

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة باجي مختار - عنابة
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE
LABORATOIRE DE TRAITEMENT DES EAUX ET VALORISATION DES DECHETS
INDUSTRIELS

Thèse En vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle (LMD)

En BIOCHIMIE
Option : Biochimie Appliquée

Intitulée

**Evaluation rapide des protéines par turbidimétrie :
Application à quelques effluents agro-alimentaires
avant et après un traitement de clarification**

Presentée par : M^{lle} BOUMAZA Soraya

Directeur de thèse : Mr.HAZOURLI Sabir

Professeur, Université d'Annaba

Membres de Jury:

Président : M. LADJAMA A.

Professeur, Université d'Annaba

Examineurs : M. AOUADI S.

MCA, Université d'Annaba

M. SAHMOUNE A.

Professeur, Univ.Tizi Ouzou

M. MERZOUK B.

MCA, Univ.M'sila

Année universitaire : 2014/2015

Remerciements

*Je remercie **DIEU** qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industrielles (**LTEVDI**) sous la direction de Monsieur **HAZOURLI Sabir**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba. Qu'il trouve ici mes profonds remerciements pour ses critiques constructives, pour sa patience et pour son encouragement. Profonds respects et éternelles reconnaissance.*

*Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur **LADJAMA Ali**, responsable de la formation Doctorale de Biochimie Appliquée, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'université de Tizi-Ouzou, **Mr MERZOUK Belkacem**, Maître de conférence à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila et **Mr AOUADI Saoudi**, Maître de conférence à l'université Badji Mokhtar d'Annaba, qu'ils soient vivement remerciés.*

Je tiens également à remercier le personnel du service de production et du laboratoire de l'usine « Mahbouba » de Berrahal pour les services qu'il m'a offerts au sein de l'industrie, ainsi que le personnel qui a participé à la réalisation des essais de prélèvements d'eaux résiduaires.

*Je tiens à saluer tout globalement, toutes les personnes du laboratoire (**LTEVDI**) qui ont contribué à créer une ambiance de travail agréable tout en prenant du temps pour apporter leur aide quand elle était nécessaire.*

*Je n'oublie pas de remercier mes amies et mes collègues : **Meriem, Sana, Fatma Zohra**, pour leur sincères amitiés et pour leur aide, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.*

*Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer les membres de **ma famille**, qui m'ont toujours apporté leur soutien et leur appui, afin d'arriver au terme de ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent à **mon fiancé** pour sa présence et son encouragement.*

Je voudrais tout autant exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Résumé

Cette étude fournit une méthode turbidimétrique, reconnue d'évaluation rapide et précise, de la dispersion de flux de protéines contenus dans des effluents agro-alimentaires, avant et après un traitement de clarification par électrocoagulation (EC) en continu. Les effluents étudiés sont ceux de laiterie, d'abattoir et de céréales. Les principaux objectifs visés par cette étude sont : l'existence et la variabilité de la corrélation entre la turbidité et les protéines afin de mettre en œuvre la mesure en continu et in situ de la turbidité en vue d'estimer par extrapolation, les concentrations en protéines.

Les résultats ont pu mettre en évidence une extrapolation possible entre ces deux paramètres mais dans les limites de concentrations testées; les coefficients de corrélation trouvés sont de 0,96, 0,94 et 0,74 pour les eaux de laiterie, d'abattoir et de céréale respectivement.

L'extrapolation a été validée avec satisfaction sur une application de traitement de ces eaux par EC où le taux de clarification obtenu est supérieur à 95% en paramètre de turbidité donc de protéines. Il est possible alors de contrôler l'efficacité de cette technique par rapport au paramètre protéine et procéder éventuellement à une automatisation en capteur de turbidité ; réduisant ainsi le temps et le coût liés à l'analyse des protéines.

Aussi pour l'étude du coût d'exploitation de la technique d'EC, il a été montré que ce coût est faible et que seuls les paramètres de temps d'électrolyse et d'aluminium dissous en solution, sont influents.

Mots clés : Automatisation, Électrocoagulation, Extrapolation, Protéines, Turbidité, coût.

Abstract

This study provides a turbidimetric method, recognized for its rapid and precise evaluation, of flow dispersion of proteins contained in agro-alimentary effluents, before and after clarification treatment by continuous electrocoagulation (EC). Different wastewater effluents were studied such as those of dairy, abattoir and cereals. The principal aims of this study are: the existence and the variability of the correlation between turbidity and proteins; in order to implement the measure in continuous and in situ of turbidity to estimate, by extrapolation, proteins concentrations.

