendement. La libération d'espèces OH^- en solution entraîne une augmentation du pH du milieu. Celle-ci augmente l'alcalinité de la solution aqueuse. Néanmoins, une augmentation du pH a des effets sur le processus d'électrocoagulation. En effet, celle-ci a une influence notamment sur les mécanismes de coagulation.

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes (OH^-) générés par des réactions d'électrode et l'espèce dominante dépend du pH de milieu. Dans le cas de l'aluminium et du Fer, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques tels que :

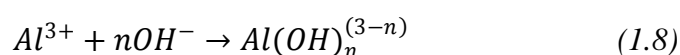
- Diverses espèces monomères telles que : $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_4^-$ aussi des espèces polymères telles que $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, et $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, qui se transforment finalement en $Al(OH)_3$, dans le cas des électrodes en aluminium (Can et al., 2003).

- Les ions ferriques générés par oxydation électrochimique de l'électrode de fer peuvent former les espèces suivantes : $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(H_2O)_2^+$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ et $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$ (Koby et al., 2009).

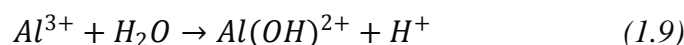
1.2.3 Chimie d'Aluminium et de Fer

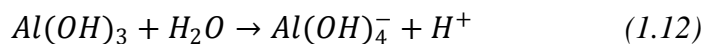
a- Chimie d'Aluminium

Les ions Al^{3+} , sont des ions qui se présentent dans l'eau sous forme hydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais on écrit Al^{3+} pour simplifier l'écriture. L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



En fonction du pH de la solution, les ions Al^{3+} peuvent prendre les formes suivantes :





Afin de pouvoir établir les variations de ces hydroxydes d'aluminium en fonction du pH, un diagramme de solubilité du précipité $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ est présenté sur la figure 1.10.

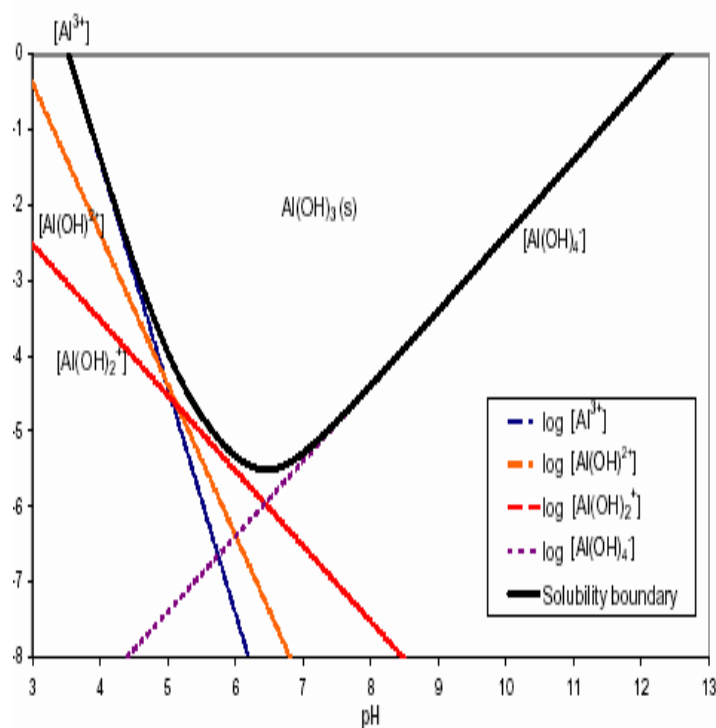


Figure 1.10 Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ à 25°C à différents pH (Holt et al., 2002).

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien entre deux espèces solides. Pour l'aluminium, Pourbaix a considéré les espèces solides Al, Al_2O_3 hydraté, Al_2O_3 anhydre et $\text{Al}(\text{OH})_3$; les espèces ioniques Al^{3+} et AlO_2^- ainsi que les réactions d'oxydation d'aluminium pour établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (figure 1.11). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

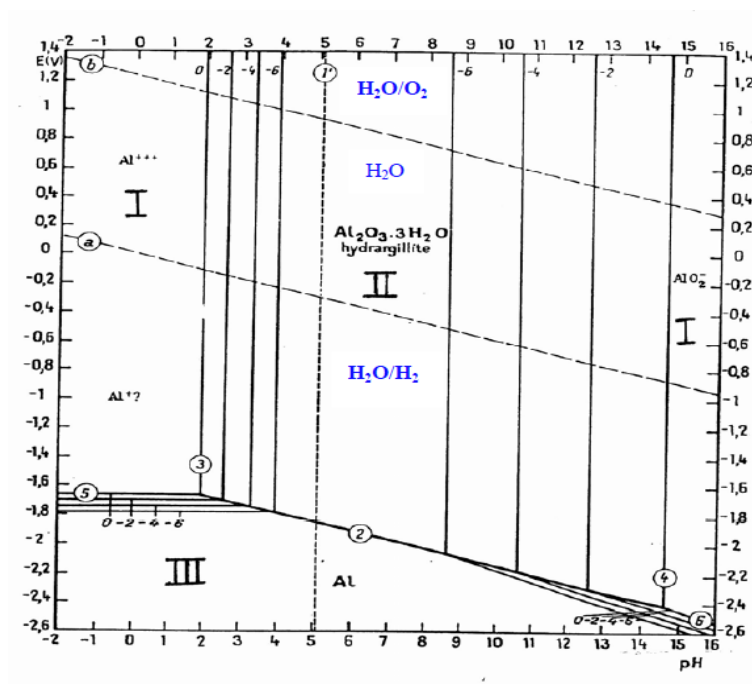
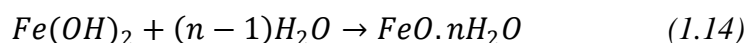
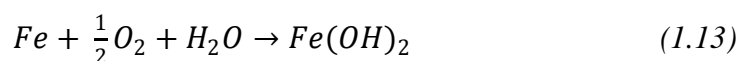


Figure 1.11 Diagramme d'équilibres tension – pH, du système aluminium / eau (Bensadok, 2007)

b- Chimie de Fer

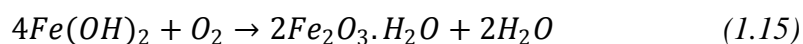
Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes (Casillas et al., 2007):

- L'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux. L'oxydation du fer en présence d'eau forme dans un premier temps l'hydroxyde ferreux, puis toujours en présence d'eau donne l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes :



Les sels ferreux ont une couleur verte mais du fait de la présence de l'oxygène, l'oxyde prend une couleur très sombre à cause de la présence de fer trivalent.

- L'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique. L'exposition à l'air par la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique selon la réaction suivante :



Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge-brune, pouvant parfois être très sombre. Il existe plusieurs formes d'oxydes ferriques, non magnétique α - Fe_2O_3 ou magnétique δ - Fe_2O_3 .

- L'oxyde magnétique hydraté ferreux-ferrique (magnétite). La magnétite de fer est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique qui forme une couche protectrice de couleur noire. Elle peut être représentée comme résultant de la réaction :



Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. Certaines de ces réactions se déroulent pendant l'électrocoagulation.

La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH (figure 1.12), de la composition de la solution en présence de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré d'hydratation.

La figure 1.13 donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix.

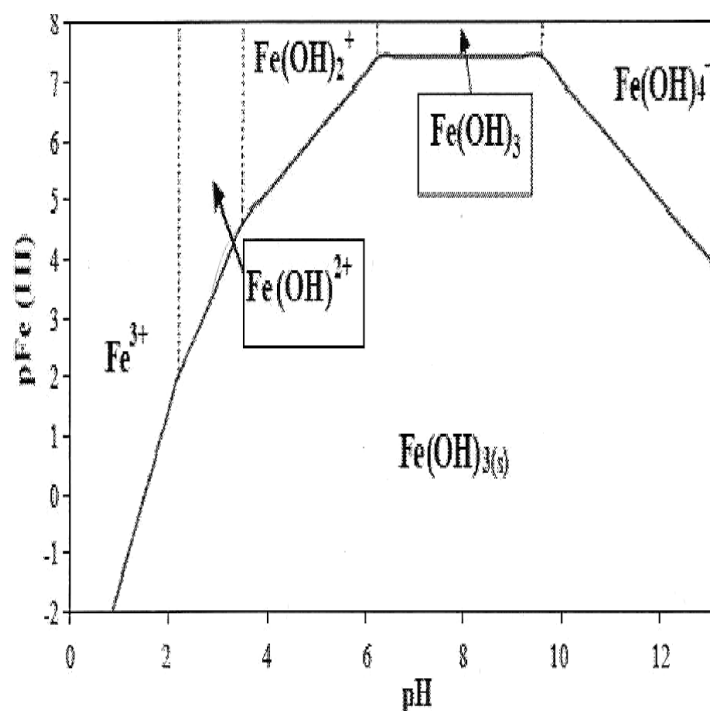


Figure 1.12 Diagramme de zones de prédominance des espèces chimiques de Fe (III) dans une solution aqueuse (Aoudjehane et al., 2010)

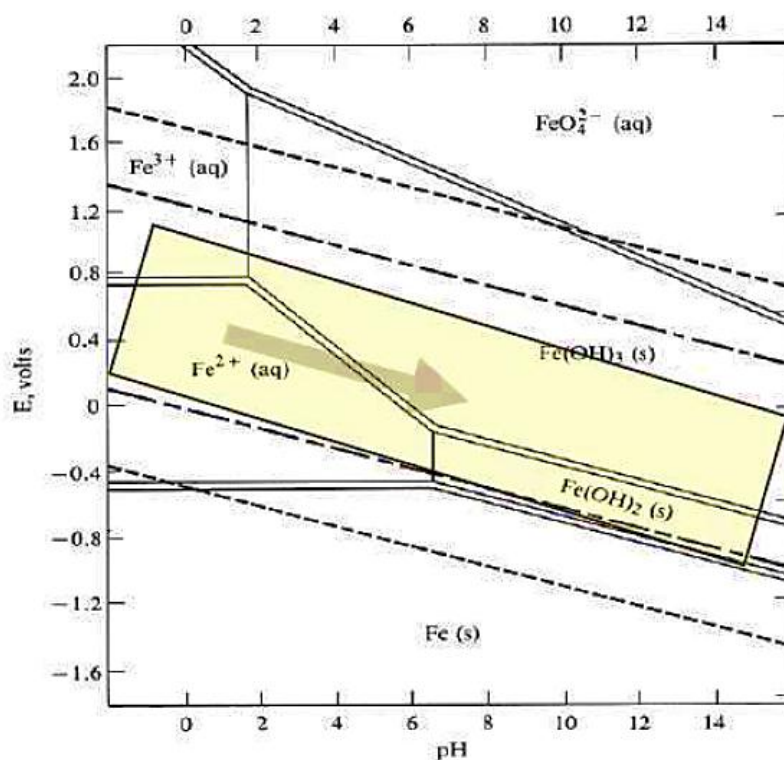


Figure 1.13 Diagramme de Pourbaix du fer (Zodi, 2012)

c- Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont l'oxydation du métal à l'anode, et la réduction de l'eau à la cathode, une relation simple pour déterminer la quantité du matériau d'électrode qui peut être dissous est dérivée de la loi de Faraday lorsque le courant électrique et le temps de traitement sont connus.

$$m = \frac{I.t.M}{e.F} \quad (1.17)$$

Où :

m : La quantité de matériau d'électrode dissoute (g.cm^{-2}) ;

I : La densité de courant (A.cm^{-2}) ;

t : Le temps d'électrocoagulation (en secondes) ;

M : La masse moléculaire du matériau d'électrode (g.mol^{-1}) ;

e : Le nombre d'électrons dans la réaction d'oxydation / réduction ;

F : La constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).

Selon cette équation, la quantité d'aluminium produite à la cathode dépend beaucoup plus de la durée du traitement et de la charge électrique ajoutée par un volume unitaire. Le

système d'alimentation en courant électrique dans les procédés d'EC détermine la quantité d'ions Al^{3+} ou Fe^{2+} libérés par les électrodes. Pour l'aluminium, la masse équivalente électrochimique est de $335,6 \text{ mg.A}^{-1}.\text{h}^{-1}$, et pour le fer sa valeur est de $1041,0 \text{ mg.A}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Sahu et al., 2014).

Cette loi permet d'estimer la masse théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement faradique qui est le rapport de la perte de masse effective des électrodes lors des expériences m_{exp} à la masse théorique libérée donnée par la loi de Faraday m_{the} :

$$\phi = \frac{m_{exp}}{m_{the}} = \frac{3.F}{M.I.t} \Delta m_{exp} \quad (1.18)$$

Le rendement faradique peut souvent être supérieur à l'unité en raison de la dissolution chimique du métal.

d- Surtension nécessaire

Par application d'un courant électrique (I) entre les électrodes de la cellule, le processus électrolytique s'enclenche par l'activation forcée des demi-réactions d'oxydoréduction. Toutefois, pour ce faire, il est nécessaire d'appliquer un différentiel de potentiel minimum (Volt). Ce différentiel de potentiel, nécessaire à la polarisation des électrodes, se définit comme étant la somme des composantes suivantes :

$$E = E_{équilibre} + \eta_{total} \quad (1.19)$$

Avec :

$$\eta_{total} = \eta_{cathode} + \eta_{anode} + \eta_{ohmique} \quad (1.20)$$

Tel que :

$\eta_{cathode}$: La surtension associée à la cathode ;

η_{anode} : La surtension associée à l'anode ;

$\eta_{ohmique}$: La surtension ohmique.

La surtension ohmique est liée à la résistance de la solution par la relation suivante :

$$\eta_{ohmique} = \frac{I.d}{A.K} \quad (1.21)$$

Où :

d : La distance entre les électrodes (m) ;

A : La surface anodique des électrodes (m^2) ;

K : La conductivité de la solution (mS/m).

Le terme $E_{\text{équilibre}}$ représente le potentiel de réduction des demi-réactions à l'équilibre et le terme η représente la surtension d'électrodes en (volt). Ce potentiel peut être évalué à partir de l'équation de Nernst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_R} \quad (1.22)$$

Avec :

E : Potentiel de réduction à l'équilibre (volt) ;

E^0 : Le potentiel standard (volt) ;

R : La constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T : La température en Kelvin ;

F : La constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}) ;

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

C_0 et C_R : les concentrations (mol.L^{-1}) des formes oxydées et réduites du couple redox.

1.2.4 Combinaisons d'électrocoagulation et d'autres technologies de traitement des eaux

Plus les technologies de séparation des boues, la filtration, la flottation, et la sédimentation, d'autres technologies de traitement de l'eau ont également été associées à l'EC. Des recherches récentes ont été portées sur le développement d'un procédé de combinaison basé sur les technologies électrochimiques. L'électrocoagulation a été combinée avec des coagulants chimiques (Can et al., 2006), Fenton-oxydation (Kabdaşlı et al., 2010), ozone (Hernández-Ortega et al., 2010), photocatalyse (Boroski et al., 2008), biofiltration (Yu et al., 2005) et traitement biologique (Alinsafi et al., 2005; Yetilmezsoy et al., 2009).

Kabdaşlı et al., (2010), ont utilisé un procédé combiné EC-Fenton pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds des effluents. Des électrodes en acier inoxydable ont été employées. Le processus combiné a permis une amélioration de l'élimination des matières organiques par rapport à l'EC seule.

Can et al., (2006), ont étudié l'effet de l'ajout d'un coagulant chimique tels que le chlorure de polyaluminium (PAC) ou l'alun sur l'efficacité d'élimination de la DCO pour le traitement des eaux usées textiles par EC. La combinaison d'EC avec le PAC était trouvé plus efficace que celui avec l'alun.

Alinsafi et al., (2005), ont combiné l'EC avec un traitement biologique pour le traitement d'une eau usée textile (Drimarene K2LR CDG Blue), ils ont testé la biodégradabilité avant et après le prétraitement. La combinaison a accru la biodégradabilité par rapport à un traitement biologique seul.

1.3 Biodégradation par voie biologique

L'un des principaux gains que l'on peut constater par l'utilisation de la biotechnologie, est la réduction de la DCO et la détoxification. En présence de nourriture abondante, les microorganismes vont se développer rapidement et auront tendance à former des masses floconneuses plus au moins compactes. Le floc bactérien ainsi défini, permettra l'oxydation des matières biodégradables.

La biodégradation est une dégradation biologique effectuée par les êtres vivants (bactéries, champignons...). Elle est due à l'abondance et à la variété des micro-organismes dans le milieu considéré. Depuis des décennies, les micro-organismes ont été utilisés pour dégrader la pollution dans les rejets, pour traiter les eaux usées domestiques.

Selon Jiang et al., (2002), la biodégradabilité des substances organiques est le degré de modification des caractéristiques physiques et chimiques et de la structure moléculaire des substances organiques au cours de la dégradation par les microorganismes.

Au cours des 20 dernières années, le développement rapide de la microbiologie et de la biochimie a permis d'obtenir un traitement très efficace des effluents des déchets industriels toxiques tels que les émulsions d'huile de coupe.

Le principe de l'épuration par voie biologique consiste à utiliser des microorganismes pour réaliser la métabolisation de la pollution organique soluble et colloïdale.

Trois principaux mécanismes de dégradation de la matière organique interviennent dans l'épuration biologique :

- L'hydrolyse : Les réactions d'hydrolyse transforment les molécules de taille importante (considérées lentement biodégradables) en molécules plus simples susceptibles de traverser les membranes cellulaires et être directement assimilées par les bactéries.
- La croissance : Les composés facilement biodégradables sont directement utilisés par les bactéries hétérotrophes pour leur besoin de métabolisme et de croissance. Au cours de ce processus, une partie de la matière organique est utilisée pour l'élaboration du matériel intracellulaire alors que l'autre partie est oxydée pour produire l'énergie nécessaire au métabolisme.

- La lyse bactérienne (concepts de décès) : La diminution de la masse bactérienne dans les boues activées peut être expliquée par de nombreux concepts : besoins énergétiques de métabolisme des cellules, décès, respiration endogène, consommation des réserves, prédation entre micro-organismes.

Selon le type des microorganismes présents, la biodégradation s'effectue soit par voie aérobie (ce qui nécessite la fourniture d'oxygène) ou par voie anaérobie (absence totale d'oxygène).

1.3.1 Biodégradation aérobie

La multiplication des microorganismes nécessite la consommation de différentes substances appelées substrats, hydrolysées, servant soit à la constitution de nouvelles cellules, soit à la production d'énergie permettant l'assemblage des molécules élémentaires. Lors de la production d'énergie, une substance, réduite est oxydée et les électrons sont transférés à un accepteur d'électrons alors réduit (l'oxygène). Le processus global de la respiration aérobie par la biomasse hétérotrophe est montré schématiquement dans la Figure (1.14). Lors de croissance bactérienne en milieu aérée, la répartition de la matière organique (S) exprimée en unités de DCO selon les voies catabolique (oxydation) et anabolique (synthèse) est caractérisée par un rendement de conversion Y_H , défini comme la masse de biomasse produite par la quantité de pollution éliminée. Dans les processus biologiques, généralement une réduction de la masse cellulaire a été observée. Ceci est expliqué par la mortalité cellulaire (lyse) ou également par la respiration endogène (consommation des réserves intracellulaires en absence de substrat exogène).

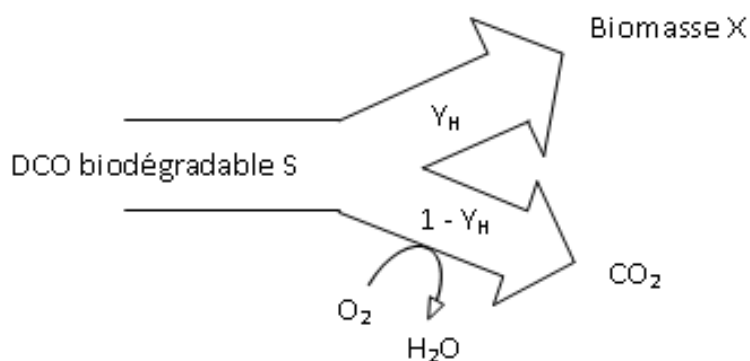


Figure 1.14 Schéma illustrant le principe d'utilisation de la matière organique en aérobie.

La biodégradabilité aérobie des substances organiques peut être affectée au cours des processus par les changements d'un des facteurs suivants (Jiang et al., 2002) :

- Le taux d'élimination des substances organiques ;
- La quantité d'oxygène consommée ;
- Les produits résultant de la dégradation ;
- L'activité microbienne.

Afin d'étudier plus spécifiquement les caractéristiques de l'effluent à traiter et les processus biologiques de dégradation de la matière organique, il est nécessaire de surveiller l'activité biologique, qui consiste à l'évaluation qualitative (type de microorganisme) et /ou quantitative (masse, activité biologique, etc.) de la biomasse qui s'avère primordial pour bien cerner l'évolution des différentes espèces microbiennes (Gilbert et al., 2005).

De nombreuses techniques ont été développées pour le suivi de l'activité de la biomasse, tel que la mesure d'enzymes spécifiques (Le Bihan and Lessard, 1998), la mesure de l'ATP (Jørgensen et al., 1992), la consommation de substrat (Block et al., 1988) et la consommation d'oxygène (Cárdenas-González et al., 1999), où cette dernière ne nécessite aucun réactif ni appareil complexe lors de l'essai, elle est également rapide et demande très peu de manipulation (Gilbert et al., 2005).

La respirométrie

La respirométrie est une technique de mesure et d'interprétation de la vitesse de consommation d'oxygène par les microorganismes qui est associée à la croissance de la biomasse et à la consommation du substrat, dans des conditions expérimentales bien définies. Witzig et al., (2002), ont considéré que la valeur du taux d'absorption d'oxygène était équivalente à l'activité métabolique globale de la communauté de boues et ont mesuré l'activité métabolique des bactéries présentes dans la boue de filtration membranaire.

Initialement l'application de cette technique a été principalement concentrée sur la mesure de la demande biochimique en oxygène des eaux usées (DBO), mais plus tard elle a été développée et commencée à créer beaucoup d'intérêt pour le contrôle du processus biologique. Pendant la décennie passée la respirométrie a été utilisée soit pour l'évaluation de l'activité bactérienne des procédés avec biomasse en suspension (Benes et al., 2002), soit pour l'obtention des caractéristiques bio-cinétiques (Strotmann and Windecker, 1997), soit aussi pour observer les effets de substances toxiques sur les processus d'oxydation (Cui et al., 2005; Le Bonté, 2003). Cette technique est considérée comme un des émetteurs d'informations les plus importants sur la performance des stations d'épuration, les

caractéristiques des eaux usées, la dégradabilité des flux concentrés spéciaux ainsi que les paramètres nécessaires à la modélisation mathématique. L'oxygène appauvri lors de l'expérience respirométrique est dû à sa consommation par les microorganismes contenus dans les eaux usées pour leur propre survie (respiration endogène) et pour l'oxydation des matériaux biodégradables (respiration exogène). Dans des conditions aérobies, les microorganismes consomment de l'oxygène relativement à la matière organique et la biomasse présente dans l'échantillon.

Expérimentalement, l'activité respirométrique (r_{O_2} : Vitesse de consommation d'oxygène) de la biomasse est déterminée en mesurant la décroissance de la concentration en oxygène dissous dans un échantillon de boues activées, où la pente de la droite obtenue correspond à r_{O_2} (Figure 1.15).

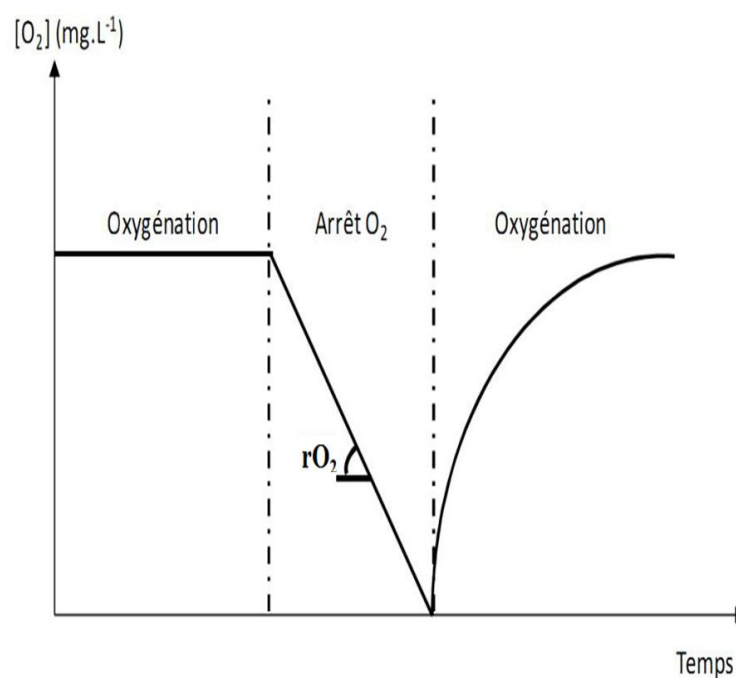


Figure 1.15 Mesure de la respiration des microorganismes.

1.3.2 Biodégradation anaérobie

La digestion anaérobie est un processus naturel biologique qui permet de transformer la matière organique dégradabile en méthane en absence d'oxygène. Elle comprend plusieurs étapes biochimiques, dont l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse, qui correspondent à l'action de différents groupes bactériens indépendants, à savoir les bactéries hydrolytiques, les bactéries formant des acides et les

bactéries méthanogènes pour convertir la matière organique en gaz de méthane et dioxyde de carbone (Sterling et al., 2001).

Le processus de méthanisation se déroule en trois étapes majeures où les étapes d'hydrolyse et d'acidogénèse peuvent être regroupées du fait que les deux groupes de bactéries ne soient pas bien distincts (Figure 1.16). La digestion anaérobie est catalysée par des régimes de température plus ou moins élevées, mésophile (32-42°C) ou thermophile (50-57°C), favorables aux cinétiques biochimiques.

La méthanisation est un processus biologique naturel qui permet de convertir la matière organique (glucides, lipides, protéines) en éléments simples (CH_4 , CO_2 , NH_3 et H_2S) grâce à l'action des bactéries anaérobies (Eq (1.23)).

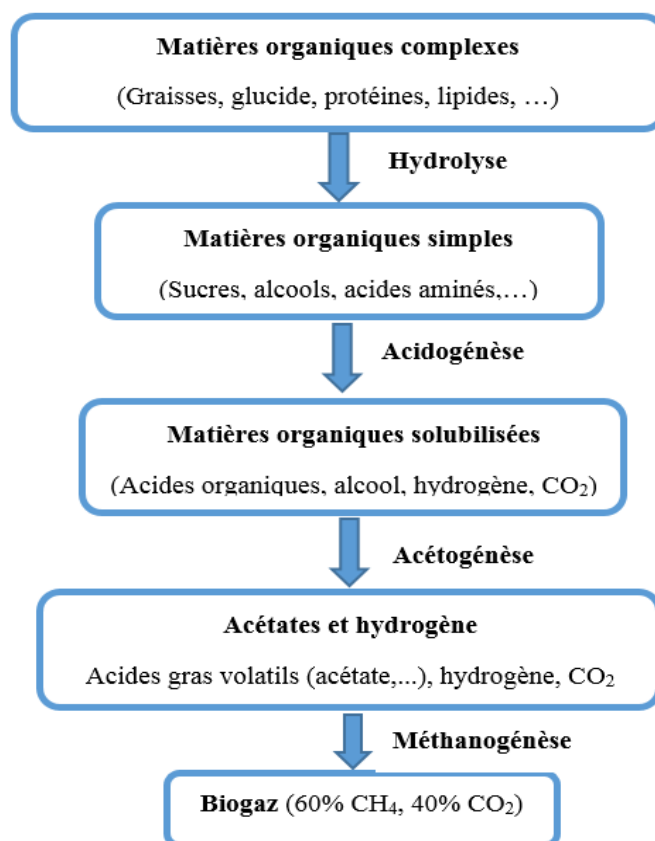
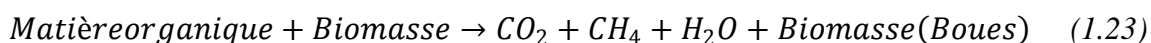


Figure 1.16 Schéma représentatifs des différentes étapes de la biodégradation anaérobie de la matière organique des déchets de biomasse.

A- Les grandes étapes de la digestion anaérobie

Le processus de la digestion anaérobie comprend les étapes suivantes :

a. Hydrolyse

Au cours de cette étape, les bactéries sécrètent des enzymes qui hydrolysent le substrat particulaire en petites molécules transportables, qui peuvent traverser la membrane cellulaire. Une fois à l'intérieur de la cellule, ces molécules simples sont utilisées pour fournir de l'énergie et pour synthétiser des composants cellulaires (Parawira et al., 2005). Les étapes de transformations sont assurées par des bactéries hydrolytiques de la fermentation anaérobie. Ces bactéries ont un métabolisme de type anaérobie strict ou facultatif (Rakotoniaina, 2012). Selon le régime de la température (régime mésophile ou thermophile), il existe de nombreuses variétés des bactéries qui sont disponibles.

b. Acidogénèse

Dans cette étape, les monomères qui résultent de l'hydrolyse, sont fermentées principalement en acides gras volatils, ou AGV (acide acétique, propionique, butyrique, valérique, etc.), en alcools, en d'autres acides organiques (lactique, succinique...), ainsi qu'en gaz carbonique (CO₂) et en dihydrogène (H₂). Cette étape est généralement 30 à 40 fois plus rapide que l'hydrolyse (Moletta, 1993).

En présence de dihydrogène dans le cas de faible activité des bactéries méthanogènes notamment, la dégradation des sucres va conduire à la formation de nombreux autres produits tels que le butyrate (CH₃CH₂CH₂COOH), le lactate ainsi que des alcools.

c. Acétogénèse

Les monomères et les produits fermentés sont convertis en acide acétique (CH₃COOH), hydrogène (H₂) et dioxyde de carbone (CO₂).

Il existe une relation symbiotique entre les bactéries acétogènes et méthanogènes. Les bactéries acétogènes sont des producteurs d'H₂ et indispensables pour la survie et la croissance de ces micro-organismes, une faible concentration en hydrogène est nécessaire alors que les bactéries méthanogènes nécessitent une pression partielle d'hydrogène plus élevée (Pandiyana and Gudipudi, 2014).

Les vitesses réactionnelles d'acétogénèse sont généralement lentes et soumises à des problèmes d'inhibition par la présence de dihydrogène qui modifie l'équilibre thermodynamique de la cinétique globale (Chapleur, 2012).

Cette phase est une étape clé de la digestion anaérobie. En effet, tout dysfonctionnement à ce niveau risque de se traduire par une accumulation d'hydrogène et d'AGV associée à une

importante diminution de pH, entraînant l'inhibition de l'étape suivante de méthanogénèse (Stams, 1994).

d. Méthanogénèse

Les méthanogènes transforment l'acétate, l'hydrogène et le dioxyde de carbone en méthane. Ce processus est déroulé dans des conditions strictement anaérobies. On peut diviser les substrats acceptables pour la méthanogénèse dans les trois groupes suivants (Carstensen and Merdon, 2013):

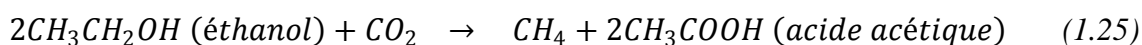
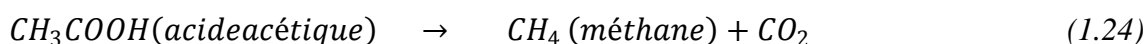
- Type de CO_2 : CO_2 , $HCOO^-$, CO
- Type de methyl: CH_3OH , CH_3NH_3 , $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$, CH_3SH , $(CH_3)_2S$
- Type d'acétate : CH_3COO^-

Les microorganismes méthanogènes sont sensibles aux variations environnementales.

Au sein de cette classe on distingue deux familles responsables de la synthèse de méthane :

- Les méthanogènes acétoclastes, également appelés acétotrophes,
- Les méthanogènes hydrogénéophiles, ou hydrogénéotrophes.

Les équations ci-dessous expliquent la formation de méthane (Pandiyan and Gudipudi, 2014):



B- Physico-chimie de la digestion anaérobie

La méthanogénèse est influencée par de nombreux facteurs environnementaux dont les principaux sont : le pH, la température, les nutriments, les composés toxiques ou inhibiteurs.

a. Température

La digestion anaérobie est en principe possible entre 4 °C et environ 70 °C. On distingue généralement trois plages de températures :

- La plage de température psychrophile entre 4°C et 20 °C,
- La plage de températures mésophiles entre 20 °C et 45 °C ;
- La plage de température thermophile domine entre 55 et 70°C.

L'utilisation d'une plage ou d'une autre dépend des substrats. La figure 1.17 montre les plages de températures où la croissance des méthanogènes est possible. Généralement, les températures de plage mésophiles sont les températures de fonctionnement les plus courants (avec un optimum vers 37°C), pour éviter les variations brutales de température et assurer une bonne stabilité de la digestion anaérobie.

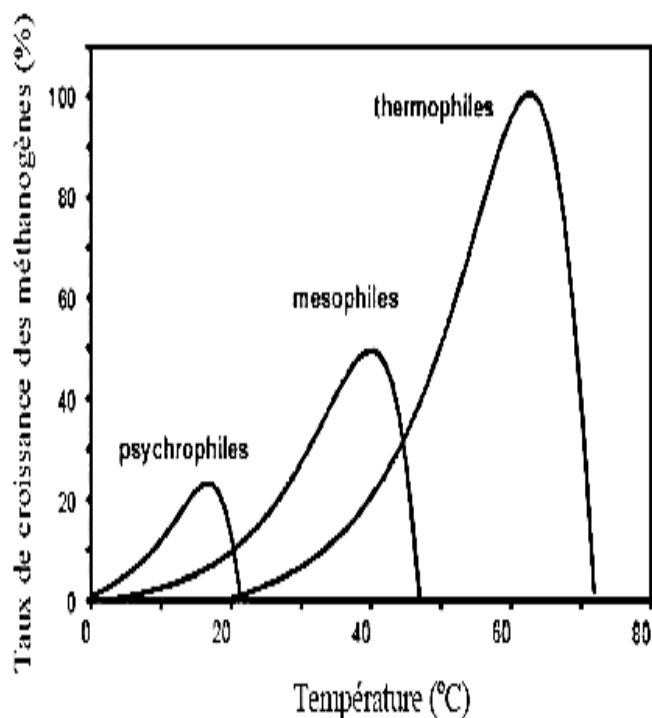


Figure 1.17 Effet de la température sur le taux de croissance des méthanogènes (Batstone et al., 2002).

Le processus de formation du méthane est extrêmement sensible à l'alternance de la température. En général, trois changements dans les plages de température sont acceptés comme des effets encore non inhibiteurs concernant le procédé.

b. Le pH

Le pH est un paramètre essentiel car l'écosystème de la digestion anaérobie, en particulier les organismes méthanogènes, est sensible aux variations de pH.

Pour la majorité des procédés biologiques anaérobies, les microorganismes peuvent croître dans une plage de pH de 4 à 9. Les digesteurs fonctionnent de façon optimale dans une plage de pH de 6,6 à 7,6. En dessous d'un pH de 6,2, les méthanogènes sont sévèrement inhibés (Switzenbaum et al., 1990).

En raison de l'effet tampon du dioxyde de carbone (CO_2), du bicarbonate (HCO_3^-), de l'ammoniac (NH_3) et de l'ammonium (NH_4^+), le pH est rarement pris comme mesure des

acides de substrat et/ou du potentiel de biogaz. Un digesteur contenant une forte concentration en acide gras volatil (AGV) nécessite une valeur de pH légèrement supérieure à la normale car une baisse de pH correspond à l'accumulation d'AGV.

c. Les nutriments

Les micro-organismes ont besoin d'énergie pour décomposer le contenu organique. Outre le carbone, l'azote et l'oxygène, d'autres macronutriments comme le potassium, le magnésium, le soufre, le calcium et microéléments tels que les traces métalliques comme le fer, le manganèse, le nickel et le sélénium sont nécessaires. Un déséquilibre de leurs proportions dans le milieu risque de retarder la croissance bactérienne et donc de ralentir le processus global. Quelques-uns de ces micro-nutriments peuvent être contenus en partie dans les effluents à traiter. Leurs concentrations sont toutefois variables selon la source des eaux usées et du type de procédé utilisé.

Couramment, dans les effluents industriels, l'azote et le phosphore sont souvent en quantité insuffisante à cause de la quantité importante du carbone. Ce manque peut être résolu par l'ajout d'une solution de nutriments aux eaux usées à traiter de façon contrôlée. Le rapport C/N est le plus souvent utilisé pour chiffrer l'apport d'azote avec, comme convention, l'expression des ratios en proportion de la DCO. Des ratios DCO/N de 400/7 et 100/7 ont ainsi été estimés comme nécessaires et suffisants pour des réacteurs conduisant respectivement à forte et à faible charge volumique (Henze and Harremoës, 1983; Stronach et al., 1987). Le ratio N/P doit être supérieur à 7/1 (Henze and Harremoës, 1983).

d. Composés toxiques inhibant la digestion anaérobie

La présence des métaux lourds, des antibiotiques et des détergents utilisés dans l'élevage peut avoir un effet inhibiteur sur le processus de bio-méthanisation. Le tableau 1.3 regroupe les concentrations limites (mg/l) pour divers inhibiteurs (Hamzehei Javaran and Khaji, 2014).

Tableau 1.3 Concentrations limites pour divers inhibiteurs de la digestion anaérobie (Hamzehei Javaran and Khaji, 2014).

Substance	Concentration (mg/L)
Cuivre	10-250
Calcium	8000
Sodium	8000
Magnésium	3000
Nickel	100-1000
Zinc	350-1000
Chrome	200-2000
Sulfure	200
Cyanure	2

C- Avantages et inconvénients de la digestion anaérobie

a. Avantages

- Une réduction de 50% de la matière sèche des boues (Bendixen, 1994);
- Une valorisation énergétique, le biogaz produit peut servir de carburant ;
- Une diminution du nombre de micro-organismes pathogènes (Schnurer et al., 1996) ;
- Un intérêt agronomique, lié à une concentration importante en azote ammoniacal (NH_4^+) et en phosphates (PO_4^{3-}) due à la lyse de la matière organique (Münch and Greenfield, 1998);
- Un faible coût énergétique par rapport aux procédés aérobies, qui sont de grands consommateurs d'énergie suite à l'action de transfert d'oxygène au milieu ;
- Une rentabilité importante permettant d'atteindre des taux d'épuration de 80 à 98 % lors de traitement des charges organiques élevées de 2 à 80 kg DCO par mètre cube de réacteur et par jour.

b. inconvénients

- Une dégradation plus lente comparant aux procédés aérobies (Luo et al., 2016);
- Des coûts d'investissement importants ;
- Une cinétique d'épuration lente à cause de la faible vitesse de croissance bactérienne et des périodes de démarrage des réacteurs relativement longues ;
- Sensibilité des populations bactériennes mises en jeu aux surcharges organiques et aux composés toxiques ;

- Le traitement par digestion anaérobie est souvent insuffisant c'est pour ça un post-traitement aérobie peut être nécessaire avant de rejeter l'effluent dans le milieu naturel.

1.4 Conclusion

Le traitement et l'élimination des émulsions des huiles de coupe constituent l'un des problèmes les plus sérieux de l'environnement. Les recherches sont toujours en cours pour trouver une solution efficace pour éliminer tout inconvénient de ces émulsions sur l'environnement. De nos jours, plusieurs types de traitement soit combinés ou non ont été testés afin de surmonter les problématiques mentionnées précédemment. L'utilisation d'un processus électrochimique, qui a prouvé son efficacité dans le domaine de traitement des eaux, commence à être l'un des types de processus les plus importants en se basant essentiellement sur des considérations environnementales et économiques.

D'après les résultats reportés dans la littérature, l'EC apparaît comme un prétraitement prometteur pour améliorer l'efficacité du traitement biologique, permettant ainsi d'augmenter la qualité des rejets des émulsions usagées. Les effets induits par l'EC comme prétraitement pour le traitement biologique sont encore peu étudiés, notamment pour les traitements en batch. Il est donc judicieux d'étudier l'influence d'EC sur la biodégradabilité biologique des émulsions des huiles de coupe.

La présente revue bibliographique nous a permis de présenter le contexte de notre travail de recherche, de mieux comprendre la problématique et d'assimiler les principes de certains procédés de traitement des huiles de coupes. Une attention particulière a été portée à la technique de l'Electrocoagulation et au traitement biologique. Par conséquent, on a réussi à identifier et définir les principaux objectifs de notre travail expérimental et de l'orienter vers :

- 1- L'évaluation et l'optimisation de l'EC pour le traitement des émulsions d'huile de coupe, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences ;
- 2- Exploration et évaluation de la combinaison du traitement biologique aérobie à l'EC comme prétraitement et comprendre les mécanismes mis en jeu ;
- 3- L'étude de l'effet du prétraitement par EC sur la biodégradabilité anaérobie.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

Dans le présent chapitre, on se propose d'aborder les différents aspects pratiques utilisés au cours de notre étude expérimentale. Nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à la description et la caractérisation des émulsions des huiles de coupe considérées dans ce travail de recherche. Toutes les techniques analytiques ainsi que les différentes méthodologies et procédures expérimentales utilisées ont été présentées. Une attention particulière a été apportée, aux divers systèmes de traitement mis en œuvre à savoir l'électrocoagulation et le traitement biologique par voie aérobie et anaérobie.

2.1 Émulsion d'huile de coupe utilisée

2.1.1 Présentation des émulsions des huiles de coupe

Cette étude a porté sur le traitement des émulsions des huiles de coupe employées dans la lubrification des machines-outils lors de l'usinage des pièces mécaniques utilisées dans la construction des tracteurs agricoles à l'ETRAG (Entreprise des Tracteurs Agricoles) à Constantine (Algérie).

Les émulsions étudiées ont été préparées à partir des huiles de coupe respectives la 'Cuttinsol5 (COGELSA, Espagne)' et la 'Tasfalout 22/B. La première est importée d'Espagne tandis que la deuxième est produite et commercialisée en Algérie par NAFTAL (SONATRACH, Algérie).

Les huiles de coupe utilisées pour la préparation des émulsions sont des huiles solubles de qualité supérieure, donnant des émulsions stables, munies d'un bon pouvoir mouillant. Dans l'eau, elles forment des émulsions huile-eau d'aspect blanc laiteux (figure 2.1). Généralement, elles sont utilisées dans les opérations de fraisages, tournage, perçage et sciage dans les ateliers mécaniques. Ces émulsions sont légèrement basiques avec un pH entre 8,5 et 9,5 selon leur concentration.



Figure 2.1 Les émulsions expérimentées

Le produit concentré d'huile de coupe contient une formulation complexe (huile minérale, agents émulseurs, inhibiteurs de corrosion, additifs divers). Généralement, elles sont utilisées en circuit fermé à des concentrations variant de 1 à 10 % en huile.

Concernant le concentré d'huile de coupe Tasfalout 22/B, il contient d'une huile minérale de base naphénique (80 %), de tensioactifs anioniques (sulfonates de sodium 10%), de co-tensioactif (alcool benzylique 5-6 %) et d'autres additifs (4%) (Aoudjehane et al., 2010).

Les propriétés rhéologiques de ce fluide newtonien sont obtenues à l'aide d'un rhéomètre de type *Physica MCR 51* (figure 2.2), cette analyse a été réalisée au niveau du laboratoire de l'institut de Recherche Dupuy de Lôme (Université Bretagne Sud, France).

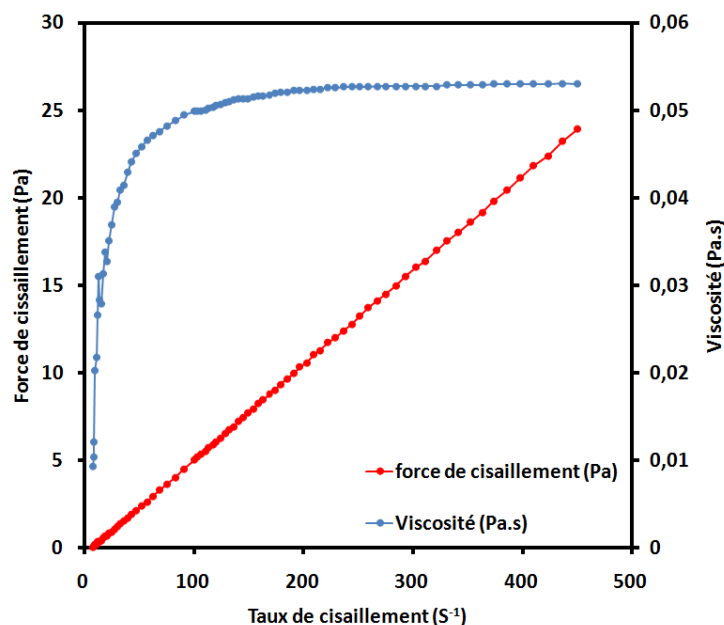


Figure 2.2 Propriétés rhéologiques à 20°C du fluide de coupe Tasfalout 22/B.

2.1.2 Préparation et caractérisation des émulsions

Toutes les émulsions étudiées dans ce travail ont été préparées par dilution de l'huile de coupe concentrée dans de l'eau déionisée, avec une concentration de 4% qui correspond à l'ordre de grandeur appliqué au niveau de l'*ETRAG*.

A un bécher contenant un volume préétabli d'huile de coupe, l'eau déionisée a été ajoutée graduellement jusqu'à atteindre le volume désiré tout en poursuivant l'agitation pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Pour s'assurer que les résultats expérimentaux soient comparables, les émulsions utilisées dans ce travail ont été préparées de la même manière.

Pour réduire la consommation d'énergie et l'échauffement trop important de l'émulsion, lors des essais d'électrocoagulation, Khemis et al., (2005) ont augmenté la conductivité électrique des émulsions par l'ajout de 1,5 g/L de NaCl. Cet ajout du chlorure de sodium augmente la force ionique de la solution qui a pour conséquence la facilité de la déstabilisation des particules colloïdes, lors de la coagulation, en diminuant l'épaisseur de la double couche électrique. Dans la présente étude, après les essais expérimentaux réalisés ont montré que l'ajout de NaCl n'a pas une influence remarquable sur la stabilisation des émulsions utilisés. Ce résultat rejoint les constatations faites par Carmona et al (2006), où l'ajout de NaCl n'avait pas affecté la qualité des émulsions d'huile de coupe.

A la température ambiante, les émulsions formées, n'ont présenté aucune déstabilisation durant plusieurs jours.

Les caractéristiques des émulsions de Tasfalout 22/B à différentes concentrations en huile, avant et après l'ajout de NaCl sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2.1 Caractéristiques des émulsions préparées (Tasfalout 22/B)

Concentration (%)	1%	2%	3%	4%	5%	Usagée
DCO (mg O ₂ /L)	25200	53200	72100	89900	107625	82000
Turbidité (NTU)	10000	10550	16350	22640	23700	68880
pH avant addition de 1,5 g/L de NaCl	8,64	8,7	8,75	8,78	8,79	6,55
pH après addition de 1,5 g/L de NaCl	8,13	8,28	8,32	8,34	8,46	6,47
Conductivité avant addition de 1,5 g/L de NaCl (μS/Cm)	77,6	87,2	120	160	190	2020
Conductivité après addition de 1,5 g/L de NaCl (μS/Cm)	1120	1310	2530	2750	2820	3260

2.2 Techniques analytiques mises en œuvre

2.2.1 Mesure du pH

Les mesures de pH des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre *SARTORIUS model PP-15 (Germany)* muni d'une électrode en verre contenant une solution de KCl. Le pH est étalonné avec des solutions étalons de pH 4 et 7.

2.2.2 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques du substrat (toutes les substances oxydables).

La détermination de la DCO est effectuée par voie chimique à l'aide d'un oxydant, le bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇). Elle s'exprime en milligramme d'O₂ par litre de solution (mgO₂.L⁻¹).

Dans cette étude la DCO a été déterminée par l'ajout de l'échantillon dans des tubes pré-dosés de test DCO commerciaux (*Spectroquant (25- 1500mg.L⁻¹) et (500- 10000mg.L⁻¹), Merck, Allemagne*), qui contiennent le bichromate de potassium, puis fermés étroitement

avec des bouchons fileté savant de les placer dans un thermo-réacteur (*Spectroquant TR 320, Merck, Allemagne*) et les faire chauffer pendant 2h de temps à 150°C. Il est considéré que toute la matière organique est oxydée par la solution sulfurique chaude de dichromate de potassium avec du sulfate d'argent comme catalyseur. Après la DCO est déterminée en $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ par photométrie grâce à un spectrophotomètre (*Spectroquant Nova 60 Photometer, Merck, Allemagne*). Cette méthode correspond à DIN ISO 15705.

2.2.3 Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. Ces particules ont une taille variant entre 10 nm et 100 μm (Zongo, 2009). La turbidité se mesure par la technique optique : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension.

Les mesures de la turbidité des émulsions sont réalisées à l'aide d'un turbidimètre de type *HACH model 2100N IS[®]*. La mesure de la turbidité est exprimée en NTU (Unités de Turbidité Néphélométriques) pour une gamme de mesure entre (0 – 1000 NTU). Il faut signaler qu'il est indispensable de procéder à une dilution pour les solutions concentrées à haut niveau de turbidité. Dans un souci de reproductibilité des résultats, la mesure est répétée deux fois, et si nécessaire 3 fois, pour chaque échantillon.

2.2.4 Matières volatiles en suspension (MVS)

Pour mesurer la concentration des MVS, il faut sécher les échantillons dans une étuve à 105°C (*600-Memmert, Allemagne*) jusqu'à un poids constant, en les mesurant avant et après ce séchage, ce qui permet de déterminer les MES. Par la suite, ces échantillons sont calcinés pendant 2 heures à 550°C dans un four (*controller B170- Naberthern, Allemagne*), après leur refroidissement dans un dessiccateur, ils sont pesés. Les relations (2.1) et (2.2) sont utilisées pour calculer les concentrations respectives des matières en suspension et volatiles.

$$MES = \frac{\Delta m}{V_{\text{échantillon}}} \quad (2.1)$$

$$MVS = MES - m(550^\circ\text{C}) \quad (2.2)$$

Où :

Δm : La différence de masse entre l'échantillon initial et le résidu sec obtenu par séchage à

105°C ;

$m(550^{\circ}\text{C})$: La masse de l'échantillon après calcination à 550°C.

2.2.5 Mesure de l'Aluminium dissous

Dans cette étude la concentration d'aluminium a été mesurée par spectrophotométrie en utilisant des tests d'aluminium en tubes commerciaux (Spectroquant 0,02-0,5 mg·L⁻¹, Merck, Allemagne) et un spectrophotomètre (*Spectroquant Nova 60 Photometer, Merck, Allemagne*).

A 6 ml de l'échantillon préalablement introduit dans un tube à essai d'Aluminium, on ajoute 1 microcuiller du réactif (Al-1K) et 0,25 ml d'un autre réactif (Al-2K) (disponible dans la boîte des tubes de test commercialisé). Après 5 minutes (temps de réaction), la concentration d'aluminium en mg·L⁻¹ est mesurée avec le spectrophotomètre (*Spectroquant Nova 60 Photometer, Merck, Allemagne*). Cette méthode correspond à DIN ISO 10566.

2.2.6 Mesure de l'azote et du phosphore

Les mesures de l'azote total (N) et du phosphore total (P) sont réalisées par spectrophotométrie en utilisant des tests en tubes commerciaux (*Spectroquant, Merck, Allemagne*) d'une gamme de 10 à 150 mg N.L⁻¹ et 0,5-25 mg P.L⁻¹ selon des méthodes analogues à DIN 38405-9 et DIN EN ISO 6878 pour l'azote total et le phosphore totale respectivement.

2.2.7 La pesée

Une balance de précision de 0.0001g de type *ACCULAB (ALC-110.4, 41160140)* a été employée dans la pesée de tous les produits utilisés dans la préparation des solutions, aussi dans la détermination des pertes de masse d'électrodes lors du processus d'électrocoagulation.

2.3 Traitement des huiles de coupe par électrocoagulation (EC)

Le dispositif expérimental d'électrocoagulation est composé essentiellement de trois principaux éléments :

a/ Générateur de courant

Durant cette étude trois générateurs de courant ont été utilisés ; le premier est un générateur de courant continu de type [CONSORT EV202, 0-300 V, 0-2 A] testé au

Laboratoire de l'ingénierie et des procédés de l'environnement LIPE à l'université Salah Boubnider Constantine 3. Le deuxième est un générateur du type [NORAD NRD-3003-3, 0-30V, 0-2,5A] exploité au laboratoire des eaux et des eaux usées de la faculté de l'ingénierie (Université Vasile Alecsandri, Bacau, Roumanie) et le troisième est un générateur du type [MICROLAB Powersupply, 0-80 V, 0-30 A] utilisé au laboratoire de l'institut de Recherche Dupuy de Lôme (Université Bretagne Sud, France).

b/ Paires d'électrodes

Les paires des électrodes utilisées dans cette étude sont des plaques rectangulaires en aluminium et en fer, leurs dimensions sont (198 mm × 48 mm). Généralement, le métal des électrodes est obtenu par recyclage des déchets métalliques, ce qui rend leur coût raisonnable pour l'utilisation dans les procédés de dépollution.

c/ Cellule d'électrocoagulation

La cellule d'électrocoagulation est composée principalement d'un réacteur électrochimique en plexiglas, de forme cylindrique contenant 600mL de l'émulsion à traiter, et comporte deux électrodes planes en fer ou en aluminium entre lesquelles circule l'émulsion à traiter, et qui sont préalablement lavées et installées parallèlement puis reliées séparément aux deux bornes du générateur par des fils électriques (Figure 2.5). La concentration du métal dissout (Al^{3+} ou Fe^{2+}) sous l'effet de courant électrique dans la solution est homogénéisée par agitation à l'aide d'une plaque d'agitation, car au voisinage des électrodes les émulsions seront plus concentrées, l'agitation permet donc à son tour d'homogénéiser cette concentration. La surface active de chaque électrode est de 52,8 cm². L'intensité de courant désirée entre les électrodes est réglée à l'aide d'un multimètre. Le passage du courant entre les électrodes nécessite une conductivité de l'effluent suffisante, par conséquent elle est augmentée par l'ajout de NaCl (1.5 g.L⁻¹). Le pH initial des solutions a été ajusté par l'ajout du NaOH (1 M) ou H₂SO₄ (1 M).

Les deux électrodes utilisées sont séparées entre elles par un espace qui varie de 1 à 3 cm selon les conditions opérationnelles. Le matériau de support utilisé dans la séparation est de nature isolante. Les électrodes doivent être préalablement nettoyées avant chaque expérience selon le protocole de Pretorius et al., (1991), à l'acide chlorhydrique 10% suivi par un rinçage abondant à l'eau ultra pure, afin d'éviter le phénomène de passivation.

Toutes les expériences sont effectuées à température ambiante (soit 25°C environ) et suivies pendant une durée bien déterminée (temps d'électrolyse).

L'influence de ces différents paramètres : variation du pH initial, densité du courant, espacement entre les électrodes et le temps d'électrolyse, sur l'efficacité de traitement a été examinée.

Après avoir terminé chaque expérience, des prélèvements sont effectués et laissés décanter pendant 24h. Des mesures de la DCO et de la turbidité sont effectuées sur la phase aqueuse issue de la décantation. Les techniques analytiques utilisées au cours de cette étude ont été déjà décrites précédemment.

Le rendement de réduction en turbidité et en DCO des échantillons traités est calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2.3)$$

Où :

C_i : La turbidité initiale ou la DCO initiale de l'émulsion (avant le traitement) ;

C_f : La turbidité finale ou la DCO finale de l'émulsion (après le traitement).

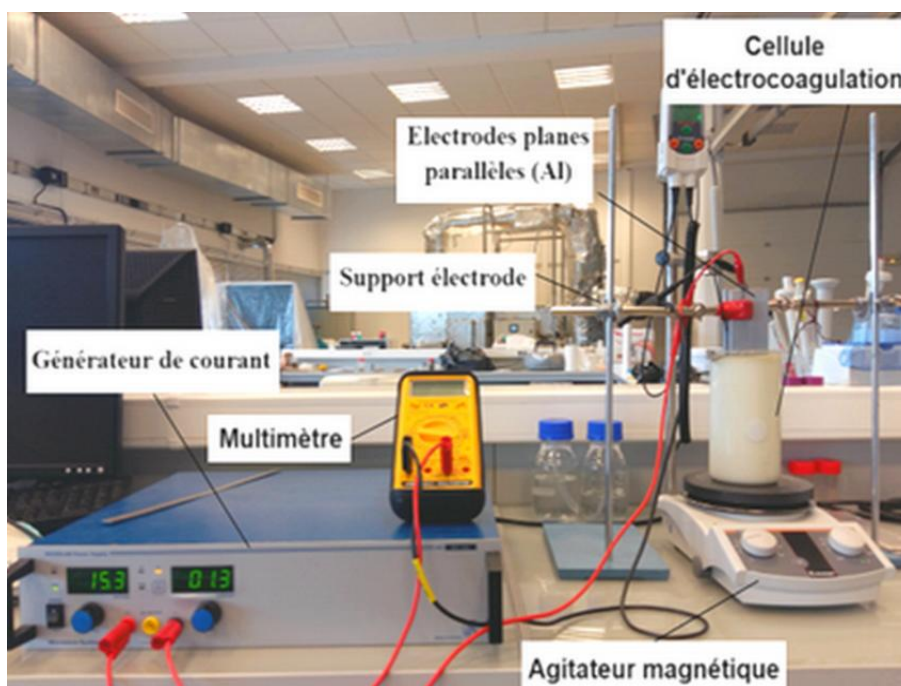


Figure 2.3 L'installation expérimentale du procédé d'électrocoagulation utilisée.

2.4 Optimisation expérimentale du procédé de traitement par électrocoagulation

Dans les méthodes classiques, les expériences sont effectuées en faisant varier les paramètres un par un, cette méthode donne des résultats mais elle nécessite un nombre

élevé des expériences qui dépasse la faisabilité tant en temps qu'en coût et d'autre part on risque de ne pas atteindre l'optimum s'il existe des interactions entre les facteurs.

Pour réaliser une étude expérimentale planifiée, la méthodologie des plans d'expériences est utilisée, dont l'objectif principal est souvent d'optimiser l'organisation des expériences pour obtenir le maximum d'information avec un nombre minimal d'expériences, aussi de trouver une relation linéaire qui relie les réponses (les mesures des performances ou caractéristiques de qualité) aux facteurs (les variables d'entrée) appelé modèle empirique.

2.4.1 Méthodologie des plans d'expériences

On définit une méthodologie des plans d'expérience comme une stratégie expérimentale qui met en œuvre un certain nombre d'expériences correctement choisis, dont les résultats sont analysés selon des lois statistiques, afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique.

Il existe trois grands classements des plans d'expériences, plans de criblage, de modélisation et de mélange. Les plans de modélisation (plans factoriels complets et plans des surfaces de réponse) sont utilisés dans le but de trouver une relation mathématique reliant les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs.

Les plans des surfaces de réponse RSM (Response Surface Methodology), est une branche importante du design expérimental. RSM est une technologie essentielle pour développer de nouveaux processus et optimiser leurs performances.

Les objectifs d'amélioration de la qualité, y compris la réduction de la variabilité et l'amélioration des performances des processus et des produits, peuvent souvent être réalisés directement à l'aide de RSM (Carley, 2006).

Ils permettent de mieux comprendre et d'optimiser une réponse (critère de performance) à partir d'un modèle mathématique polynomial de deuxième degré et de déterminer les valeurs des facteurs correspondant à une réponse particulière du système. De nombreuses études ont été menées dans ce domaine tels que celles réalisées par Khuri and Cornell, 1996.

Les trois plus importants plans de ce type sont, les plans composites, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert.

Dans cette étude, seuls les plans composites seront utilisés dans l'objectif de réaliser une optimisation de traitement des émulsions d'huile de coupe par électrocoagulation et trouver les conditions optimales pour un rendement maximal. Ces plans permettent d'explorer la plus grande partie possible du domaine expérimental à comparer au autres plans qui ont

des contraintes qui limitent l'accès à certaines régions du domaine d'étude. Le plan composite a l'avantage d'être facile à construire en ajoutant des points à un plan factoriel complet (Faucher, 2006). Il suffit alors de réaliser seulement quelques expériences supplémentaires pour pouvoir estimer la surface de réponse du critère étudié. Il donne aussi une meilleure précision des coefficients et une variance uniforme dans le domaine d'étude, par contre les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert ont une précision faible des coefficients (ellistat, n.d.).

2.4.2 Les plans composites

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile.

Les plans composites présentent donc trois parties :

- Le plan factoriel : c'est un plan factoriel à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude ;
- Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont sur les axes (les points axiaux) et ils sont, en général, tous situés à la même distance (α) du centre du domaine d'étude ;
- Les points au centre du domaine d'étude.

La Figure 2.4 représente un plan composite pour deux et trois facteurs. Les points en couleur noir sont les points expérimentaux d'un plan 2^2 pour 2 facteurs et 2^3 pour 3 facteurs. Le point en couleur blanc est le point central. Ce point peut être répliqué une ou plusieurs fois. Les points en couleur gris sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

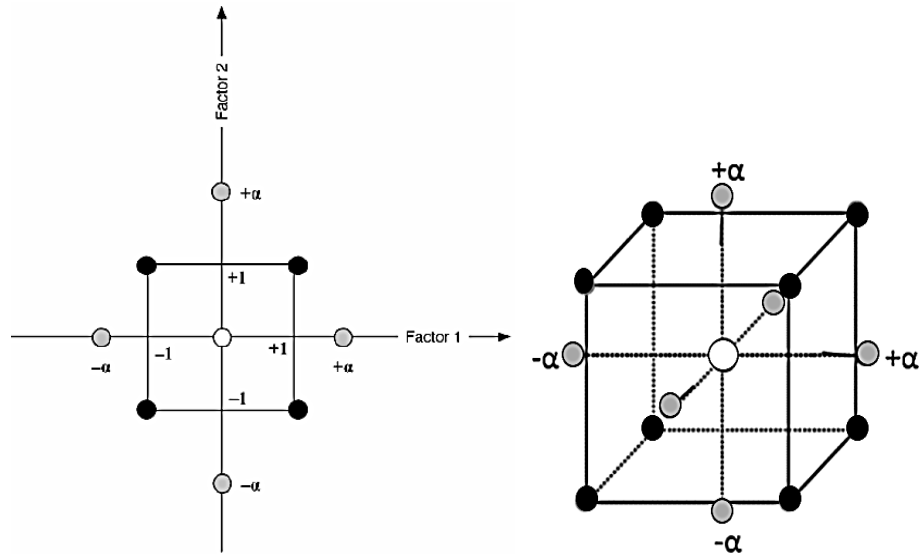


Figure 2.4 Représentation des points expérimentaux pour un plan composite à 2 facteurs et 3 facteurs (Points du plan factoriel (en noir), points en étoile (en gris), points centraux (en blanc)) (Goupy and Creighton, 2006).

Pour calculer le nombre total des essais à réaliser (n), en effectuant la somme des éléments suivant :

- Somme des essais du plan factoriel (n_f) ;
- Somme des essais du plan en étoile (n_e) ;
- Somme des essais au centre du domaine d'étude (n_0).

De ce fait, le nombre des essais pour un plan composite est donné par l'équation suivante :

$$n = n_f + n_e + n_0 \quad (2.4)$$

Position des points en étoile

Si on cherche de vouloir que l'erreur de prédiction soit la même pour des distances également éloignées du centre du domaine. Le plan composite doit satisfaire le critère d'isovariance par rotation il faut éloigner les points en étoile au centre du domaine à une distance (α) définie comme étant :

$$\alpha = \sqrt[4]{n_f} \quad (2.5)$$

2.4.3 Définition du modèle

Pour l'ensemble des points constituant un domaine expérimental, on peut connaître les valeurs des réponses étudiées. Par contre on ne peut pas réaliser des expériences dans tout point du domaine expérimental. Pour ces raisons, un modèle empirique permettant d'avoir cette information a été utilisée en réalisant un minimum d'expériences, où les données expérimentales obtenues peuvent être estimées par ce modèle polynomial de deuxième degré qui peut être définie comme suit (Cho and Zoh, 2007):

$$Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + e \quad (2.6)$$

Tel que :

Y_i : La réponse prédite ;

b_0 : Constant ;

b_i : Les coefficients de régression pour les effets linéaires ;

b_{ij} : Les coefficients des interactions entre les variables ;

b_{ii} : Les coefficients de régression pour les effets quadratiques ;

x_i et x_j : sont les variables indépendantes ;

(i et j varié de 1 à K), où k est le nombre de paramètres indépendants.

2.4.4 Analyse statistique des résultats

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

Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (Analyse de la variance) et la significativité des coefficients (test de Student).

Les tests statistiques doivent permettre d'apporter un jugement sur les résultats obtenus, à savoir :

- Le modèle décrivant le système ;
- Les estimations des coefficients du modèle ;
- L'analyse des résidus.

a- Qualité descriptive

On peut chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats à l'aide d'un coefficient de détermination (R^2) qui traduit la distribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Le coefficient de détermination peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.7)$$

Où :

SCM : La somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées ;

SCT : La somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne.

Plus le R^2 est grand, les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales, les résultats obtenus peuvent alors être représentés graphiquement afin de comparer les réponses expérimentales aux réponses estimées.

En présence de plusieurs variables explicatives, il faut éviter l'utilisation du coefficient de détermination R^2 pour comparer la qualité descriptive du modèle. C'est pour cela le coefficient de détermination ajusté R_{adj}^2 a été utilisé. Où R_{adj}^2 est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts expérimentaux (Eq.2.8).

$$R_{adj}^2 = 1 - \left(\frac{\frac{SCER}{N-p}}{\frac{SCT}{N-1}} \right) \quad (2.8)$$

SCRES : est la somme du carré des écarts entre les réponses mesurées et estimées ($SCREC = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$) ;

(N-p) : degré de liberté (N est le nombre d'expériences réalisées et p est le nombre de paramètres du modèle).

Plus la valeur du coefficient de détermination ajusté (R_{adj}^2) est proche de 1 (100%), plus la qualité descriptive du modèle est satisfaisante.

b- Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est une technique statistique permettant de comparer les variances des valeurs calculées par le modèle et les résidus, elle se présente sous forme de tableau suivant :

Tableau 2.2 Analyse de variance (ANOVA).

Source de variance	Somme des carrés (SC)	Degré de liberté	Carré moyens (CM)	F
Régression	SCM	p-1	$\frac{SCM}{p-1}$	$\frac{SCM}{p-1} / \frac{SCER}{N-p}$
Résiduels	SCER	N-p	$\frac{SCER}{N-p}$	
Totale	SCT	N-1		

Le test F de Fisher-Snedecor, nous renseigne sur l'établissement ou non, par le modèle, d'une relation entre la variation des facteurs et la réponse. Il nous informe aussi sur l'existence d'un changement ou d'une fluctuation de la réponse dans le domaine expérimental.

La comparaison du rapport $F_{obs}((SCM/(p-1))/(SCER/(N-p)))$ calculé dans le tableau ci-dessus avec la valeur de F lue dans le tableau de Fisher-Snedecor ($F_{critique}$) (Voir l'annexe) avec (p-1) et (n-p) degrés de liberté permet de donner l'information (s'il y a ou pas un changement ou une fluctuation aléatoire dans le domaine expérimental).

Deux cas peuvent se présenter :

- $F_{obs} > F_{critique}$, on rejette l'hypothèse de linéarité du modèle (F significatif) ;
- $F_{obs} < F_{critique}$, on accepte l'hypothèse de linéarité du modèle avec la confiance (1- α) (F non significatif).

2.5 Effets du traitement par EC sur la biodégradation des émulsions des huiles de coupe par voie aérobie

Dans cette partie, l'évaluation de l'effet du prétraitement par électrocoagulation sur la biodégradabilité des émulsions des huiles de coupe a été réalisée à l'aide d'un respiromètre automatisé afin d'établir le rendement de croissance de la biomasse sur le substrat (émulsions d'huile de coupe).

Les tests respirométriques consistent à suivre en temps réel l'activité respiratoire de l'échantillon (vitesse de consommation d'oxygène) par la biomasse lors de la dégradation comme indicateur de l'activité bactérienne à l'aide d'un respiromètre.

2.5.1 Description du respiromètre

Les tests respirométrique sont été effectués dans un dispositif expérimental qui est un bioréacteur aéré de 2,5L (Bioflow 3000), couplé à un respiromètre séquentiel (INSA Toulouse LISPB) (Spérandio Mathieu and Etienne, 2000), par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique (Figure 2.6).

Ce respiromètre est constitué de trois modules :

- Module d'acquisition et de commande, contenant l'oxymétrie (WTW Oxi 296) ;
- Module de mesure de rO_2 composé d'une cellule de mesure du rO_2 , d'une pompe de recirculation péristaltique (MASTERFLEX easy-load 7518-00) aussi d'un agitateur magnétique et d'un thermorégulateur (double enveloppe). La cellule de mesure est de forme cylindrique en verre non aéré et étanche avec une capacité de 0,21 L (ce volume tient compte du volume occupé par la sonde et les tuyaux).
- Un micro-ordinateur qui acquiert les données en continu et gère l'ensemble des commandes, équipé du logiciel L.A.C (Logiciel d'Acquisition et de Commande) possédant trois fonctionnalités. La première fonctionnalité consiste à lire, visualiser graphiquement et enregistrer en continu les données issues du capteur d'oxygène et de température. La seconde fonctionnalité consiste à asservir le périphérique pompe de recirculation en fonction soit de l'analyse de l'oxygène. La troisième fonctionnalité consiste à traiter le rO_2 de l'expérience en cours ou d'une expérience précédente, sans interrompre l'acquisition en cours.

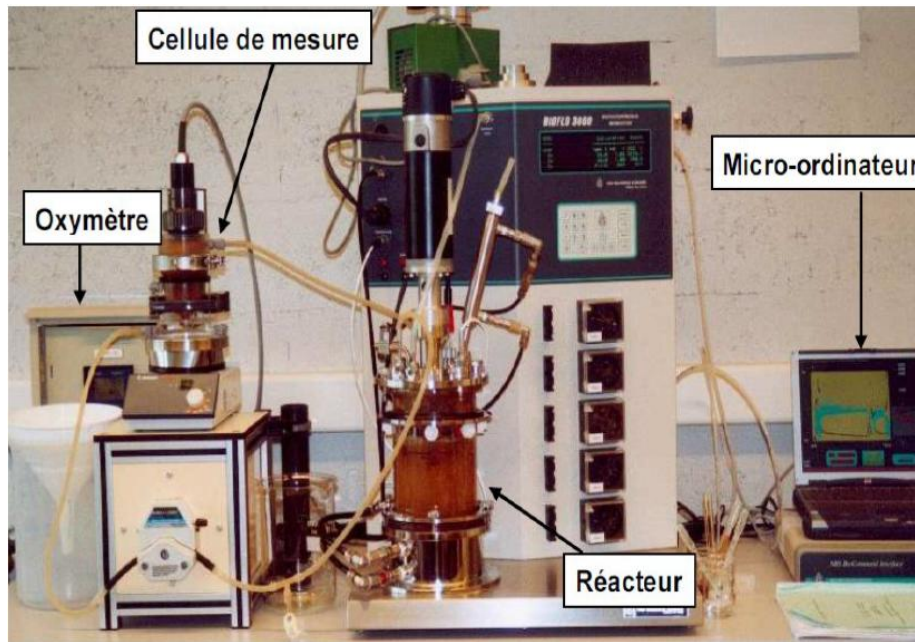


Figure 2.5 Bioréacteur équipé d'un respiromètre BIOS-R (INSA Toulouse LISPB)

2.5.2 Principe de la mesure

Selon le principe de la respirométrie fermée séquentielle, le respiromètre est constitué de deux compartiments : un réacteur aéré et une cellule de mesure fermée. La cellule de mesure est aérée de manière discontinue grâce à une recirculation entre celle-ci et le réacteur aéré.

Le principe de mesure utilisé est le suivant :

Les mesures sont réalisées de manière cyclique selon les phases suivantes :

- Une phase de recirculation (passage répétés de l'échantillon), qui permet de renouveler à chaque fois le contenu de la cellule de mesure par la solution aérée provenant du bioréacteur d'aération fixée à 1 min (lorsque la cellule fermée disposée en série avec le bioréacteur est totalement remplie de liquide, son alimentation est stoppée).
- Une phase de mesure, pendant laquelle la sonde oxymétrique mesure la diminution de la concentration d'oxygène dans la cellule et permettant ainsi le calcul de la vitesse de consommation d'oxygène r_{O_2} par une simple mesure de la pente :

$$r_{O_2} = -\frac{dC_{O_2}}{dt} \quad (2.9)$$

Une fois la mesure faite, la cellule est régénérée par le milieu issu du bioréacteur. Cette technique permet une estimation directe et très précise du r_{O_2} .

La régénération de la cellule ne peut pas être déclenchée que si l'une de ces conditions est vérifiée :

- Lorsque le niveau d'oxygène est tombé au-dessous de $2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$;
- Un temps maximal d'acquisition fixée à 20 min.

2.5.3 Procédure expérimentale

Dans ce travail, on s'intéresse à l'étude de la biodégradabilité des émulsions des huiles de coupe. On utilise comme biomasse une boue activée obtenue à partir de bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Pontivy (France).

Les boues prélevées sont décantées à une concentration de $5,6 \text{ gVSS} \cdot \text{L}^{-1}$, et laissées en aération continue pendant la veille du test pour que tout le substrat soit consommé et aussi afin d'atteindre la phase de la respiration endogène.

Les boues activées brutes ont été progressivement acclimatées avec l'émulsion d'huile de coupe synthétique prétraitée (EHCSF) par injection progressive dans le réacteur d'une concentration en DCO.

Lorsque la respiration endogène a été atteinte, un volume d'émulsion connu a été prélevé et centrifugé à une vitesse de 8500 tr / min pendant 10 minutes. Le surnageant a été conservé pour déterminer la DCO.

Après avoir utilisé la quantité de culot nécessaire pour la détermination des matières volatiles en suspension (VSS), et afin de préserver la concentration de biomasse dans le bioréacteur, le reste de culot centrifugé résultant a été renvoyé par la suite au bioréacteur et le volume prélevé est remplacé dans le bioréacteur avec un volume connu de solution à traiter. Les parois du réacteur ont été nettoyées régulièrement pour éviter les dépôts de biomasse.

Après une période d'acclimatation de la biomasse avec l'EHCSF atteint jusqu'à 52 jours, cette biomasse acclimatée a été par la suite utilisée dans le traitement de l'émulsion d'huile de coupe synthétique non prétraitée (EHCSNP) et dilué avec une concentration en DCO soluble de $3125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette expérience a duré 30 jours avec la même procédure que celle décrite pour l'acclimatation d'huile de coupe synthétique prétraitée (EHCSF).

Afin d'éviter toute limitation des éléments nutritifs pendant le traitement, des nutriments ont été ajoutés aux différentes solutions d'émulsion d'huile de coupe (Tableau 2.3).

Pour vérifier l'activité des bactéries autotrophes et des bactéries hétérotrophes, des substrats biodégradables par les différentes populations de bactéries sont ajoutés. En effet, du NH_4Cl à une concentration de $0,04 \text{ g/L}$ de bioréacteur a été ajouté, ensuite après que la

solution ait atteint la respiration endogène, 0,12 g/L de bioréacteur de $C_2H_3NaO_2$ ont été aussi ajoutés.

Les deux récipients (bioréacteur et cellule) sont maintenus à la même température (20°C), et la solution est mélangée à 400 tr/min. Le pH est ajusté à 7,5 avec une solution de NaOH.

Tableau 2.3 Composition des nutriments ajoutés

Composant	Concentration (mg.L ⁻¹)
K₂HPO₄	404
KH₂PO₄	220
NH₄CL	50
MgSO₄.7H₂O	10
CaCl₂.4H₂O	1,85
MnCl₂.4H₂O	1,5
FeCl₃.6H₂O	0,3

2.5.4 Mesure du rendement de conversion ($Y_{X/S}$)

Le rendement de conversion a été déterminé régulièrement pour les différentes concentrations en substrat injecté. Les expériences ont été réalisées selon le protocole déjà présenté précédemment.

La quantité d'oxygène consommée (DBO) durant chaque test, a été évaluée par intégration du profil d'oxygène.

Le rendement de conversion, déterminé à partir du bilan de la DCO, est donné par la relation suivante :

$$Y_{X/S} = 1 - \frac{DBO}{DCO_{bio}} \quad (2.10)$$

$$DCO_{bio} = DCO_{inj} \times \eta \quad (2.11)$$

$$\eta = 1 - \frac{DCO_f - DCO_i}{DCO_{inj}} \quad (2.12)$$

Avec :

DCO_{bio} : La demande chimique en oxygène soluble dégradée (mgO₂.L⁻¹) ;

DCO_{inj} : La demande chimique en oxygène soluble injectée (mgO₂.L⁻¹) ;

DCO_f, DCO_i : La demande chimique en oxygène avant et après le traitement ;

η : La biodégradabilité.

2.5.5 Indice de MOHLMAN

L'indice de MOHLMAN permet de connaître l'aptitude d'une boue à se décanter. Pour une même boue, l'indice de MOLHMAN dépend de la concentration initiale de la boue, il se définit comme étant le volume occupé après décantation de 30 minutes d'un échantillon de 1g de boue non diluée. En conséquence, après une bonne aération 1L de boues est prélevé du bioréacteur, et mis dans une éprouvette de 1L et agité. Après on laisse le mélange décanter pendant 30 min et on lit la quantité de boues décantées sur les graduations de l'éprouvette. Cette valeur permet le calcul de l'indice de MOLHMAN comme suite :

$$IM = \frac{V_{30}}{M} \quad (2.13)$$

Où :

V_{30} : Volume des boues après 30 minutes de décantation (mL) ;

M : Matières en suspension présentes dans ce volume (g).

Les boues de bonne décantabilité ont des indices de 50 à 100mL.g⁻¹ (Metcalf et Eddy., 2003).

2.6 Effets du traitement par EC sur la biodégradation des émulsions des huiles de coupe par voie anaérobie

L'évaluation des effets du traitement par électrocoagulation sur la biodégradation des émulsions a été envisagée grâce au test de mesure du potentiel méthanogène (BMP).

2.6.1 Principe de mesure du potentiel méthanogène et description de l'équipement utiliser

Le potentiel méthanogène consiste en une mesure du volume de biogaz produit dans un échantillon lors de l'incubation d'un mélange substrat-inoculum (source de biomasse) à une température désirée dans les conditions anaérobies.

Dans cette étude la biodégradabilité d'un substrat pendant la digestion anaérobie a été déterminée en employant un système de mesure du potentiel méthanogène automatique AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System, Bioprocess Control, Suède).

L'AMPTS est un dispositif analytique développé pour mesurer la production du méthane à partir de la digestion anaérobie des substrats biodégradables. Ce dispositif permet l'enregistrement, en temps réel, des données relatives au volume de méthane accumulé.

L'installation de ce dispositif peut être divisée en trois unités a, b et (c et d) (figure 2.6) :

Unité a (unité d'incubation) : Consiste en 15 bioréacteurs de capacité 500 mL incubés dans un bain marie à la température désirée. Le contenu de chaque réacteur est homogénéisé grâce à un agitateur rotatif contrôlé. Le biogaz produit dans chaque bioréacteur passe par un tube relié avec l'unité de fixation de CO₂.

Unité b (unité de fixation de CO₂) : Le biogaz produit dans chaque bioréacteur traverse des flacons contenant 80 mL d'une solution alcaline d'Hydroxyde de sodium (NaOH 3M). Plusieurs fractions de gaz acide, telles que le CO₂ et le H₂S, sont retenus par interaction chimique avec du NaOH, ce qui permet uniquement au CH₄ de passer à l'unité de mesure de volume de gaz. Un indicateur de pH est ajouté dans chaque flacon pour contrôler la capacité de fixation du CO₂.

Unités c et d (appareil de mesure de volume de gaz produit) : Le volume de gaz CH₄ libéré à partir de l'unité B est mesuré à l'aide d'un appareil de mesure du débit de gaz. Cet appareil se compose d'un bassin rempli d'eau qui contient 15 clapets immergés. Chaque clapet reçoit le CH₄ venant du flacon respectif de l'unité précédente. Le méthane s'accumule sous les clapets, ces derniers se soulèvent quand un volume donné est accumulé, ce volume est enregistré par un système d'acquisition des données (d) et permet aussi de suivre l'évolution de la production de méthane cumulé pendant la période de traitement.

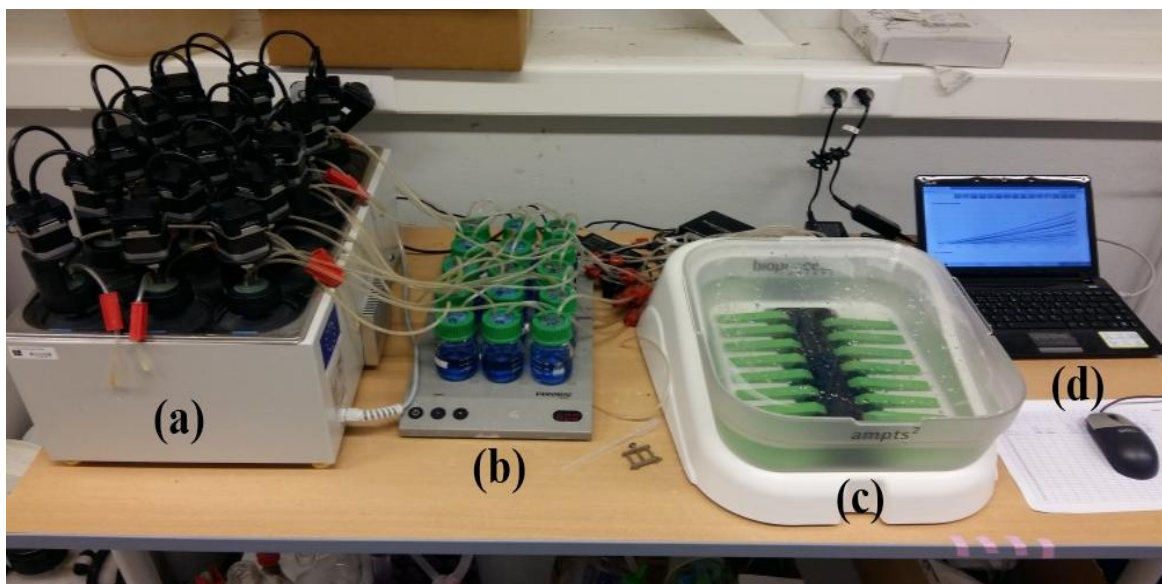


Figure 2.6 Système AMPTS II : (a) Unité d'incubation contenir 15 réacteurs batch agités, (b) unité de fixation du CO₂, (c) unité de mesure du volume de CH₄ et (d) système de contrôle et d'acquisition des données.

2.6.2 Inoculum

L'inoculum utilisé dans ce travail a été récupéré de la STEP de Saint Brieuc (France). Des différentes boues de la STEP, graisses, déchets industriels et agroalimentaires sont traités par l'installation de digestion anaérobie. Cette dernière est composée de deux digesteurs en séries (primaire et secondaire).

L'inoculum récupéré a été tamisé à 400 μm afin d'éviter les problèmes de colmatage des tuyaux du système (AMPTS II) par les grandes particules. Le liquide obtenu a été ensuite incubé après agitation. Les propriétés de l'inoculum mesurées sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.4 Propriétés de l'inoculum.

Paramètres	inoculum
pH	8,11
DCO (mg.L^{-1})	21000
VSS (g.L^{-1})	29,26

2.6.3 Ratio Inoculum / substrat (I/S)

Pour estimer l'effet de l'EC sur la biodégradabilité, ce système mesure la production de méthane par l'émulsion d'huile de coupe (substrat) prétraité et non prétraité. Lors de la préparation des expériences, un rapport (I/S) doit être choisi. Ce rapport est considéré comme l'un des paramètres les plus importants dans les essais en batch de la digestion anaérobie (Chudoba et al., 1992).

Pour un bon fonctionnement des tests AMPTS II et afin d'éviter de masquer la production de biogaz du substrat par celle d'inoculum, un rapport de DCO ($\text{g DCO inoculum} / \text{g DCO substrat}$) doit être respecté. Raposo et al (2012) ont conseillé l'utilisation d'un rapport (I/S) supérieur ou égale à 2 (≥ 2) afin d'éviter tout effet d'inhibition.

Dans cette étude, deux rapports (I/S) ont été utilisés, (3/1) pour le substrat non prétraité et (2/1) pour le substrat prétraité. Ce choix a été fait dans le but de mieux capter l'effet du prétraitement sur la production de biogaz.

Les propriétés mesurées des substrats utilisés sont représentées dans le tableau (2.5).

Tableau 2.5 Propriétés du substrat.

	Émulsion non- prétraité	Emulsion prétraité	Usagée Non- prétraitée	Usagée prétraitée
P-totale (mg/L)	12,2	0,2	59,6	0,5
N-totale (mg/L)	23	8	68	13
DCO (mg/L)	89900	2490	82000	4555

2.6.4 Protocole opératoire et la mise en place les incubations

Pour être en mesure de commencer les expériences, le substrat et l'inoculum doivent être préparés en suivant la procédure expérimentale décrite précédemment ainsi les rapports (I/S) doivent être choisis. D'autre part, la période entre le prélèvement de l'inoculum et le démarrage de l'expérience doit être courte que possible.

Avant de démarrer les expériences une série de préparations a été effectuée : une solution de NaOH avec une concentration de (3M) a été placée dans les flacons de fixation de CO₂ (efficacité de la capture supérieure à 98%), où l'ajout d'un indicateur de pH (thymolphthaléine 0,4%) à été effectué. Un couvercle en caoutchouc (avec deux tubes métalliques) a été placé pour éviter toute fuite des gaz produits.

Concernant la démarche des expériences, la digestion anaérobie dans tous les réacteurs a été réalisée en triplicats pour chaque combinaison (I/S). D'autre part, trois réacteurs blancs ne contenant que de l'inoculum et de l'eau distillée pour avoir le même volume total dans tous les réacteurs, ont été utilisés pour compenser la quantité de biogaz produit par l'inoculum.

Le volume de travail dans les réacteurs a été ajusté à 470 mL afin d'éviter les problèmes de moussage s'il se produit. La quantité d'inoculum et substrat sont calculées selon le rapport (I/S) utilisé. Les réacteurs ont été fermés avec un bouchon en caoutchouc puis connectés à l'agitateur mécanique et incubés à 37 °C dans le bain-marie. Les agitateurs rotatifs de tous les réacteurs devaient être activés de façon séquentielle et destinés à assurer un mélange suffisant du milieu (substrat /inoculum) en empêchant les phénomènes de décantation / flottation.

Cependant on a employé 15 réacteurs pour les émulsions prétraitées et 15 d'autres pour les émulsions non-prétraitées synthétiques et usagées.

Les réacteurs ont été incubés jusqu'à ce que les matières organiques facilement dégradables soient dégradées, comme en témoigne le faible taux de production de méthane et la teneur

en méthane qui ont été enregistrés par le logiciel AMPTS. La production de méthane cumulée pendant la période de traitement est suivie par le système d'acquisition des données, où le logiciel d'acquisition permet de représenter graphiquement le volume de méthane produit et ainsi de suivre l'évolution de la production cumulée de méthane en temps réel.