The results obtained were able to highlight possible extrapolation between these two parameters but within the tested limits of concentrations; the correlation coefficients obtained are 0.96, 0.94 and 0.74 for the dairy, the slaughterhouse and the cereal effluents, successively.

Extrapolation has been validated with satisfaction on effluents treated by EC. It is therefore possible to monitor the effectiveness of this technique via protein parameter and optionally perform turbidity sensor automation; thus reducing time and cost related to the analysis of proteins.

Also, for the study of the operating cost of the EC technique, it has been shown that this cost is low and only the electrolysis time and aluminium dissolved in solution are influential.

Key words: automation; electrocoagulation; extrapolation; proteins; turbidity; cost.

ملخص

هذه الدراسة تقدم طريقة قياس تعكر و المعروفة بالتقييم السريع و الدقيق لتشتت تدفق البروتينات الموجودة في النفايات السائلة الواردة من تجهيز الاغذية قبل وبعد العلاج بالتخثر الكهربائي بشكل مستمر. النفايات السائلة التي تمت الدراسة عليها هي مياه صرف مصنع الحليب، مسالخ الأبقار و مياه صرف مصنع الحبوب .

الأهداف الرئيسية لهذه الدراسة هي : وجود و تغير العلاقة بين درجة تعكر و البروتينات بعد تنفيذ القياس المستمر لدرجة التعكر من اجل تقدير تراكيز البروتينات مع درجة التعكر بالعلاقة الطردية.

النتائج المتحصل عليها تبين إمكانية وجود العلاقة الطردية بين درجة تعكر و تركيز البروتين ولكن في حدود التراكيز التي تم اختبارها، معاملات الارتباط هي 0.96، 0.94 و 0.74 لمياه صرف الألبان ، المسلخ و الحبوب على التوالي.

تم التحقق من صحة العلاقة الطردية بارتياح على تطبيق معالجة هذه المياه بإتباع طريقة التخثر الكهربائي ، حيث يبلغ معدل التوضيح أكثر من 95% ، بالنسبة لدرجة التعكر و بالتالي البروتين. و منه فمن الممكن رصد فعالية هذه التقنية فيما يتعلق بالبروتين و إجراء التنفيذ في مجس للتعكر ، و هكذا نقل وقت و تكاليف تحليل البروتينات.

أيضا بالنسبة لدراسة تكاليف التشغيل لتقنية فقد ثبت أن هذه التكلفة منخفضة و ان المعاملات المؤثرة هي زمن التحليل الكهربائي و تركيز الالومنيوم المنحل.

الكلمات المفتاحية: التخثر الكهربائي، العلاقة الطردية ، البروتين، درجة التعكر، التكلفة.

Liste Des Tableaux

N°	Titre	Page
1	Classification et solubilité protéinique	7
2	Classes de turbidité usuelles	16
3	Forme des impuretés des eaux	18
4	Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions	29
5	Principales caractéristiques des eaux résiduaires avant un traitement d'EC	57
6	Ratios des eaux usées étudiés	58
7	Application de la relation de corrélation turbidité/protéines de la laiterie à d'autres effluents	63
8	Effet du pH initial sur l'efficacité de la réduction des protéines	69
9	Qualité des eaux usées avant et après le traitement d'EC	76
10	Traitement d'EC de différentes eaux usées : étude comparative	79-80
11	Etude du coût d'exploitation de l'EC	82

Liste Des Figures

N°	Titre	Page
1	Formule développée d'une protéine de n acides aminés	4
2	Représentation des structures secondaire, tertiaire, et quaternaire d'une protéine	6
3	Représentation schématique des principaux facteurs participants à l'eutrophisation du milieu aquatique	22
4	Principe de la technique d'électrocoagulation	27
5	Différents types de connexion.	29
6	Lieu de prélèvement des eaux résiduaires	41
7	Structure de Bleu de Coomassie	43
8	Courbe d'étalonnage de DCO-mètre utilisant une solution de Biphthalate de potassium ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) à différents concentrations	46
9	Réacteur d'EC en dynamique	51
10	Courbe d'étalonnage de sérum albumine bovine (SAB) pour le dosage des protéines par la méthode de Bradford (gamme d'étalonnage 0 à 1 g/L)	58
11	Représentation graphique de l'influence de la dilution des eaux résiduaires sur la mesure des protéines (A) et de la turbidité (B)	61