La pression et la température sont également mesurées afin de présenter des résultats en conditions normalisées.

Les valeurs obtenues dans les rapports générés par (l'AMPTS II) sont normalisées aux conditions standards, 0 °C, 1 atm et en absence d'humidité (c'est-à-dire éliminer la teneur en eau et prendre en compte le gaz sec). Ceci est réalisé en appliquant l'équation suivante :

$$V_0 = f_{T,P} \times f_w \times V_{bulle} \quad (2.14)$$

Avec :

V_0 : est le volume normalisé ;

$f_{T,P}$: est un facteur tenant compte de la température et de la pression du gaz ;

f_w : est un facteur tenant compte de la teneur en eau dans le gaz ;

V_{bulle} : est le volume enregistré pour un soulèvement de clapet.

Le facteur compte tenu de la température et de pression ($f_{T,P}$) est calculé en utilisant la loi des gaz parfaits supposée décrire les caractéristiques physiques du gaz dans les plages de température et de pression utilisées dans une digestion anaérobie de test liées. ($f_{T,P}$) est calculé selon l'équation :

$$f_{T,P} = \frac{T_0}{T_{\text{gas}}} \times \frac{p_{\text{gas}}}{p_0} = \frac{273,15}{t_{\text{gas}} + 273,15} \times \frac{(p_{\text{gas}} + 0,6)}{101,32} \quad (2.15)$$

Où :

T_0 et p_0 : sont la température (273,15 K ou 0 °C) et la pression standard (101,32 kPa ou 1 atm) respectivement; T_{gas} , t_{gas} et p_{gas} : représentent les températures (en K ou °C) et la pression du gaz généré dans le bioréacteur aux conditions ambiantes.

Ces valeurs sont obtenues à partir de la température et de la pression interne des capteurs de l'AMPTS II et sont mise à jour après chaque soulèvement de clapet. La pression du gaz est la somme de la pression mesurée (exprimée en kPa) et d'un facteur constant égal à 0,6 correspondant à la pression exercée par la colonne d'eau d'environ 6 cm à partir de l'unité de détection (figure 2.6-c).

Le facteur tenant compte de la teneur en eau du gaz f_w est calculé en utilisant l'équation d'Antoine qui est supposée fournir une bonne approximation de la pression de vapeur d'eau autour la pression atmosphérique et dans l'intervalle de la température de 0 à 100 °C.

f_w : est calculé selon l'équation suivante :

$$f_w = 1 - \frac{p_{vap}}{p_{gas}} = 1 - \frac{10^{\frac{8,1962 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{gas}}}}}{10 \times (p_{gas} + 0,6)} \quad (2.16)$$

Dans l'équation ci-dessus, la pression de vapeur est supposée être proportionnelle au volume de gaz (selon la loi des gaz parfaits). La fraction volumétrique de l'eau est alors équivalente à la fraction de pression obtenue en divisant la pression de vapeur d'eau sur la pression totale. La fraction de gaz sec peut être ensuite calculée en retirant la fraction d'eau du gaz humide.

En conclusion, la production de gaz est continuellement enregistrée et normalisée par l'AMPTS II avec compensation en temps réel de la température et de la pression, conformément à l'équation suivante :

$$V_{o,i} = \frac{273,15}{t_{gas,i} + 273,15} \times \frac{(p_{gas,i} + 0,6)}{101,32} \times \left(1 - \frac{10^{\frac{8,1962 - \frac{1730,03}{233,426 + t_{gas,i}}}}}{10 \times (p_{gas,i} + 0,6)} \right) \times V_{bulle} \quad (2.17)$$

Le volume accumulé rapporté par AMPTS II est calculé en additionnant le volume de gaz pour chaque soulèvement de clapet. Chaque volume ajouté est ajusté pour la pression, la température, et la vapeur d'eau selon l'équation suivante :

$$V_{acc,i} = V_{acc,i-1} + \frac{273,15}{t_{gas,i} + 273,15} \times \frac{(p_{gas,i} + 0,6)}{101,32} \times \left(1 - \frac{10^{\frac{8,1962 - \frac{1730,03}{233,426 + t_{gas,i}}}}}{10 \times (p_{gas,i} + 0,6)} \right) \times V_{bulle} \quad (2.18)$$

Organigramme partie 1

Traitement des émulsions des huiles de coupe par EC

Étude comparative de l'efficacité du traitement par l'utilisation des électrodes en aluminium (AL) et en fer (Fe)

'Cuttinsol5 (COGELSA, Espagne), (CCD, 29 expériences)

Les paramètres indépendants: pH, i, d, t.

- Les paramètres dépendants : la DCO et la turbidité.

modèle polynomial de deuxième degré qui peut être définie comme suit:

$$Y_i = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + e$$

Aluminium

Fer

$$DCO = 95,4776 - 9,9146 pH + 9,1696 i + 14,6854 t - 4,2394 pH t - 4,8981 it - 7,2858 pH^2 - 6,7058 i^2 - 4,2795 d^2 - 7,9620 t^2$$
$$Tur = 99,1322 - 10,7373 pH + 11,5302 i - 2,1048 d + 14,6082 t + 4,7440 pH i - 4,9515 pH t - 4,1103 i t - 8,4245 pH^2 - 8,0095 i^2 - 2,9207 d^2 - 9,8620 t^2$$

$$DCO' = 96,0400 + 6,6333 i - 2,4250 d + 15,1288 t - 2,7047 pH^2 - 4,4784 i^2 - 5,9409 d^2 - 8,7759 t^2$$
$$Tur' = 98,6400 + 1,3757 pH + 6,7552 i - 2,0398 d + 18,3240 t - 2,2810 i d - 7,0190 i t - 2,8095 pH^2 - 4,2045 i^2 - 2,7570 d^2 - 10,4408 t^2$$

les conditions optimales :

pH = 6,8 , i = 173 A/m² , d = 1,7Cm , t = 42 min.

- R (DCO)=**98,08%** (de 63750 à **1224 mg d'O₂/L**) ;

- R (Turbidité)=**99,96%** (de 20400 à **6,8 NTU**)

les conditions optimales :

pH = 7 , i = 287 A/m² , d = 2Cm , t = 44 min ;

- R (DCO)=**96,63%** (de 63750 à **2103,7 mg d'O₂/L**) ;

- R (Turbidité)=**99,63%** (de 20400 à **74,8 NTU**).

Traitement d'émulsion d'huile de coupe (Tasfalout 22B)

Étude préliminaire pour affiner les paramètres opératoires ;

- Le plan composite centrée (CCD) , 18 expérience

- Les paramètres indépendants : pH , i , t

- Les paramètres dépendants : DCO et turbidité.

L'Aluminium plus performant que le Fer

$$DCO = 7,2019 - 4,1086 pH + 15,7213 i + 12,6802 t + 3,2599 pH i - 12,5229 d t - 2,2125 pH^2 - 8,3692 i^2 - 6,6997 t^2$$
$$Tur = 99,726 - 5,432 pH + 23,49 i + 17,501 t + 5,282 pH i - 16,886 i t - 2,352 pH^2 - 12,903 i^2 - 9,915 t^2$$

Les paramètres optimaux sont : pH = 5,8, i=241,36A /m² et t =29 min.

Synthétique (Brute)

Usagée

- R(DCO)=**97,42%** (de 89900 à **2315 mg d'O₂/L**) ;
- R(Turbidité)=**99,97%** (de 22640 à **10 NTU**);
- [Al]= **0,41 mg/L**.

- R(DCO)=**94,35%** (de 82000 à **4630 mg d'O₂/L**) ;
- R(Turbidité)=**99,99%** (de 68880 à **50,2 NTU**);
- [Al]< **0,02 mg/L**.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION
PARTIE 1
TRAITEMENT DES EMULSIONS DES HUILES DE COUPE PAR
ELECTROCOAGULATION

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre que les émulsions sont des fluides complexes formés par deux phases, une aqueuse (eau) et l'autre huileuse, en plus d'autres additifs. Ces derniers sont les tensioactifs et les co-tensioactifs qui assurent la formation de l'émulsion et sa stabilité.

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement qui a été proposée comme méthode efficace pour traiter de nombreux types d'effluents industriels. Elle consiste à la dissolution des électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Les cations métalliques (Fe^{2+} ou Al^{3+}), résultant de la solubilisation de l'anode, forment des complexes avec les ions hydroxydes provenant de l'électrolyse de l'eau à la cathode. Ces complexes formés d'aluminium ou de fer jouent le rôle de coagulants (Holt et al., 2005; Mollah et al., 2001). Ils sont adsorbés sur les particules d'émulsion et neutralisent ainsi leurs charges superficielles conduisant à une déstabilisation de celle-ci.

La présente partie du manuscrit est réservée à l'étude de l'électrocoagulation comme une technique alternative dans le traitement des effluents huileux. Le but est alors de montrer les potentialités de ce processus dans le traitement des émulsions des huiles de coupe en utilisant la méthodologie des plans d'expériences pour l'optimiser. Des électrodes sacrificielles en aluminium et en fer ont été testées pour le traitement des émulsions des huiles de coupe utilisées lors de la fabrication de pièces mécaniques de l'usine de construction des tracteurs Agricoles (ETRAG), Constantine, Algérie, afin de réduire sa charge de pollution.

Il a été reporté dans la littérature que de nombreux paramètres opératoires peuvent influencer d'une manière ou d'une autre l'efficacité du procédé d'électrocoagulation lors de l'élimination de la charge polluante (turbidité, DCO...), de ceux-ci, il a été retenu pour cette étude les paramètres suivants :

- Le pH initial ;
- La densité du courant ;

- L'espacement entre les électrodes ;
- Le temps d'électrolyse.

Dans ce travail nous avons aussi envisagé la présentation d'une étude comparative de l'efficacité de traitement en utilisant des électrodes en aluminium et en fer. Un intérêt particulier a été apporté au traitement d'émulsion d'huile de coupe synthétique préparée à partir d'huile de coupe Tasfalout22B, produite par Naftal, Algérie.

La méthodologie des plans d'expériences basée sur la méthode de surface de réponses a été employée pour déterminer les conditions opératoires optimales afin d'améliorer l'efficacité du traitement.

3.1 Étude comparative de l'efficacité du traitement en utilisant des électrodes en aluminium et en fer

3.1.1 Stratégie expérimentale

Dans cette étude, nous avons procédé à une modélisation en utilisant le plan d'expérience à surface de réponse (RSM) de type composite centré (central composite design (CCD)) afin de déterminer les conditions optimales conduisant à une meilleure séparation de l'émulsion par EC dans un réacteur batch monopolaire. Il est supposé que le procédé est influencé par les quatre variables indépendantes déjà mentionnés, le pH initial (x_1), la densité de courant (x_2), l'espacement entre les électrodes (x_3) et le temps d'électrolyse (x_4). La turbidité (Y_1) et la réduction de la DCO (Y_2) sont considérées comme objectifs de ce processus. Chaque variable a été codée à cinq niveaux : -2, -1, 0, 1, 2 (Tableau 3.1).

Les facteurs réels (x_1, x_2, x_3, x_4) sont codés en utilisant la relation suivante :

$$X_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i} \quad (3.1)$$

Où :

X_i : est la variable codée ;

x_i : est la variable réelle ;

x_{cp} : est la valeur réelle au centre du domaine expérimental ($x_{cp} = (x_{max} + x_{min})/2$) ;

Δx_i : est la valeur du pas de la variation de la variable réelle.

Tableau 3.1 Facteurs et niveaux correspondants dans le domaine expérimental

Variable (x)	Niveaux des facteurs				
	-2	-1	0	+1	+2
pH initial (x_1)	4	5,5	7	8,5	10
Densité de courant (A/m^2) (x_2)	100	150	200	250	300
Distance entre les électrodes (cm) (x_3)	1	1,5	2	2,5	3
Temps d'électrolyse (min) (x_4)	10	22,5	35	47,5	60

L'effet des quatre variables indépendantes sur la réponse Y_i est donné par une équation polynomiale du second ordre qui a été écrite selon l'équation générale comme suit (Cho and Zoh, 2007):

$$Y_i = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{14}x_1x_4 + a_{24}x_2x_4 + a_{34}x_3x_4 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + a_{44}x_4^2 \quad (3.1)$$

Avec :

Y_i : est la variable de réponse de l'efficacité de réduction de la turbidité (Y_1) et de la DCO (Y_2) ;

a_0 : est une constante ;

a_1, a_2, a_3, a_4 : sont des coefficients de régression pour l'effet linéaire ;

$a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{44}$: sont les coefficients de régression pour l'effet quadratique.

Le nombre total d'expériences requises pour ce travail est 29 soit : $2^4 = 16$ essais d'un plan factoriel complet, 5 essais au centre du domaine d'étude et 8 essais du plan en étoile avec une distance $\alpha=2$. Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 16).

Les 29 expériences ont été réalisées en faisant varier les quatre variables selon les tableaux (3.2) et (3.3) pour l'aluminium et le fer, respectivement.

Tableau 3.2 Matrice des résultats des expériences pour les quatre variables retenues en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites (électrodes en Aluminium)

N° d'exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Réduction de la DCO (%) (Expérimental)	Réduction de la turbidité (%) (Expérimental)	Réduction de la DCO (%) (prédit)	Réduction de la turbidité (%) (prédit)
1	1	-1	-1	1	61,15	56,96	65,40	59,69
2	-1	1	-1	-1	72,65	74,4	74,35	73,17
3	-1	1	1	1	97,88	98,77	99,85	101,92
4	1	1	1	-1	59,49	63,74	59,37	65,35
5	0	2	0	0	91,15	92,58	86,99	90,15
6	-1	-1	1	-1	45,9	46,38	49,04	50,31
7	-2	0	0	0	90,22	91,75	86,16	86,90
8	1	-1	-1	-1	35,78	33,26	35,44	32,37
9	1	-1	1	1	62,49	50,16	62,42	53,65
10	1	1	-1	-1	65,22	71,12	69,7	74,46
11	1	1	1	1	67,21	75,93	71,20	76,66
12	0	0	0	0	95,81	98,45	95,47	99,13
13	-1	-1	-1	-1	45,34	46,65	46,46	50,07
14	2	0	0	0	49,21	45,55	46,50	43,95
15	-1	1	1	-1	70,21	69,37	71,07	70,8
16	-1	1	-1	1	98,01	99,95	101,6	103,85
17	0	0	0	0	94,48	98,98	95,47	99,13
18	-1	-1	1	1	96,79	97,06	97,42	97,88
19	0	0	0	2	96,98	92,6	93	88,9
20	1	-1	1	-1	29,56	25,64	31,01	25,89
21	0	0	2	0	77,79	87,74	75,22	83,23
22	0	0	0	0	95,61	99,07	95,47	99,13
23	0	-2	0	0	52,92	48,04	50,31	44,03
24	-1	-1	-1	1	91,62	96,53	93,37	97,19
25	0	0	0	-2	37,04	33,2	34,25	30,46
26	1	1	-1	1	81,57	87	80,06	85,33
27	0	0	0	0	95,72	99,39	95,47	99,13
28	0	0	-2	0	85,69	93,59	81,49	91,65
29	0	0	0	0	95,76	99,77	95,47	99,13

Tableau 3.3 Matrice des résultats des expériences pour les quatre variables retenues en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites (électrodes en Fer)

N° d'exp	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Réduction de la DCO (%) (Expérimental)	Réduction de la turbidité (%) (Expérimental)	Réduction de la DCO (%) (prédit)	Réduction de la turbidité (%) (prédit)
1	1	-1	-1	1	87,64	97,44	86,84	96,85
2	-1	1	-1	-1	67,45	76,75	65,75	77,43
3	-1	1	1	1	91,78	91,84	93,76	92,72
4	1	1	1	-1	64,76	68,65	66,02	70,56
5	0	2	0	0	96,14	96	91,39	95,33
6	-1	-1	1	-1	48,97	40,73	48,21	43,01
7	-2	0	0	0	87,41	88	84,26	84,65
8	1	-1	-1	-1	55,5	47,5	56,05	49,4
9	1	-1	1	1	74,62	97,14	78,85	99,24
10	1	1	-1	-1	65,2	83,29	67,31	80,63
11	1	1	1	1	90,76	92,02	92,32	93,27
12	0	0	0	0	96,72	99	96,04	98,64
13	-1	-1	-1	-1	50,15	44,79	52,68	44,44
14	2	0	0	0	89,67	90,5	86,17	90,15
15	-1	1	1	-1	59,15	65,38	64,04	66,88
16	-1	1	-1	1	96,71	99	99,41	99,94
17	0	0	0	0	96	99	96,04	98,64
18	-1	-1	1	1	76,52	93,37	78,49	96,93
19	0	0	0	2	96	96,45	91,19	93,52
20	1	-1	1	-1	50,61	48,5	51,99	48,46
21	0	0	2	0	72,38	88,42	67,42	83,53
22	0	0	0	0	95,97	98,88	96,04	98,64
23	0	-2	0	0	66,75	71,34	64,85	68,31
24	-1	-1	-1	1	85,62	94,16	86,90	95,03
25	0	0	0	-2	32,51	21	30,67	20,22
26	1	1	-1	1	94,24	99,5	97,54	100
27	0	0	0	0	95,06	97,72	96,04	98,64
28	0	0	-2	0	78,81	90,5	77,12	91,69
29	0	0	0	0	96,45	98,6	96,04	98,64

3.1.2 Analyse statistique des résultats obtenus

Les tableaux (3.2) et (3.3) montrent la matrice (CCD) qui représente les performances expérimentales et prédites de la réduction de la turbidité et de la DCO en fonction des différentes variables indépendantes écrites sous un format codé avec les différents pH initiaux, densités de courant, distances entre les électrodes et temps d'électrolyse.

Une analyse des résultats expérimentaux, issus de l'utilisation des deux électrodes d'Aluminium et de Fer, a été réalisée par une procédure de régression de surface de réponse d'un système d'analyse statistique et ils sont évalués sous forme d'équations polynomiales de deuxième ordre qui sont représentées ci-dessous (Eq (3.4) et (3.5) pour l'aluminium et Eq (3.6) et (3.7) pour le fer).

Afin de vérifier la qualité descriptive du modèle empirique, un graphe de confrontation des valeurs prédites et expérimentales peut être tracé (figure 3.1 et 3.2). Plus le nuage des points est aligné sur la première bissectrice plus la qualité descriptive du modèle est précise. Les résultats illustrés par les figures (3.1) et (3.2) montrent que les points de l'abattement de la turbidité et de la DCO sont presque alignés sur la première bissectrice. Ce qui confirme que les résultats donnés par le modèle ont une approximation suffisante des résultats expérimentaux. De plus, les valeurs du coefficient de détermination R^2 pour l'abattement de la DCO et de la turbidité sont respectivement : 0,986 et 0,988 pour les électrodes en aluminium, 0,979 et 0,992 pour les électrodes en fer.

Pour éviter la surévaluation du R^2 , il est possible d'ajuster cette valeur en fonction du nombre de degrés de liberté (Eq(3.3)). Dans cette étude des valeurs élevées de R^2_{Adj} (coefficient de détermination ajusté) ont été trouvées pour l'abattement de la DCO et de la turbidité, qui sont respectivement : 0,972 et 0,977 pour les électrodes en aluminium, 0,959 et 0,984 pour les électrodes en fer (plus la valeur du R^2_{Adj} est proche de 1 (100%) plus la qualité descriptive du modèle est satisfaisante). De plus pour un modèle significatif le R^2 doit être en accord raisonnable avec le R^2 ajusté (R^2_{Adj}).

$$R^2_{Adj} = 1 - \left(\frac{\frac{\text{somme des carrés des écarts des résidus}}{N-p}}{\frac{\text{somme totale des carrés des écarts}}{N-1}} \right) \quad (3.3)$$

Avec :

$N-p$: degrés de liberté ;

N : le nombre d'expériences réalisées.

Les résultats trouvés permettent donc de prédire une très bonne description du modèle.

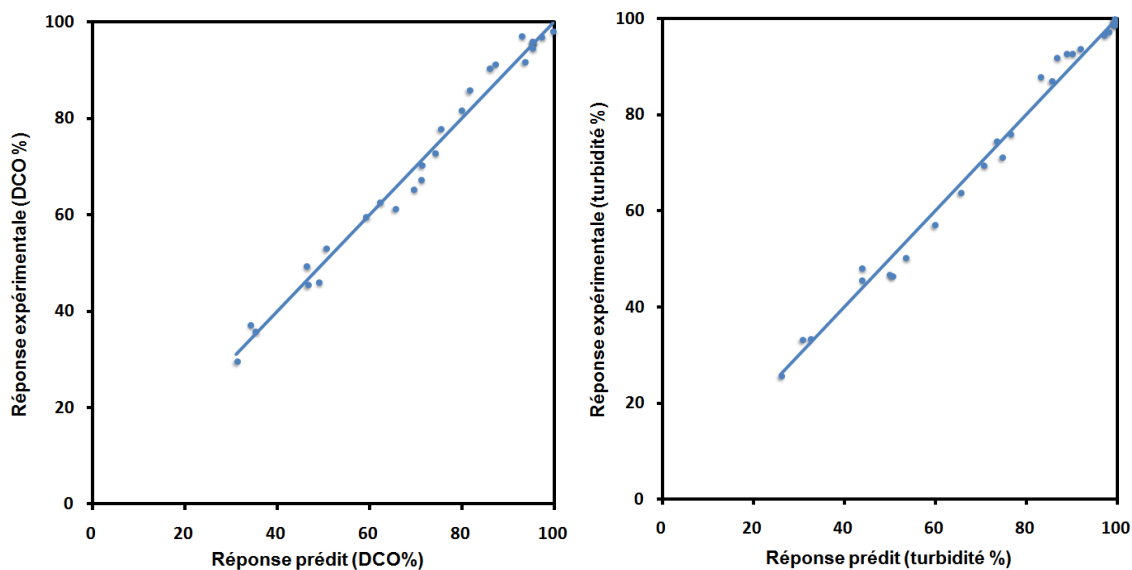


Figure 3.1 Comparaison entre les résultats prédits et expérimentaux pour les électrodes en aluminium

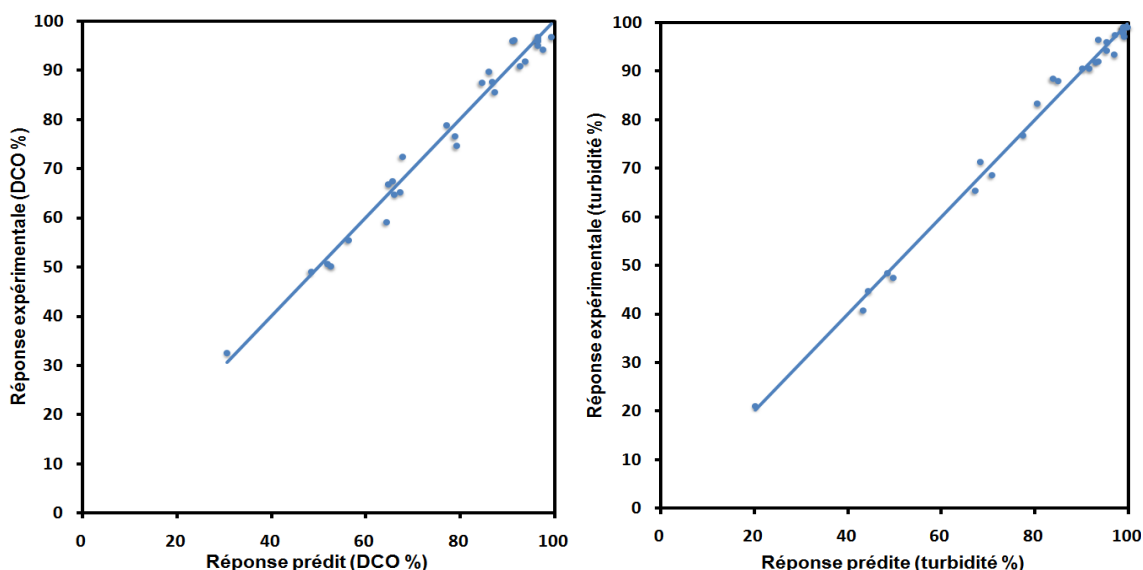


Figure 3.2 Comparaison entre les résultats prédits et expérimentaux pour les électrodes en fer

Bien que les valeurs de R^2_{Adj} soient élevées, il est nécessaire de poursuivre l'analyse du modèle de régression multiple avant de le juger adéquat.

Pour cela, l'emploi de la méthode ANOVA afin déterminer la significativité globale du modèle de régression est nécessaire (Al-Shamrani et al., 2002). Les tableaux (3.4) et (3.5) regroupent les paramètres statistiques obtenus à partir de l'analyse du modèle polynomiale. Les valeurs de F du modèle obtenues à l'aide du logiciel 'Minitab' sont comparées avec la valeur critique de F lue dans le tableau de Fischer-Snedecor. Pour être significatives, les valeurs de F du système étudié devraient être supérieures à la valeur de F critique.

Les valeurs de F obtenues sont :

- Pour les électrodes en aluminium : 70,64 et 88,39 respectivement pour l'élimination de la DCO et la turbidité ;
- Pour les électrodes en fer : 48,08 et 130,67 respectivement pour l'élimination de la DCO et la turbidité.

Ce qui est significativement plus élevée que la valeur F_{critique} , extraite du tableau de Fisher-Snedecor, dont la valeur est de 2,4837 associées à un niveau de confiance de 95%, ce qui confirme l'adéquation du modèle.

Tableau 3.4 Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) cas les électrodes en Al.

Réponses	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Carrés moyens	F
(1) DCO	Régression	13504,3	14	964,59	70,64
	Résiduels	191,2	14	13,66	
	Total	13695,5	28		
(2) Turbidité	Régression	16673,1	14	1190,93	88,39
	Résiduels	188,6	14	13,47	
	Total	16861,7	28		

(1) $R^2 = 0,986$, $\text{Adj } R^2 = 0,972$; (2) $R^2 = 0,988$, $\text{Adj } R^2 = 0,977$

Tableau 3.5 Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) cas des électrodes en Fer.

Réponses	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Carrés moyens	F
(1) DCO	Régression	9351,96	14	668	48,08
	Résiduels	194,49	14	13,89	
	Total	9546,45	28		
(2) Turbidité	Régression	13166,9	14	940,49	130,67
	Résiduels	100,8	14	7,2	
	Total	13267,6	28		

(1) $R^2 = 0,979$, $\text{Adj } R^2 = 0,959$; (2) $R^2 = 0,992$, $\text{Adj } R^2 = 0,984$

La dernière étape consiste à effectuer un test de significativité partielle, à l'aide du test t de Student. Ce test permet de vérifier si chaque coefficient est significatif. Les Tableaux Tableau 3.6 Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour les électrodes en aluminium. et (3.7) récapitulent les valeurs des coefficients accompagnés des valeurs de t et des probabilités P associés.

Les valeurs de P ont été utilisées comme un outil pour vérifier la signification de chaque coefficient. Plus la valeur de P est petite et la valeur t est grande, plus le coefficient correspondant est important (Liu and Chiou, 2005). Par conséquent, ces tests sont des indices importants qui permettent de conclure si les coefficients, auxquels ces valeurs sont associées, sont significativement différents de zéro.

D'après le tableau de student la valeur de t_{critique} est déterminée en fonction des valeurs de α et v avec ($v=n-p$) degré de liberté. Pour un risque $\alpha = 5\%$, la valeur de $t_{\text{critique}} (0,05; 14) = 2,15$.

Si : t (en absolu) $> 2,15$ l'effet est significatif ;

t (en absolu) $< 2,15$ l'effet n'est pas significatif.

Sachant cela, il est possible de constater que dans le tableau (3.1), pour les électrodes en aluminium, les coefficients: $\{a_3, (a_{12}), (a_{13}), (a_{23}) \text{ et } (a_{34})\}$ et $\{(a_{13}), (a_{23}) \text{ et } (a_{34})\}$ relatifs au modèle de l'abattement de la DCO et de la turbidité respectivement semblent être non contributoires puisqu'ils ne respectent pas les critères de la valeur de t et la valeur de probabilité (supérieures à 0,05). De même que pour les électrodes en fer, voir tableau (3.7), où les coefficients : $\{(a_1), (a_{12}), (a_{13}), (a_{14}), (a_{23}), (a_{24}), (a_{34})\}$ et $\{(a_{12}), (a_{13}), (a_{14}), (a_{34})\}$ pour le modèle de l'abattement de la DCO et de la turbidité respectivement sont également insignifiants ;

Tableau 3.6 Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour les électrodes en aluminium.

Coefficient	DCO			Turbidité		
	Valeur estimée	t	P	Valeur estimée	t	P
a_0	95,4776	57,775	0,000	99,1322	60,39	0,000
a_1	-9,9146	-13,144	0,000	-10,7373	-14,331	0,000
a_2	9,1696	12,156	0,000	11,5302	15,389	0,000
a_3	-1,5671	-2,078	0,057	-2,1048	-2,809	0,014
a_4	14,6854	19,469	0,000	14,6082	19,497	0,000
a_{11}	-7,2858	-10,043	0,000	-8,4245	-11,691	0,000
a_{22}	-6,7058	-9,243	0,000	-8,0095	-11,115	0,000
a_{33}	-4,2795	-5,899	0,000	-2,9207	-4,053	0,001
a_{44}	-7,9620	-10,975	0,000	-9,862	-13,686	0,000
a_{12}	1,5881	1,719	0,108	4,744	5,17	0,000
a_{13}	-1,7581	-1,903	0,078	-1,6822	-1,833	0,088
a_{14}	-4,2394	-4,589	0,000	-4,9515	-5,396	0,000
a_{23}	-1,4694	-1,591	0,134	-0,656	-0,715	0,486
a_{24}	-4,8981	-5,302	0,000	-4,1103	-4,479	0,001
a_{34}	0,3656	0,396	0,698	0,111	0,121	0,905

Tableau 3.7 Les coefficients estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour les électrodes en fer.

Coefficient	DCO			Turbidité		
	Valeur estimée	t	P	Valeur estimée	t	P
a_0	96,0400	57,617	0,000	98,6400	82,214	0,000
a_1	0,4792	0,630	0,539	1,3757	2,512	0,025
a_2	6,6333	8,719	0,000	6,7552	12,335	0,000
a_3	-2,4250	-3,187	0,007	-2,0398	-3,725	0,002
a_4	15,1288	19,885	0,000	18,3240	33,460	0,000
a_{11}	-2,7047	-3,696	0,002	-2,8095	-5,334	0,000
a_{22}	-4,4784	-6,120	0,000	-4,2045	-7,983	0,000
a_{33}	-5,9409	-8,119	0,000	-2,7570	-5,235	0,000
a_{44}	-8,7759	-11,993	0,000	-10,4408	-19,823	0,000
a_{12}	-0,4519	-0,485	0,635	-0,4403	-0,656	0,522
a_{13}	0,1056	0,113	0,911	0,1223	0,182	0,858
a_{14}	-0,8575	-0,920	0,373	-0,7847	-1,170	0,262
a_{23}	0,6906	0,741	0,471	-2,2810	-3,401	0,004
a_{24}	-0,1400	-0,150	0,883	-7,0190	-10,465	0,000
a_{34}	0,3656	0,396	0,698	0,111	0,121	0,905

L'estimation des deux réponses peut alors être réécrite sous la forme des équations suivantes :

$$Y_1 = 95.4776 - 9.9146 X_1 + 9.1696X_2 + 14.6854X_4 - 4.2394X_1X_4 - 4.8981X_2X_4 - 7.2858X_1^2 - 6.7058X_2^2 - 4.2795X_3^2 - 7.9620X_4^2 \quad (3.4)$$

$$Y_2 = 99.1322 - 10.7373X_1 + 11.5302X_2 - 2.1048X_3 + 14.6082X_4 + 4.7440 X_1X_2 - 4.9515X_1X_4 - 4.1103X_2X_4 - 8.4245X_1^2 - 8.0095X_2^2 - 2.9207X_3^2 - 9.8620X_4^2 \quad (3.5)$$

$$Y_1' = 96.0400 + 6.6333X_2 - 2.4250X_3 + 15.1288X_4 - 2.7047X_1^2 - 4.4784X_2^2 - 5.9409X_3^2 - 8.7759X_4^2 \quad (3.6)$$

$$Y_2' = 98.6400 + 1.3757X_1 + 6.7552X_2 - 2.0398X_3 + 18.3240X_4 - 2.2810X_2X_3 - 7.0190X_2X_4 - 2.8095X_1^2 - 4.2045X_2^2 - 2.7570X_3^2 - 10.4408X_4^2 \quad (3.7)$$

Tel que :

X_1, X_2, X_3 et X_4 : sont respectivement le pH initial, la densité de courant, la distance entre les électrodes et le temps d'électrolyse ;

Y_1, Y_1' : sont les abattements de la DCO pour les électrodes en aluminium et en fer respectivement ;

Y_2, Y_2' : L'abattement de la turbidité pour les électrodes en aluminium et en fer respectivement.

Donc le modèle avec les paramètres réels est :

$$DCO = 95,4776 - 9,9146 \text{ pH} + 9,1696 \text{ i} + 14,6854 \text{ t} - 4,2394 \text{ pH t} - 4,8981 \text{ it} - 7,2858 \text{ pH}^2 - 6,7058 \text{ i}^2 - 4,2795 \text{ d}^2 - 7,9620 \text{ t}^2 \quad (3.4)$$

$$Tur = 99,1322 - 10,7373 \text{ pH} + 11,5302 \text{ i} - 2,1048 \text{ d} + 14,6082 \text{ t} + 4,7440 \text{ pH i} - 4,9515 \text{ pH t} - 4,1103 \text{ i t} - 8,4245 \text{ pH}^2 - 8,0095 \text{ i}^2 - 2,9207 \text{ d}^2 - 9,8620 \text{ t}^2 \quad (3.5)$$

$$DCO' = 96,0400 + 6,6333 \text{ i} - 2,4250 \text{ d} + 15,1288 \text{ t} - 2,7047 \text{ pH}^2 - 4,4784 \text{ i}^2 - 5,9409 \text{ d}^2 - 8,7759 \text{ t}^2 \quad (3.6)$$

$$Tur' = 98,6400 + 1,3757 \text{ pH} + 6,7552 \text{ i} - 2,0398 \text{ d} + 18,3240 \text{ t} - 2,2810 \text{ i d} - 7,0190 \text{ i t} - 2,8095 \text{ pH}^2 - 4,2045 \text{ i}^2 - 2,7570 \text{ d}^2 - 10,4408 \text{ t}^2 \quad (3.7)$$

Tel que :

DCO, DCO' : sont les abattements de la DCO pour les électrodes en aluminium et en fer respectivement ;

Tur, Tur' : L'abattement de la turbidité pour les électrodes en aluminium et en fer respectivement.

Diagramme de PARETO

Il est possible de déterminer l'importance de chaque facteur par le calcul du pourcentage de l'effet de chaque terme (P_i) sur la réponse selon l'équation (3.8) connue comme l'analyse de Pareto, cette analyse donne des informations plus significatives pour interpréter les résultats (Abdessalem et al., 2008).

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum_{i=1}^n b_i^2} \right) \times 100 \quad i \neq 0 \quad (3.8)$$

L'effet de chaque terme est alors calculé puis représenté sous forme d'un diagramme de Pareto. Les résultats obtenus à partir de l'analyse de Pareto sont illustrés dans la figure (3.3a et b), ce qui permet de déterminer les facteurs influents par ordre d'importance comme suit pour :

➤ Les électrodes en aluminium :

DCO : temps d'électrolyse > pH initial > densité de courant > distance entre les électrodes ;

Turbidité : temps d'électrolyse > densité de courant > pH initial > distance entre les électrodes.

➤ **Les électrodes en Fer :**

DCO : temps d'électrolyse > densité de courant > distance entre les électrodes > pH initial ;

Turbidité : temps d'électrolyse > densité de courant > distance entre les électrodes > pH initial.

Le diagramme renforce la prédominance du rôle du temps d'électrolyse qui apparait le plus important avec un bâton plus grand que les autres pour les deux électrodes.

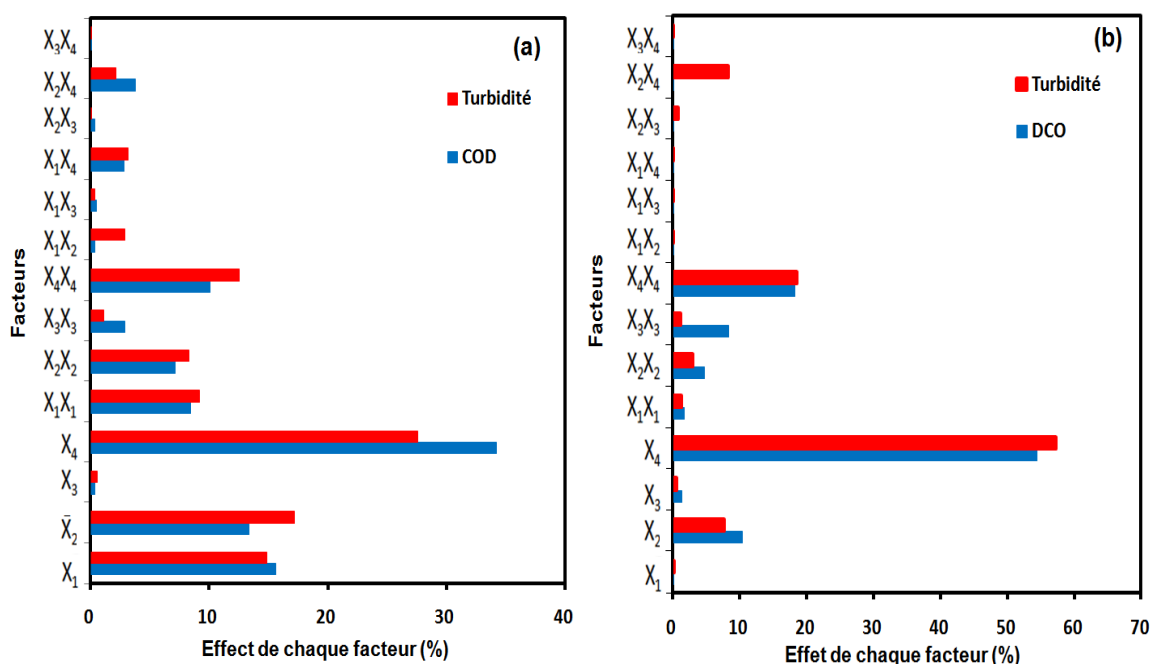


Figure 3.3 Diagramme de Pareto pour les électrodes
(a) en aluminium (b) en fer

1.1.3 Analyse graphique des résultats

Les résultats obtenus, pour la variation des quatre facteurs dans le domaine expérimental, sont montrés par des surfaces de réponse tridimensionnelle, utilisant les équations polynomiales développées, et des coupes de projections dans le plan horizontal qui consistent à fixer un niveau donné à certains facteurs, car il est difficile de restituer de façon simple la variation de la réponse.

Le logiciel MINITAB a été utilisé pour la construction de ces graphiques. L'analyse graphique du modèle consiste à restituer l'équation de ce dernier sous deux formes : les surfaces de réponse et les courbes iso-réponses.

Les figures (3.4) et (3.5) montrent les surfaces de réponse tridimensionnelle et les courbes iso-réponses utilisant les équations polynomiales développées (Équations (3.4), (3.5), (3.6), (3.7)) pour la variation de l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité avec le pH initial, l'intensité du courant, la distance entre les électrodes et le temps d'électrolyse. Cette représentation graphique permet une localisation assez facile de l'optimum. Pour chaque surface, deux facteurs sont variés, et le reste est maintenue constant.

A. Effet du pH initial et du temps d'électrolyse sur la réduction de la DCO et de la turbidité

D'après la figure (3.4-a (1)), l'augmentation du pH, lorsque le temps d'électrolyse est à son maximum, résulte en la diminution du rendement d'élimination de la DCO. Toutefois, quand ce dernier (temps) est faible la variation du rendement de la DCO est très faible et la courbe prend une allure parabolique faible. Le rendement maximal est situé dans les intervalles de -2 à 0 pour le pH et de 0 à 2 pour le temps. De même, le comportement de l'efficacité d'élimination de la turbidité est similaire à celui de la DCO.

Le comportement similaire entre la DCO et la turbidité est certainement due à la forme d'huile de coupe dans l'eau qui est sous forme d'émulsion et non sous forme soluble ce qui donne une équivalence entre la mesure de la DCO et de la turbidité (figures 3.4-a (1), b (1) et 3.5-a (1), b (1)).

En ce qui concerne à l'importance du rendement d'élimination de la DCO et de la turbidité aux pH faibles et sa réduction aux pH élevés, ceci peut être expliqué par la forme des espèces ioniques de l'aluminium en présence. En effet la forme de l'aluminium dissous change en fonction du pH, elle peut être Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon les réactions ((1.9), (1.10), (1.11), (1.12)) décrites dans le premier chapitre. Indiquant un changement de la charge ionique. Bien qu'au pH faibles la forme cationique est efficace dans ce cas mais la quantité dissoute reste faible mais elle augmente avec le temps ce qui résulte en une amélioration du rendement avec le temps.

Concernant les résultats relatifs à l'utilisation des électrodes en Fer (figure 3.5-b (1)), le rendement de la DCO et de la turbidité sont situés au tour de 96% avec le maximum du rendement à pH neutre (pH=7) et une diminution de part et d'autre en accord avec les résultats rapportés par (Bensadok, 2007; Kobya et al., 2010), et ceci suggère que la coagulation au pH neutre est une combinaison de deux phénomènes de coagulation à savoir ; coagulation par neutralisation de la charge de surface et coagulation par

entraînement vu la présence des espèces ioniques et neutres. En effet pour atteindre les rendements obtenus, la masse de fer consommée est relativement importante.

Il faut également souligner qu'après le traitement avec le Fer, les échantillons restent colorés en brun, indiquant la présence du Fer en suspension. En effet, cette coloration est attribuée à la présence des particules de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ en suspension avec des vitesses de sédimentation très lentes (Chen et al., 2000).

B. Effet de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur l'élimination de la DCO et de la turbidité

L'effet de l'intensité de courant sur le rendement est positif (figures 3.4-a(2) et b(2)) et 3.5-a(2) et b(2)), en effet il augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant, comme stipulé par la loi de Faraday ($m = (I \cdot t \cdot M)/(e \cdot F)$), une intensité de courant élevée permet la dissolution d'une grande quantité de matériau (La densité de courant détermine le flux du coagulant vers la solution (dose de coagulant)).

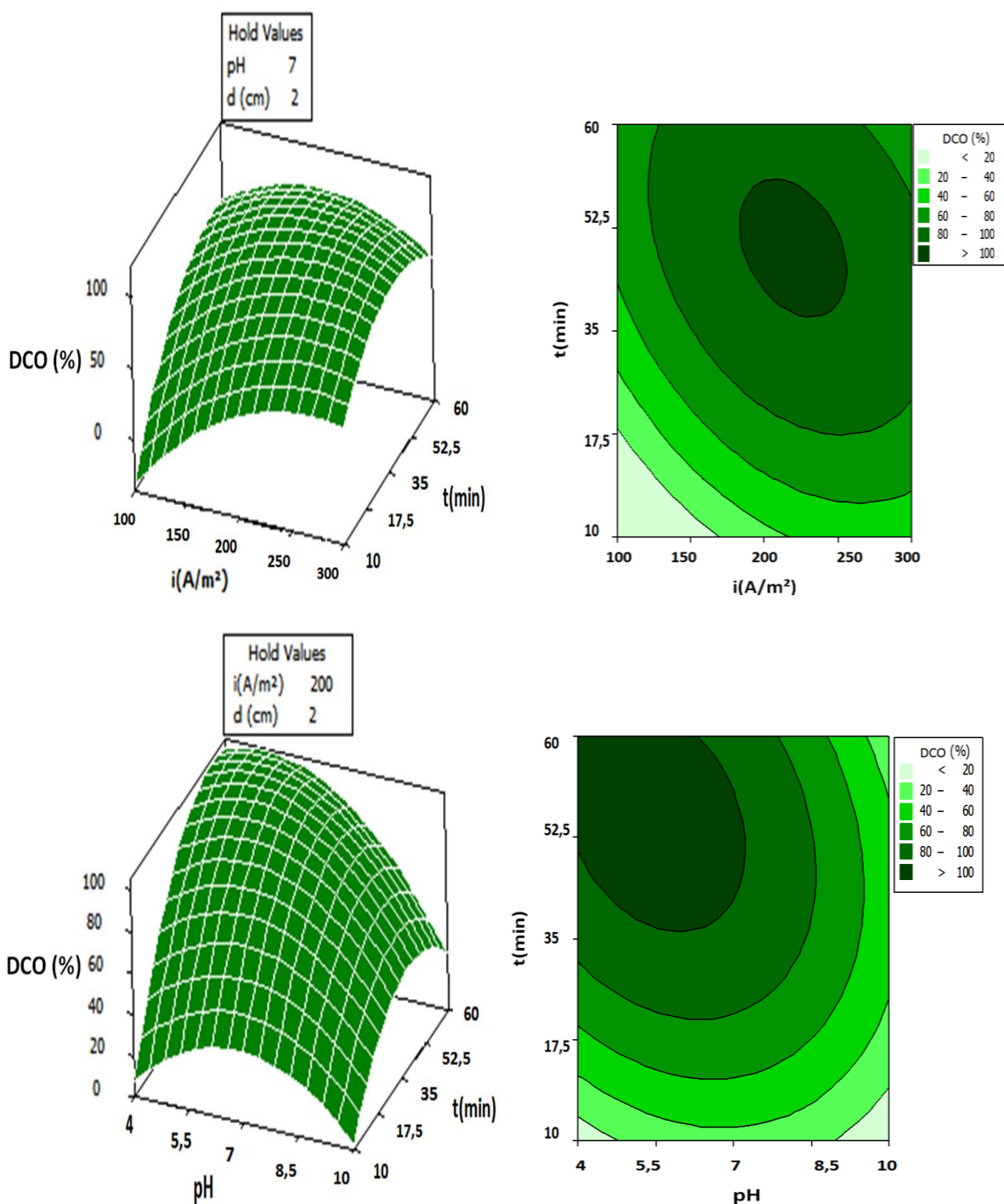
Il est bien connu que la densité de courant détermine non seulement le flux du coagulant, mais aussi le taux de génération des bulles d'hydrogène à la cathode (Bennajah, 2007, Daneshvar et al., 2007, Adhoum and Monser, 2004, Holt et al., 2002). En effet, l'augmentation de la densité de courant entraîne une diminution de la taille des bulles, par conséquent, une augmentation du taux de production de bulles, ce qui conduit à un flux ascendant plus élevé résultant en la flottation rapide des polluants et des boues et vice versa à une faible densité de courant électrique (Adhoum and Monser, 2004; Holt et al., 2002).

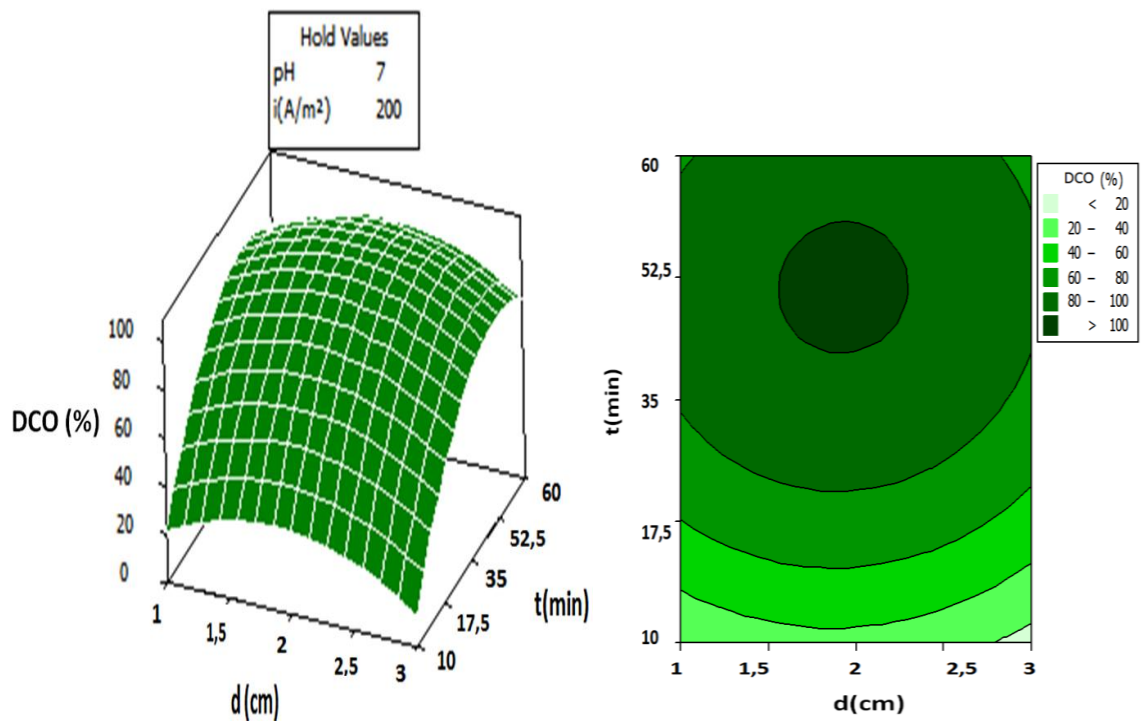
C. Effet de l'espacement des électrodes et du temps d'électrolyse sur l'élimination de la DCO et de la Turbidité

L'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité a été examinée pour différents espaces inter-électrodes allant de 1 jusqu'à 3 cm.

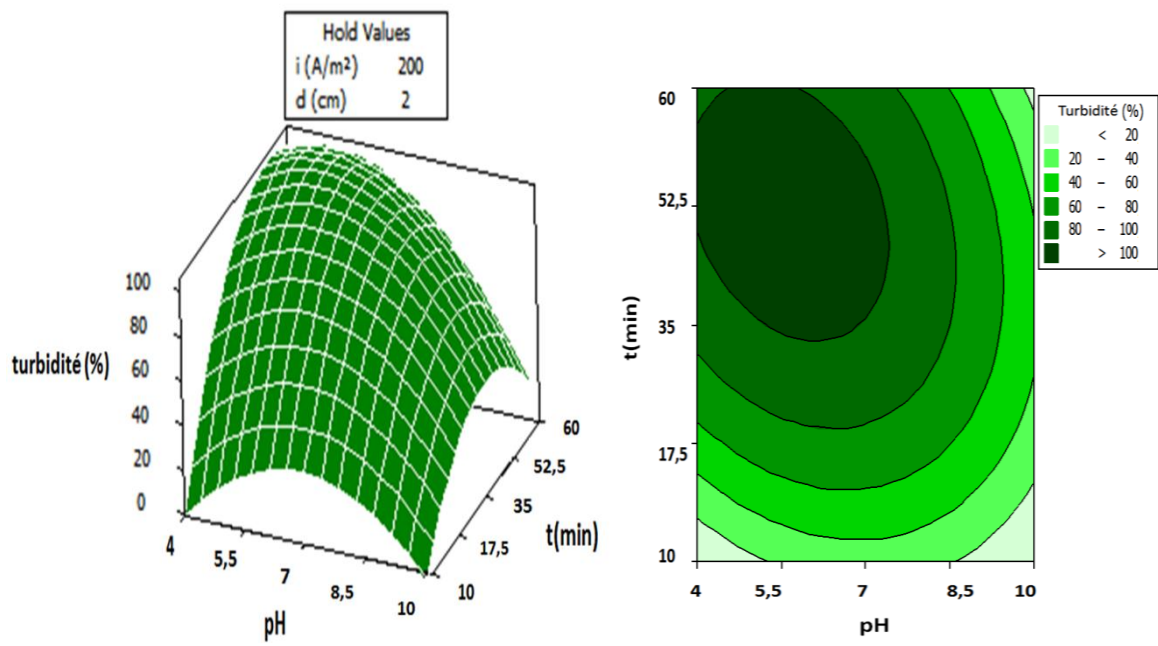
D'après les résultats représentés dans les figures (3.4-a(3), b(3)) et 3.5-a(3), b(3)), on constate que la variation de l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité n'est pas très importante comparativement aux autres paramètres étudiés. Ils montrent cependant une légère augmentation pour une distance entre électrodes qui varie entre 1 et 2 cm, et une réduction de l'efficacité d'élimination qui est clairement indiquée entre 2 et 3 cm. Ghosh et al.,(2008), ont signalé que l'efficacité d'élimination par l'électrocoagulation diminue avec

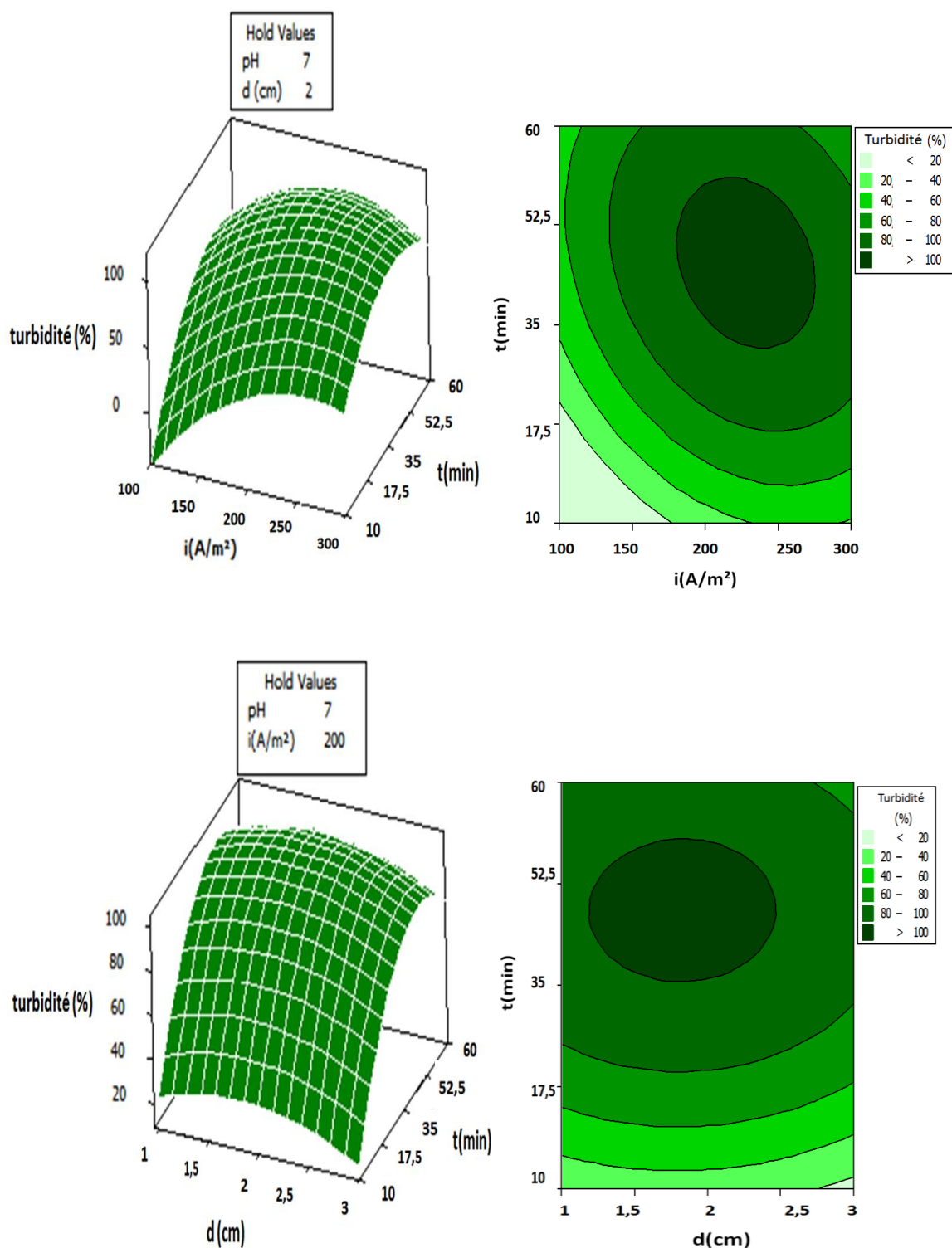
l'augmentation de la distance inter-électrode. En outre, ils ont attribué cette diminution de l'efficacité d'élimination à une augmentation de la résistance ohmique et à la perte de tension ohmique (voltage) qui provoque une inhibition de la vitesse d'oxydation anodique et une réduction des cations coagulants en solution, qui peut être la cause de la réduction de l'efficacité du traitement.





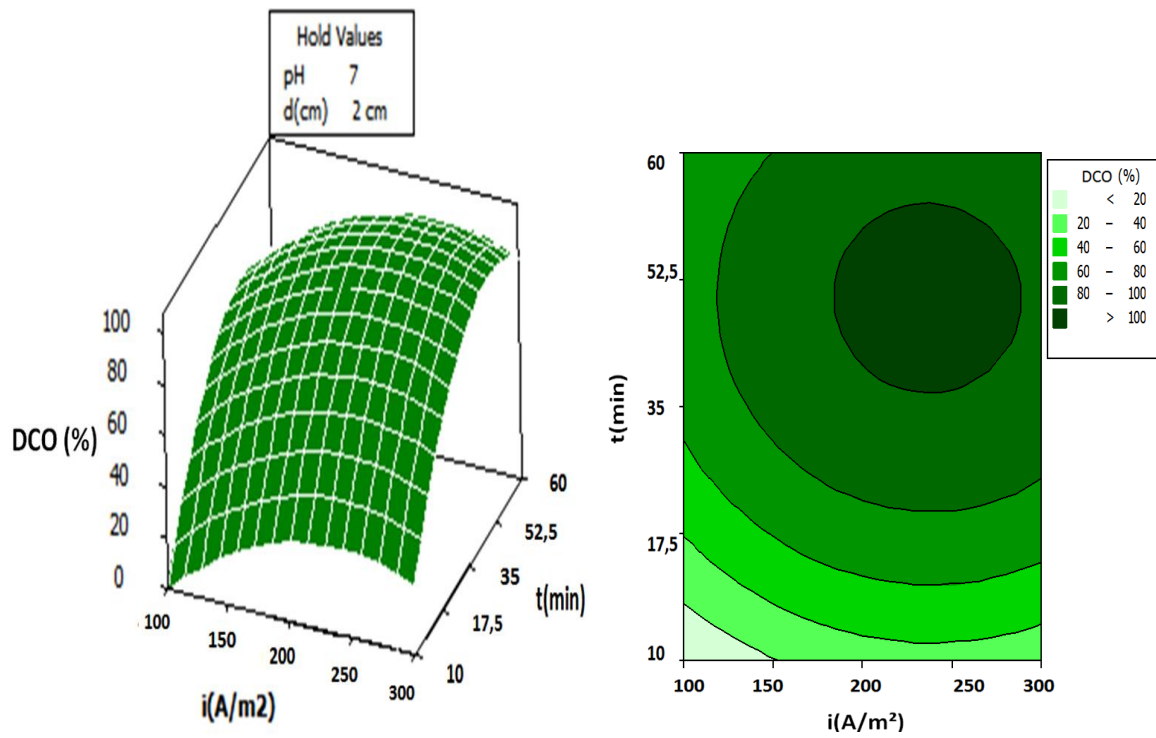
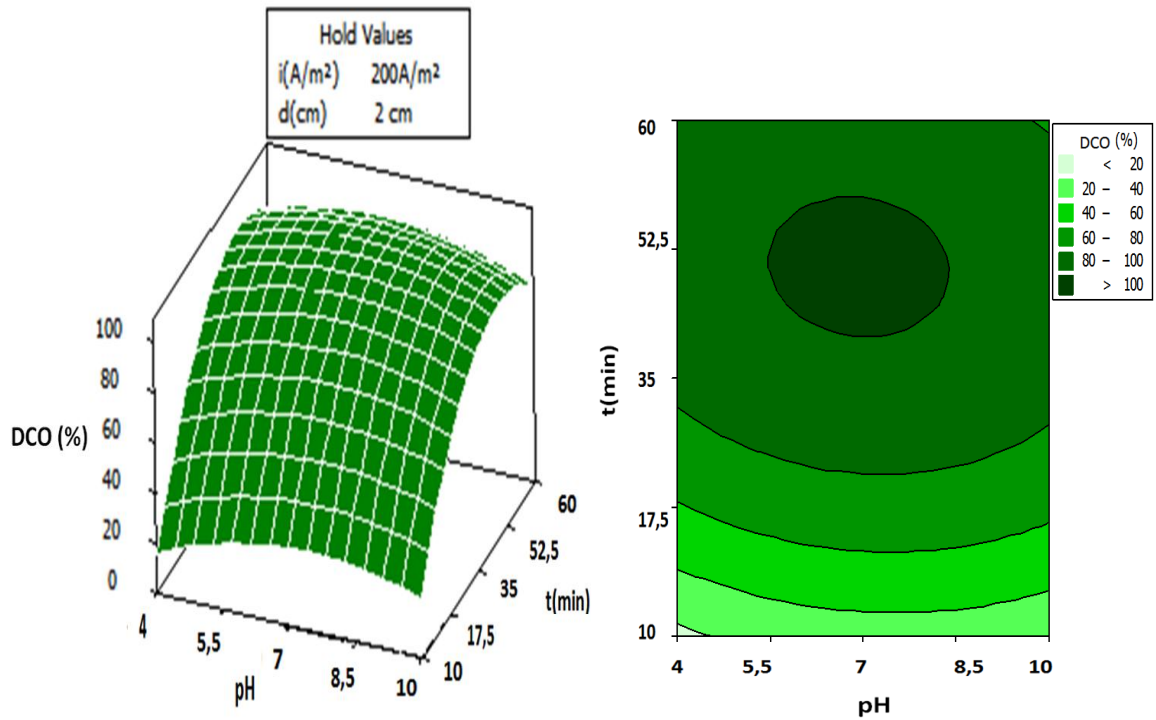
(a)

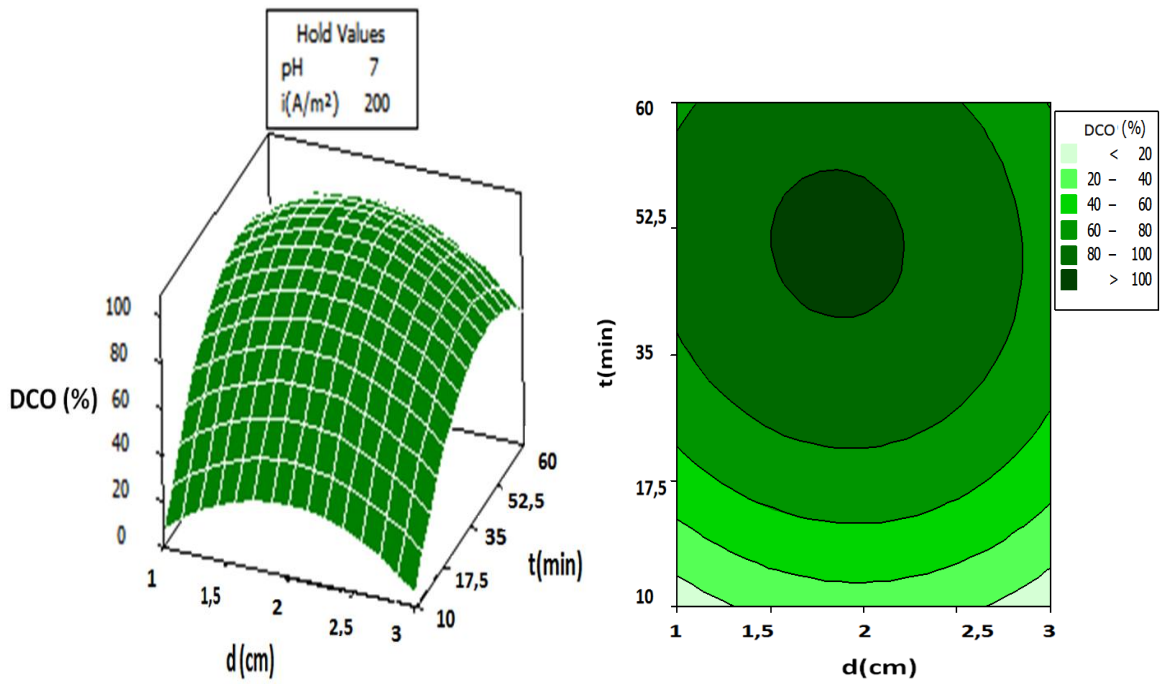




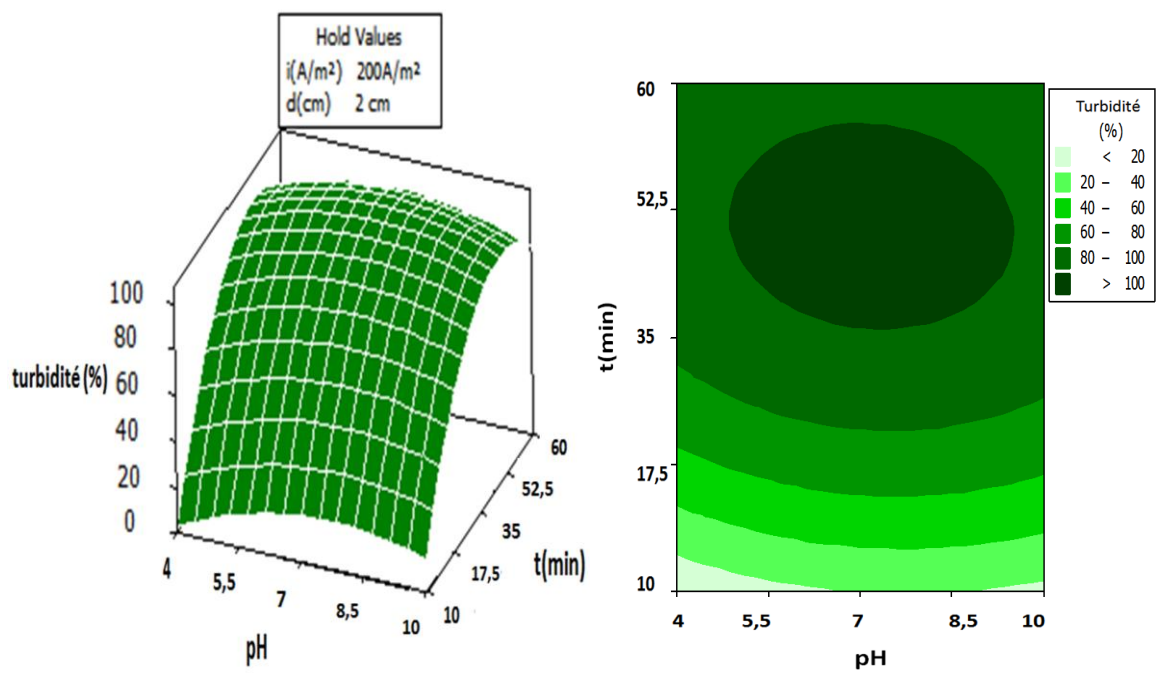
(b)

Figure 3.4 Les courbes de surface de réponse et iso-réponse de (a) DCO et (b) L'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction du pH initial, densité de courant (i), distance entre les électrodes (d), temps d'électrolyse (t) pour les électrodes en aluminium.





(a)



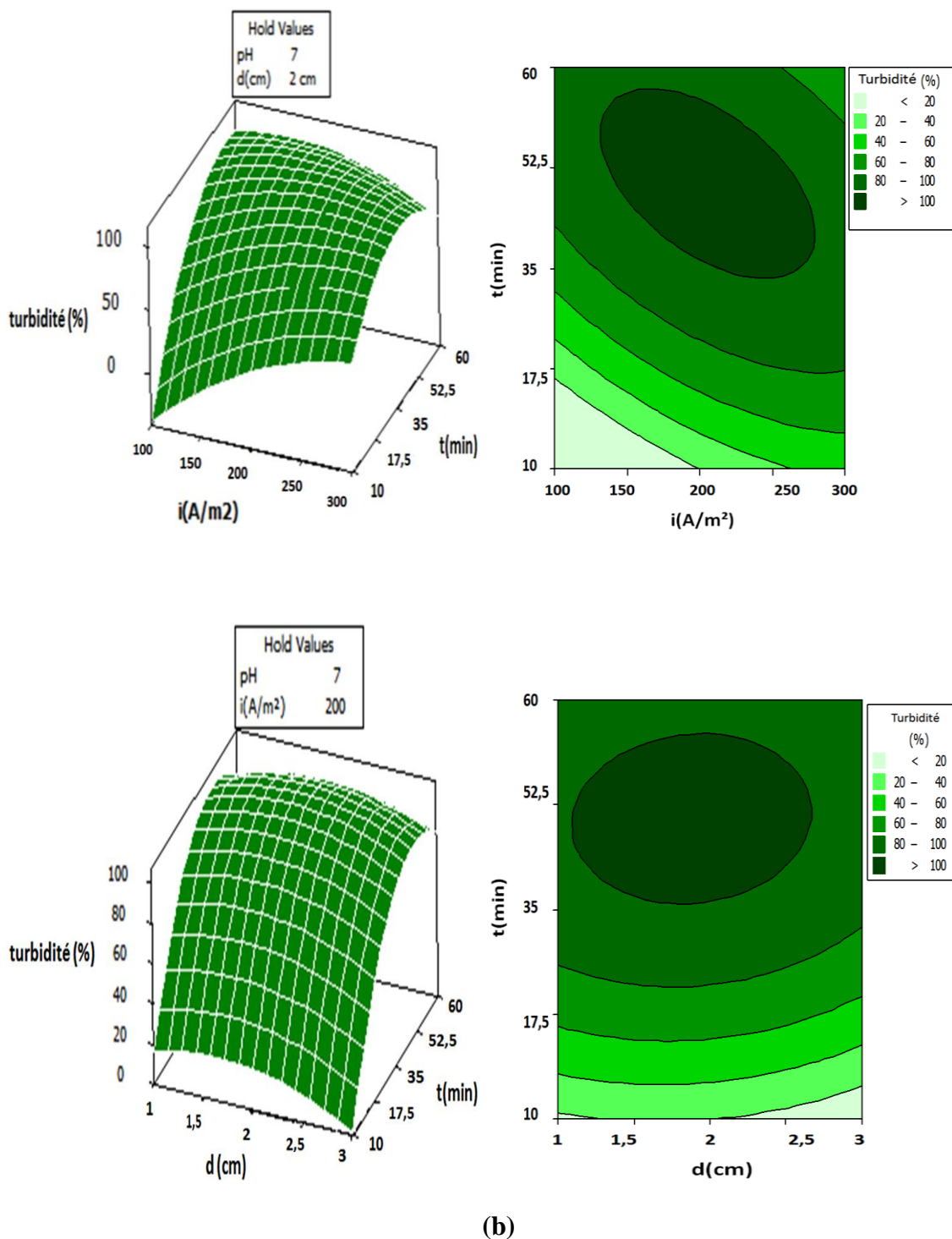


Figure 3.5 La surface de réponse de (a) DCO et (b) L'efficacité de la turbidité en fonction du pH initial, densité de courant (i), distance entre les électrodes (d), temps d'électrolyse (t) pour les électrodes en Fer.

3.1.4 Optimisation du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des émulsions d'huile de coupe

L'objectif principal de l'utilisation de RSM dans ce travail est de trouver les valeurs optimales des variables opératoires (facteurs) permettant d'obtenir l'efficacité la plus élevée du traitement des émulsions des huiles de coupe.

À partir de l'analyse des équations du modèle (Eqs.3.4, 3.5, 3.6, 3.7) à l'aide du logiciel MINITAB 16, les valeurs optimales du processus, pour une efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité, ont été déterminées et présentées dans les tableaux (3.8) et (3.9). Les rendements obtenus après avoir vérifié ces conditions optimales par un test expérimental ont été calculées et présentés dans les mêmes tableaux.

Tableau 3.8 les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenus pour les électrodes en aluminium.

Paramètres optimaux				Valeur expérimentale		Valeur prédite	
pH	Densité de courant (A/m ²)	Distance Entre électrodes (cm)	temps (min)	DCO (%)	Turbidité (%)	DCO (%)	Turbidité (%)
6,8	173	1,7	42	98,08	99,96	99,10	99,99

Tableau 3.9 les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenus pour les électrodes en fer.

Paramètres optimaux				Valeurs expérimentale		Valeur prédite	
pH	Densité de courant (A/m ²)	Distance Entre électrodes (cm)	temps (min)	DCO (%)	Turbidité (%)	DCO (%)	Turbidité (%)
7	287	2	44	96,70	99,63	98,46	99,99

D'après les résultats regroupés sur les tableaux (3.8) et (3.9) le pH optimal est 6,8 pour l'aluminium et 7 pour le fer, ce qui est en bonne concordance avec les résultats publiés dans la littérature, qui stipulent que le pH optimal de la coagulation-floculation est compris entre 6 et 7,4 pour l'aluminium et est supérieur à 5 pour le fer (Gregory, J. 2005).

D'autre part, les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont en très bon accord. Cela implique que l'utilisation de la méthodologie de la surface de réponse pour déterminer les conditions opératoires optimales dans le traitement des huiles de coupe par électrocoagulation est adéquate.

3.1.5 Comparaison entre l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer pour le traitement des émulsions d'huile de coupe

Le tableau (3.10) représente les résultats optimaux obtenus par l'utilisation des électrodes en fer et en aluminium pour l'électrocoagulation de l'huile de coupe.

Il est clair, que les deux matériaux sont efficaces en termes de rendement d'élimination de la DCO et de la turbidité avec une efficacité de (Al: 99.96%, Fe: 99.63%) pour la turbidité et (Al: 98.08%, Fe: 96.70%) pour la DCO.

Il convient de souligner que les conditions optimales des paramètres opérationnels sont très proches comme indiqué dans les tableaux (3.8) et (3.9), principalement pour le temps d'électrolyse et le pH initial où la différence est d'environ 4%, cependant pour l'espacement entre les électrodes la différence est autour de 21%. En ce qui concerne l'intensité du courant électrique, pour le cas de l'utilisation des électrodes en fer, elle est de 287,43 A/m² et celle de l'utilisation des électrodes en aluminium est de 172,4 A/m², soit un facteur de (287,43 / 172,4) de 1,67.

Il a été également constaté lors du déroulement des expériences que les boues générées dans le cas de l'utilisation du Fer sont plus importantes, ceci peut être confirmé par le calcul de la quantité de matière générée par l'application de la loi de Faraday qui a donné un facteur de 1,6 entre la masse de Fer générée et celle de l'Aluminium.

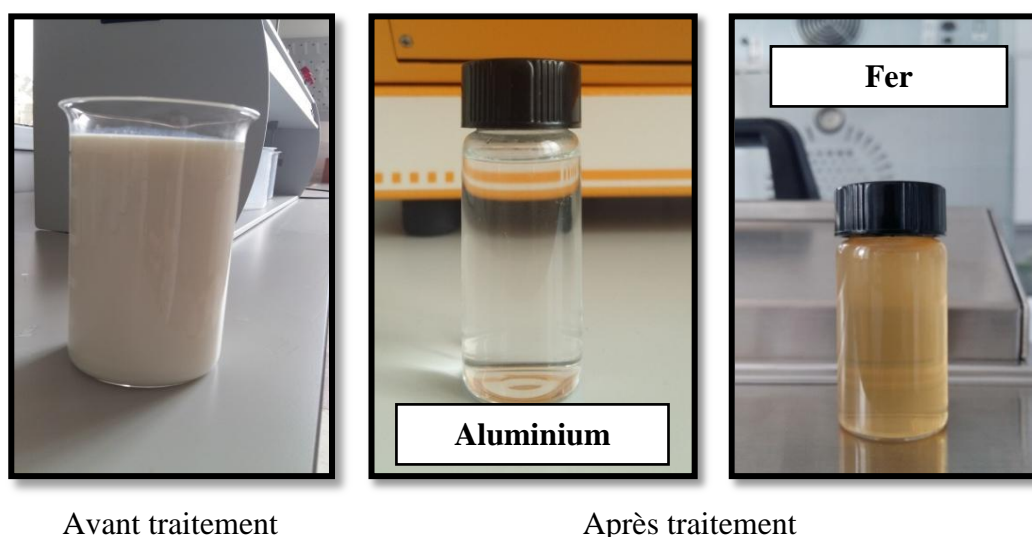
Il convient toutefois de souligner que l'affirmation ci-dessus dépend de la nature de l'effluent et des conditions de fonctionnement. Les résultats trouvés dans la présente étude semblent être similaires à ceux reportés par (Chen et al., 2000), montrant ainsi une meilleure efficacité du traitement des effluents d'émulsions par l'utilisation des électrodes d'Aluminium.

En outre, (Kobyta et al., 2008) a trouvé que des électrodes en aluminium sont légèrement meilleures que celles en fer pour le traitement des émulsions des huiles de coupe en termes de DCO, avec une efficacité d'élimination de 93% pour l'aluminium et 92% pour le fer. Cependant, les électrodes en fer ont donné les meilleurs résultats en termes de turbidité, avec une turbidité de l'effluent traité de 15,4 NTU pour le fer et 30,7 NTU pour les électrodes en aluminium. De plus, (Kobyta et al., 2003), a constaté que les électrodes en fer sont plus adaptées au traitement des effluents textiles. En ce qui concerne le coût des électrodes tel que rapporté par (Ilhan et al., 2008), il est presque le même, mais il considère que l'utilisation des électrodes en aluminium est plus appropriée en raison de sa meilleure efficacité, comme cela a été trouvé dans cette étude.

Tableau 3.10 Les résultats optimisés obtenus concernant l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer respectivement

Electrode	pH initial	densité de courant (A/m ²)	distance entre les électrodes (cm)	temps d'électrolyse (min)	DCO (%)	Turbidité (%)	m(g)
Aluminium	6,72	172,375	2,07	44,34	98,08	99,96	0.226
Fer	7	287,43	1,7	42,28	96,70	99,63	0.360

Dans le cas d'utilisation de l'aluminium l'eau récupérée est claire, tandis qu'avec le fer l'eau récupérée est brune et turbide comme le montre la figure (3.6).

**Figure 3.6** Résultats de traitement de l'huile de coupe aux conditions optimales.

Le traitement de l'émulsion de l'huile de coupe **Cuttinsol5** par électrocoagulation a diminué la DCO considérablement de (63750 à 1224 mg d'O₂/L) pour les électrodes en Aluminium et de (63750 à 2103,7 mg d'O₂/L) pour les électrodes en Fer. Mais la valeur de la DCO résiduelle n'atteint pas encore les normes algériennes exigées en vigueur (selon le Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006). Pour remédier à cet effet nous avons pensé à un traitement combinatoire et complémentaire à l'EC à savoir ; le traitement biologique aérobie et anaérobie.

Il est à noter que la première partie expérimentale dont le but était la modélisation et l'optimisation de l'EC par l'application du plan d'expérience à surface de réponse a été réalisée avec l'huile de coupe (**Cuttinsol5 (COGELSA, Espagne)**) utilisé par ETRAG entre 2014 et 2015.

En 2016 l'huile de coupe **Cuttinsol5** n'est plus utilisable par L'ETRAG et elle a été remplacé par l'huile **Tasfalout 22B**. Pour continuer cette étude expérimentale et proposer un traitement supplémentaire biologique à l'EC et arriver à l'objectif recherché, nous étions obligés de reprendre la modélisation et optimisation par RSM avec la nouvelle huile Tasfalout 22B tout en considérant des résultats obtenus pour l'huile Cuttinsol5.

3.2 Traitement d'émulsion d'huile de coupe (Tasfalout 22B)

La présente partie est une confirmation de la validation du plan CCD sur une autre huile de coupe à savoir le **Tasfalout 22B** produite par Naftal et utilisée en 2016 par l'ETRAG comme huile de coupe dans l'usinage de pièces mécaniques.

Afin d'avoir une meilleure précision et en considérant les résultats obtenus lors de l'utilisation de première huile Cuttinsol5 (*COGELSA, Espagne*), nous avons considéré les paramètres signifiants à savoir : le pH, l'intensité du courant et le temps d'électrolyse en utilisant des électrodes en Aluminium. Et nous avons réduit l'intervalle de variation des paramètres considérés.

Une étude préliminaire a été réalisée pour affiner le domaine expérimental des paramètres opératoires étudiés.

3.2.1 Étude préliminaire

Les valeurs mesurées de la turbidité et de la DCO initiales des émulsions varient linéairement avec la concentration d'huile de coupe comme illustré par les résultats obtenus au chapitre II (tableau 2.1). Ce qui montre que ces émulsions sont caractérisées par des valeurs de turbidité et de DCO très élevées.

Les émulsions d'huile de coupe ont été traitées pendant 60 min, des prises d'échantillons ont été réalisées toutes les 10 min.

L'étude de comparaison de l'efficacité de traitement par l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer réalisée dans ce chapitre a montré qu'il existe une bonne corrélation entre les rendements d'élimination de la DCO et ceux de la Turbidité comme illustré sur la figure (3.7). Par conséquent seules les mesures de la turbidité seront utilisées pour fixer le domaine expérimental du plan d'expérience.

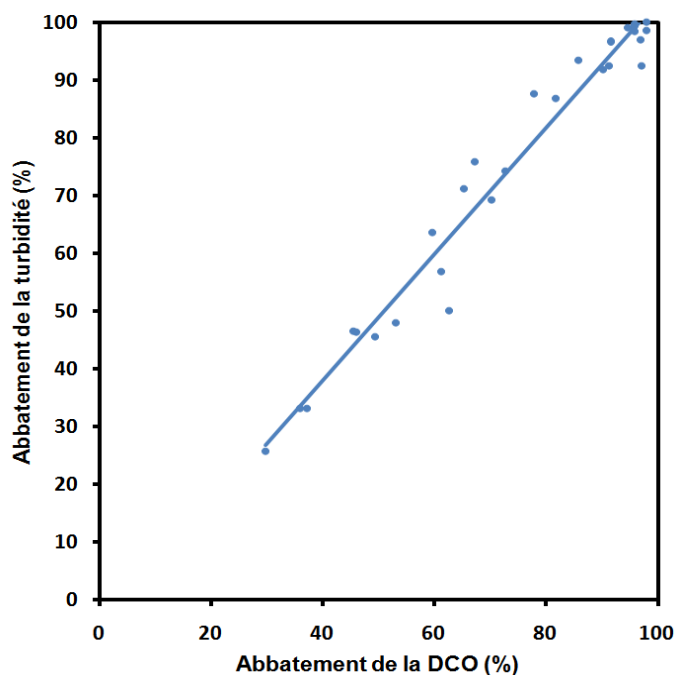


Figure 3.7 Comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus de la DCO et turbidité pour les électrodes en aluminium.

A. Influence de la variation de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est considérée comme un paramètre très important dans le processus d'électrocoagulation. Le rôle principal de la vitesse d'agitation est de transférer la matière coagulante formée par la dissolution d'électrodes vers le réacteur. Si la matière coagulante ne se disperse pas dans le réacteur efficacement, le contenu du réacteur ne peut pas être homogène et différentes sections peuvent être observées. La vitesse d'agitation peut également provoquer l'homogénéisation des variables du système telles que la température et le pH. Cependant, les vitesses élevées peuvent détruire les floccs formés dans le réacteur et former de petits floccs difficiles à éliminer de l'eau.

Dans cette étude, l'influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du traitement des émulsions d'huile de coupe a été examinée dans le but de déterminer la vitesse d'agitation optimale.

Afin de réaliser cette étude les conditions opérationnelles optimales obtenues dans la partie précédente sont utilisées, elles sont rappelées ci-dessous :

- pH initial : 6,7 ;
- Intensité de courant : 200 A/m² ;
- Distance entre les électrodes : 2 cm ;
- Temps d'électrolyse : 44 minutes ;

- Vitesse d'agitation : 0 à 1000 tr/min.

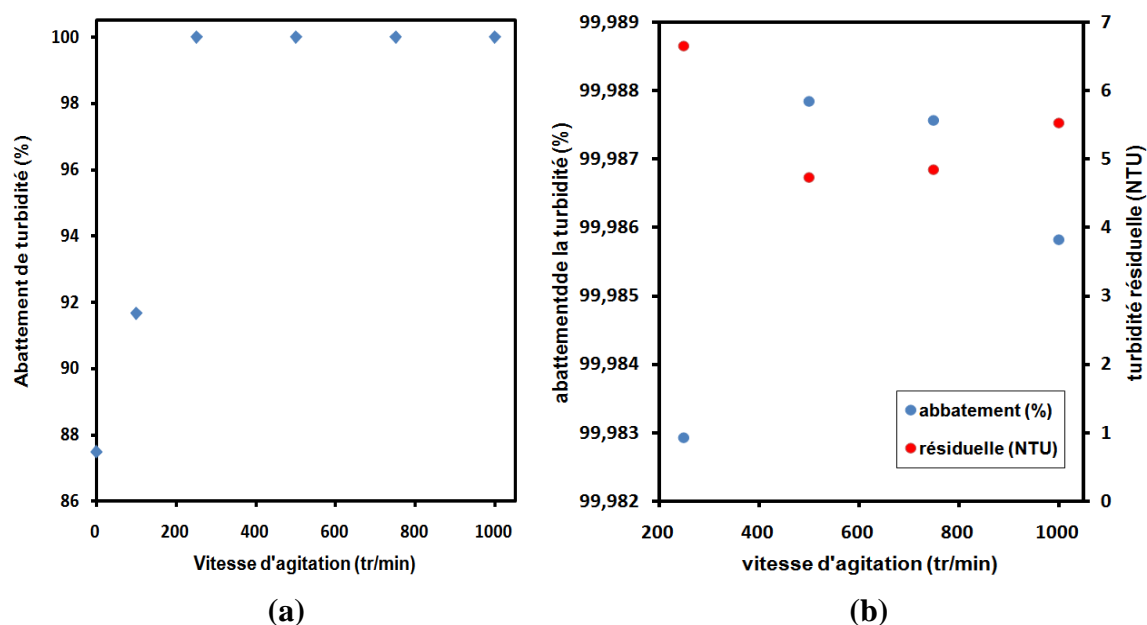


Figure 3.8 (a) Effet de la vitesse d'agitation sur l'abattement de la turbidité, (b) Zoom des résultats des rendements et turbidité résiduelle en fonction de vitesse d'agitation (pH=6,7 ; $i=200 \text{ A/m}^2$; $d=2 \text{ cm}$; $t=44 \text{ min}$).

La figure (3.8) représente l'évolution du rendement de l'abattement de la turbidité en fonction de la vitesse d'agitation, il peut être remarqué qu'à partir de 250 tr/min le rendement d'abattement est relativement constant (0,005% de différence), toutefois en termes de turbidité résiduelle les résultats varient entre 4,7 et 6,6 NTU. Cependant, le pourcentage d'abattement le plus élevé 99,99% est obtenu pour une vitesse d'agitation de 500tr/min.

Au cours des expériences nous avons remarqué l'apparition du vortex pour les vitesses d'agitation élevées (800, 1000 tr/min), ce qui a fait diminuer la formation des floccs d'aluminium.

Pour une vitesse d'agitation optimale (500tr/min), les floccs $\text{Al}(\text{OH})_3$ combinés les uns avec les autres, et les ions produits avaient la capacité de briser (neutraliser) les polluants et d'augmenter le transfert de masse, et par conséquent la précipitation était plus facile. Can et al., (2003); Daneshvar et al., (2003) et Gürses et al., (2002), ont étudié l'effet de la vitesse d'agitation sur le processus EC, et leurs conclusions sont pratiquement identiques aux notre.