12	Extrapolation des mesures de la turbidité aux protéines pour les différentes	62
13	Effet de la densité du courant sur l'élimination des protéines	66
14	Effet de la concentration de KCl sur l'efficacité d'EC	71
15	Effet de la température sur l'efficacité du traitement par EC	73
16	Effet du débit de circulation de l'effluent sur l'efficacité d'EC	74
17	Taux de réduction de protéines par extrapolation des mesures de turbidité après traitement d'EC des eaux étudiées.	75

Liste des Abréviations et Symboles

A	Ampère.
AFNOR	Association française de normalisation.
Ag	Antigène.
Al(OH) ₃	Hydroxyde d'aluminium.
APHA	American Public Health Association.
BBC	Bleu brillant de coomassie.
C énergie	Consommation d'énergie.
C _{Al3+}	Consommation d'aluminium aux électrodes.
°C	Degré Celsius.
Ca ²⁺	Ions de Calcium.
CE	Communauté Européenne.
CEE	Communauté Economique Européenne.
Cl ⁻	Ion chlorure.
C.M.A	Concentration maximale admissible.
C _i X	Concentration initial d'un paramètre.
C _f X	Concentration final d'un paramètre.
d	Densité.
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ .l ⁻¹).
DBO	Demande biochimique en oxygène.
EC	Electrocoagulation.
E/H	Eau / Huile.
E.P.A	Environmental Protection Agency.
F	Constante de faraday (96487 C.mol ⁻¹).
F.T.U	Formazine turbidity Unit.
H	Hydrogène.
H/E	Huile / Eau.
i	Densité de courant (mA.cm ⁻²).
I	Intensité du courant (A).

J.O.R.A	Journal Officiel de la République Algérienne.
J.T.U	Jackson turbidity unit.
K	Kappa.
KCl	Chlorure de potassium.
Km	Kilomètre.
Kg	Kilogramme.
n	Nombre des électrodes
N.G	Niveau guide.
M	Molarité (mol.l ⁻¹)
MES	Matières en suspension.
min	Minute.
mg/L	Milligramme par litre.
nm	Nanomètre.
OMS	Organisation mondiale de la santé.
pI	Point Isoélectrique.
RX	Rayon X.
SAB	Sérum albumine bovine.
T	Température.
t	Temps (min).
TX (%)	Pourcentage de réduction.
U	Tension en Volt
UNT	Unités Néphélométriques de Turbidité.
UV	Ultra –Violette.
V	Volume.
Z	Numéro atomique.
μs/cm	Micro siemens par centimètre.
α	Alpha.
β	Béta.
%	Pourcentage.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations et symboles

Introduction générale 01

Partie Bibliographique

Chapitre I : Les protéines et leurs dosages

I.1. Bref aperçu sur les protéines	04
I.1.1. Structure des protéines	04
I.1.1.1. Structure primaire	05
I.1.1.2. Structure secondaire	05
I.1.1.3. Structure tertiaire	05
I.1.1.4. Structure quaternaire	05
I.1.2. Classification et exemples de protéines	06
I.1.2.1. Classification des protéines	06
I.1.2.1.1. Classification en fonction de la composition	06
I.1.2.1.2. Classification en fonction de la solubilité	07
I.1.2.1.3. Classification en fonction de la forme des molécules	08
I.1.2.2. Exemples de protéines	08
I.1.2.2.1. Protéines du lait	08
I.1.2.2.2. Protéines d'abattoir	08
I.1.2.2.3. Protéines des céréales	09
I.1.3. Principales propriétés des protéines	09
I.1.3.1. La solubilité	09
I.1.3.2. La dénaturation	10
I.1.3.3. Propriétés émulsifiantes	10
I.1.3.4. Propriétés moussantes	11
I.1.3.5. Propriétés gélifiantes	11
I.2. Méthodes de dosage des protéines	12
I.2.1. Méthodes physico-chimiques	12
I.2.1.1. Méthode de Kjeldahl	12
I.2.1.2. Méthode de Biuret	12