Les valeurs de consommation d'énergie ont été calculées et représentées sur la figure (3.9). La consommation d'énergie augmentait lentement avec la vitesse d'agitation jusqu'à 800 tr/min (de $13,285 \text{ Wh/m}^3$ jusqu'à $15,405 \text{ Wh/m}^3$). Cependant, à 1000 tr/min la

consommation d'énergie a presque doublée ($29,115 \text{ Wh/m}^3$). Une augmentation de la tension aux bornes de la cellule d'EC a été remarquée, où une densité de courant constante est appliquée, ce qui provoque l'augmentation de la consommation d'énergie par unité de volume. Cette augmentation est attribuée essentiellement à l'augmentation de la résistance cellulaire.

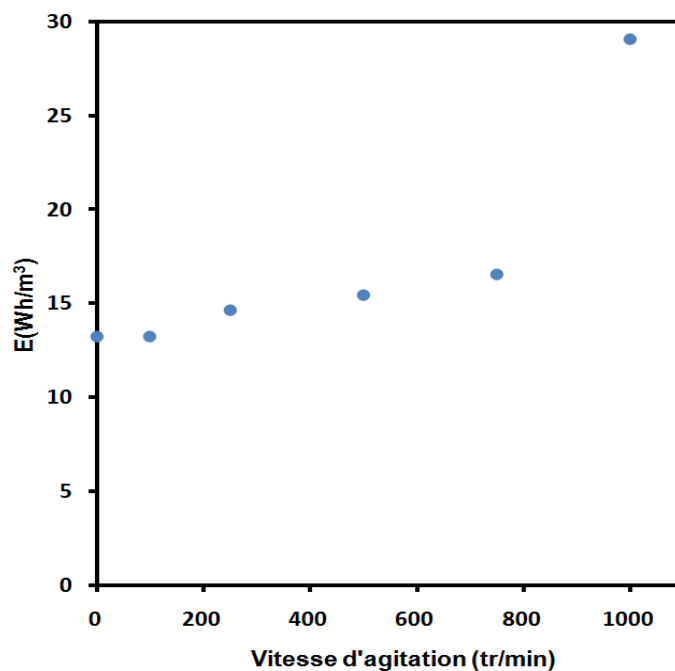


Figure 3.9 Évolution de la tension de cellule au cours de l'augmentation de la vitesse d'agitation (pH=6,7 ; $i=200 \text{ A/m}^2$; $d=2 \text{ Cm}$; $t=44 \text{ min}$)

B. Influence de la variation du pH

Le pH de la solution est considéré comme un paramètre opératoire important, il peut affecter directement les performances des procédés électrochimiques (Koby et al., 2006; Muthukumar et al., 2010; Şengil and özacar, 2006). Ceci est lié au fait que le pH détermine les formes des ions métalliques, l'état chimique des espèces présentes dans la solution et la solubilité des produits formés. Le pH optimal pour un traitement constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité de l'hydroxyde considéré et pour assurer aussi le minimum de métal dissous dans l'eau) (Bouazza., 2011).

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur l'abatement de la turbidité, nous l'avons ajusté entre 4 et 10, par l'ajout d'une quantité nécessaire de solution d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique. Les concentrations de ces solutions étaient préparées de telle manière à ne pas trop faire varier le volume de l'émulsion à traiter, la densité de courant est maintenue constante à 200 A /m² ; la distance entre les électrodes est de 2 cm ; la vitesse d'agitation est de 500 tr/min et la durée d'électrocoagulation a été fixée à 60 min.

La figure (3.10) montre les résultats obtenus pour l'abatement de la turbidité en fonction du temps pour différents pH initiaux. A pH 6 et après 40 minutes de traitement, l'efficacité d'élimination de la turbidité a atteint 91,5%. Une efficacité de traitement importante a été également observée entre pH 4 et 8. Plusieurs chercheurs ont trouvé que les meilleures efficacités de traitement en utilisant des électrodes en Aluminium était dans cette plage de pH (Gheraout et al., 2014). D'autre part, en se référant au diagramme de la prédominance des espèces d'aluminium en fonction de pH (chapitre I figure 1.9), il est bien évident que les espèces coagulantes efficaces sont formées à des pH acide, neutre et légèrement alcalin. Dans un pH hautement alcalin, les ions qui ont une faible performance de coagulation sont formés à partir de pH 9, la concentration de ces anions solubles $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ augmente en raison de la diminution de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^-$).

Par conséquent une réduction de l'efficacité du traitement a été enregistrée jusqu'à 49 et 35% pour des pH 9 et 10 respectivement.

D'autre part, au-delà d'un pH de 8, la dissolution de l'aluminium (figure 3.11) est diminuée. Elle passe de 0,35 g pour un pH 8 à 0,13 g pour pH 10 soit dans un rapport de 2,7.

Cela peut être expliqué par le changement des formes ioniques dissoutes des hydroxydes d'aluminium prédominants vers des formes moins réactives, la diminution de l'efficacité de la floculation est due à la formation de floccs de petites tailles, ce qui provoque l'apparition d'un dépôt d'une couche d'huile sur l'anode qui limite le transfert électrodes-solution.

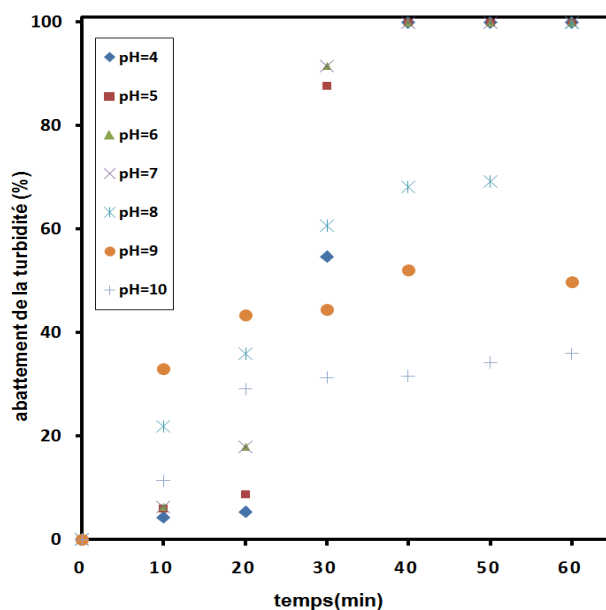


Figure 3.10 Effet du pH initial sur l'abattement de la turbidité ($i=200 \text{ A/m}^2$; $d=2\text{Cm}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

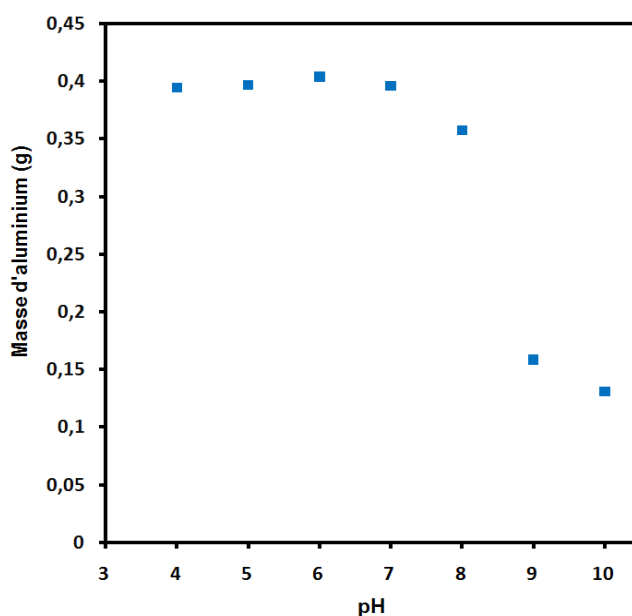


Figure 3.11 Évolution de la masse consommée en fonction du pH initial ($i=200 \text{ A/m}^2$; $d=2\text{cm}$, $t=60\text{min}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

C. Influence de la variation de la densité de courant

Le courant électrique est l'un des paramètres opératoires les plus importants pour les processus électrochimiques, qui influence directement l'efficacité du procédé et les coûts d'exploitations (Pajootan et al., 2012). D'après Zaroual et al., (2006), l'efficacité d'élimination dépend de la quantité d'aluminium généré, qui est liée à la durée de traitement et la densité de courant. D'autre part, (Adhoum and Monser, (2004), ont signalé que le taux de la masse de coagulant dissout dans le milieu traité n'est pas le seul

paramètre influençant par la densité de courant, mais aussi le taux de production de bulles qui peut influencer à son tour l'efficacité du traitement de l'électrocoagulation. Il est également recommandé de limiter la densité de courant afin d'éviter la génération d'une grande quantité de chaleur.

Des essais ont été réalisés pour des densités de courant variant de 100 à 300 A/m², pH de 6, distance entre les électrodes de 2 cm, vitesse d'agitation de 500 tr/min et une durée d'électrocoagulation de 60 min.

La figure (3.12) représente l'évolution du rendement d'élimination de la turbidité en fonction de temps pour différentes densités de courant. D'après cette figure, on remarque que pour un temps fixé, une augmentation de la densité de courant de 100 à 300 A/m² entraîne une nette amélioration de l'efficacité du traitement. Ceci est dû principalement à la quantité d'ions produits par les électrodes qui favorise la déstabilisation des molécules polluantes (figure 3.13). Selon la loi de Faraday, la quantité de coagulant produite par la dissolution des électrodes est généralement proportionnelle à la charge électrique appliquée par volume.

La figure (3.12) montre clairement l'effet important du courant électrique sur l'efficacité du traitement. Les densités de courant les plus élevées (200, 250 et 300A/m²) ont produit rapidement le taux d'élimination le plus important, avec une efficacité de traitement qui atteint les 99% (de 22640 NTU à 16 NTU) au bout de 40 minutes. Ceci est expliqué par l'augmentation de la production du coagulant et des bulles d'hydrogène qui favorise l'élimination de l'huile par flottation.

L'influence positive de la densité de courant sur l'efficacité de traitement lors de l'augmentation du courant appliqué a également été observé par (Bensadok et al., 2008; Khemis et al., 2005; Kobya et al., 2008, 2006).

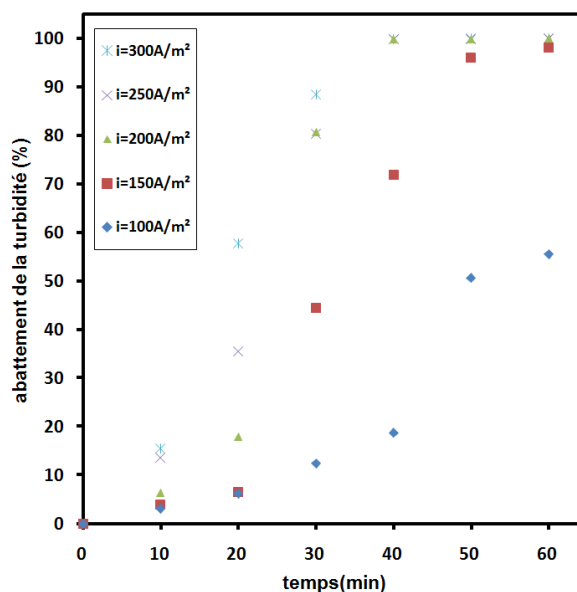


Figure 3.12 Effet de la densité du courant sur l'efficacité d'abattement de la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe (pH=6 ; d=2 cm ; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

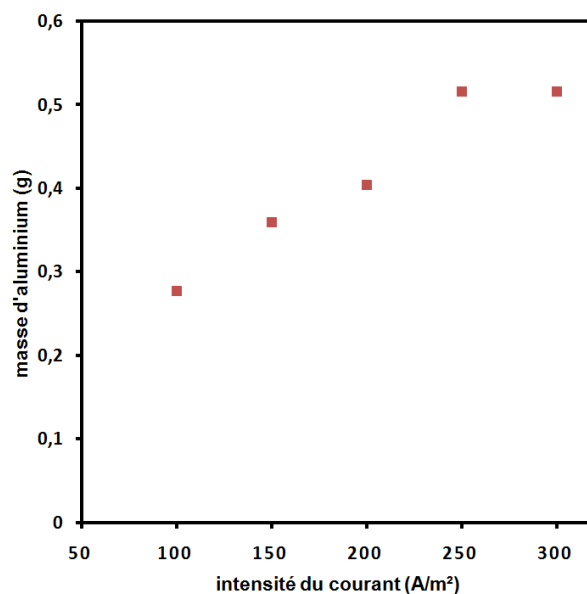


Figure 3.13 Évolution de la masse consommée en fonction de la densité de courant (pH=6 ; d=2 cm, t=60min ; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

D. Influence de la variation de la distance entre électrodes

Dans cette étude nous avons testé différentes distances entre électrodes, en les faisant varier entre 1 et 3cm, la densité de courant était fixée à 200A/m^2 et le pH initial de la solution à 6. L'évolution de l'efficacité du procédé pour l'abattement de la turbidité en fonction de la distance entre électrodes est représentée sur la figure (3.14). Celle-ci montre que l'efficacité de traitement d'huile de coupe par électrocoagulation diminue avec

l'augmentation de la distance (figure 3.14-b). Les valeurs de la turbidité résiduelle allaient de 7,8 NTU à 5,6 NTU pour une distance de 1 à 1,5 cm respectivement. Une augmentation supplémentaire de la distance entre les électrodes a conduit à une augmentation de la turbidité résiduelle. Cependant les distances explorées n'ont pas montré une variation significative pour l'abattement de la turbidité en termes de rendement (figure 3.14-a). Mameri et al., (1998), ont expliqué l'augmentation du rendement par la diminution de la distance au dégagement de l'hydrogène à la cathode qui favorise la flottation des complexes fluoroaluminium formés à l'anode, cette dernière opération a permis une nouvelle dissolution de l'anode en aluminium et a augmenté la formation du complexe à l'interface métal/solution. Par contre, la puissance consommée augmente avec l'augmentation de la distance entre les électrodes (figure 3.15). Selon Kim et al., (2002) cette augmentation est expliquée par l'accroissement de la résistance ohmique entre les deux électrodes.

D'autre part, une faible distance entraîne un rapprochement entre l'anode (pôle positif) et la cathode (pôle négatif) ce qui peut faire croître fortement la densité de courant et causer un court-circuit. Pour cela la suite de ce travail a été réalisée en considérant une distance entre électrodes de 1,5 cm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par (Aoudj et al., 2010)

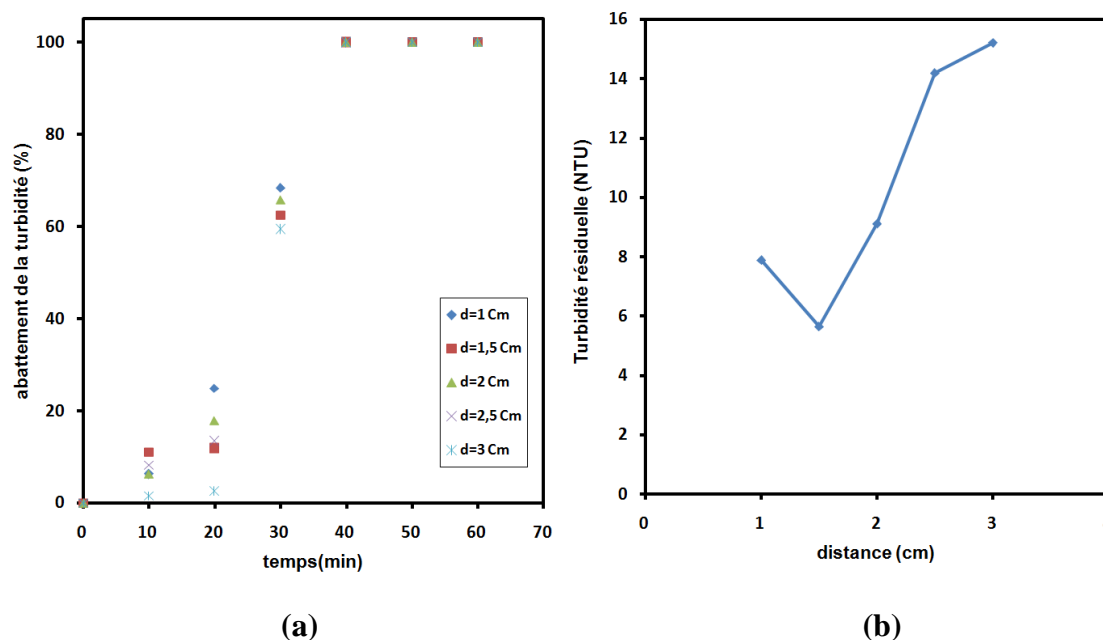


Figure 3.14 Effet de la distance entre électrodes sur l'efficacité d'élimination de la turbidité de l'émulsion d'huile de coupe (a) en fonction de temps (b) la turbidité résiduelle en fonction de distance après (60 min) de traitement. ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; vitesse d'agitation= 500 tr/min).

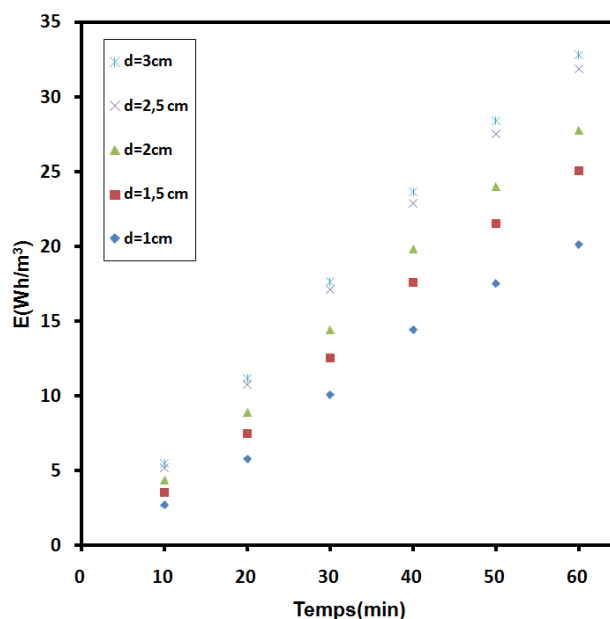


Figure 3.15 Évolution de la puissance consommée en fonction de temps pour les différentes distances entre les électrodes ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

E. Influence de temps d'électrolyse

La variation de l'abattement de la turbidité et de la DCO est représentée sur la figure (3.16). L'augmentation du temps d'électrolyse a donné de meilleurs rendements d'élimination (Daneshvar et al., 2007; Zaroual et al., 2006). Après les premières 12 minutes, une augmentation rapide du taux d'abattement a commencé pour une durée de 36 minutes et elle passe de 89900 mg/L à 2510 mg/L avec un rendement qui atteint les 97% d'élimination pour la DCO et de 22640 NTU à 17 NTU avec un rendement qui atteint les 99% pour la turbidité. Cette augmentation rapide de la vitesse d'abattement est attribuée à une dissolution importante du coagulant qui permet de déstabiliser l'émulsion. Selon les résultats obtenus, après 36 minutes de contact (figure 3.16), il n'y a pas une amélioration de l'efficacité de traitement et l'émulsion devient visuellement très claire. Par conséquent, l'augmentation du temps d'électrolyse ne conduit pas à une amélioration importante de l'efficacité de traitement.

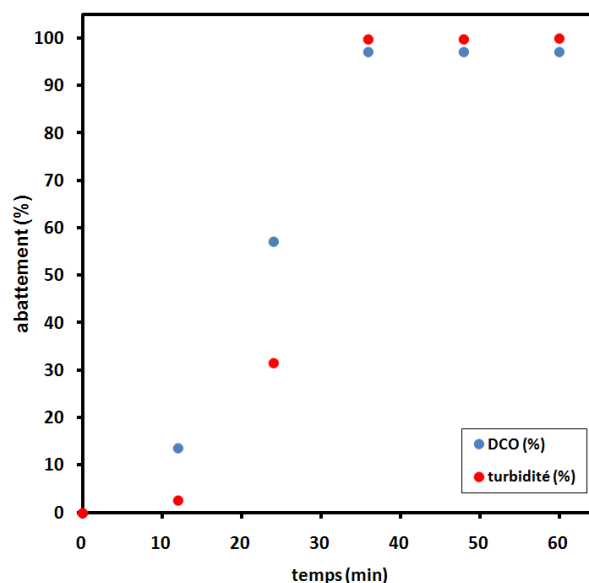


Figure 3.16 Effet du temps de l'électrocoagulation sur l'abatement de la turbidité et la DCO de l'émulsion d'huile de coupe ($i=200\text{A/m}^2$; $\text{pH}=6$; $d=1,5\text{cm}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

F. Contrôle du pH et de la température

Le changement du pH est un effet secondaire bien connu pendant le traitement par EC (Chen, 2004; Mollah et al., 2001). Au cours du traitement par électrocoagulation, le pH de l'émulsion traitée a augmenté jusqu'à un pH plus basique. Ce phénomène a été attribué à la production d'hydrogène à la cathode (Vik et al., 1984).

Les résultats présentés dans la figure (3.17), montre que le pH augmentait graduellement au cours du temps en raison des activités dominantes à l'anode et à la cathode, pour atteindre une valeur de 8,8 au cours des 12 premières minutes lorsque les ions aluminiums et hydroxyles sont libérés dans la solution. Par ailleurs, une augmentation rapide du taux d'abatement a été remarquée après cette période (figure 3.16), où la masse d'aluminium dissoute pour cette période étaient de 0,071g selon la loi de Faraday.

Après 36 minutes le pH atteint la valeur de 9, et ceci ne semble pas avoir d'influence sur les rendements d'élimination de la DCO et la turbidité (figure 3.16). Une concentration plus élevée d'ions OH^- libres conduit à un pH final plus élevé, il atteint 9,2 après 48 minutes. Comme il a été souligné, le pH influence la forme ionique des espèces d'aluminium en solution, à des pH supérieurs à 7 les ions aluminiums et hydroxyles, précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium, au-delà de $\text{pH}=9$ les formes prédominantes ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) ne deviennent pas efficaces dans la coagulation à cause de leur

charge de surface. Il peut être avancé que la coagulation en termes de neutralisation de la charge de surface est accompagnée par une coagulation/floculation par entrainement (sweeping) lorsque $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ commence à précipiter (Gürses et al., 2002).

La température dans le réacteur augmente pendant l'expérience, cette augmentation est attribuée aux réactions électrolytiques, le temps de contact, le type d'électrodes et l'intensité de courant appliquée. D'après la figure (3.17), l'écart de changement de la température est de 8°C , cet écart ne semble pas influencer l'efficacité de traitement. En outre, selon Vepsäläinen et al., (2009), la température de l'eau n'a pas eu un effet majeur sur l'élimination de la matière organique naturelle par électrocoagulation.

Basant sur ces résultats, les expériences futures sont réalisées sans contrôle de la température.

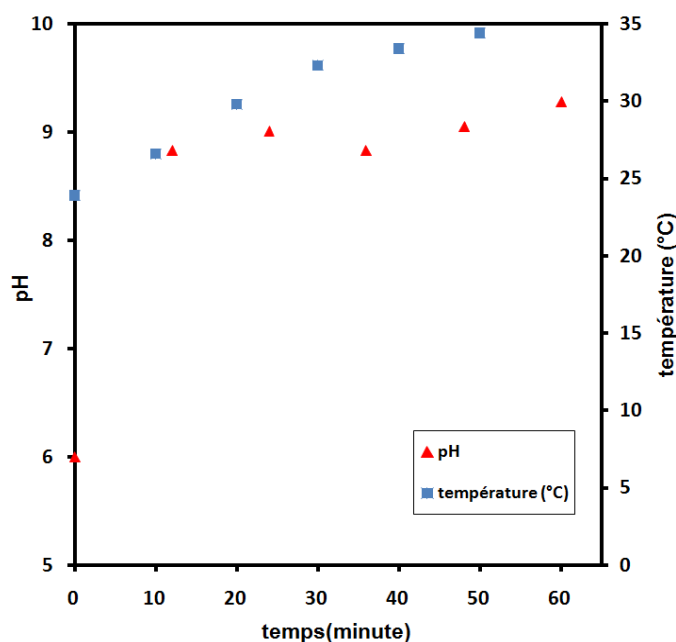


Figure 3.17 Variation de la température et du pH au cours de la période de traitement ($i=200\text{A/m}^2$; pH initiale=6 ; $d=1,5\text{cm}$; vitesse d'agitation= 500 tr/min)

3.2.2 Planification des expériences

Dans cette partie, la méthode RSM était également utilisée, mais en considérant trois facteurs, à savoir ; le pH initial (x_1), la densité de courant (x_2) et le temps d'électrolyse (x_3), en utilisant des électrodes en Aluminium. Ces variables indépendantes sont représentées sous un format codé dans le tableau (3.11). L'intervalle des valeurs utilisées pour ces facteurs a été déduit en prenant en compte les essais préliminaires effectués. La distance entre les électrodes était maintenue à 1,5 cm. Où l'élimination de la DCO et de la turbidité sont considérés comme des réponses à étudier.

Tableau 3.11 Facteurs et niveaux correspondants dans le domaine Expérimental.

Variable (x)	Niveaux des facteurs				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
pH initial (x_1)	5	5,75	6,5	7,25	8
Densité de courant (A/m^2) (x_2)	100	150	200	250	300
Temps d'électrolyse (min) (x_3)	20	27,5	35	42,5	50

Les résultats expérimentaux et prédits de la turbidité (Y_1) et la réduction de la DCO (Y_2) pour les 18 expériences ($2^3 = 8$ points cubes, 4 répétition au point de centre, 6 points axiaux avec une distance $\alpha=1,68$) sont présentés dans le tableau (3.12) avec la variation des trois variables. Toutes les analyses statistiques ont été effectuées à l'aide du logiciel MINITAB (version 16).

Tableau 3.12 Matrice d'expériences pour les trois variables de test en unités codées avec les réponses expérimentales et prédites

N° d'exp	x_1	x_2	x_3	Réduction de la DCO (%) (Expérimental)	Réduction de la turbidité (%) (Expérimental)	Réduction de la DCO (%) (prédit)	Réduction de la turbidité (%) (prédit)
1	-1	-1	-1	47,77	26,73	46,55	25,99
2	1	-1	-1	33,92	11,18	31,43	7,35
3	-1	1	-1	97,33	99,97	96,52	96,17
4	1	1	-1	97,26	99,88	94,44	98,68
5	-1	-1	1	97,32	99,97	96,57	97,57
6	1	-1	1	84,98	73,13	82,22	73,33
7	-1	1	1	97,52	99,98	96,45	100,20
8	1	1	1	97,48	99,98	95,14	97,12
9	-1,68	0	0	97,29	99,95	97,85	102,21
10	1,68	0	0	79,56	81,10	84,03	83,94
11	0	-1,68	0	44,528	21,44	47,090	23,72
12	0	1,68	0	97,50	99,93	99,97	102,73
13	0	0	-1,68	54,28	38,30	56,92	42,24
14	0	0	1,68	97,18	99,97	99,57	101,11
15	0	0	0	97,37	99,92	97,20	99,72
16	0	0	0	97,40	99,95	97,20	99,72
17	0	0	0	97,49	99,97	97,20	99,72
18	0	0	0	97,40	99,94	97,20	99,72

Le tableau (3.12) indique qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux prédits de l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité (les valeurs prédites ont été obtenues à partir les équations (3.9) et (3.10)).

Pour vérifier la qualité descriptive du modèle empirique, on peut tracer un graphe de confrontation des valeurs prédites et expérimentales comme le montre la figure (3.18). D'après cette figure les points des données sont très proches à la première bissectrice, ce qui signifie une bonne adéquation des modèles développés pour la prédiction des deux réponses.

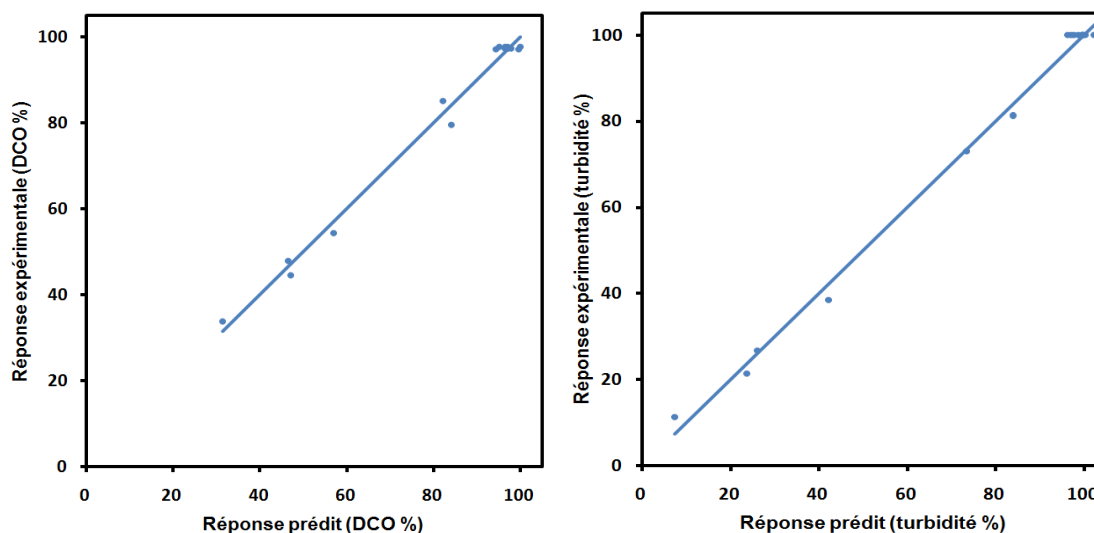


Figure 3.18 Comparaison entre les résultats prédites et expérimentaux.

En outre, le bon 'fitting' des équations (3.9 et 3.10) aux données expérimentales corroborées donne des coefficients de corrélation élevés : $R^2 = 99.09\%$ pour la DCO et $R^2 = 99.50\%$ pour la turbidité). De plus, le R^2 ajusté (R^2_{Adj}) a encore vérifié la qualité descriptive du modèle et confirme qu'il est approprié. le R^2 ajusté corrige la valeur de R^2 par rapport aux nombres d'expériences réalisées et le nombre de termes dans le modèle en utilisant le degré de liberté dans son calcul (Bouchareb et al., 2014). Pour cette étude, les valeurs du coefficient de corrélation ajusté à savoir ; $R^2_{Adj} = 98,06\%$ pour la DCO et $R^2_{Adj} = 98,93\%$ pour la turbidité, sont proches des R^2 .

En outre, les valeurs de F du modèle obtenu indiquent la validité des équations polynomiales trouvées. A partir du tableau de Fisher-Snedecor, $F_{critique} = 3,18$ pour une signification de 95%.

Les valeurs de F obtenues sont : 96,43 et 175,55 respectivement pour l'élimination de DCO et de la turbidité, elles sont significativement supérieures à la valeur de F critique (3,18) (tableau 3.13), ce qui confirme l'adéquation de modèle.

Tableau 3.13 Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour les paramètres de réponse.

Réponses	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté	Carrés moyens	F
(1) COD	Regression	8353,62	9	928,18	96,43
	Residuals	77,00	8	9,63	
	Total	8430,62	17		
(2) Turbidité	Regression	17471,4	9	1941,26	175,55
	Residuals	88,5	8	11,06	
	Total	17559,8	17		

La dernière étape consiste à vérifier la signification de chaque coefficient, à l'aide du test t de Student et de la valeur de la probabilité (P). Les Tableaux (3.14) et (3.15) représentent les valeurs des coefficients accompagnés de leurs valeurs de t et de la probabilité P associée.

D'après le tableau de student la valeur de t_{critique} pour un risque $\alpha = 5\%$ est : $t_{\text{critique}}(0,05 ; 9) = 2,26$.

Si : t (en absolu) $> 2,26$ l'effet est significatif ;

t (en absolu) $< 2,26$ l'effet n'est pas significatif.

Selon la valeur de t_{critique} obtenue, il est possible de constater d'après les résultats regroupés dans les tableaux (3.14) et (3.15) que le coefficient (a_{13}) pour le modèle de l'abattement de la DCO et de la turbidité semble être non contributoire puisqu'il ne respecte pas les critères de la valeur de t et de la valeur de P (supérieures à 0,05).

Tableau 3.14 Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour la DCO

Coefficient	Valeur estimée	Erreur	T	P
a_0	97,2019	1,5490	62,753	0,000
a_1	-4,1086	0,8395	-4,894	0,001
a_2	15,7213	0,8395	18,726	0,000
a_3	12,6802	0,8395	15,104	0,000
a_{11}	-2,2125	0,8723	-2,536	0,035
a_{22}	-8,3692	0,8723	-9,594	0,000
a_{33}	-6,6997	0,8723	-7,680	0,000
a_{12}	3,2599	1,0969	2,972	0,018
a_{13}	0,1926	1,0969	0,176	0,865
a_{23}	-12,5229	1,0969	-11,417	0,000

Tableau 3.15 Les coefficients de régression estimés et les valeurs correspondantes de t et P pour la turbidité

Coefficient	Valeur estimée	Erreur	t	P
a_0	99,726	1,6602	60,067	0,000
a_1	-5,432	0,8998	-6,036	0,000
a_2	23,491	0,8998	26,105	0,000
a_3	17,501	0,8998	19,449	0,000
a_{11}	-2,352	0,9350	-2,515	0,036
a_{22}	-12,903	0,9350	-13,800	0,000
a_{33}	-9,915	0,9350	-10,604	0,000
a_{12}	5,288	1,1757	4,497	0,002
a_{13}	-1,399	1,1757	-1,190	0,268
a_{23}	-16,886	1,1757	-14,362	0,000

En se basant sur les résultats expérimentaux trouvés, une relation empirique entre la réponse et les variables indépendantes était obtenue et formulée par les équations polynomiales de second ordre suivantes :

$$Y_1 = 7.2019 - 4.1086 X_1 + 15.7213X_2 + 12.6802 X_3 + 3.2599X_1X_2 - 12.5229 X_2 X_3 - 2.2125 X_1^2 - 8.3692 X_2^2 - 6.6997X_3^2 \quad (3.9)$$

$$Y_2 = 99.726 - 5.432 X_1 + 23.49 X_2 + 17.501 X_3 + 5.282 X_1X_2 - 16.886 X_2X_3 - 2.352 X_1^2 - 12.903 X_2^2 - 9.915 X_3^2 \quad (3.10)$$

Où :

X_1 , X_2 et X_3 : sont respectivement le pH initial, la densité de courant et le temps d'électrolyse ;

Y_1, Y_2 : sont l'abattement de la DCO et de la turbidité respectivement.

Le modèle avec les paramètres réels est :

$$DCO = 7,2019 - 4,1086 pH + 15,7213 i + 12,6802 t + 3,2599pH i - 12,5229 d t - 2,2125 pH^2 - 8,3692 i^2 - 6,6997 t^2 \quad (3.9)$$

$$Tur = 99,726 - 5,432 pH + 23,49 i + 17,501 t + 5,282 pH i - 16,886 i t - 2,352 pH^2 - 12,903 i^2 - 9,915 t^2 \quad (3.10)$$

Où :

DCO, Tur : sont l'abattement de la DCO et de la turbidité respectivement.

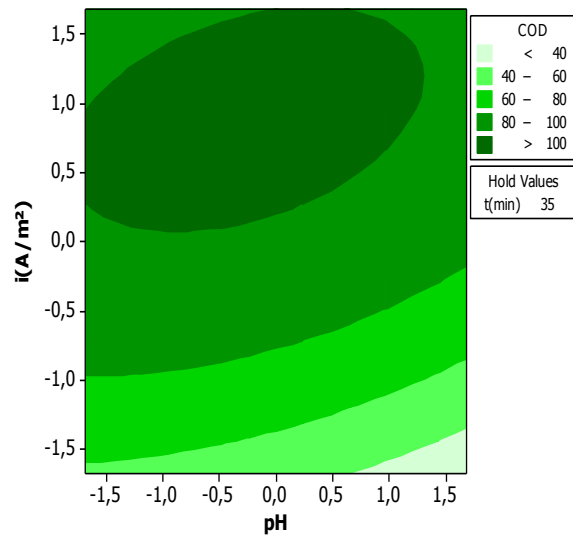
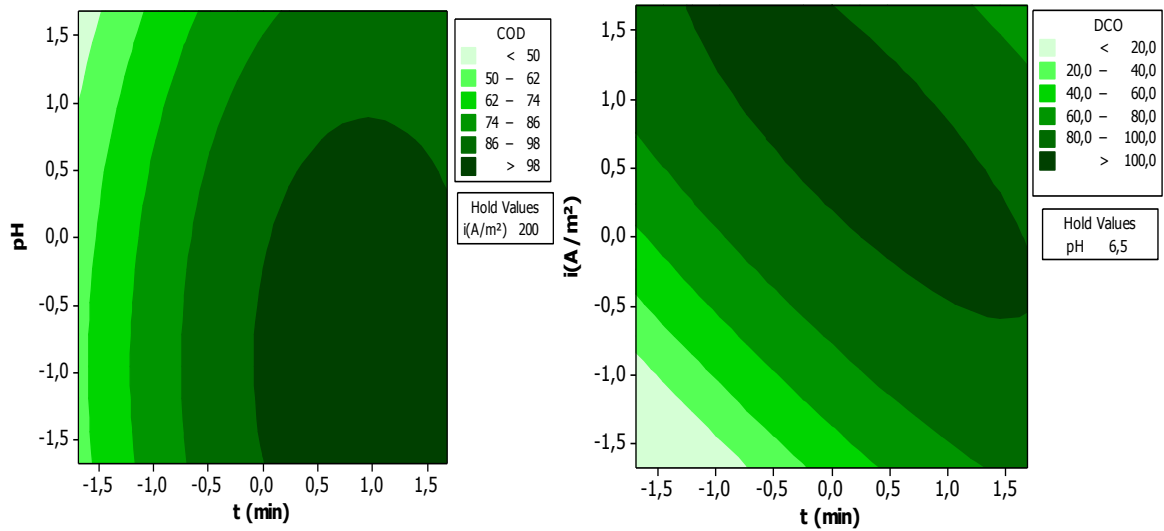
Optimisation des variables de fonctionnement

Le modèle polynomiale (Eq (3.9) et (3.10)) obtenu par le CCD a été utilisé pour déterminer les valeurs optimales des variables opératoires permettant d'atteindre des taux d'abattement de la DCO et de turbidité les plus élevés.

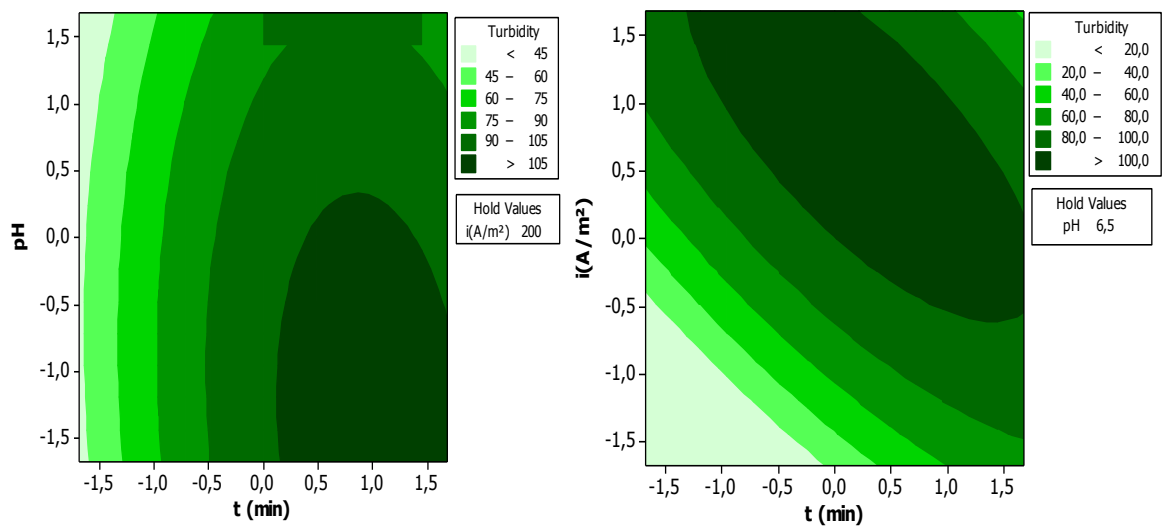
Les courbes iso-réponses (figure 3.19 (a) et (b)) ont été tracées à l'aide du logiciel MINITAB16.

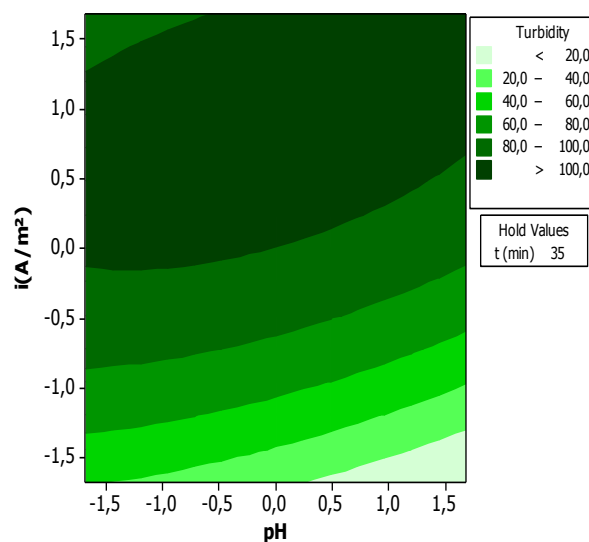
La figure (3.19 (a) et (b)) illustre les effets du pH initial, temps d'électrolyse et de la densité de courant sur le taux d'abattement de la DCO et de la turbidité. Comme on peut le voir sur cette figure, le pH n'a pas beaucoup d'effet à des faibles temps cependant quand le temps augmente son effet devient plus important sur les réponses. En effet, à des niveaux de 0 à 1 (35 à 42,5 min) le taux d'élimination traverse trois zones de rendements pour la turbidité et seulement deux zones pour la DCO, en diminuant avec l'augmentation du pH. Ceci peut s'expliquer par le changement d'espèces ioniques d'aluminium présentes en solution comme souligné déjà. En effet, la forme et le taux de l'espèce d'aluminium dissous changent avec le pH, elle passe aux formes suivantes : Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, lorsque le pH augmente, indiquant ainsi un changement dans la charge ionique.

L'importance de l'influence de la densité de courant et du temps sur les taux d'élimination de la DCO et de la turbidité est de même niveau comme montré sur le graphe. Une intensité de courant élevée permet une forte dissolution de la quantité de matériau (la densité de courant détermine la dose de coagulant). Généralement, dans la coagulation chimique, l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité augmente avec l'augmentation des doses d'aluminium (Kobya et al., 2010). D'autre part, le graphe densité et pH montre que l'effet du pH est relativement faible sauf pour les fortes densités de courant son effet s'améliore relativement.



(a)





(b)

Figure 3.19 Courbes iso-réponses de l'effet du pH initial, la densité de courant et du temps d'électrolyse (en format codé) sur l'efficacité d'élimination de (a) DCO et (b) la turbidité.

Pour obtenir les meilleurs rendements de la DCO et de la turbidité, les valeurs optimales des paramètres de fonctionnement ont été déterminées à l'aide d'équations (Eq (3.9) et (3.10)) en utilisant le logiciel MINITAB16. Les valeurs optimales des variables indépendantes pour l'élimination de la DCO et de la turbidité sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.16 les valeurs optimales et l'efficacité maximale d'élimination de la DCO et de la turbidité obtenue.

Paramètres optimaux			Expérimental		Prédit	
pH	Densité de courant (A/m ²)	Temps (min)	DCO (%)	Turbidité (%)	DCO (%)	Turbidité (%)
5,8	241,36	29,19	97,42	99,97	98,42	100

Après une vérification expérimentale en utilisant les conditions optimales obtenues, les rendements maximaux d'élimination de la DCO et de la turbidité indiquent un très bon accord avec les valeurs prédites. Cela implique que la stratégie visant à optimiser le traitement de l'émulsion d'huile de coupe par EC en utilisant la méthodologie RSM dans cette étude a été très réussie.

Un test est réalisé sur des émulsions réelles des huiles de coupe usagées en appliquant les conditions optimales trouvées par RMS. Les rendements d'abattement étaient de 94,35% de la DCO et 99,93% de la turbidité

En outre, les concentrations d'aluminium mesurées dans les solutions traitées par électrocoagulation sous les conditions optimales, étaient de 0,41 mg.L⁻¹ et <0,02 mg.L⁻¹ pour les émulsions d'huiles de coupe synthétique et usagées respectivement.

Ces valeurs sont en très bon accord avec les normes algériennes en vigueur qui stipulent que les rejets d'effluents liquides industriels (industrie mécanique) ne doivent pas contenir une concentration d'aluminium supérieure à 3 mg.L⁻¹, selon le Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006.

3.3.3. Étude économiques : coût opérationnel

Le coût d'exploitation du processus d'électrocoagulation est basé principalement sur la consommation du matériau des électrodes et de l'énergie électrique consommée, ainsi que l'entretien, la déshydratation et l'élimination des boues, et autres dispositions.

Dans cette étude, les coûts de consommation des électrodes et d'énergie ont été pris en compte en tant qu'éléments les plus importants dans le calcul du coût d'exploitation (Bayramoglu et al., 2004) :

$$\text{Coût opérationnel} = aC_{\text{énergie}} + bC_{\text{électrodes}} \quad (3.11)$$

Où :

$C_{\text{énergie}}$, $C_{\text{électrodes}}$: sont les consommations par quantité de DCO éliminée ou par m³ traité.

a et b : sont les prix de l'énergie électrique et du matériel de l'électrode.

Les prix unitaires, a et b, donnés par le marché Algérien, Juin 2018, sont les suivants :

a= 0,04 \$/ KWh et b=1,77\$ / Kg en aluminium.

Les coûts de consommation de l'énergie électrique (kWh / kgCOD ou kWh / m³) et l'électrode (kg/m³) ont été calculés à partir des équations suivantes :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{E}{V} = \frac{Ut}{V} \quad (3.12)$$

$$C_{\text{électrodes}} = \frac{ItM}{nFV} \quad (3.13)$$

Où :

U : Le voltage énergétique en (Volt) ;

I : Le courant (A) ;

t : Temps d'électrolyse (min) ;

V : Le volume traité (mL).

Tableau 3.17 Coût opérationnel

Huile de coupe	$C_{\text{énergie}}$ (KWh/m ³)	$C_{\text{électrodes}}$ (Kg/m ³)	Coût opérationnel (\$/m ³)
Synthétique	15,48	0,84	2,106
Usagée	12,10	0,84	1,971

Le tableau (3.17) montre clairement que le coût opérationnel du procédé d'électrocoagulation appliqué au traitement des deux huiles de coupe synthétique et usagée est presque le même. Une légère différence a été enregistrée.

La répartition de ces coûts est présentée sur la figure (3.20).

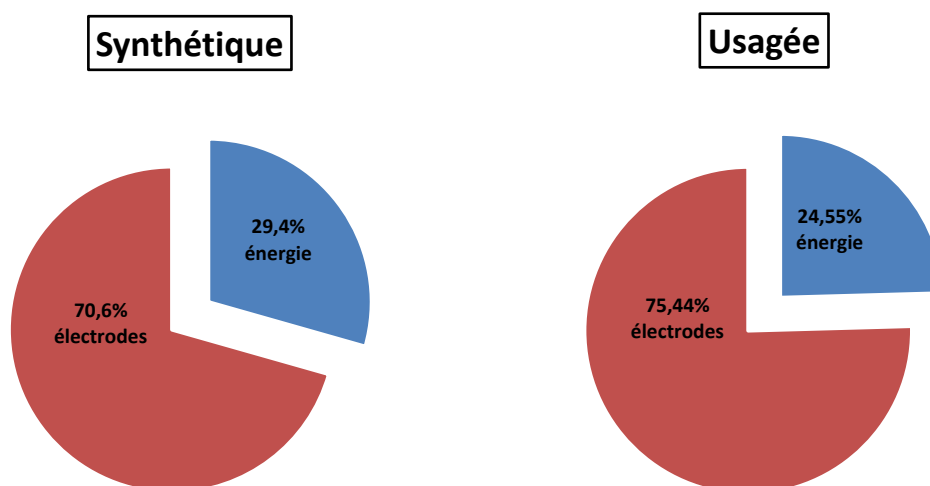


Figure 3.20 Présentation de la répartition du coût opérationnel.

3.4 Conclusion

Les résultats issus de cette étude ont bien confirmé l'efficacité du processus d'EC pour le traitement des émulsions des huiles de coupe (séparation huile/eau) sans ajout excessif de produits chimiques. Cette technique a donné de meilleurs abattements de la DCO et de la turbidité. Dans le présent travail, l'influence de certains paramètres opératoires sur l'efficacité du traitement de l'huile de coupe a été également examinée avec détail.

L'étude comparative utilisant des électrodes en fer et en aluminium, a montré que les électrodes d'aluminium sont plus appropriées en raison de sa meilleure efficacité pour le traitement des émulsions d'huile de coupe considéré.

D'autre part l'utilisation de la méthodologie de surface de réponse a permis de réduire le nombre d'expériences et d'optimiser les conditions opératoires qui ont conduit à de meilleurs taux d'élimination de la DCO et de la turbidité :

- Pour l'huile de coupe (*Cuttinsol5*): Les mesures de la turbidité et de la DCO montrent que le taux d'élimination peut atteindre (Al: 98,08%, Fe: 96,70%) pour la DCO et (Al: 99,96%, Fe: 99,63%) pour la turbidité. Avec les paramètres optimaux (pH initial= 6,8, densité de courant =173A / m², distance entre les électrodes= 1,7 Cm et un temps d'électrolyse= 42 min pour les électrodes en aluminium et pH initial= 7, densité de courant =287 A / m², distance entre les électrodes= 2 Cm et un temps d'électrolyse= 44 min pour les électrodes en fer.
- Pour l'huile de coupe (*Tasfalout 22/B*) :
 - * Pour l'huile de coupe synthétique les mesures de la turbidité et de la DCO montrent que le taux d'élimination peut atteindre les 97,42% et les 99,97% respectivement pour la DCO et la turbidité
 - * pour l'huile de coupe usagée synthétique les mesures de la turbidité et de la DCO montrent que le taux d'élimination a pu atteindre les 94,35% et 99,99% respectivement pour la DCO et la turbidité.

Avec les paramètres optimaux à savoir ; pH initial= 5,8 , densité de courant=241,36 A/m² et un temps d'électrolyse=29 min, les concentrations d'aluminium mesurées dans les solutions traitées par électrocoagulation sous les conditions optimales sont (< 0,41 mg/L) pour les émulsions d'huiles de coupe synthétiques et usagées, cette valeur est en accord avec les normes algériennes en vigueur sur l'environnement

qui stipulent que la concentration d'aluminium dans les rejets d'effluents liquides industriels (industrie mécanique) ne doivent pas dépasser 3 mg.L^{-1} (selon le Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006).

L'analyse de la variance a montré que la valeur du coefficient de corrélation est élevée ($R^2 > 99\%$), ce qui confirme la validité du modèle polynomiale développé et sa qualité prédictive.

Malgré la réduction significative de la pollution, les valeurs finales de la DCO sont restées toujours élevées par rapport aux normes de décharge qui stipulent que les rejets d'effluents liquides de l'industrie mécanique ne doivent pas contenir une concentration de la DCO au-delà de 300 mg/L (selon le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006).

Par conséquent, la méthode d'EC serait parfaite comme traitement primaire suivi d'un autre processus de traitement tel qu'un traitement biologique dans des conditions aérobies ou anaérobies.

Orgaigramme partie 2

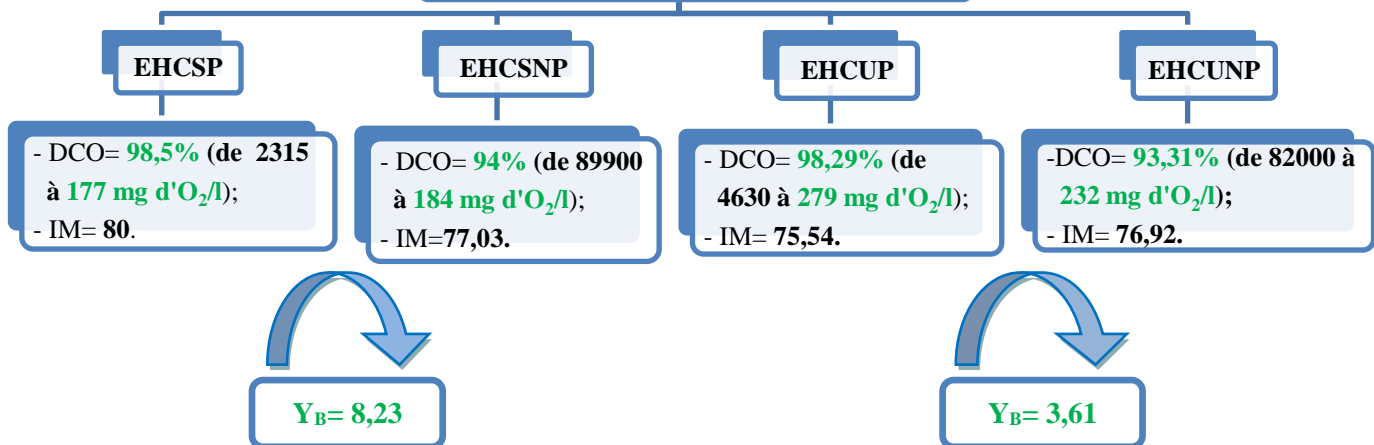
Combinaison : electrocoagulation/procédés
biologique aérobie

- Dans le bioréacteur ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,5$, la vitesse d'agitation= 400 tr/min);
- La concentration des boues utiliser est de $5,6\text{ gVSS.L}^{-1}$;
- Acclimatation des boues activées brutes par EHCSP pendant 52 jours;
- Ensuite les boues acclimatées par EHCSP sont utilisée pour le traitement les échantillons dilués d'EHCSNP;
- Ajoute NH_4CL ($0,04\text{ g.L}^{-1}$) et $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ($0,12\text{ g.L}^{-1}$) avant et pendant la période d'acclimatation pour vérifier l'activité bactériennes;
- Ajout des nutriments aux différentes solutions d'EHC.

Biodégradation de l'acétate et du chlorure d'ammonium

Pour la biomasse hétérotrophiques: réduction de l'activité= 73% ;
Pour la biomasse autotrophiques: réduction de l'activité= $99,81\%$.

Évaluation de la biodégradabilité d'EHC



DCO $300\text{ mg d'O}_2\text{.L}^{-1}$
**Ces valeur est en accords avec les normes
algériennes sur l'environnement (selon le Décret
exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006).**

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSION
PARTIE 2
COMBINAISON : ELECTROCOAGULATION/PROCEDES
BIOLOGIQUE AEROBIE

En général, le traitement des eaux usées industrielles utilisant un seul procédé ne semble pas efficace et l'utilisation d'un processus combiné donne de meilleurs résultats (Aziz et al., 2016).

Récemment, un prétraitement par procédé EC avant le traitement biologique gagne un intérêt considérable en raison de sa capacité à produire des composés plus facilement biodégradables et à réduire la durée du processus de biodégradation (Fontmorin et al., 2014).

Même si les méthodes biologiques ne semblent pas être toujours pertinentes pour l'élimination des émulsions des huiles de coupe, en raison de leur faible biodégradabilité et l'existence des agents bactéricides dans leurs compositions, le couplage du traitement biologique avec des processus physico-chimiques tels que l'électrocoagulation pourrait faciliter sa biodégradation. D'après Yahiaoui et al (2013), la structure des polluants résiduels des émulsions des huiles de coupe a été modifiée après l'utilisation de procédés électrochimiques et elle est devenue facilement biodégradable et moins toxique, ce qui permet un traitement biologique.

L'objectif de cette partie est d'évaluer la biodégradabilité aérobie et de caractériser l'inhibition de la biomasse à court terme en utilisant une biomasse non acclimatée et de comprendre les mécanismes de dégradation de ces émulsions. Sous les conditions optimales d'électrocoagulation obtenues dans la première partie, une série d'expériences de traitement conduites sur un bioréacteur aéré couplé avec un respiromètre séquentiel a été appliquée. L'activité bactérienne a été mesurée par la détermination de la vitesse de consommation d'oxygène (rO_2) dans la biomasse lors des essais respirométriques.

3.1 Biodégradation de l'acétate et du chlorure d'ammonium

Pour évaluer l'activité et la composition de la biomasse, l'acétate de sodium ($0,12 \text{ g.L}^{-1}$) et le chlorure d'ammonium ($0,04 \text{ g.L}^{-1}$) ont été ajoutés au bioréacteur couplé avec un respiromètre contenant une population mixte non acclimatée, après une période de stabilisation endogène de la biomasse, à différents intervalles de temps, avant et pendant les expériences d'évaluation de la biodégradation des émulsions des huiles de coupe.

Au départ, l'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ont été ajoutées consécutivement, cette addition de substrat provoque une augmentation de la vitesse de consommation d'oxygène.

Les profils de taux d'absorption d'oxygène (r_{O_2}) obtenus sont représentés sur les figures (3.21-a et b).

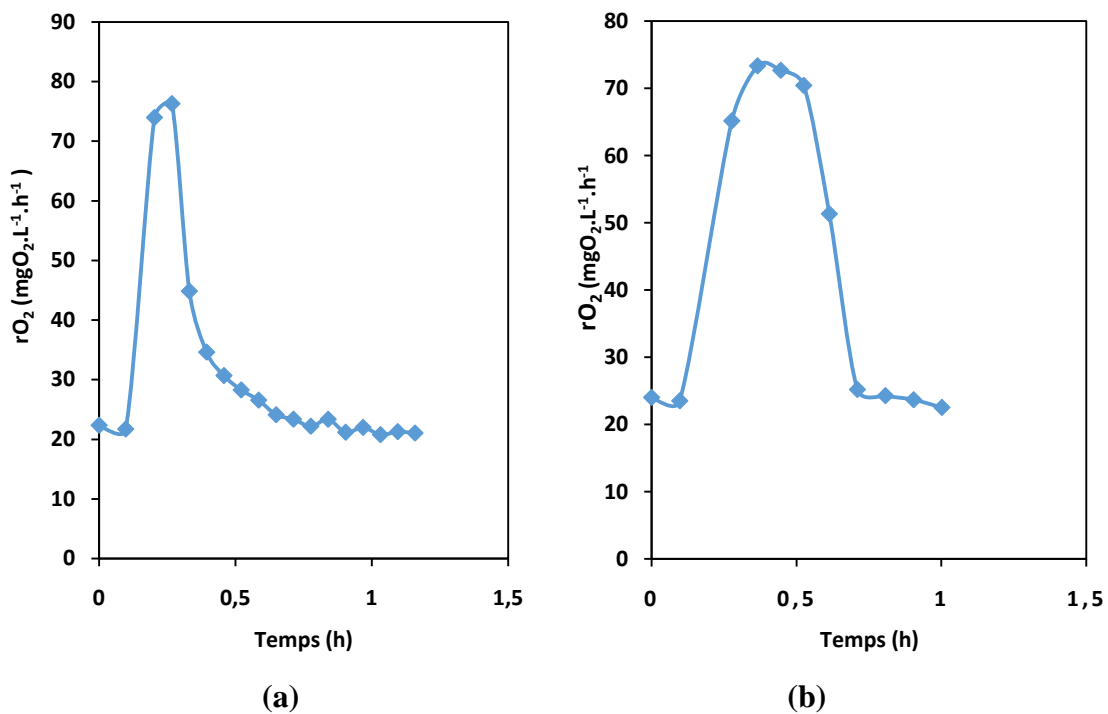


Figure 3.21 Réponses respirométriques dues à l'injection de (a) acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et (b) chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

A partir des profils obtenus, l'augmentation initiale d' r_{O_2} est dû à la croissance microbienne sur la DCO facilement biodégradable, suivie d'une diminution graduelle, après avoir atteint $r_{\text{O}_{2\text{max}}}$, qui est généralement interprétée par l'hydrolyse de la DCO particulière et l'utilisation subséquente de la DCO lentement biodégradable.

Les taux maximums d'absorption d'oxygène exogène ($r_{\text{O}_{2\text{exomax}}}$) obtenus sont respectivement $58,98 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ et $49,86 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ pour l'acétate et le chlorure

d'ammonium, pour une période de consommation de 0,68 h et de 0,8 h respectivement. Ces expériences ont confirmé la bonne activité de la biomasse (hétérotrophe et autotrophe).

D'autre part, l'activité des hétérotrophes et des autotrophes diminuait par conséquent lorsque les émulsions des huiles de coupe synthétiques prétraitées par électrocoagulation (EHCSF) commençaient à être injectées consécutivement avec le chlorure et l'acétate d'ammonium, comme le montrent la figure (3.22).

De plus, cette figure montre que l'activité des hétérotrophes a diminué de 58,98 à 18,5 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ puis elle reste approximativement constante par la suite. Alors que l'activité autotrophique a presque cessé après 44 jours de diminution progressive à partir de 48,86 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, suggérant soit une inhibition presque totale soit une disparition totale.

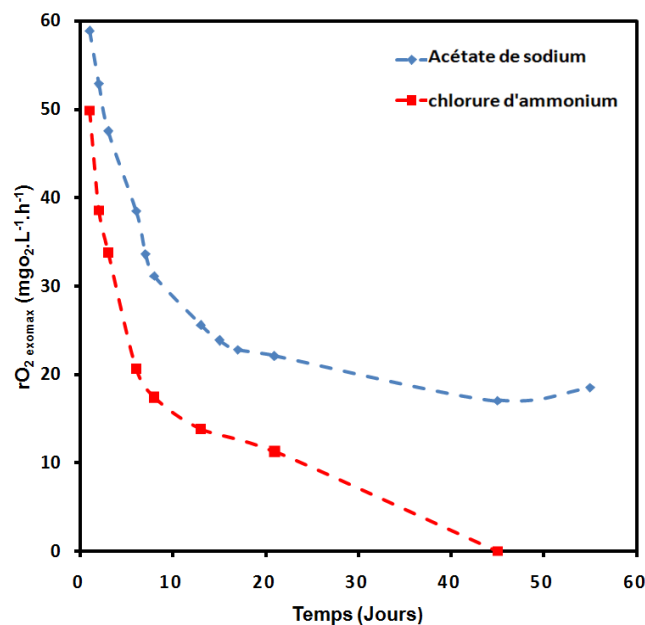


Figure 3.22 La variation de $r\text{O}_{2\text{exomax}}$ d'acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) pendant la période d'acclimatation pour EHCSF

La figure (3.23-a et b) montre les réponses respirométriques, après 44 jours d'injections intermittentes d'EHCSF, d'acétate et de chlorure d'ammonium. On peut observer une diminution de l'activité de la biomasse ($r\text{O}_{2\text{exomax}} = 18,5 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), par rapport à l'activité initiale, qui s'accompagne par une augmentation de la durée de consommation qui peut atteindre jusqu'à 2,69 h pour l'acétate (Figure 3.23-a).

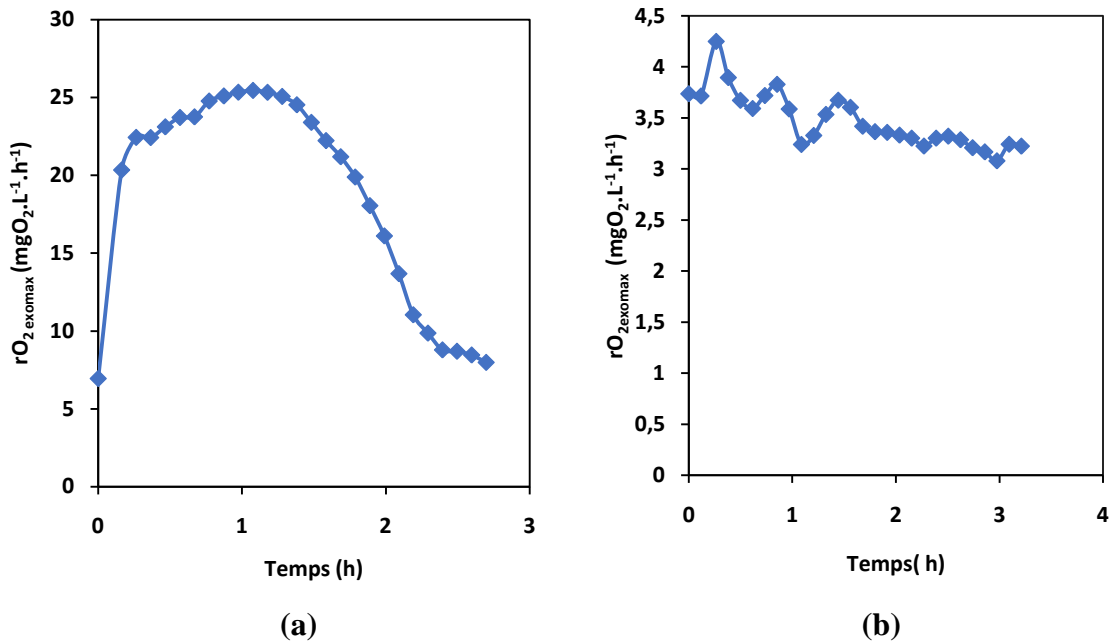


Figure 3.23 Réponses respirométriques dues à l'injection de (a) acétate de sodium ($C_2H_3NaO_2$) et (b) chlorure d'ammonium (NH_4Cl) après 44 jours d'injection de EHCS (T 20 ° C, pH = 7,5).

Le profil de rO_2 (Figure 3.23-b) montre une diminution globale de l'activité de la biomasse autotrophique en dessous du niveau de la respiration endogène lorsque le chlorure d'ammonium a été injecté, suggérant un comportement inhibé de la biomasse autotrophique. En outre, lorsque le chlorure d'ammonium a été ajouté la respiration endogène initiale est d'environ 24 mg O₂.L⁻¹.h⁻¹ confirmant la diminution de l'activité de la biomasse autotrophique, qui est très probablement due à une réduction de la population autotrophique. De plus, il a été remarqué au cours de ces expériences un changement de la couleur de la liqueur mixte dans le bioréacteur, vers un aspect plus claire suggérant une fois de plus une réduction de la population bactérienne.

Par conséquent, il est possible de quantifier l'inhibition de l'activité de la biomasse en déterminant la diminution du pourcentage d'activité biologique en utilisant l'équation (3.14).

$$Inhibition (\%) = \frac{rO_{2\text{exmax}} - rO_2(t)}{rO_{2\text{exmax}}} \quad (3.14)$$

La figure (3.24-a), montre une augmentation rapide de l'inhibition de l'activité bactérienne hétérotrophique dans les dix (10) premiers jours de l'injection d'EHCS, suivie d'une variation moins rapide du pourcentage d'inhibition au cours des dix jours suivants. Après, l'inhibition a été stabilisée à un taux de 73%. Suggérant que lors du traitement d'EHCS une réduction de 73% de l'activité de la biomasse hétérotrophique résultait.

Cependant, la figure (3.24-b) montre qu'il n'y a pas de phase de stabilisation mais l'inhibition atteint 99,81%, presque 100% d'inhibition. De plus, il semble qu'il n'y ait pas d'acclimatation mais une disparition totale de la population autotrophique.

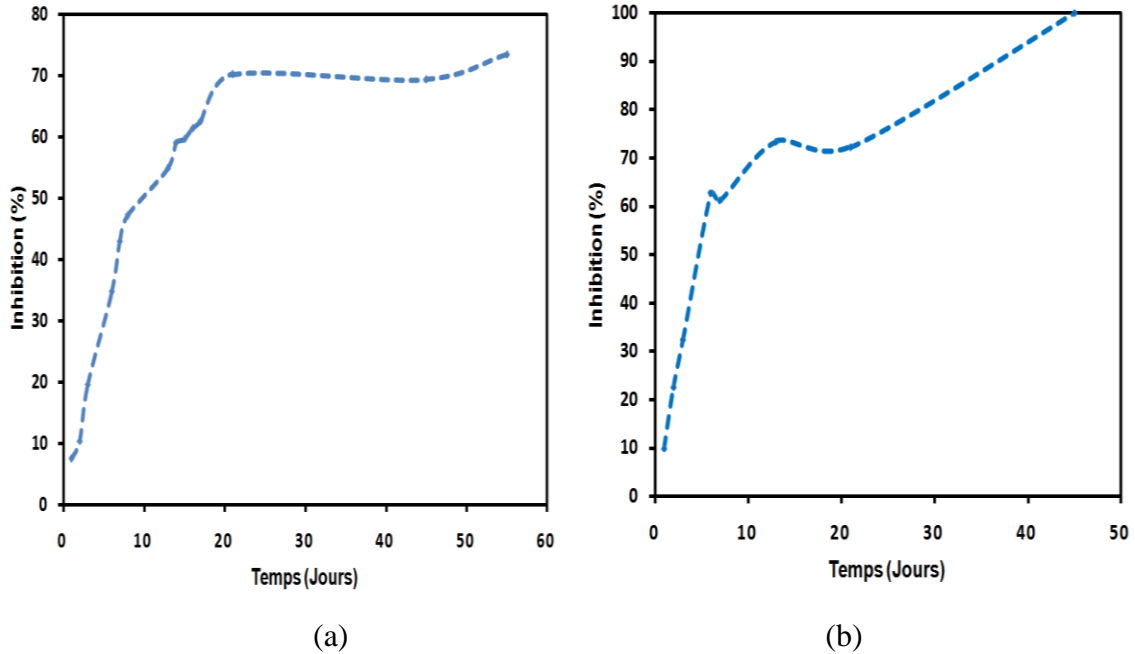


Figure 3.24 Variation de l'inhibition en fonction de temps d'injection pour une boue activée conventionnelle (a) Acétate de sodium (b) Chlorure d'ammonium

3.2 Acclimatation des boues activées

3.2.1 Procédure d'acclimatation

On appelle phase d'acclimatation l'intervalle de temps pendant lequel la biodégradation d'une molécule n'est pas détectée par les méthodes de mesures disponibles. Pendant cette période, il va se produire chez les microorganismes des ajustements physiologiques, morphologiques et/ou génétiques aux nouvelles conditions environnementales. Ceci laisse les microorganismes plus aptes à se développer dans le nouvel environnement.

La durée de cette phase peut varier de quelques heures à plusieurs semaines, voire quelques mois et va dépendre de la nature et de la concentration en polluant (Aelion C. Marjorie et al., 1989; Hickman and Novak, 1984).

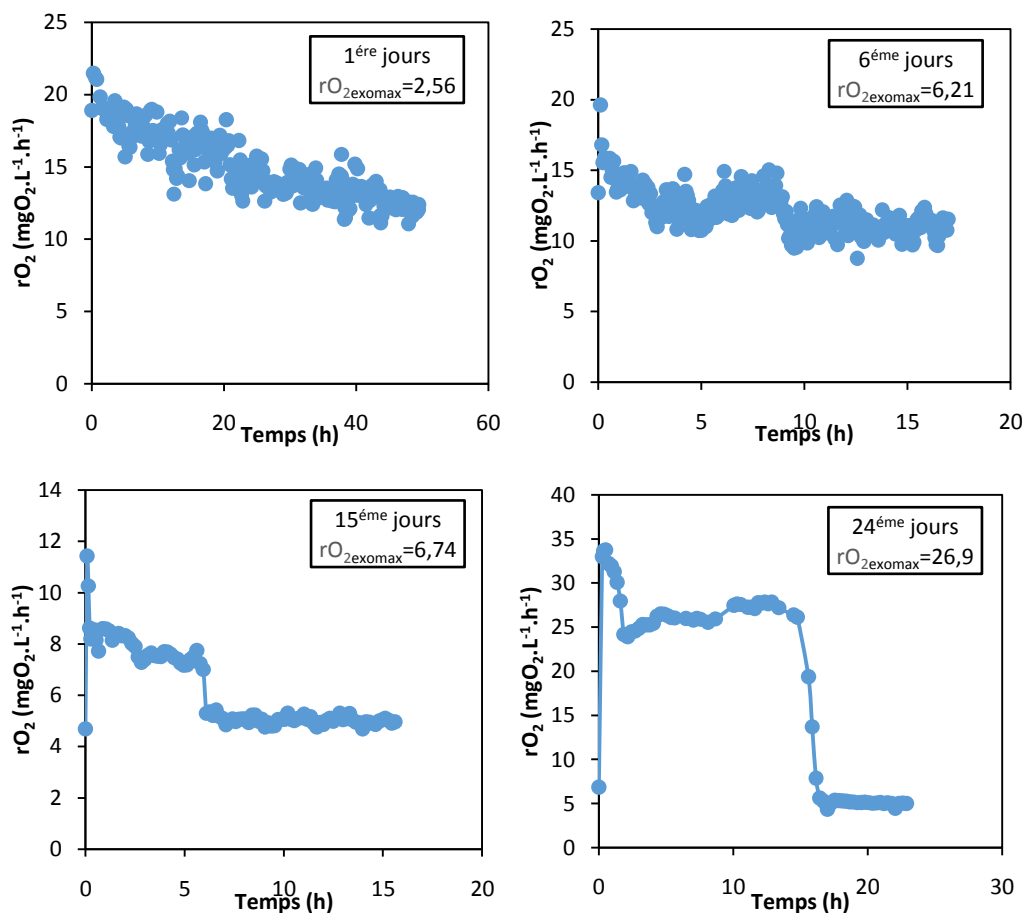
L'acclimatation pour une population mixte peut être le résultat de :

- la neutralisation de la substance toxique par l'activité biologique des microorganismes ;

- d'une activation enzymatique spécifique ;
- la croissance sélective au sein de la culture d'une population de microorganismes capables de se développer en présence de substances toxiques (Wiggins et al., 1987).

En raison des caractéristiques spécifiques de l'émulsion des huiles de coupe, un cycle d'acclimatation de la biomasse était nécessaire par l'ajout successif des émulsions des huiles de coupe dans le respiromètre contenant une population non acclimatée, tout en mesurant l'efficacité d'élimination de la DCO et le rO_2 . La demande chimique en oxygène d'EHCSF utilisé était 2315 mg.L^{-1} . Où l'ajout progressif des différents volumes d'EHCSF a été appliqué (de 50 mL jusqu'à 1000 mL pour obtenir une concentration de 46 jusqu'à 1086 mg/L dans le réacteur), chaque injection était réalisée lorsque la respiration endogène est atteinte.

La Figure (3.25) présente les respirogrammes correspondant à la procédure d'acclimatation.



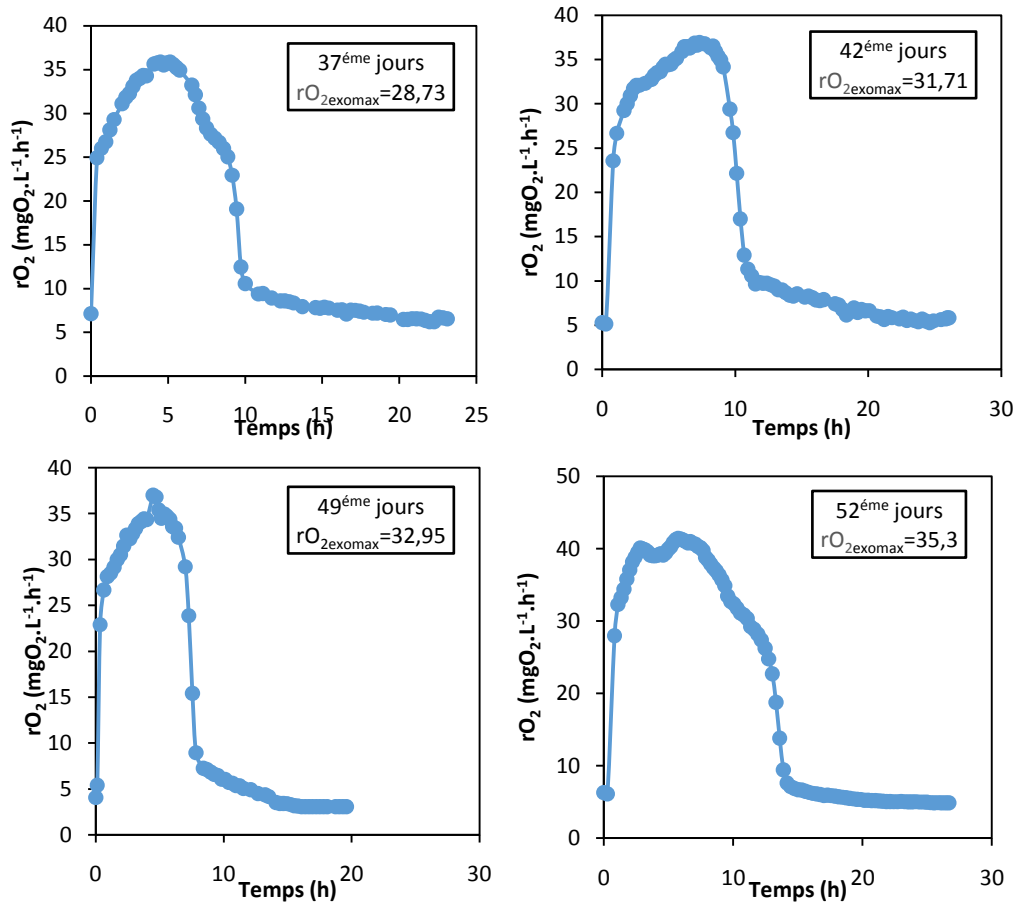


Figure 3.25 Suivi de l'activité respiratoire des microorganismes pendant l'acclimatation de la biomasse ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$).

Ces respirogrammes montrent que l'activité exogène maximale ($rO_{2exomax}$) augmente au cours du temps. Suite à la 1^{ère} injection, la dégradation se déroule à l'entour de 50 heures (Figure 3.25). Presque un mois a été nécessaire pour atteindre une efficacité d'élimination moyenne de 98% de la DCO cumulative.

D'autre part, les émulsions des huiles de coupe synthétiques non prétraitées (EHCSNP) sont également biodégradables, atteignant une efficacité d'élimination moyenne de 94% de la DCO cumulative pendant 33 jours après 52 jours d'acclimatation à l'EHCSP.

Les figures (3.26-a et b) montrent la variation maximale du taux d'absorption d'oxygène exogène ($rO_{2exomax}$) et l'efficacité d'élimination cumulative de la DCO pour l'EHCSP et l'EHCSNP. L'efficacité d'élimination et l' $rO_{2exomax}$ sont meilleurs pour l'EHCSP. En effet le $rO_{2exomax}$ varie de 3 à 40 mgO₂.L⁻¹.h⁻¹ et l'efficacité d'élimination de la DCO atteint les 98% pour les échantillons d'EHCSP, alors que pour l'EHCSNP $rO_{2exomax}$ varie de 1 à 7 mgO₂.L⁻¹.h⁻¹ et l'efficacité d'élimination de la DCO atteint les 94%. Ces valeurs montrent

que le prétraitement par électrocoagulation a augmenté la biodégradation pour atteindre un maximum de $rO_{2\text{exomax}}$ de $40 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, cette valeur est considérée par Ekama et al (1986) comme un niveau pratique. Cependant, il est plutôt faible pour le EHCSNP avec un maximum de $rO_{2\text{exomax}}$ de $7 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, par contre l'élimination de la DCO est relativement élevée, indiquant que la DCO a été retirée de la solution mais elle est non biodégradée, ce qui suggère donc un stockage possible du substrat selon ASM3 (modèle des boues activées 3) vue de la voie de dégradation de la DCO.

Où le modèle ASM3 propose une interprétation avec un point de vue différent en introduisant le processus de stockage intracellulaire de la matière organique (Henze et al., 2005).

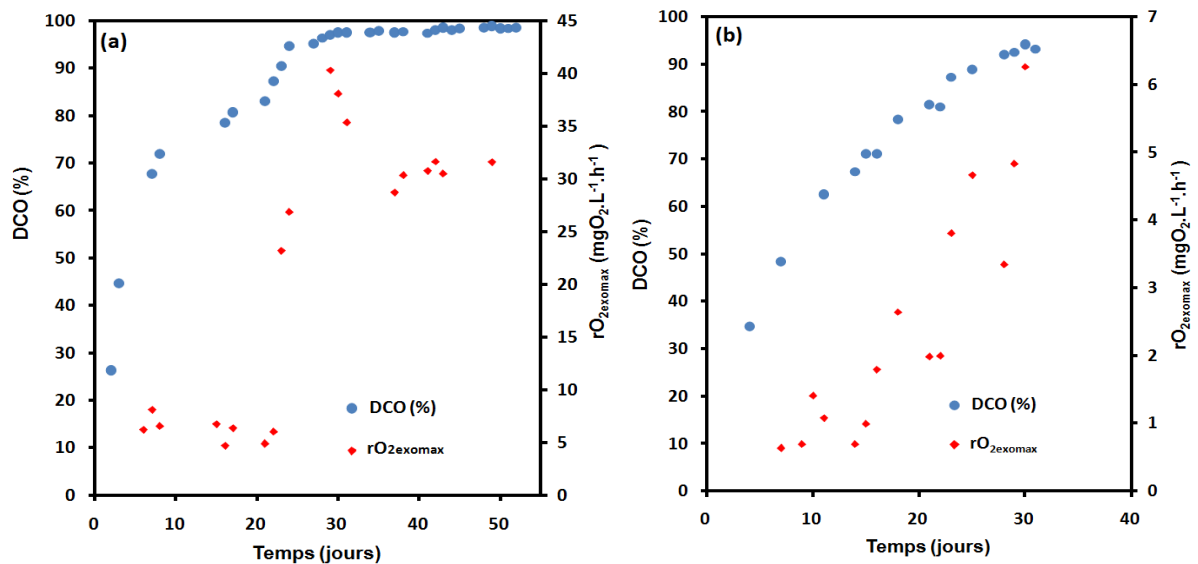


Figure 3.26 Efficacité de l'élimination de la DCO et variation de $rO_{2\text{exomax}}$ pendant la d'acclimatation pour (a) EHCSP (b) EHCSNP ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,5$)

A partir de ces expériences, ont été déterminés les rendements ($Y_{x/s}$) pour chaque réponse et représentés sur les tableaux (3.18-a et b). Ils varient moyennement entre les valeurs de : 0,58 et 0,89 pour EHCSP et EHCSNP respectivement. Cependant leurs rapports ($Y_{o/s}$) (oxygène/substrat) sont respectivement de 0,42 et 0,11, suggérant que la biodégradation de cette émulsion s'accompagne avec une faible consommation d'énergie ce qui signifie que l'émulsion est très biodégradable et ce qui n'est pas le cas.

De plus, les niveaux d'efficacité d'élimination de la DCO sont assez similaires et sont respectivement, 98% et 94% pour EHCSP et EHCSNP, suggérant également un stockage possible du substrat.

Tableau 3.18 Variation des rendements ($Y_{X/S}$, $Y_{O/S}$) pendant la période d'acclimatation pour (a) EHCSP et (b) EHCSNP

(a)

Temps (jours)	17	21	24	28	31	37	42	45	49	52
$y_{s/x}$	0.62	0.66	0.63	0.55	0.53	0.38	0.44	0.65	0.57	0.60
$Y_{o/s}$	0.38	0.34	0.37	0.45	0.47	0.62	0.56	0.35	0.43	0.44

(b)

Temps (jours)	11	14	15	18	20	22	25	28	30
$y_{s/x}$	0.95	0.91	0.98	0.78	0.92	0.86	0.85	0.96	0.94
$Y_{o/s}$	0.05	0.09	0.02	0.22	0.08	0.14	0.14	0.04	0.06

3.2.2 Évaluation de la biodégradabilité

Afin d'estimer la biodégradabilité des émulsions des huiles de coupe prétraitées et non prétraitées à l'aide des boues activées, des tests respirométriques ont été réalisés à l'aide des charges organiques appliquées (ORL) et les temps de séjour hydraulique (TSH) suivants :

- ORL = 0,45 kgDCO.kg MVS⁻¹.jour⁻¹, TSH = 5 jours, pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques prétraitées (EHCSP).
- ORL = 0,41 kgDCO.kg MVS⁻¹.jour⁻¹, TSH = 6,25 jours, pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques non-prétraitées (EHCSNP).

De plus, des tests ont été réalisés sur les émulsions des huiles de coupe usagées (EHCU) avec paramètres suivants :

- ORL= 0,67 kgDCO.kgMVS⁻¹.jour⁻¹, TSH= 5,56 jours, pour les émulsions prétraitées ;
- ORL= 0,29 kgDCO.kgMVS⁻¹.jour⁻¹, TSH = 7,14 jours, pour les émulsions non prétraitées.

Les profils des rO_2 résultants, pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques et usagées, prétraitées et non-prétraitées sont représentés sur la figure (3.27-a et b) respectivement. A partir de cette figure, on peut voir une amélioration de la vitesse de consommation d'oxygène (rO_2) pour les émulsions des huiles de coupe prétraitées, par conséquent, une amélioration de leur biodégradabilité.

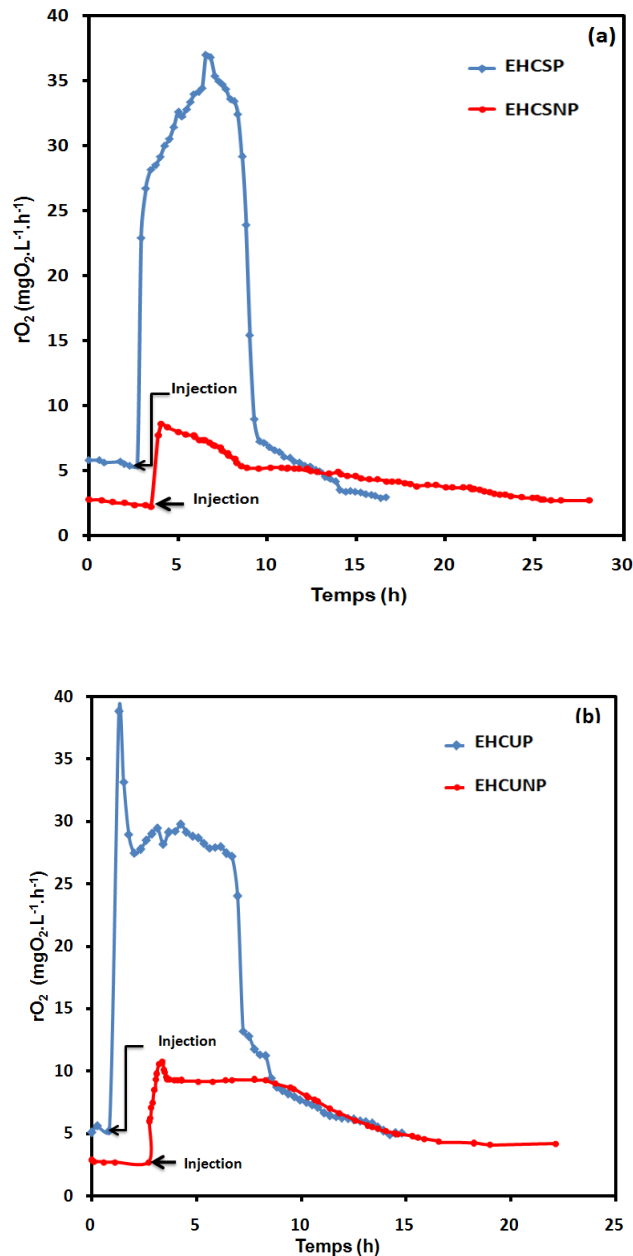


Figure 3.27 Les profils de rO_2 obtenus pour (a) EHCS and (b) EHCUP, prétraitées et non prétraitées ($T=20^\circ C$, $pH=7,5$).