I.2.1.3. Méthode de Lowry	13
I.2.1.4. Méthode de Bradford	13
I.2.2. Méthodes immunologiques	13
I.2.3. Méthodes microbiologiques	14
I.2.4. Méthodes physiques	14
I.2.4.1. Spectrophotométrie Ultra –Violette (U.V)	14
I.2.4.2. Fluorimétrie	15
I.2.4.3. Turbidimétrie	15
Chapitre II : Identification de la pollution et traitement des eaux résiduaires	
II.1. Identification de la pollution des eaux	17
II.1.1. Différents types d’eaux résiduaires	17
II.1.2. Composition des eaux résiduaires	18
II.1.3. Paramètres de caractérisation de la pollution	18
II.1.3.1. Paramètres organoleptiques	18
II.1.3.2. Paramètres physico-chimiques	19
II.1.3.3. Paramètres indésirables	21
II.1.3.4. Paramètres toxiques	21
II.1.3.5. Paramètres microbiologiques (bactéries, virus, parasites)	21
II.1.4. Impact des eaux résiduaires sur l'environnement	22
II.2. Procédés de traitement des eaux résiduaires	23
II.2.1. Traitement biologique aérobie	23
II.2.2. Traitement biologique anaérobie	23
II.2.3. Décantation	24
II.2.4. Flottation	24
II.2.5. Filtration	24
II.2.6. Centrifugation	25
II.2.7. Adsorption	25
II.2.8. Coagulation –floculation	25
II.2.9. Electrocoagulation	26
II.2.9.1. Principe de l’électrocoagulation	26
II.2.9.2. Applications de l’électrocoagulation	27
II.2.9.3. Réactions aux électrodes	28

II.2.9.4. Connexion électriques (configuration des électrodes)	29
II.2.9.5. Avantages de l'électrocoagulation	30
II.2.9.6. Inconvénients de l'électrocoagulation	31
II.3. Techniques de traitements spécifiques aux eaux étudiées	31
II.3.1. Les eaux résiduaires de Laiterie et leurs traitements	31
II.3.2. Les eaux résiduaires d'Abattoir et leurs traitements	32
II.3.3. Les eaux résiduaires des produits céréaliers et leurs traitements	33

Partie Expérimentale

Chapitre IV : Matériel et Méthodes

IV.1. Données sur les différents secteurs d'activité étudiés	34
IV.1.1. Données sur la laiterie étudiée	34
IV.1.2. Données sur l'abattoir étudié	36
IV.1.3. Données sur l'usine de fabrication des pâtes alimentaires	38
IV.2. Échantillonnage	40
IV.3. Mesure des paramètres indicateurs de pollution	42
IV.3.1. Dosage des protéines par Bradford	42
IV.3.2. Mesure de la turbidité	44
IV.3.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	44
IV.3.4. Mesure de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO)	46
IV.3.5. Mesure des Matières En Suspension (MES)	47
IV.3.6. Mesure de la température, du pH et de la conductivité	48
IV.4. Équipement et conditions opératoires du traitement des eaux par EC en dynamique	48

Chapitre V : Résultats et Discussion

V.1. Caractérisation des eaux résiduaires étudiées avant un traitement d'électrocoagulation	52
V.1.1. Evaluation de la pollution organique des eaux usées	58
V.2. Influence de la dilution des eaux usées étudiées sur les résultats d'analyses de la turbidité et des protéines	60
V.3. Extrapolation des mesures de turbidité en protéines	62
V.4. Application de l'extrapolation au traitement des eaux par EC en mode dynamique	64
V.4.1. Optimisation du procédé de traitement d'EC par rapport aux eaux de laiterie	64

V.4.1.1. Influences de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur le procédé d'EC	64
V.4.1.2. Effet du pH sur l'efficacité du traitement par EC	67
V.4.1.3. Effets de la conductivité sur l'efficacité du traitement par EC	69
V.4.1.4. Effet de la température du réacteur sur l'efficacité du traitement par EC	72
V.4.1.5. Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité du traitement par EC	73
V.4.2. Applications de l'optimisation et de l'extrapolation des eaux de laiterie aux autres eaux étudiées	74
V.4.3. Validation de l'efficacité du traitement par rapport aux paramètres contrôlés ponctuellement	76
V.4.3.1. Etude comparative des résultats de mesures ponctuelles obtenues	77
V.5. Etude d'énergie et de coût	81

Conclusion et perspectives

Références bibliographiques

Publication

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction Générale

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en voie de développement. Parmi ces sources de pollutions, les eaux usées industrielles et notamment agroalimentaires qui utilisent énormément d'eau pour le nettoyage et la fabrication de produits de consommation les plus courants. Une quantité considérable de ces eaux est souvent rejetée dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoquant une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu en générant de nombreuses maladies hydriques (**Abid et al ,2009**).

Les recherches actuelles visent donc à limiter cette contamination d'origine industrielle en proposant des technologies simples et moins coûteuses comme celle qui a été employée dans cette étude et qui utilise le processus d'EC en continu. Ce processus physico-chimique, très sollicité dans le traitement d'eaux potables ou usées, permet la clarification de ces eaux (**Ivanishvili et al., 1987**).