D'après le profil rO_2 , on peut remarquer une augmentation rapide au début de l'expérience, suivie d'une augmentation modérée due à la croissance microbienne sur la DCO facilement biodégradable, avec une durée de 5 h et 1 h pour atteindre un pic de 37 et 8,7 $mgO_2 \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ Pour EHCUP et EHCUNP une durée d'environ 1 h est nécessaire pour atteindre un pic de 39 et 10,8 $mgO_2 \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ respectivement. Il convient de souligner que la forme des courbes rO_2 des échantillons prétraités et non prétraités est similaire dans chaque cas considéré mais les valeurs de rO_{2max} atteintes sont différentes. Cela peut indiquer que la cinétique est similaire, mais l'inhibition de la biomasse a été éliminée. De plus, il est possible que

l'échantillon prétraité contienne plus de matériau biodégradable par rapport aux échantillons non prétraités en raison de la différence de temps de biodégradation indiquant que le prétraitement améliore la biodégradation des émulsions des huiles de coupe.

D'après la figure (3.27-a), on observe une augmentation de la vitesse de consommation d'oxygène, puis une diminution ultérieure qui est probablement due à l'hydrolyse de la DCO particulaire ou à un accès difficile au substrat primaire restant (facilement biodégradable) résultant de l'accumulation de substrat dans les boues (Dircks et al., 1999).

Cependant, une diminution rapide de la vitesse de consommation d'oxygène pour les émulsions des huiles de coupe usagées prétraitées et non prétraitées a été observée. Ces diminutions rapides peuvent être attribuées à l'épuisement du substrat facilement biodégradable, après cette étape, le rO_2 est tombé à deux niveaux consécutifs, à environ (28 et 12 $mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$) pour les échantillons prétraités et (9,25 et 5 $mg O_2.L^{-1}.h^{-1}$) pour le non-prétraités.

Jusqu'au point d'inflexion dans la première partie des courbes, la consommation d'oxygène correspondante est utilisée pour la phase de stockage, tandis que celle de l'inflexion à la respiration endogène est utilisée pour la croissance de la biomasse (Karahan-Gül et al., 2002).

Les courbes rO_2 obtenues grâce aux injections d'échantillons dans un réacteur discontinu aéré permettent l'identification graphique et le calcul de la consommation d'oxygène utilisée dans le processus de stockage. L'ASM3, suppose que le substrat est d'abord stocké comme produits de stockage interne et plus tard est utilisé pour la croissance (Gujer et al., 1999).

En comparant le processus de stockage et de croissance dans un réacteur discontinu, le processus de stockage est plus rapide et peut être identifié comme un mécanisme dominant.

Selon (Ordaz et al., 2012), deux rendements de croissance peuvent être définis :

- le rendement de stockage ($Y_{XSto/S}$) ;
- le rendement de croissance du stockage ($Y_{X/XSto}$).

Les deux rendements peuvent être estimés à partir des courbes d' rO_2 en utilisant les équations (3.15) et (3.16) (Karahan-Gül et al., 2002; Ordaz et al., 2012).

$$Y_{XSto/S} = 1 - \frac{\Delta O_{XSto/S}}{S_s} \quad (3.15)$$

$$Y_{X/XSto} = \frac{Y_{X/S}}{Y_{XSto/S}} \quad (3.16)$$

Où, S_s : est la concentration de substrat injecté.

Les résultats $Y_{X/S}$, $Y_{XSto/S}$ et $Y_{X/XSto}$ pour EHCS et EHCU sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3.19 Estimations des rendements $Y_{X/S}$, $Y_{XSto/S}$ and $Y_{X/XSto}$ pour les EHCS et EHCU prétraitées et non prétraitées.

	Non prétraitées			prétraitées		
	$Y_{X/S}$	$Y_{XSto/S}$	$Y_{X/XSto}$	$Y_{X/S}$	$Y_{XSto/S}$	$Y_{X/XSto}$
EHCS	0,94	0,967	0,971	0,57	0,633	0,899
EHCU	0,94	0,963	0,975	0,67	0,780	0,858

On peut voir dans ce tableau que $Y_{XSto/S}$ est supérieur à $Y_{X/S}$ ce qui suggère un phénomène de stockage suivi d'une croissance. Selon (Henze et al., 2000), un faible coefficient de stockage ($Y_{XSto/S}$) et un coefficient de croissance plus élevé ($Y_{X/S}$) permettent d'approcher les conséquences de la croissance directe plutôt que du stockage suivi de la croissance.

Les valeurs de $Y_{XSto/S}$ ont été affectées par le prétraitement, présentant une diminution de 0,967 gDCO.gDCO⁻¹ à 0,633 gDCO.gDCO⁻¹ pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques et 0,963 gDCO.gDCO⁻¹ à 0,780 gDCO.gDCO⁻¹ pour les émulsions usagées. Ces valeurs expliquent la différence de consommation d'oxygène et la dégradation obtenue pour les différents cas considérés.

D'après les résultats obtenus, l'émulsion d'huile de coupe est biodégradable même sans prétraitement, avec une réduction de la DCO allant jusqu'à 94% et 93% pour l'EHCSNP et EHCUNP, respectivement. Cependant, une grande différence dans la consommation d'oxygène a été constatée entre les échantillons prétraités et non prétraités comme indiqué dans le tableau (3.19). Par conséquent, la DCO des échantillons non prétraités a été principalement stockée tandis que pour les prétraités la DCO a été biodégradée.

Alinsafi et al (2005) ont proposé un facteur de biodégradabilité (Y_B) pour comparer la biodégradabilité des colorants textiles, en utilisant la consommation d'oxygène et la concentration de DCO injectée comme présenté dans l'équation (3.17).

$$Y_B = \frac{(V_{O_2}/COD)_{pr\ étrait\ é}}{(V_{O_2}/COD)_{non\ pr\ étrait\ é}} \quad (3.17)$$

En effet, d'après le tableau (3.20), l'utilisation de l'électrocoagulation augmente la biodégradabilité des émulsions des huiles synthétiques et usagées d'un facteur de 8,23 et 3,61 respectivement.

Tableau 3.20 Les facteurs de biodégradabilité et les paramètres estimés lors des tests de respirométrie.

	Non prétraités		Prétraités		Y_B
	$rO_{2max,exo}$ ($mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$)	V_{O_2} (mg/L)	$rO_{2exomax}$ ($mgO_2.L^{-1}.h^{-1}$)	V_{O_2} (mg/L)	
EHCS	6.27	25.8696	31.62	235.45	8.23
EHCU	5.41	15.7277	33.63	234.0013	3.61

3.3 La décantation des boues

Afin d'apprécier l'aptitude à la décantation des boues, des tests de décantation sur les boues activées sont réalisés en éprouvette.

L'indice de Mohlman (IM) est principalement utilisé pour la caractérisation des propriétés de décantation des boues biologiques ; il représente le volume occupé par 1 g de boues activées non diluées. Ce volume est lié à l'aptitude à la décantation de la boue. Les boues activées de bonne décantabilité possèdent un (IM) de 50 à 100 $mL.g^{-1}$ (Metcalf et Eddy., 2003).

Le tableau (3.21) montre les résultats d'IM dans le réacteur pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques et usagées dans les cas prétraitées et non prétraitées. Dans nos expériences, l'indice de Mohlman observé est inférieur à 100 $mL.g^{-1}$ et supérieur à 50 $mL.g^{-1}$. Ces valeurs représentent une valeur normale et une bonne aptitude à la décantabilité. Par conséquent, il n'y a pas d'effet négatif de l'émulsion d'huile de coupe sur la qualité de la décantation des boues activées.

Tableau 3.21 Résultats de l'IM pour les boues dans le réacteur de traitement.

IM	Non prétraités		Prétraités	
	EHCS	EHCU	EHCS	EHCU
	77,03	76,92	80	75,54

3.4 Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'utilisation d'EC améliore la biodégradabilité des émulsions des huiles de coupe et l'activité bactérienne avec une augmentation de la biodégradabilité de 8,23 et 3,61 respectivement pour EHCS et EHCU.

Cependant, il convient de mentionner que l'efficacité d'élimination élevée pour les émulsions des huiles de coupe non prétraitées est attribuée au stockage du substrat qui nécessite plus de temps de traitement biologique.

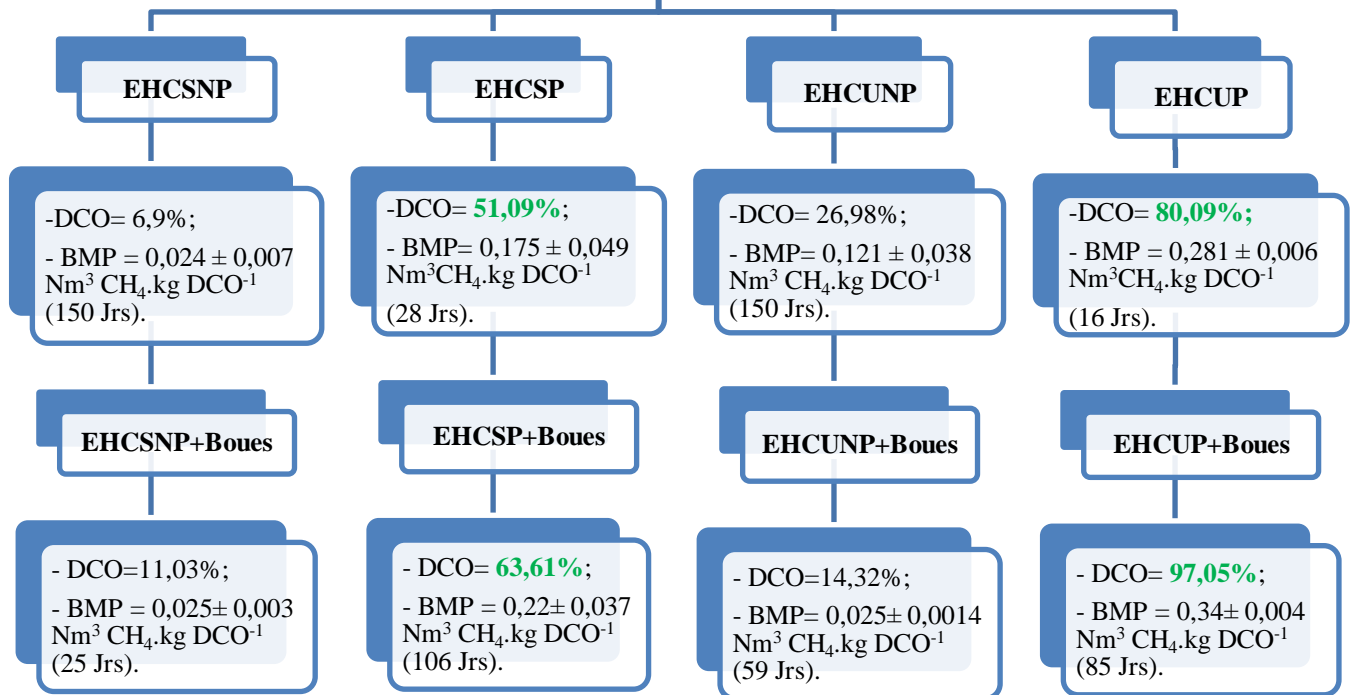
Par conséquent, l'amélioration (l'augmentation) de l'activité de la biomasse est considéré comme un avantage économique lorsque le prétraitement EC est utilisé, ce qui entraîne une efficacité d'élimination supplémentaire par l'utilisation de traitement biologique aérobie qui atteint jusqu'à 98,5% avec une DCO résiduelle de 177 mg/l. Cette valeur est en accord avec les normes algériennes sur l'environnement qui stipule que les rejets d'effluents liquides industriels (industrie mécanique) ne doit pas dépasser 300 mg.L⁻¹ de DCO (selon le Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006).

Enfin, un total de 99,8% de la DCO initiale a été éliminé lorsque l'EC a été combiné avec le traitement biologique en aérobie. Ceci montre clairement le succès du couplage des deux procédés pour le traitement des émulsions des huiles de coupe.

Organigramme partie 3 :

Combinaison : electrocoagulation/procedes biologique anaerobie

- Un dispositif AMPTS II a été utilisé;
- Le volume de travail dans les réacteurs est: 470 mL;
- T= 37 °C ;
- I/S est : (3/1) pour le substrat non prétraité
(2/1) pour le substrat prétraité.



CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSIONS
PARTIE 3 :
COMBINAISON : ELECTROCOAGULATION/PROCEDES
BIOLOGIQUE ANAEROBIE

Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, la digestion anaérobie est un processus biologique naturel qui consiste à la décomposition de la matière organique par l'interaction d'un réseau complexe de microorganismes qui s'activent dans des conditions anaérobies (absence d'oxygène). Où la digestion de la matière organique génère à la fois le biogaz (méthane et dioxyde de carbone) et le résidu solide (digestat). Les quatre étapes de la digestion anaérobie sont, l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. L'étape d'hydrolyse est souvent l'étape limitante de processus global de biodégradation en anaérobie lorsque les matières organiques sont difficiles à dégrader (Pavlostathis et GiraldoGomez, 1991; Izumi et al., 2010; Raposo et al., 2012).

Une grande recherche a été axée sur les méthodes de prétraitement de la digestion anaérobie afin d'accélérer ou même remplacer l'étape d'hydrolyse par une hydrolyse physico-chimique ou biologique (Pilli et al., 2011), dont l'objectif est de rendre le substrat traité plus facilement biodégradable ou d'augmenter l'accessibilité de la matière organique. Deshpande et al., (2010) ont rapporté que le système de traitement combiné comprenant un système de traitement anaérobie et une processus d'EC, est compétitif et peut être utilisé efficacement pour les eaux usées à haute résistance.

L'objectif de cette partie est d'évaluer la modification de la biodégradabilité des émulsion des huiles de coupes bruts et prétraités par EC en utilisant les conditions optimales obtenues dans la première partie par la mesure de la production de biogaz. Aussi l'influence de l'ajout des boues activées sur la production de biogaz a été examinée.

3.1 Évolution de la production du biogaz

Le volume de biogaz est un paramètre important pour le contrôle et la surveillance du processus de digestion anaérobie. La figure (3.28) montre l'évolution de la production cumulée de biogaz, exprimée en Nm^3 de CH_4 par kg de DCO injectée, pour une durée de 170 jours pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques prétraitées (EHCSNP) et non prétraitées (EHCSNP), les émulsions des huiles de coupe usagées prétraitée (EHCUP), et non prétraitées (EHCUNP) en fonction du temps. Il convient de noter que la production nette de méthane a été calculée en soustrayant la production d'inoculum seul.

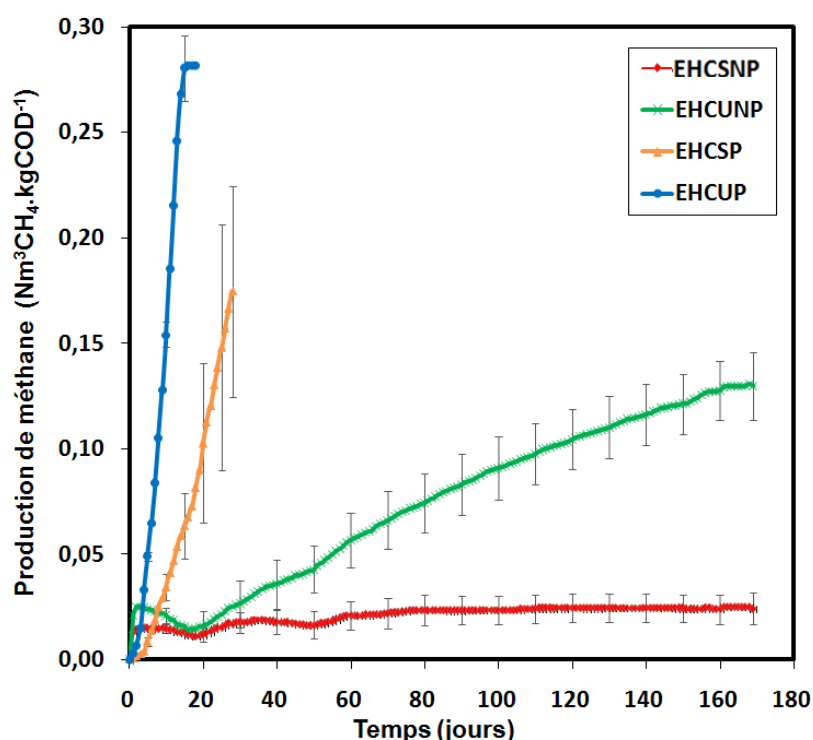


Figure 3.28 La production cumulée de méthane (CH_4) pour les échantillons des émulsions des huiles de coupe prétraitées et non prétraitées.

D'après les résultats obtenus une production conséquente en méthane reflète le bon fonctionnement des digesteurs. La production totale de méthane de l'inoculum (le blanc) était inférieure à celle des substrats, démontrant ainsi sa capacité de production de méthane.

Nous remarquons que la production cumulée en biogaz pour les échantillons prétraités est plus significatives que celle des échantillons non prétraités.

Les résultats obtenus montrent une augmentation exponentielle de la production cumulée de méthane pour les échantillons non prétraités au début des expériences, pour les premiers

jours allant de 3 à 6 jours seulement. Ensuite, la production est devenue faible et presque aucun rendement de méthane n'a été observé.

Cependant, pour les échantillons prétraités, les courbes de production commencent par une phase de latence dans les 2 à 6 premiers jours, où une très faible production a été enregistrée. Généralement cette période correspond à la phase d'adaptation des microorganismes au substrat et aux conditions opératoires (Wood et al., 1995). Ensuite, une augmentation rapide de la production correspond à une croissance exponentielle, enfin la production s'est arrêtée après presque un mois.

En effet, ces résultats montrent que la production cumulée atteint jusqu'à :

- $0,024 \pm 0,007 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$ pour l'EHCSNP après 150 jours ;
- $0,121 \pm 0,038 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$ pour l'EHCUNP après 150 jours ;
- $0,175 \pm 0,049 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$ pour l'EHCSP après 28 jours ;
- $0,281 \pm 0,006 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$ pour l'EHCUP après 16 jours.

Les écarts-types, calculés sur les essais ne font pas apparaître des erreurs expérimentales flagrantes.

D'après la figure (3.28), les échantillons prétraités ont montré la production de méthane cumulative la plus élevée avec un taux d'augmentation de 629% et de 132% pour les émulsions synthétiques et usagées respectivement.

D'après la figure (3.28), quel que soit l'émulsion synthétique ou usagée, des augmentations de production de CH_4 ont été obtenues pour les émulsions prétraitées, avec un taux d'augmentation de 629% et de 132% pour les émulsions d'huile de coupe synthétiques EHCSP et usagées EHCUP respectivement. Les échantillons non prétraités présentent la production de méthane la plus faible.

Ces résultats indiquent effectivement que la production de méthane a été améliorée quand le prétraitement par EC a été utilisé. En effet, les productions du méthane des échantillons prétraités donnent la valeur ($0,175 \pm 0,049$ et $0,281 \pm 0,006 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$ pour le synthétique et l'usagée respectivement, qui sont proches de la valeur stœchiométrique théorique ($0,35 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$). De plus, ils sont très proches de ceux rapportés par Perez et al., (2006), lorsqu'une co-digestion anaérobie thermophile de l'émulsion d'huile de coupe a été utilisée pour un aliment composé de vin, avec une production de méthane atteignant jusqu'à $0,27 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$. Cependant, lorsque les auteurs ont utilisé uniquement des échantillons usagés des émulsions d'huile de coupe (100%), un faible rendement de méthane qui atteint $0,001 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4.\text{Kg DCO}^{-1}$ a été enregistré.

3.1 Évaluation de la biodégradabilité

Afin d'évaluer l'effet du prétraitement par EC sur la biodégradabilité anaérobie (BD) des échantillon des émulsions d'huiles de coupe, l'équation suivante a été utilisée (Buffiere et al., 2008):

$$BD (\%) = \frac{BMP \times 10^{-3}}{0.35} \times 100 \quad (3.18)$$

Où :

BD (%) : Rendement de la biodégradabilité anaérobie ;

BMP : le potentiel biochimique du méthane calculé comme le rapport entre le volume du méthane produit et la DCO introduite, exprimé en ($\text{Nm}^3\text{CH}_4.\text{KgDCO}^{-1}$) ;

$0,35 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{KgDCO}^{-1}$: est le rendement théorique maximal en méthane dans des conditions normales de température et de pression (0°C ; $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$).

La figure (3.29) montre l'effet positif de l'utilisation d'un prétraitement par EC sur la biodégradabilité anaérobie des émulsions des huiles de coupe, où la biodégradabilité a augmenté le rendement de 44,1% et de 53,02% pour les échantillons synthétiques et usagées respectivement.

Les résultats montrent une amélioration considérable de la biodégradabilité qui peut être due à l'effet de l'électrocoagulation sur les liaisons chimiques des macromolécules de l'émulsion d'huile de coupe qui aide à les casser en plus petites molécules faciles à dégrader.

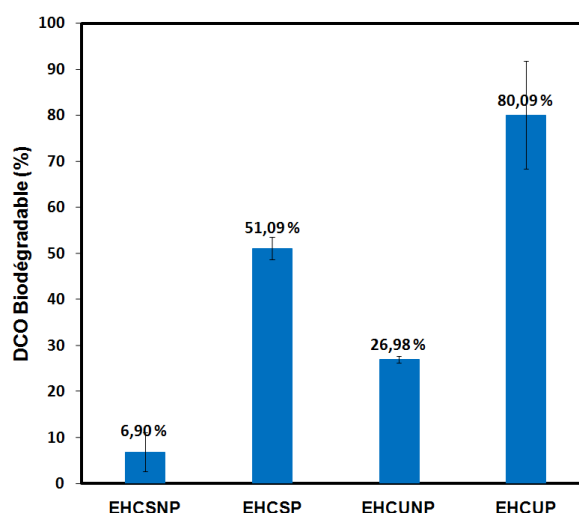


Figure 3.29 Biodégradabilité anaérobie d'émulsion d'huile de coupe.

3.3 Effet des boues activées sur la digestion anaérobie des huiles de coupe

Dans l'objectif d'améliorer ou accélérer l'étape de l'hydrolyse 3g des boues activées acclimatées obtenue de bioréacteur aérée de traitement des échantillons des émulsions des huiles de coupe ont été utilisées pour voir l'effet des boues activées sur la production du méthane et la biodégradabilité. Le même protocole a été utilisé c'est à dire ; I/S : (3/1) pour le substrat non prétraité et (2/1) pour le substrat prétraité.

La figure (3.30) montre la production de méthane pour les différents cas de traitements appliqués.

D'après cette figure, les meilleurs résultats étant observés toujours pour les émulsions des huiles de coupe prétraitées où la production de méthane a atteint son maximum. La production du méthane pour les quatre échantillons considérés est la suivante :

- Pour l'EHCNP+Boues : $0,025 \pm 0,003 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4. \text{ Kg DCO}^{-1}$ après 25 jours ;
- Pour l'EHCUNP+Boues : $0,025 \pm 0,0014 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4. \text{ Kg DCO}^{-1}$ après 59 jours ;
- Pour l'EHCSP+Boues : $0,22 \pm 0,037 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4. \text{ Kg DCO}^{-1}$ après 106 jours ;
- Pour l'EHCUP+Boues : $0,34 \pm 0,004 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4. \text{ Kg DCO}^{-1}$ après 85 jours.

Ces augmentations de production représentent un taux d'augmentation de 780% et 1260% respectivement pour les émulsions des huiles de coupe synthétiques et usagées.

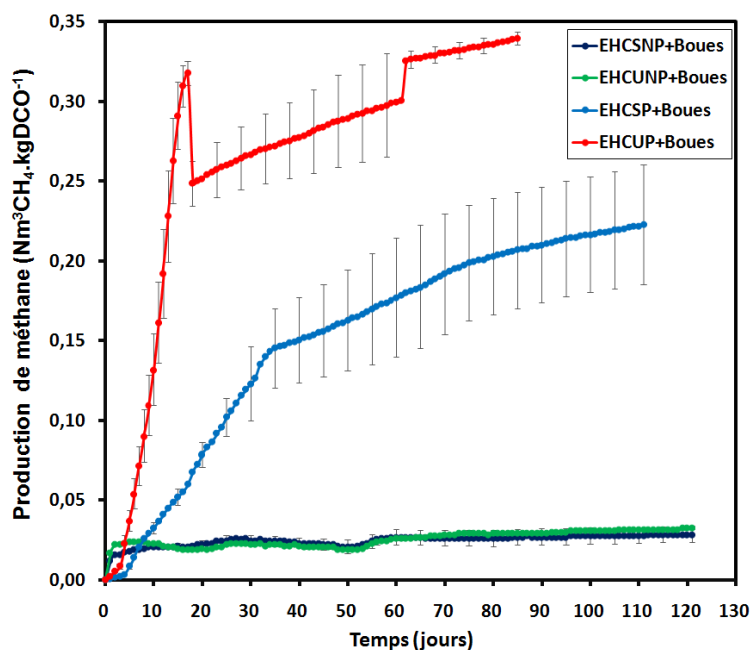


Figure 3.30 La production cumulée de méthane (CH₄).

Les résultats obtenus montrent l'effet positif des boues activées acclimatées sur la production de méthane et sur la biodégradabilité anaérobie des échantillons prétraités.

L'ajout des boues augmente considérablement l'efficacité de la biodégradabilité anaérobie des émulsions synthétiques et usagées prétraitées pour atteindre une amélioration de 52,58% et 82,73% respectivement (figure 3.31).

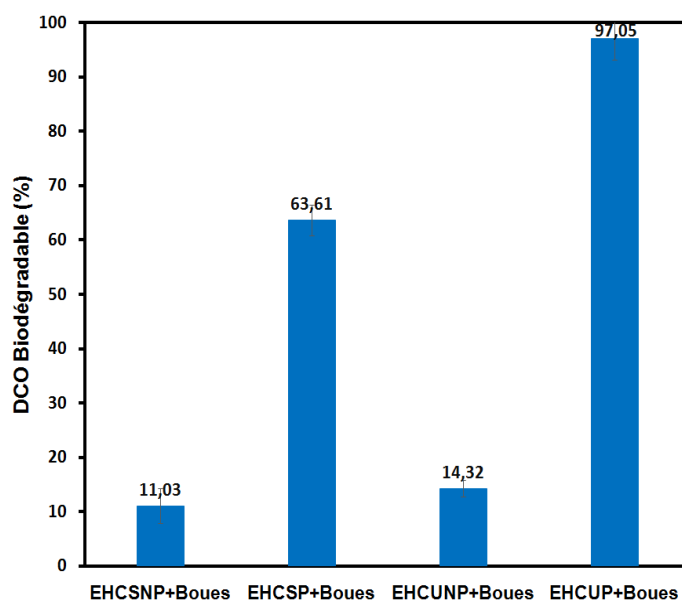


Figure 3.31 Biodégradabilité anaérobie d'émulsion d'huiles de coupe.

3.4 Comparaison entre les deux cas de la digestion anaérobie

La biodégradabilité a été comparée pour toutes les incubations, comme indiqué sur la figure (3.32).

Après le prétraitement, la biodégradabilité passe de 6,9% à 51,09% et 26,98% à 80% pour les émulsions synthétiques et usagées respectivement. De même pour les échantillons traités par l'ajout des boues activées les meilleurs résultats sont donnés pour les émulsions prétraitées où la biodégradabilité passe de 11,03% à 63,61% et 14,33% à 97,06% respectivement pour les émulsions synthétiques et usagées.

Les boues activées ajoutées ont un effet significatif sur la biodégradabilité des émulsions des huiles de coupe, où les meilleurs résultats sont toujours obtenus pour les émulsions prétraitées.

Les taux d'augmentations de la biodégradabilité après l'utilisation des boues sont de 24,5% et 21,32% respectivement pour les émulsions prétraitées synthétiques et usagées, où les échantillons non prétraités présentent toujours la biodégradabilité la plus faible.

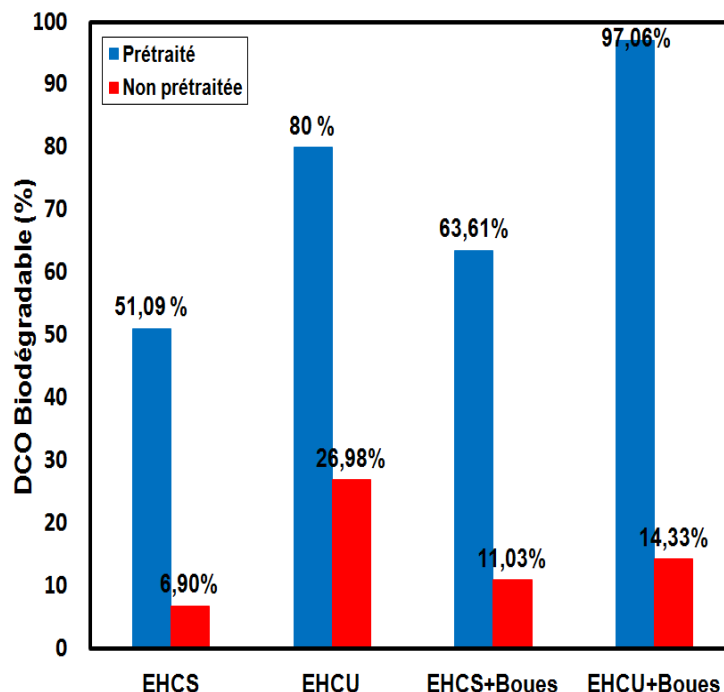


Figure 3.32 Comparaison de la biodégradabilité anaérobie des émulsions des huiles de coupe.

3.5 Effet du prétraitement sur la cinétique de production de méthane

En raison du rôle microbien dans le processus anaérobie, les modèles cinétiques, en particulier la cinétique du premier ordre, ont été couramment appliqués pour simuler la biodégradation anaérobie.

Généralement, la modélisation mathématique de la croissance microbienne a été utilisée pour (Altaş, 2009):

- Estimer des divers paramètres tels que, le taux de croissance spécifique et le temps de latence ;
- Étudier la croissance microbienne dans différentes conditions physiques et chimiques ;
- Évaluer les effets des antimicrobiens à l'étude ;
- Formuler des milieux microbiologiques appropriés ou construire des modèles de prévision à utiliser en microbiologie alimentaire et de fermentation.

De plus la production cumulée de méthane ou de biogaz pourrait être simulée par une augmentation exponentielle au maximum lorsque les courbes présentaient une allure exponentielle, ainsi que par l'équation de Gompertz modifié qui était couramment utilisée

dans la simulation de la production de méthane (Altaş, 2009; Li and Fang, 2007; Lin and Shei, 2008; Wang and Wan, 2009).

Dans le cas d'une augmentation exponentielle de production de méthane (Figure 3.33-a), le potentiel méthanogène peut être utilisé pour déterminer la constante de vitesse, et le potentiel maximal de production cumulée de méthane selon l'équation suivante :

$$V_{CH_4}(t) = V_{CH_4,max} \times (1 - e^{(-k_h \times t)}) \quad (3.19)$$

Où :

$V_{CH_4}(t)$: est la production du méthane à l'instant t ($Nm^3 CH_4 \cdot Kg DCO^{-1}$) ;

$V_{CH_4,max}$: est la production maximale de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot Kg DCO^{-1}$) ;

k_h : est la constante globale d'hydrolyse ($jour^{-1}$) ;

t : est le temps (jour).

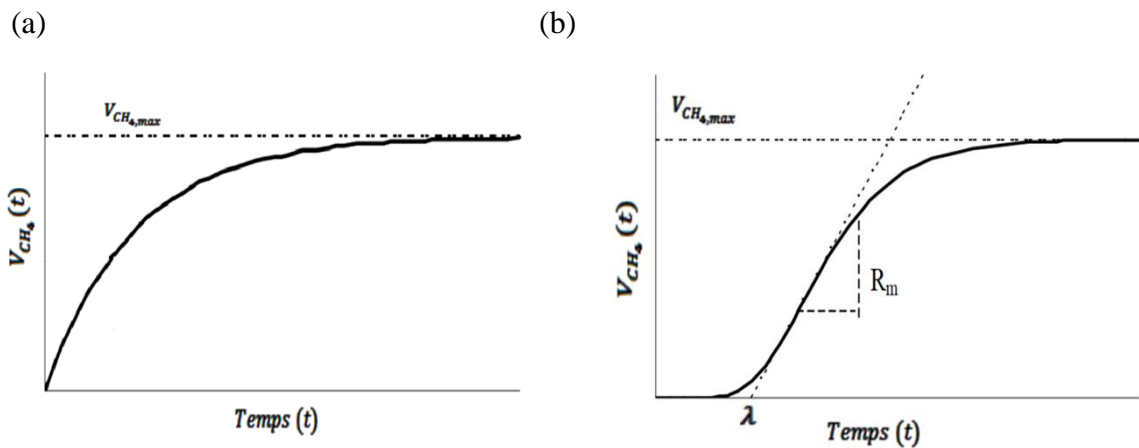


Figure 3.33 Représentation graphique de la courbe exponentielle (a) la courbe de Gompertz (b) et les paramètres associés.

L'équation de Gompertz modifiée a été utilisée afin d'analyser les productions cumulées de méthane, et particulièrement celles présentant des phases de latence (Lo et al., 2010) (Figure 3.33-b). Elle a été développée initialement dans le but de décrire des courbes de croissance bactérienne et a été modifiée notamment afin de décrire la production cumulée de méthane dans une culture batch. Elle est présentée comme suit :

$$V_{CH_4}(t) = V_{CH_4,max} \times \text{Exp} \left[\left(-\text{Exp} \left(\left(\frac{R_m \times e}{V_{CH_4,max}} \right) \times (\lambda - t) + 1 \right) \right) \right] \quad (3.20)$$

Où :

λ : temps de latence (j) ;

R_m : vitesse maximale de production de méthane ($Nm^3 CH_4 \cdot Kg DCO^{-1} \cdot j^{-1}$) ;

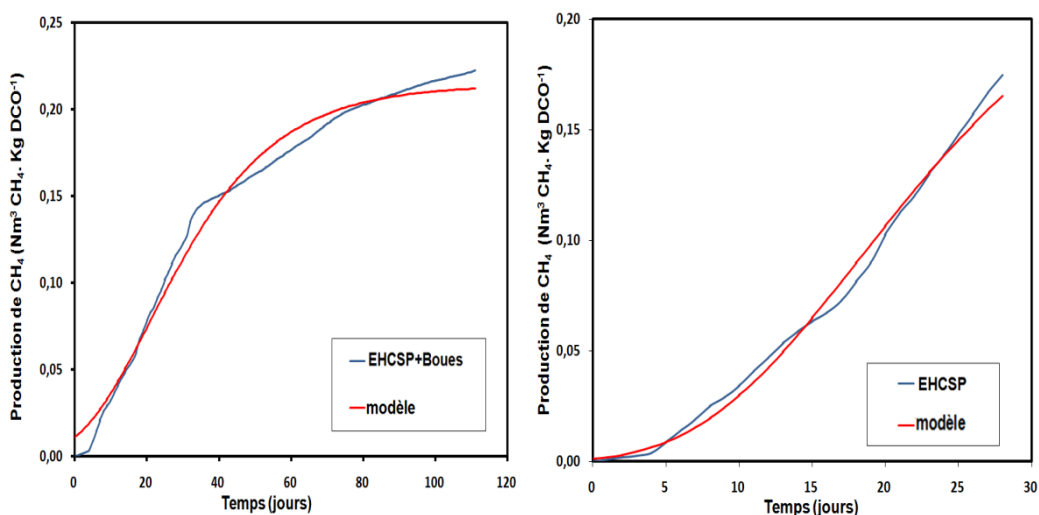
e : exponentiel de un.

Les paramètres cinétiques: $V_{CH_4,max}$, k , R_m et λ ont été estimés à l'aide de la fonction «solver» de Microsoft Excel, en minimisant la somme du carré des différences entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques associées au modèle utilisé.

Dans cette étude, les courbes de production de méthane pour les échantillons des émulsions non prétraitées correspondent à une augmentation exponentielle, par contre après l'application de EC comme prétraitement un changement total du rythme de production de méthane a été remarqué, avec un avènement de temps de latence au début des expériences où l'évolution de la production de méthane correspond à une forme sigmoïde (figures 3.28 et 3.30). Cependant, l'équation de Gompertz modifiée est plus applicable lorsqu'une phase de latence est présente au départ, ce qui est le cas pour les échantillons des émulsions prétraitées.

3.5.1 Cinétique de production de méthane pour les échantillons prétraités par EC

Les données expérimentales et la simulation de l'équation de Gompertz modifiée (équation 3.20) pour les émulsions des huiles de coupe prétraitées sont représentées sur la figure (3.34).



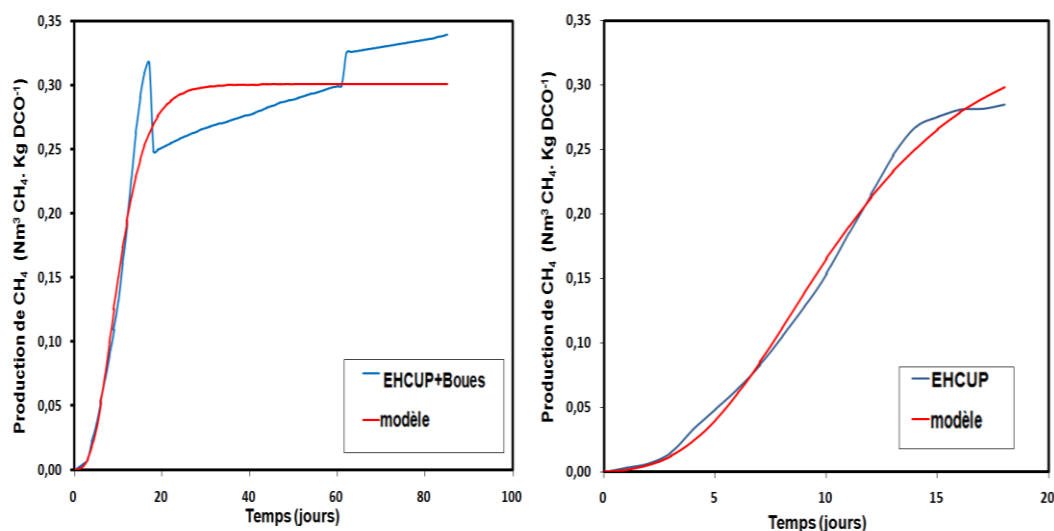


Figure 3.34 Cinétique de production du méthane les émulsions des huiles de coupe traitées.

Les paramètres ajustés par l'équation de Gompertz modifiée montrent une bonne corrélation avec la production expérimentale de méthane (Tableau 3.22). Les coefficients R^2 déterminés en ajustant la courbe de Gompertz modifiée pour tous les cas d'incubation avaient une valeur supérieure à 0,97, indiquant un modèle approprié pour décrire cette cinétique de production de biogaz.

Cependant, les valeurs supérieures de $V_{CH_4, \max}$ théorique par rapport au V_{\exp} dans les cas de l'EHCSP (0,2487 au lieu de 0,175 $Nm^3 CH_4 \cdot Kg DCO^{-1}$) et (0,3380 au lieu de 0,281 $Nm^3 CH_4 \cdot Kg DCO^{-1}$) dans le cas de l'EHCUP prétraité, montrent que la simulation estime que la dégradation n'était pas encore terminée.

La vitesse maximale de la production simulée montre des tendances différentes selon le cas d'échantillon testé. Les vitesses de production les plus élevées sont observées pour les échantillons d'EHCSP et EHCUP. Par contre les vitesses les plus faibles sont observées pour l'échantillon prétraité avec l'ajout des boues activées, confirmant ainsi que la présence de ces boues dans les réacteurs impacte directement les performances de la digestion anaérobie.

Le temps de latence simulé présente de fortes variations pour des différents échantillons de substrat. Cependant l'EHCSP+Boues montre un démarrage de dégradation rapide, dans ce cas la présence des boues accélère la production de méthane. Par contre, pour les échantillons d'EHCUP, la présence des boues n'a pas un effet remarquable sur la durée de latence.

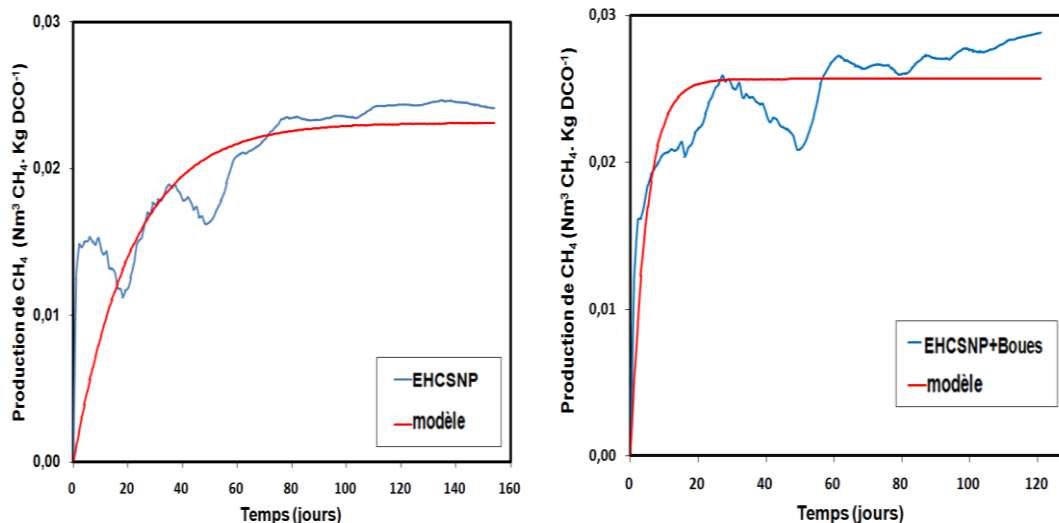
Tableau 3.22 Valeurs des constantes cinétiques de l'équation de Gompertz modifiée pour les différents cas.

substrats	EHCSP	EHCUP	EHCSP+Boues	EHCUP+Boues
V_{exp}	0,175	0,281	0,22	0,34
$V_{CH_4,max}$	0,2487	0,3380	0,2143	0,3011
R_m	0,0083	0,0271	0,0040	0,0256
λ	7,2820	3,8663	1,6086	4,0905
R^2	0,9918	0,9936	0,9867	0,9139

3.5.2 Cinétique de production de méthane pour les échantillons non prétraités par EC

Les résultats obtenus de la production du méthane pour les échantillons non prétraités sont présentés sur la figure (3.35).

Pour tous les substrats, la production cumulée du méthane augmente de façon exponentielle pendant la phase initiale jusqu'au 3^{ème} ou 5^{ème} jour. Cette première phase de production correspond à la dégradation de la matière organique facilement biodégradable. Dans ce cas l'équation (3.19) a été utilisée pour la simulation des données expérimentales (tableau 3.23).



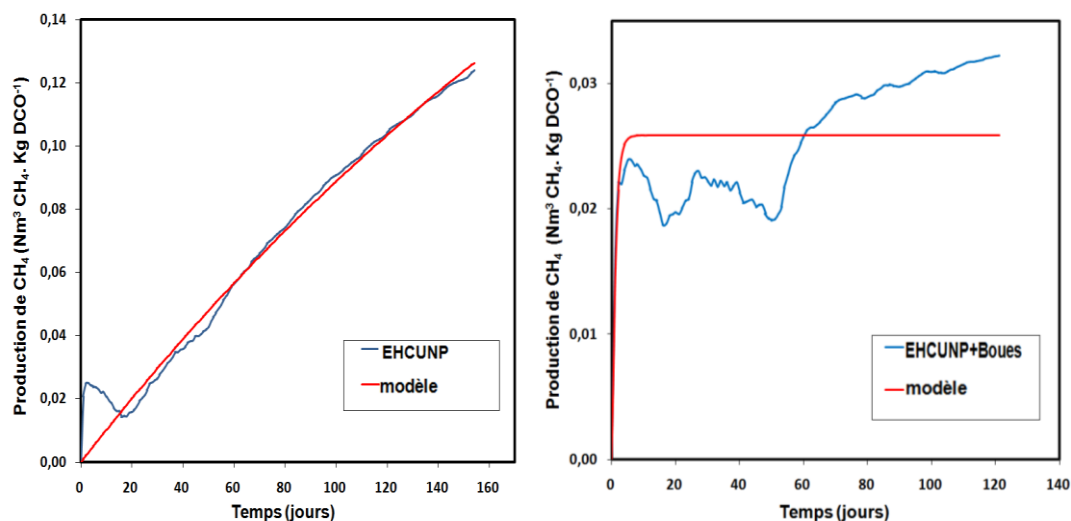


Figure 3.35 Cinétique de production du méthane des émulsions des huiles de coupe non prétraitées.

Les valeurs de constante k_h les plus élevées ont été obtenues pour les échantillons où 3g des boues ont été ajoutées ($0,889 \text{ j}^{-1}$ pour EHCUNP+Boues et EHCSNP+Boues $0,217 \text{ j}^{-1}$). Les valeurs k_h les plus basses ont été obtenues pour les cas l'EHCUNP ($0,003 \text{ j}^{-1}$) et l'EHCSNP ($0,046 \text{ j}^{-1}$). Ceci est attribué à un effet positif de la présence des boues sur l'étape d'hydrolyse des émulsions des huiles de coupe.

Les valeurs de $V_{CH_4,max}$ théoriques sont très proche au valeurs V_{exp} obtenus expérimentalement, sauf pour le cas de l'EHCUNP ($0,325 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{Kg DCO}^{-1}$ au lieu de $0,121 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \cdot \text{Kg DCO}^{-1}$) montrant que la dégradation n'était pas terminée lors de l'arrêt des cellules expérimentales.

Les valeurs du coefficient de détermination R^2 est acceptable pour les cas d'EHCSNP, EHCUNP et EHCSNP+Boues ($>72\%$), par contre dans le cas d'EHCUNP+Boues la valeur de R^2 est très faible, ceci peut être attribué à la présence de plusieurs vagues de production.

Tableau 3.23 Valeurs des constantes cinétiques de l'équation exponentielle pour les différents cas.

substrats	EHCSNP	EHCUNP	EHCSNP+Boues	EHCUNP+Boues
V_{exp}	0,024	0,121	0,025	0,025
$V_{CH_4,max}$	0,023	0,325	0,025	0,025
k_h	0,046	0,003	0,217	0,889
R^2	0,76	0,983	0,721	0,243

3.6 Conclusion

Cette étude a démontré les avantages résultant de l'utilisation d'un prétraitement par EC avant le processus de la digestion anaérobie pour le traitement des émulsions des huiles de coupe, de plus son effet important sur la cinétique de production de méthane.

L'utilisation d'EC a entraîné un taux d'augmentation de la production de biogaz de 629% pour les émulsions synthétiques et 132% pour les émulsions usagées et une augmentation de la biodégradabilité de 44,1% et de 53,02% pour les échantillons synthétiques et usagées respectivement, ainsi qu'une réduction du temps d'incubation.

L'ajout des boues activées contribue à améliorer la production de biogaz avec un taux d'augmentation de 780% et 1260% pour les échantillons des émulsions synthétiques et usagées respectivement. De plus l'ajout des boues activées améliore encore la biodégradabilité avec un taux de 24,5% et 21,32% respectivement pour les émulsions prétraitées synthétiques et usagées.

Enfin, les résultats présentés dans cette partie démontrent le succès et la compétitivité de l'utilisation d'EC prétraitement avant la digestion anaérobie pour le traitement des émulsions des huiles de coupe avec une élimination remarquable de la DCO qui atteint jusqu'à 97%.

CONCLUSION GENERALE

L'industrie mécanique consomme une quantité importante des émulsions des huiles de coupe. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges polluantes très toxiques et faiblement biodégradables. L'étude bibliographique a montré que l'utilisation d'électrocoagulation est efficace pour traiter des effluents très variés, mais l'utilisation d'un processus unique pour le traitement des eaux usées industrielles ne semble pas suffisante (Aziz et al., 2016).

Nos travaux ont eu pour objectifs de vérifier l'efficacité de traitements des émulsions des huiles de coupe par procédés combinés, en utilisation d'électrocoagulation avant un traitement biologique aérobie et anaérobie afin d'améliorer les rendements d'élimination de la charge de pollution (DCO) et respecter les normes en vigueur.

Pour l'électrocoagulation nous avons réalisé une étude comparative entre les électrodes de fer et d'aluminium afin de choisir le type d'électrodes le plus performant. Pour cela nous avons utilisé un plan d'expériences composite qui nous a permis d'obtenir les conditions optimales de traitement et de réduire le nombre d'expériences à réaliser.

Les résultats peuvent être conclus à partir de ce travail sont les suivantes :

- L'EC est efficace pour le traitement des émulsions d'huile de coupe donnant des abattements importants de DCO et de turbidité ;
- L'utilisation de la méthodologie de surface de réponse a permis d'optimiser les conditions opératoires en montrant que les électrodes en aluminium sont relativement plus performantes que celles du fer.

Pour AL : DCO 98,08%, Tur 99,96%

Pour Fe: DCO 96,70% et Tur 99,63%.

- Les concentrations d'aluminium mesurées dans les solutions traité par électrocoagulation sous les conditions optimales sont $< 0,41 \text{ mg/L}$ pour les émulsions d'huiles de coupe synthétique et usagées, cette valeur est en accords avec les normes algériennes en vigueur qui stipule que la concentration d'aluminium dans les rejets d'effluents liquides industriels (industrie mécanique) ne doit pas dépasser 3 mg.L^{-1} (selon le Décret exécutif n° 06-141 du 19 Avril 2006).

- Malgré la réduction significative de la pollution, les valeurs finales de la DCO (2315 mgd'O₂/L) sont toujours élevées par rapport aux normes de décharge qui stipule que les rejets d'effluents liquides de l'industrie mécanique ne doivent pas contenir une concentration de DCO plus de 300 mg/L (selon le décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006) ;
- Les résultats obtenus quand le procédé d'électrocoagulation est couplé au traitement biologique aérobie, montrent que :
 - L'utilisation d'EC améliore la biodégradabilité des émulsions d'huile de coupe ainsi que l'activité bactérienne avec une augmentation de la biodégradabilité atteignant les valeurs de 8,23 et 3,61 pour les émulsions synthétiques et usagées respectivement.
 - L'amélioration de l'activité de la biomasse est considérée comme un avantage économique lorsque le prétraitement par électrocoagulation est utilisé, elle entraîne une d'élimination supplémentaire lors du traitement biologique aérobie qui atteint 98,5% avec une DCO résiduelle de 177 mg/l. Cette valeur est en accords avec les normes algériennes en vigueur.
 - L'efficacité d'élimination élevée pour les émulsions d'huile de coupe non prétraité est attribuée au stockage du substrat qui nécessite plus de temps de traitement biologique.
 - Un total de 99,8% de la DCO initiale a été éliminé lorsque l'EC a été combiné avec le traitement biologique aérobie. Ceci montre clairement le succès du couplage des deux procédés pour le traitement des émulsions d'huile de coupe ;
- L'application du procédé couplant l'électrocoagulation et le traitement biologique anaérobie, montre que :
 - L'utilisation d'EC a entraîné un taux d'augmentation de la production de biogaz de 629% et de 132% pour les émulsions synthétiques et usagées respectivement et une augmentation de la biodégradabilité de 44,1% et de 53,02% pour les échantillons synthétiques et usagées respectivement, ainsi qu'une réduction du temps d'incubation.
 - L'ajout des boues activées contribue à l'augmentation de la production de biogaz avec un taux d'augmentation de 780% et 1260% pour les échantillons des

émulsions synthétiques et usagées respectivement et une amélioration de la biodégradabilité avec un taux de 24,5% et 21,32% respectivement pour les émulsions prétraitées synthétiques et usagées.

- La combinaison d'électrocoagulation et le traitement biologique anaérobie montre clairement son succès pour le traitement des émulsions des huiles de coupe avec une élimination de la DCO supplémentaire atteignant 97%.
- Ce travail a démontré clairement le succès et la compétitivité de la combinaison de l'électrocoagulation avec le traitement biologique (aérobie ou anaérobie) en vue de l'élimination des émulsions des huiles de coupe.

Le tableau ci-dessous résume les principaux résultats obtenus dans ce travail :

Traitement	Résultats			
EC	Étude comparative par l'utilisation des électrodes en aluminium et en fer		Traitement d'émulsion d'huile de coupe (Tasfalout 22B)	
	<i>Pour l'aluminium :</i> - DCO(%)=98,08 ; Turbidité(%)=99,96. <i>Pour le fer :</i> - DCO(%)=96,70; Turbidité(%)=99,63.		<i>pour l'huile de coupe synthétique :</i> - DCO(%)= 97,42 ; Turbidité(%)= 99,97. <i>Pour l'huile de coupe usagée :</i> - DCO(%)= 94,35 ; Turbidité(%)= 99,99.	
EC+Traitement biologique aérobie	- <i>Pour EHCSP :</i> DCO(%)= 98 ; - <i>Pour EHCSNP :</i> DCO(%)= 94 ; - <i>La DCO résiduelle = 177 mg/l.</i>		IM=80. IM=77,03.	
EC+Traitement biologique anaérobie	Sans ajout des boues activées		avec ajout des boues activées	
	<i>EHCS</i>	<i>EHCU</i>	<i>EHCS</i>	<i>EHCU</i>
	- <i>Non prétraitée:</i> BD(%)=6,9. - <i>Prétraitée:</i> BD(%)=51,09.	- <i>Non prétraitée:</i> BD(%)= 26,98. - <i>Prétraitée:</i> BD(%)=80.	- <i>Non prétraitée:</i> BD(%)=11,03. - <i>Prétraitée:</i> BD(%)=63,61.	- <i>Non prétraitée:</i> BD (%)=14,33. - <i>Prétraitée:</i> BD (%)=97,06.

PERSPECTIVES

- Approfondir l'étude sur le traitement biologique par voie aérobie et anaérobie pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu lors de traitement des émulsions des huiles de coupe ;
- Réaliser un prototype basé sur un procédé combinant l'électrocoagulation et le traitement biologique pour la dépollution des émulsions des huiles de coupe en mode continu et l'appliquer à des effluents réels provenant des industries mécaniques.

BIBLIOGRAPHIE*A*

Abdessalem, A.K., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Oturan, M.A., 2008. Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron. *Appl. Catal. B Environ.* 78, 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.032>

Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43, 1281–1287. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2003.12.001>

Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J.-E., 2004. Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 112, 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.018>

Aelion C. Marjorie, Dobbins Durell C., Pfaender Frederic K., 1989. Adaptation of aquifer microbial communities to the biodegradation of xenobiotic compounds: Influence of substrate concentration and preexposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 75–86. <https://doi.org/10.1002/etc.5620080109>

Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44, 461–470. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.06.010>

Al-Shamrani, A.A., James, A., Xiao, H., 2002. Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 209, 15–26. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00208-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00208-X)

Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M.R., Alkasrawi, M., 2015. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. *Chem. Eng. J.* 260, 749–756. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.035>

Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., Hamitouche, H., 2010. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 49, 1176–1182. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.019>

Aoudjehane, M., Chafou, A., Kellil, A., Aurelie, Y., 2010. Treatment of cutting oil emulsion by electrocoagulation with iron electrodes. *Water Qual. Res. J. Can.* 45, 499–508.

Altaş, L., 2009. Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *J. Hazard. Mater.* 162, 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.048>

Aziz, A.R.A., Asaithambi, P., Daud, W.M.A.B.W., 2016. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Saf. Environ. Prot.* 99, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.11.010>

B

Baker, C.A., Claus, G.W., Taylor, P.A., 1983. Predominant Bacteria in an Activated Sludge Reactor for the Degradation of Cutting Fluids. *Appl. Environ. Microbiol.* 46, 1214–1223.

Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol. J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.* 45, 65–73.

Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O.T., Sozbir, M., 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.09.002>

Bendixen, H.J., 1994. Safeguards against pathogens in danish biogas plants. *Water Sci. Technol.* 30, 171–180.

Benes, O., Spanjers, H., Holba, M., 2002. Respirometry techniques and activated sludge models. *Water Sci. Technol.* 46, 1–6.

Bennajah, M., 2007. Traitement des rejets industriels liquides par électrocoagulation/électroflotation. PhD thèses, Institut national polytechnique de Toulouse, France

Bensadok, K., Benammar, S., Lopicque, F., Nezzal, G., 2008. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *J. Hazard. Mater.* 152, 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.121>

Bensadok, K., 2007. Procédés de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile cas particulier d'émulsions d'huile de coupe, PhD thesis, USTHB, FGMGP, Algérie .

Block, J.C., Nouvion, N., Cahen, J.M., Lesty, Y., Faup, G.M., 1988. Fixed Biomass Activity in Aerobic Biological Reactors Used for Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.* 20, 489–491.

Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Gerola, A.P., Nozaki, J., Hioka, N., 2008. The effect of operational parameters on electrocoagulation-flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *J. Hazard. Mater.* 160, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.094>

Boshoff, C., Theron, C., 2015. Why you must use my C-OAR-SE method, by John Rossiter: Review and commentary. *Australas. Mark. J. AMJ* 23, 263–264. <https://doi.org/10.1016/j.ausmj.2015.07.005>

Bouazza, L., 2011, Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz, mémoire de magister. Université Abou Bekr Belkaid.

Bouchareb, M.K., Bouhelassa, M., Berkani, M., 2014. Optimization of photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in semi-pilot scale prototype solar photoreactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89, 1211–1218. <https://doi.org/10.1002/jctb.4429>

Brochette, P., 1999. Émulsification : Elaboration et étude des émulsions. *Tech. Ing. Génie Procédés* 2J2150, J2150.1-J2150.22.

Buffiere, P., Frederic, S., Marty, B., Delgenes, J.-P., 2008. A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Sci. Technol.* 58, 1783–1788. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.517>

C

Cambiella, A., Benito, J.M., Pazos, C., Coca, J., 2006. Centrifugal Separation Efficiency in the Treatment of Waste Emulsified Oils. *Chem. Eng. Res. Des.* 84, 69–76. <https://doi.org/10.1205/cherd.05130>

Can, B.Z., Boncukcuoğlu, R., Yılmaz, A.E., Fil, B.A., 2016. Arsenic and Boron Removal by Electrocoagulation with Aluminum Electrodes. *Arab. J. Sci. Eng.* 41, 2229–2237. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1922-4>

Can, O., Kobyas, M., Demirbas, P.E., Bayramoğlu, M., 2006. Treatment of the Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation. *Chemosphere* 62, 181–7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.05.022>

Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobyas, M., 2003. Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3391–3396. <https://doi.org/10.1021/ie020951g>

Cárdenas-González, B., Ergas, S.J., Switzenbaum, M.S., Phillibert, N., 1999. Evaluation of full-scale biofilter media performance. *Environ. Prog.* 18, 205–211. <https://doi.org/10.1002/ep.670180317>

Carley, K.M., Kamneva, N.Y., & Reminga, J. (2006). Response Surface Methodology 1 CASOS Technical Report.

Carmona, M., Khemis, M., Leclerc, J.-P., Lapique, F., 2006. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. *Chem. Eng. Sci.* 61, 1237–1246. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.08.030>

- Carstensen, C., Merdon, C., 2013. Computational survey on a posteriori error estimators for nonconforming finite element methods for the Poisson problem. *J. Comput. Appl. Math.* 249, 74–94. <https://doi.org/10.1016/j.cam.2012.12.021>
- Casillas, H.A.M., Cocke, D.L., Gomes, J.A., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., 2007. Electrochemistry Behind Electrocoagulation Using Iron Electrodes. *ECS Trans.* 6, 1–15. <https://doi.org/10.1149/1.2790397>
- Chapleur, O., 2012. Ingénierie écologique des communautés microbiennes de méthanisation des déchets ligno-cellulosiques. PhD thesis. AgroParisTech. Paris, France
- Chavalparit, O., Ongwandee, M., 2009. Optimizing electrocoagulation process for the treatment of biodiesel wastewater using response surface methodology. *J. Environ. Sci.* 21, 1491–1496. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62445-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62445-6)
- Chellam, S., Sari, M.A., 2016. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *J. Hazard. Mater.* 304, 490–501. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.054>
- Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 19, 65–76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M., 2006. Thermophilic aerobic wastewater treatment of waste metalworking fluids. *Water Environ. J.* 20, 227–232. <https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2005.00010.x>
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M., 2005. Treatment of spent metalworking fluids. *Water Res.* 39, 4051–4063. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.012>
- Cho, I.-H., Zoh, K.-D., 2007. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes Pigments* 75, 533–543. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.041>
- Chudoba, P., Capdeville, B., Chudoba, J., 1992. Explanation of Biological Meaning of the So/Xo Ratio in Batch Cultivation. *Water Sci. Technol.* 26, 743–751. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0455>
- Cui, R., Chung, W.-J., Jahng, D., 2005. A rapid and simple respirometric biosensor with immobilized cells of *Nitrosomonas europaea* for detecting inhibitors of ammonia oxidation. *Biosens. Bioelectron.* 20, 1788–1795. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.07.004>

Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar, A., 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol.* 31, 153–162. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00178-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00178-8)

Daneshvar, N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.* 148, 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.028>

De Gennes, P.G., Taupin, C., 1982. Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces. *J. Phys. Chem.* 86, 2294–2304. <https://doi.org/10.1021/j100210a011>

Deepak, D., Anand, K.V., Bhargava, R., 1994. Biodegradation kinetics of metal cutting oil: evaluation of kinetic parameters. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 56, B91–B96. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)87038-1](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)87038-1)

Deshpande, A.M., Satyanarayan, S., Ramakant, S., 2010. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater by electrocoagulation combined with anaerobic process. *Water Sci. Technol.* 61, 463–472. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.831>

Dircks, K., Pind, P.F., Mosbæk, H., Henze, M., 1999. Yield determination by respirometry - The possible influence of storage under aerobic conditions in activated sludge. MyScienceWork.

Durante, C., Cuscov, M., Isse, A.A., Sandonà, G., Gennaro, A., 2011. Advanced oxidation processes coupled with electrocoagulation for the exhaustive abatement of Cr-EDTA. *Water Res.* 45, 2122–2130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.022>

E

Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, G. v R., 1986. Procedures for Determining Influent COD Fractions and the Maximum Specific Growth Rate of Heterotrophs in Activated Sludge Systems. *Water Sci. Technol.* 18, 91–114.

F

Findenegg, G.H., 1991. B. V. Derjaguin: Theory of Stability of Colloids and Thin Films, Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation, New York, 1989, 258 Seiten, Preis: £ 85.00. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* 95, 755–755. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19910950624>

Flesinski, L., 2011. Étude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : influence des asphaltènes et des acides naphthéniques. Pau.

Fontmorin, J.-M., Siguié, J., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Soutrel, I., Amrane, A., 2014. Combined electrochemical treatment/biological process for the removal of a

commercial herbicide solution, U46D®. *Sep. Purif. Technol.* 132, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.024>

Fouad, Y.O., 2014. Separation of cottonseed oil from oil–water emulsions using electrocoagulation technique. *Alex. Eng. J.* 53, 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.10.005>

Faucher, J., 2006. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue, PhD theses, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.



Gamage, N.P., Chellam, S., 2011. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. *J. Membr. Sci.* 379, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.051>

García-García, P., Arroyo-López, F.N., Rodríguez-Gómez, F., 2014. Partial purification of iron solutions from ripe table olive processing using ozone and electro-coagulation. *Sep. Purif. Technol.* 133, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.011>

Gregory, J., 2005. *Particles in water. Properties and processes.* London: IWA publishing

Ghernaout, D., Al-Ghonamy, A.I., Naceur, M.W., Messaoudene, N.A., Aichouni, M., 2014. Influence of operating parameters on electrocoagulation of C.I. disperse yellow 3. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 4, 271–283. <https://doi.org/10.5599/jese.146>

Ghosh, D., Solanki, H., Purkait, M.K., 2008. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *J. Hazard. Mater.* 155, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.042>

Gilbert, Y., Le Bihan, Y., Buelna, G., Lessard, P., 2005. Application de la respirométrie pour le suivi de l'activité de la biomasse d'un biofiltre sur lit organique traitant du lisier de porc. *Water Qual. Res. J. Can.* 40, 155–163.

Goupy, J., Creighton, L., 2007. *Introduction to Design of Experiments with JMP Examples*, Third ed. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA.

Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Loosdrecht, M. van, 1999. Activated sludge model No. 3. *Water Sci. Technol., Modelling and microbiology of activated sludge processes* 39, 183–193. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00785-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00785-9)

Gürses, A., Yalçın, M., Doğar, C., 2002. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manag.* 22, 491–499. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00015-6)

Gutiérrez, G., Lobo, A., Benito, J.M., Coca, J., Pazos, C., 2011. Treatment of a waste oil-in-water emulsion from a copper-rolling process by ultrafiltration and vacuum evaporation. *J. Hazard. Mater.* 185, 1569–1574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.088>

Gutiérrez, S., Mura, J., 2016. Shape optimization for a seepage problem with low contrast core. *Appl. Math. Model.* 40, 1825–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.09.023>

H

Hamzehei Javaran, S., Khaji, N., 2014. Dynamic analysis of plane elasticity with new complex Fourier radial basis functions in the dual reciprocity boundary element method. *Appl. Math. Model.* 38, 3641–3651. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.12.010>

Henze, M., 2000. *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing.

Henze, M., 2005. *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing.

Henze, M., Harremoës, P., 1983. Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review. *Water Sci. Technol.* 15, 1–101.

Hernández-Ortega, M., Ponziak, T., Barrera-Díaz, C., Rodrigo, M., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., 2010. Use of a Combined Electrocoagulation-Ozone Process as a Pre-Treatment for Industrial Wastewater. *Desalination* 250, 144–149. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.021>

Hickman, G.T., Novak, J.T., 1984. Acclimation of Activated Sludge to Pentachlorophenol. *J. Water Pollut. Control Fed.* 56, 364–369.

Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., 2005. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere* 59, 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.023>

Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., 2002. A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 211, 233–248. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00285-6)

Horsup David Ian., 1991. *Microemulsion and macroemulsion behaviour of systems containing oil, water and nonionic*. PhD theses. University of Hull

Hua, F.L., Tsang, Y.F., Wang, Y.J., Chan, S.Y., Chua, H., Sin, S.N., 2007. Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 128, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.10.017>

I

Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Gonullu, M.T., 2008. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 154, 381–389. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.035>

Izumi, K., Okishio, Y., Nagao, N., Niwa, C., Yamamoto, S., Toda, T., 2010. Effects of particle size on anaerobic digestion of food waste. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 601–608. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.013>

J

Jedrzejak, S. 2002. Développement d'une méthodologie de sélection intégrée de procédés d'évaporation : application aux fluides de coupe usées de l'Industrie Mécanique. PhD theses. NSA de Lyon. France.

Jiang, Z., Yang, H., Sun, L., Shi, S., 2002. Integrated assessment for aerobic biodegradability of organic substances. *Chemosphere* 48, 133–138.

Jørgensen, P.E., Eriksen, T., Jensen, B.K., 1992. Estimation of viable biomass in wastewater and activated sludge by determination of ATP, oxygen utilization rate and FDA hydrolysis. *Water Res.* 26, 1495–1501. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90069-G](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90069-G)

K

Kabdaşlı, I., Arslan, T., Arslan-Alaton, I., Ölmez-Hancı, T., Tünay, O., 2010. Organic matter and heavy metal removals from complexed metal plating effluent by the combined electrocoagulation/Fenton process. *Water Sci. Technol.* 61, 2617–2624. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.202>

Karahan-Gül, O., Artan, N., Orhon, D., Henze, M., Loosdrecht, M.C.M. van, 2002. Respirometric assessment of storage yield for different substrates. *Water Sci. Technol.* 46, 345–352.

Katal, R., Pahlavanzadeh, H., 2011. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. *Desalination* 265, 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.052>

Khemis, M., Tanguy, G., Leclerc, J.P., Valentin, G., Lopicque, F., 2005. Electrocoagulation for the Treatment of Oil Suspensions: Relation Between the Rates of Electrode Reactions and the Efficiency of Waste Removal. *Process Saf. Environ. Prot.* 83, 50–57. <https://doi.org/10.1205/psep.03381>

Khuri, A.I. and Cornell, J.A., 1996. *Response Surfaces: Designs and Analyses*. 2nd Edition, Marcel Dekker, New York.

Kim, T.-H., Park, C., Shin, E.-B., Kim, S., 2002. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* 150, 165–175. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00941-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00941-4)

Kobyas, M., Can, O.T., Bayramoglu, M., 2003. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *J. Hazard. Mater.* 100, 163–178. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00102-X)

Kobyas, M., Ciftci, C., Bayramoglu, M., Sensoy, M.T., 2008. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 60, 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.09.003>

Kobyas, M., Demirbas, E., Akyol, A., 2009. Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes. *Water Sci. Technol.* 60, 2261–2270. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.672>

Kobyas, M., Demirbas, E., Bayramoglu, M., Sensoy, M.T., 2010. Optimization of Electrocoagulation Process for the Treatment of Metal Cutting Wastewaters with Response Surface Methodology. *Water. Air. Soil Pollut.* 215, 399–410. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0486-x>

Kobyas, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E., 2006. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* 190, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.006>

Kobyas, M., Ulu, F., Gebologlu, U., Demirbas, P.E., Öncel, M., 2011. Treatment of potable water containing low concentration of arsenic with electrocoagulation: Different connection modes and Fe–Al electrodes. *Sep. Purif. Technol. - SEP PURIF TECHNOL* 77, 283–293. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.018>

Kumarasinghe, D., Pettigrew, L., Nghiem, L.D., 2009. Removal of heavy metals from mining impacted water by an electrocoagulation-ultrafiltration hybrid process. *Desalination Water Treat.* 11, 66–72. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.844>

Kushwaha, J., Srivastava, V., Deo Mall, I., 2010. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. *Sep. Purif. Technol.* 76, 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.008>



Lacasa, E., Cañizares, P., Saez, C., Fernandez Morales, F., Rodrigo, M., 2011. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chem. Eng. J.* 172, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.080>

Le Bihan, Y., Lessard, P., 1998. Influence of operational variables on enzymatic tests applied to monitor the microbial biomass activity of a biofilter. *Water Sci. Technol., Microorganisms in Activated Sludge and Biofilm Processes II* 37, 199–202. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00105-X](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00105-X)

Le Bonté, S., 2003. Méthodes multivariées pour la caractérisation des eaux usées. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

- Lee, S., Aurelle, Y., Roques, H., 1984. Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil. *J. Membr. Sci.* 19, 23–38. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80168-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80168-4)
- Li, C., Fang, H.H.P., 2007. Inhibition of heavy metals on fermentative hydrogen production by granular sludge. *Chemosphere* 67, 668–673. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.005>
- Li, L.X., Chen, Y.L., Lu, Z.C., 2015. Generalization of the multi-scale finite element method to plane elasticity problems. *Appl. Math. Model.* 39, 642–653. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2014.06.012>
- Li, X., Zhang, C., Liu, J., 2010. Adsorption of oil from waste water by coal: characteristics and mechanism. *Min. Sci. Technol. China* 20, 778–781. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60280-5](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60280-5)
- Lin, C.-Y., Shei, S.-H., 2008. Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora. *Int. J. Hydrog. Energy* 33, 587–593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.030>
- Lin, S.H., Lan, W.J., 1998. Waste oil/water emulsion treatment by membrane processes. *J. Hazard. Mater.* 59, 189–199. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00146-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00146-5)
- Liu, H.-L., Chiou, Y.-R., 2005. Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 112, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.07.012>
- Lo, H.M., Kurniawan, T.A., Sillanpää, M.E.T., Pai, T.Y., Chiang, C.F., Chao, K.P., Liu, M.H., Chuang, S.H., Banks, C.J., Wang, S.C., Lin, K.C., Lin, C.Y., Liu, W.F., Cheng, P.H., Chen, C.K., Chiu, H.Y., Wu, H.Y., 2010. Modeling biogas production from organic fraction of MSW co-digested with MSWI ashes in anaerobic bioreactors. *Bioresour. Technol.* 101, 6329–6335. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.048>
- Lobo, A., Cambiella, Á., Benito, J.M., Pazos, C., Coca, J., 2006. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity. *J. Membr. Sci.* 278, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.016>
- Luege, M., Orlando, A., Sienz, J., 2013. A finite strain contact model for mixed lubricated surfaces in forming processes. *Appl. Math. Model.* 37, 9985–10006. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.06.003>
- Luo, J., Qiao, R., Li, J., 2016. A dual reciprocity multiwavelet Galerkin method for the numerical solution of Poisson's equation. *Eng. Anal. Bound. Elem.* 65, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.enganabound.2015.12.017>

- Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Bariou, B., 1998. Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.* 32, 1604–1612. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00357-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00357-6)
- Mathieu, S., Etienne, P., 2000. Estimation of wastewater biodegradable COD fractions by combining respirometric experiments in various SO/XO ratios. *Water Res.* 34, 1233–1246.
- Matteson, M.J., Dobson, R.L., Glenn, R.W., Kukunoor, N.S., Waits, W.H., Clayfield, E.J., 1995. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 104, 101–109. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03259-G](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03259-G)
- Menezes, F.M., Amal, R., Luketina, D., 1996. Removal of particles using coagulation and flocculation in a dynamic separator ². *Powder Technol., Research of Powder Technology in Australia* 88, 27–31. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(96\)03098-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(96)03098-7)
- Metcalf, Eddy, 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, Fourth ed (New York).
- Milić, J.K., Dražević, E., Košutić, K., Simonič, M., 2016. Microfiltration of cutting-oil emulsions enhanced by electrocoagulation. *Desalination Water Treat.* 57, 10959–10968. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1042067>
- Moletta, R., 1993. La digestion anaérobie: du plus petit au plus grand. *Biofutur* 16–25.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., 2001. Electrocoagulation (EC) — science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84, 29–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00176-5)
- Moosai, R., Dawe, R.A., 2003. Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Sep. Purif. Technol.* 33, 303–314. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00091-1)
- Münch, E. v., Greenfield, P.F., 1998. Estimating VFA concentrations in fermenters by measuring pH. *Water Res.* 32, 2431–2441. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00469-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00469-7)
- Muthukumar, M., Govindaraj, M., Muthusamy, A., Raju, G.B., 2010. Comparative Study of Electrocoagulation and Electrooxidation Processes for the Degradation of Ellagic Acid From Aqueous Solution. *Sep. Sci. Technol.* 46, 272–282. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.505224>

Nakamura, K., Matsumoto, K., 2013. Separation Properties of Wastewater Containing O/W Emulsion Using Ceramic Microfiltration/Ultrafiltration (MF/UF) Membranes. *Membranes* 3, 87–97. <https://doi.org/10.3390/membranes3020087>

O

Ordaz, A., Oliveira, C.S., Quijano, G., Ferreira, E.C., Alves, M., Thalasso, F., 2012. Kinetic and stoichiometric characterization of a fixed biofilm reactor by pulse respirometry. *J. Biotechnol.* 157, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.10.015>

P

Pajootan, E., Arami, M., Mahmoodi, N.M., 2012. Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.10.014>

Pandiyan, I., Gudipudi, S., 2014. Effect of fruit flavor compounds on biogas production.

Parawira, W., Murto, M., Read, J.S., Mattiasson, B., 2005. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochem.* 40, 2945–2952. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.01.010>

Pavlostathis, S.G., GiraldoGomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Control* 21, 411–490. <https://doi.org/10.1080/10643389109388424>

Perez, M., Rodriguez-Cano, R., Romero, L.I., Sales, D., 2007. Performance of anaerobic thermophilic fluidized bed in the treatment of cutting-oil wastewater. *Bioresour. Technol.* 98, 3456–3463. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.005>

Perez, M., Rodriguez-Cano, R., Romero, L.I., Sales, D., 2006. Anaerobic thermophilic digestion of cutting oil wastewater: Effect of co-substrate. *Biochem. Eng. J.* 29, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2006.01.011>

Pilli, S., Bhunia, P., Yan, S., LeBlanc, R.J., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2011. Ultrasonic pretreatment of sludge: A review. *Ultrason. Sonochem.* 18, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.014>

Pinotti, A., Zaritzky, N., 2001. Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Manag.* 21, 535–542. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00110-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00110-0)

Plan en surface de réponse | ellistat [WWW Document], n.d. URL <https://ellistat.com/guide-dutilisateur/plan-dexperience/plan-en-surface-de-reponse/> (accessed 1.19.20).

Pretorius, W.A., Johannes, W.G., Lempert, G.G., 1991. Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement 17, 133–138

R

Rachu, S. 2005. Computer program development for oily wastewater treatment process selection, design and simulation. PhD theses. INSA-Toulouse, France

Rakotoniaina, V.A., 2012. Co-méthanisation des déchets fermiers et alimentaires : expérimentation et modélisation. PhD thesis. Université de la Réunion

Raposo, F., De la Rubia, M.A., Fernández-Cegri, V., Borja, R., 2012. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 861–877. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.008>

Ríos, G., Pazos, C., Coca, J., 1998. Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 138, 383–389. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00083-6)

Rossiter, J.R., 2015. Commentary: Why you must use my C-OAR-SE method. *Australas. Mark. J. AMJ* 23, 259–260. <https://doi.org/10.1016/j.ausmj.2015.07.003>

S

Sahu, O., Mazumdar, B., Chaudhari, P.K., 2014. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 2397–2413. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2208-6>

Sarfaraz, M.V., Ahmadpour, E., Salahi, A., Rekabdar, F., Mirza, B., 2012. Experimental investigation and modeling hybrid nano-porous membrane process for industrial oily wastewater treatment. *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 1642–1651. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.02.009>

Schnurer, A., Schink, B., Svensson, B.H., 1996. *Clostridium ultunense* sp. nov., a mesophilic bacterium oxidizing acetate in syntrophic association with a hydrogenotrophic methanogenic bacterium. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 46, 1145–1152. <https://doi.org/10.1099/00207713-46-4-1145>

Schoeman, J.J., Novhe, O., 2007a. Evaluation of microfiltration for the treatment of spent cutting-oil. *Water SA* 33. <https://doi.org/10.4314/wsa.v33i2.49081>

Schoeman, J.J., Novhe, O., 2007b. Evaluation of microfiltration for the treatment of spent cutting-oil. *Water SA* 33. <https://doi.org/10.4314/wsa.v33i2.49081>

Şengil, İ.A., Özacar, M., 2006. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *J. Hazard. Mater.* 137, 1197–1205. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.009>

Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., Garcia-Celma, M.J., 2005. Nano-emulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 10, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.06.004>

Song, S., He, Z., Qiu, J., Xu, L., Chen, J., 2007. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters. *Sep. Purif. Technol.* 55, 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.013>

Srinivasan, A., Viraraghavan, T., 2010. Oil removal from water using biomaterials. *Bioresour. Technol.* 101, 6594–6600. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.079>

Stams, A.J.M., 1994. Metabolic interactions between anaerobic bacteria in methanogenic environments. *Antonie Van Leeuwenhoek* 66, 271–294. <https://doi.org/10.1007/BF00871644>

Sterling, M.C., Lacey, R.E., Engler, C.R., Ricke, S.C., 2001. Effects of ammonia nitrogen of H₂ and CH₄ production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. *Bioresour. Technol.* 77, 9–18.

Stronach, S.M., Rudd, T., Lester, J.N., 1987. Start-up of anaerobic bioreactors on high strength industrial wastes. *Biomass* 13, 173–197. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(87\)90026-6](https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90026-6)

Strotmann, U.J., Windecker, G., 1997. Kinetics of ammonium removal with suspended and immobilized nitrifying bacteria in different reactor systems. *Chemosphere* 35, 2939–2952. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00341-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00341-X)

Sutton, P.M., Mishra, P.N., Crawford, P.M., 1994. Combining biological and physical processes for complete treatment of oily wastewaters. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 33, 3–21. [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(94\)90052-3](https://doi.org/10.1016/0964-8305(94)90052-3)

Switzenbaum, M.S., Giraldo-Gomez, E., Hickey, R.F., 1990. Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme Microb. Technol.* 12, 722–730.



Timmes, T.C., Kim, H.-C., Dempsey, B.A., 2010. Electrocoagulation pretreatment of seawater prior to ultrafiltration: Pilot-scale applications for military water purification systems. *Desalination* 250, 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.03.021>

Tir, M., Moulai-Mostefa, N., 2008. Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method. *J. Hazard. Mater.* 158, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.051>

Tir, M., 2009. Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions

Hydrocarbures/Eau, PhD thesis, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Boumerdès Algérie

Tofighy, M.A., Mohammadi, T., 2015. Copper ions removal from water using functionalized carbon nanotubes–mullite composite as adsorbent. *Mater. Res. Bull.* 68, 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.03.017>

U

Um, M.-J., Yoon, S.-H., Lee, C.-H., Chung, K.-Y., Kim, J.-J., 2001. Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater. *Water Res.* 35, 4095–4101. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00155-5)

V

Vasudevan, S., Lakshmi, J., Sozhan, G., 2009. Studies on the Removal of Iron from Drinking Water by Electrocoagulation – A Clean Process. *CLEAN – Soil Air Water* 37, 45–51. <https://doi.org/10.1002/clen.200800175>

Vepsäläinen, M., Ghiasvand, M., Selin, J., Pienimaa, J., Repo, E., Pulliainen, M., Sillanpää, M., 2009. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). *Sep. Purif. Technol.* 69, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.001>

Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., 1984. Electrocoagulation of potable water. *Water Res.* 18, 1355–1360. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90003-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90003-4)

W

Wang, J., Wan, W., 2009. Kinetic models for fermentative hydrogen production: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 3313–3323. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.031>

Wiggins, B.A., Jones, S.H., Alexander, M., 1987. Explanations for the acclimation period preceding the mineralization of organic chemicals in aquatic environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 791–796.

Witzig, R., Manz, W., Rosenberger, S., Krüger, U., Kraume, M., Szewzyk, U., 2002. Microbiological aspects of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal wastewater. *Water Res., Modern Scientific Tools in Bioprocessing* 36, 394–402. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00221-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00221-4)

Wood, B.D., Ginn, T.R., Dawson, C.N., 1995. Effects of Microbial Metabolic Lag in Contaminant Transport and Biodegradation Modeling. *Water Resour. Res.* 31, 553–563. <https://doi.org/10.1029/94WR02533>

Y

Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., Amrane, A., 2014. Combination of an electrochemical pretreatment with a biological oxidation for the mineralization of nonbiodegradable organic dyes: Basic yellow 28 dye. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33, 160–169. <https://doi.org/10.1002/ep.11774>

Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Madi, K., Benmehdi, N., Fourcade, F., Amrane, A., 2013. Electrochemical Pre-Treatment Combined with Biological Treatment for the Degradation of Methylene Blue Dye: Pb/PbO₂ Electrode and Modeling-Optimization through Central Composite Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 14743–14751. <https://doi.org/10.1021/ie401367q>

Yetilmezsoy, K., Ilhan, F., Sapci-Zengin, Z., Sakar, S., Gonullu, M.T., 2009. Decolorization and COD reduction of UASB pretreated poultry manure wastewater by electrocoagulation process: A post-treatment study. *J. Hazard. Mater.* 162, 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.015>

Yu, M.J., Koo, J.S., Myung, G.N., Cho, Y.K., Cho, Y.M., 2005. Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 51, 231–239.

Z

Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., Chainet, E., 2006. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *J. Hazard. Mater.* 131, 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.021>

Zhang, L., Xue, G., Zhang, N., Liu, S., Duan, A., Wang, L., 2011. Decolorization study of coking wastewater by continuous electrocoagulation process, in: 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy Environment. Presented at the 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy Environment, pp. 860–863. <https://doi.org/10.1109/ICMREE.2011.5930940>

Zodi, S., 2012. Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière. Université de Lorraine.

Zodi, S., Potier, O., Lopicque, F., Leclerc, J.-P., 2010. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. *Desalination* 261, 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.024>

Zongo, I., 2009. Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. PhD thesis. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL. France

Zouboulis, A.I., Avranas, A., 2000. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 172, 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00561-6](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00561-6).

ANNEXE

Annexe A : table de student

	Risque 5%	Confiance 95%
V(DDL)	t(crit)	t(crit)
1	17,70	63,66
2	4,30	9,93
3	3,18	5,64
4	2,78	4,60
5	2,57	4 ,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,06
13	2,16	3,01
14	2,15	2,98
15	2,13	2,95
16	2,12	2,92
17	2,11	2,90
18	2,10	2,98
19	2,09	2,86
20	2,08	2,85

Annexe B : table de fischer-snedecor

v	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2	18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10	4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14	4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17	4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19	4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20	4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12



Nom et Prénom : Aida DERMOUCHI

Titre : Traitement des Huiles de Coupe par Procède Combine:

Electrocoagulation et Traitement Biologique

Thèse en vue de l'Obtention du

Diplôme de Doctorat LMD en Génie des Procédés

Option Génie de L'environnement

Résumé

Les industries de fabrication et de transformation des métaux rejettent des effluents constitués essentiellement par les émulsions d'huiles de coupe, qui sont utilisées pour améliorer les performances du processus d'usinage. Ces effluents sont considérés comme peu biodégradables voire toxiques pour les écosystèmes. Un prétraitement par électrocoagulation pourrait aider à éliminer les fractions biodégradables et améliorer la dégradation de la matière organique résistante. L'objectif de ce travail est d'évaluer la faisabilité du traitement des émulsions d'huiles de coupe utilisées dans l'usinage des pièces mécaniques de l'usine de construction des tracteurs agricoles ETRAG (Entreprise-TRacteurs-Agricoles) (Constantine, Algérie), par le procédé d'électrocoagulation et de sa combinaison avec un traitement biologique (aérobie et anaérobie).

Les essais d'électrocoagulation ont été réalisés dans un réacteur discontinu, à l'aide de deux électrodes rectangulaires plates en aluminium ou en fer. En suite une série d'essais de traitement biologique (aérobie et anaérobie) ont été entrepris pour le traitement des émulsions prétraitées par électrocoagulation sous les conditions optimales obtenues en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses (RSM). En outre, des échantillons non prétraités ont été également testés.

Une étude comparative de traitement par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium et en fer montrait que les électrodes en aluminium sont plus efficaces que celles en fer en termes de réduction de la DCO et de la turbidité. L'efficacité du traitement était de 97,42% et 99,97% respectivement pour la DCO et la turbidité, en utilisant des électrodes en aluminium. Le traitement biologique entraîne une efficacité d'élimination supplémentaire après une période d'acclimatation, elle était de 98,5% pour le traitement biologique aérobie et 97% pour le traitement biologique anaérobie. Le traitement biologique anaérobie a été accompagné par une production de méthane de $0,175 \pm 0,049 \text{ Nm}^3\text{CH}_4.\text{kg DCO}^{-1}$. Par ailleurs, la cinétique de biodégradation de l'effluent non prétraité s'est révélée plus lente. Enfin, La combinaison électrocoagulation/traitement biologique, en raison de l'efficacité du traitement, est environnementalement très intéressante.

Mots-clés : Emulsion, huile de coupe, électrocoagulation, combinaison, traitement biologique aérobie, traitement biologique anaérobie, biodégradabilité, méthodologie des surfaces de réponses (RSM).

Directeur de thèse : Sihem ARRIS - Université Constantine 3

Année Universitaire : 2020-2021