Avant d'entreprendre ce type de traitement convenable d'effluent, il est nécessaire de passer par une caractérisation du milieu afin de mieux prévenir et optimiser le traitement. Il est alors fondamental de bien choisir la méthode adéquate pour la mesure de tel ou autre paramètre, car actuellement la chimie et la physico-chimie offrent une multitude de techniques analytiques : Volumétriques, gravimétriques, électrochimiques, optiques (**Rouessac 2000**). Cependant, toutes ces techniques ont chacune leurs limites analytiques liées : à la précision de la mesure et de l'appareillage utilisé et son automatisation, la rapidité d'obtention du résultat de la mesure, la facilité d'exécution de la méthode et aussi le coût global de la technique adopté (**Eurachem guide ; 1998**). Le choix judicieux de la technique analytique pour la mesure d'un paramètre donné, dépend d'un compromis réalisé souvent à partir de ces limites.

Dans cette étude, pour des eaux résiduaires d'origine différente : de laiterie, d'abattoir et de céréales, il a été opté d'analyser ponctuellement des paramètres comme la DBO, DCO, MES, pH etc. Aussi il a été décidé de suivre en continu sur ces mêmes eaux l'analyse des protéines par turbidimétrie qui a été choisie pour les raisons essentielles de simplicité, rapidité, de précision et de coût (**Maréchal et al, 2001 ; Ruban et al, 2006**). D'autre part, la turbidimétrie est automatisée déjà par l'utilisation de capteurs de turbidité en station de traitement des eaux potables et résiduaires (**Lacour et al, 2010 ; Vandelannoote et Desetables, 2010**).

Pour le dosage quantitatif des protéines, un grand nombre de méthodes a été utilisé déjà : méthodes de dosage nécessitant la dégradation par voie chimique (méthode de Kjeldahl, Dumas, Kofranyi, dosage des acides sialiques), méthodes par titrage à la formaldéhyde, par fixation de colorant, par colorimétrie, par spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge et l'ultraviolet ou par fluorescence dans l'ultraviolet, méthodes électrophorétiques, méthodes chromatographiques, méthode immunologiques et par action d'exopeptidases (carboxypeptidase A) (**Guillou et al, 1976, Brown et al, 1983**). Cependant, ces méthodes si elles ne sont pas longues et coûteuses pour certaines, elles ne peuvent être facilement automatisées pour la majorité (**Godon et Loisel, 1981**).

Les objectifs visés dans cette étude sont les suivants :

- Mettre en relation la mesure physique de la turbidité à celle chimique des protéines (Bradford). Les résultats de cette extrapolation vont sans doute nous dispenser d'effectuer systématiquement des mesures de protéines dans les eaux résiduaires qui sont coûteuses en réactifs et en perte de temps. Cela permettrait d'être rapidement opérationnel car les mesures de turbidité sont rapides ;
- Optimisation du traitement d'EC en dynamique ;
- Essais de corrélation turbidité protéines seront validés en continu en appliquant le traitement d'EC des eaux étudiées ;
- Calculs énergétiques et de coûts.

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres ; les deux premiers concernent l'étude bibliographique sur le sujet ou il est passé en revue des rappels sur les protéines et leurs méthodes de dosage, l'identification de la pollution et les procédés de traitement des eaux résiduaires avec plus de détail sur la technique d'EC. La partie expérimentale (deux chapitres), sera consacrée d'abord à la présentation des équipements et méthodes analytiques employées. La partie résultat et discussion mettra en relief l'ensemble des résultats de caractérisation des eaux étudiées, l'extrapolation de mesures de turbidité en protéines, ainsi que l'optimisation et l'application de cette extrapolation sur les trois types d'effluents différents (laiterie, abattoir et céréales) en traitement des eaux par (EC) en mode dynamique. Une évaluation économique du coût opérationnel et d'énergie de la technique d'EC sera discutée en rapport avec les résultats obtenus. Enfin une conclusion et des perspectives sur le sujet seront proposées.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :
LES PROTEINES
ET LEURS DOSAGES

I.1. Bref aperçu sur les protéines

I.1.1. Structure des protéines

Une protéine est par définition un polymère dont les unités monomériques (appelés aussi résidus) sont les acides aminés unis par des liaisons peptidiques (**Figure 1**). La conformation ou repliement qu'adopte une protéine au sein de la cellule est appelée conformation native. C'est cette conformation unique qui lui assure ses propriétés spécifiques : fonctions enzymatiques et mécaniques, stabilité thermique... (**Soury-Lavergne Navizet, 2004**).

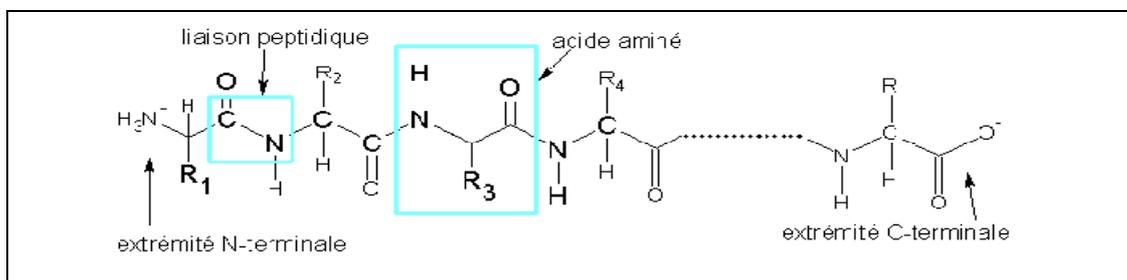


Figure 1: Formule développée d'une protéine de n acides aminés.

Suivant une nomenclature habituellement adoptée, les protéines sont les principes azotés qui forment des constituants essentiels et caractéristiques de la matière vivante; elles possèdent une structure très complexe et un poids moléculaire élevé ; elles sont douées de propriétés spécifiques (**Maurice, 1960**). Les protéines sont des macromolécules de grande taille formées de nombreux acides aminés unis entre eux par des liaisons peptidiques. Les protéines de toutes les espèces, des bactéries à l'homme sont construites à partir du même groupe de 20 acides aminés. Elles ont une séquence unique d'acides aminés qui est déterminée génétiquement (**Stryer, 1997 ; Kamoun et al., 2003 ; Bouziane et al., 2009**). La formule générale des protéines est la suivante: $H (-NH-CH-R-CO-)_n-OH$. Elles peuvent être d'origine végétale ou animale:

Les protéines comportent 4 niveaux d'organisation, illustrés par la **Figure 1** pour la structure primaire, **Figure 2** pour la structures secondaires, tertiaire et quaternaire.

I.1.1.1. Structure primaire

Les protéines sont des hétéro polymères constitués d'un enchaînement polymérisé de monomères d'acides aminés. Le lien peptidique est formé par la condensation du groupement carbonyle en α d'un acide aminé et du groupement amine du prochain acide aminé. Cette séquence d'acides aminés est appelée structure primaire et elle est unique en nombre et en agencement pour chaque protéine (**Hugo, 2002 ; Tobal, 2008**).

I.1.1.2. Structure secondaire

Elle correspond à des repliements locaux au sein des protéines dus à la formation de liaisons hydrogène entre des résidus proches dans la séquence. Il existe deux types de structures secondaires régulières : les hélices α et les brins β (**Bouziane et al., 2009**). Ces structures sont dites régulières car elles sont retrouvées très fréquemment dans les structures protéiques. Les structures secondaires régulières sont reliées entre elles par des boucles.

I.1.1.3. Structure tertiaire

La structure tertiaire se définit comme étant la structure tridimensionnelle d'une protéine. En d'autres mots, la structure tertiaire d'une chaîne polypeptidique est le prochain niveau structural après la structure secondaire. La structure tertiaire décrit l'interaction spatiale des structures secondaires entre elles. Un certain nombre d'interactions stabilisent les structures tertiaires: les liaisons disulfures, les liaisons hydrogènes, les ponts salins se forment entre deux acides aminés ionisés, les interactions hydrophobes sont formées entre groupements non polaires (**Hugo, 2002 ; Soury-Lavergne Navizet, 2004 ; Tobal, 2008**)

I.1.1.4. Structure quaternaire

Elle est le niveau le plus élevé d'organisation des protéines. Elle concerne les protéines constituées de plusieurs chaînes polypeptidiques. L'assemblage de ces sous-unités entre elles par des liaisons faibles (citées en **I.1.1.3.**) constitue la structure quaternaire de la protéine. Chaque chaîne polypeptidique, qui peut être différente des autres, est appelée monomère. Dans une séquence protéique, la région où se produit l'interaction se nomme l'interface. Ces régions sont très souvent constituées de boucles protéiques (**Leslie, 2008 ; Tobal, 2008**).

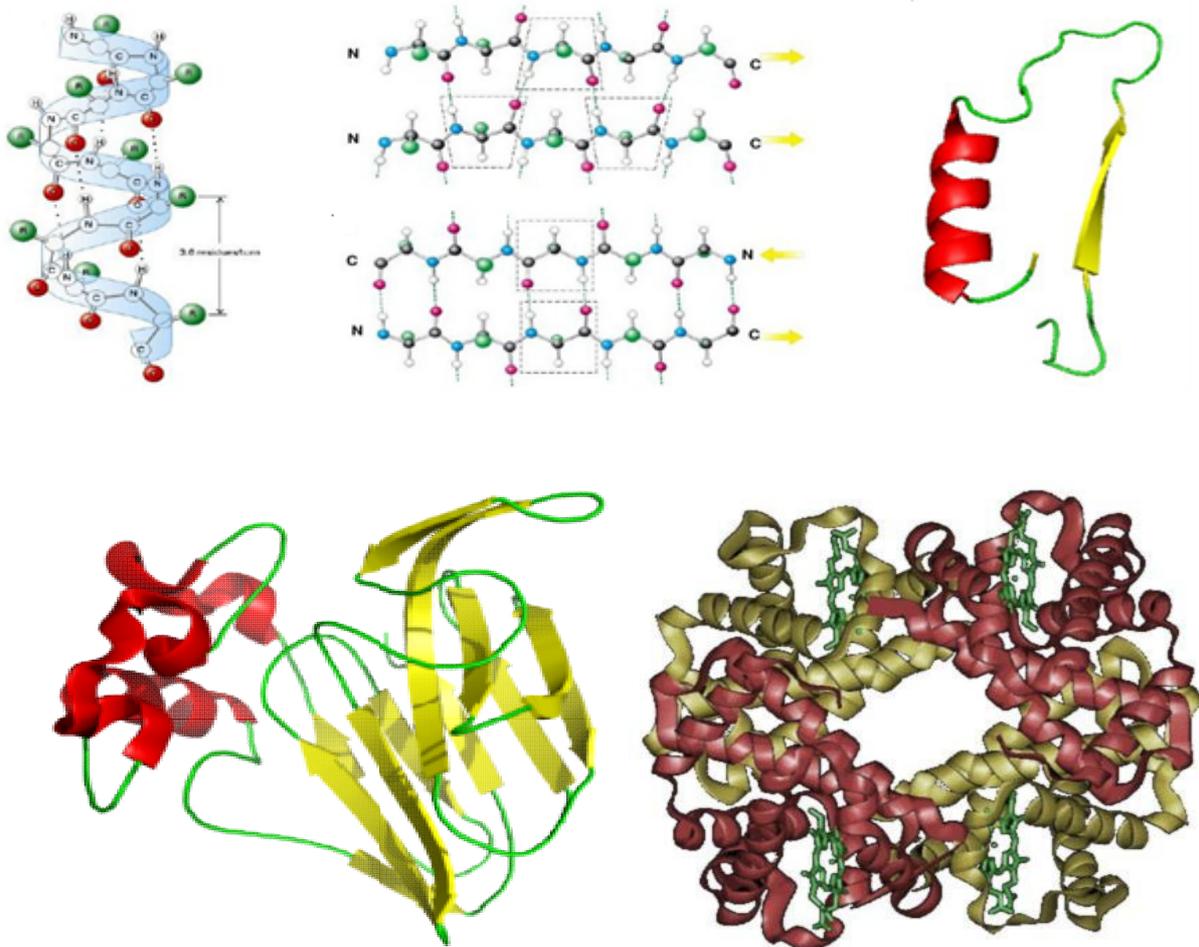


Figure 2: Représentation des structures secondaire, tertiaire, et quaternaire d'une protéines
(Soury-Lavergne Navizet, 2004)

I.1.2. Classification et exemples de protéines

I.1.2.1. Classification des protéines

Différents types de classification ont été proposés :

I.1.2.1.1. Classification en fonction de la composition

On distingue deux groupes, les protéines simples (ou holoprotéines) qui ne sont composées que d'acides aminés et les protéines conjuguées (ou hétéroprotéines ou protéides) qui comportent en plus une partie non protéique, appelée groupement prosthétique : glucides, lipides, acides nucléiques, ions métalliques (Moussard, 2007).

I.1.2.1.2. Classification en fonction de la solubilité

Le **Tableau 1** suivant donne un aperçu sur la classe de protéine et sa solubilité en milieu et conditions appropriées.

Tableau 1: Classification et solubilité protéinique

Classes protéiques	Propriétés
Albumines	précipitent par addition de sulfate d'ammonium. à 70-100% de saturation, leur point isoélectrique est inférieur à 7. Elles ont donc un caractère acide.
Globulines	solubles dans les solutions salines diluées. Elles précipitent par addition de sulfate d'ammonium à 50% de saturation. Ce sont souvent des glycoprotéines ou des lipoprotéines.
Histones	protéines solubles à caractère basique dû à la présence de forte proportion de lysine et d'arginine, ce qui leur confère un point isoélectrique élevé 11.
Globines	constituent la partie protéique des hémoglobines et des myoglobines.
Prolamines et gluténines	Protéines végétales insolubles dans l'eau.
Scléroprotéines	Insolubles dans l'eau.
Protéines fibrillaires solubles	constituant les cellules musculaires (myosine, actine, troponine)

I.1.2.1.3. Classification en fonction de la forme des molécules

On trouve celles qui sont globulaires, on les appelle aussi *sphéroprotéines* en raison de leur forme sphériques ou ovoïdes ; elles sont en général plus facilement solubles, (Albumines, globulines). On trouve aussi les protéines fibreuses appelées *scléroprotéines*, comme leur nom l'indique, elles sont constituées de fibres ou fibrilles et sont pratiquement insolubles, (collagènes, les cartilages, les tendons et les kératines) (Weil, 2001 ; Moussard, 2007).

I.1.2.3. Exemples de protéines

Etant donné l'orientation de l'étude vers les protéines présentes en milieu résiduaire laitier, céréalier et abattoir, il est raisonnable de donner un bref aperçu sur ces protéines.

I.1.2.2.1. Protéines du lait

Le lait est une suspension colloïdale qui contient en moyenne 3,2% de protéines. Les protéines du lait se divisent en deux fractions que l'on peut séparer en fonction de leur solubilité. On identifie les caséines comme les protéines du lait qui précipitent lors d'une acidification à pH 4,6 à une température de 20°C sous une forme dénaturé, ou sont facilement isolables par ultracentrifugation sous leur forme native. Elles forment environ 80% des protéines totales du lait. Cette classe de protéines en regroupe quatre principales : α_1 (38%), α_2 (10%), β (35%), et κ (15%). La seconde fraction non sédimentable (ou filtrable) est composée des protéines solubles à pH 4,6, que l'on nomme les protéines sériques ou du lactosérum qui contiennent principalement de la β - lactoglobuline (50%), l' α -lactalbumine (20%), les immunoglobulines (10%), l'albumine de sérum bovin (10%) et la lactoferrine (2,8%) (Guillaume, 2006 ; Bertrand, 2008).

I.1.2.2.2. Protéines d'abattoir

Par définition, le sang est le liquide biologique le plus exploré. Il donne des renseignements importants pour la clinique (diagnostic, thérapeutique, suivi clinique), la charge polluante des eaux résiduaires etc. C'est un milieu très hétérogène. Il est constitué de deux phases, une phase cellulaire ou globulaire qui contient trois types d'éléments: les globules rouges (hématies), les globules blancs (leucocytes) et les plaquettes (thrombocytes).

La deuxième phase liquide, le plasma qui contient de l'albumine, la globuline et le fibrinogène. Ces protéines ont de bonnes propriétés gélifiantes c'est pourquoi elles sont utilisées dans les préparations de charcuterie (**Selmane, 2010**).

I.1.2.2.3. Protéines des céréales

La teneur en protéines va de 6 à 18 % dans les cas extrêmes mais se situe le plus souvent entre 8 et 13 %. Malgré cette modicité relative, les céréales réalisent souvent à elles seules un apport protidique très important en raison de leur prépondérance dans la ration alimentaire de nombreuses populations. Qualitativement, ces protéines sont médiocres : l'acide aminé limitant est la lysine; dans le cas du maïs, le tryptophane présente également un grave déficit et constitue l'acide aminé limitant secondaire. La concentration des acides aminés soufrés est plus élevée que dans les légumineuses, d'où l'intérêt de l'association des céréales et des légumineuses qui se supplémentent ainsi mutuellement (**Favier, 1989**). Certaines céréales contiennent une protéine particulière, le gluten, qui permet d'en faire du pain. On les appelle céréales panifiables : ce sont le froment, l'épeautre et le seigle.

I.1.3. Principales propriétés des protéines

I.1.3.1. La solubilité

On peut observer, les protéines solubles dans l'eau pure comme les albumines, les protéines qui ne dissolvent qu'en présence de sels neutres ou dans un milieu légèrement acide ou fortement alcalin comme les globulines, et aussi les protéines insolubles comme les scléroprotéines. La solubilité des protéines dans l'eau dépend de plusieurs paramètres :

***Le pH** : au pH isoélectrique ou à son voisinage, la solubilité des protéines est minimale. Lorsque le pH s'éloigne du pI, la solubilité augmente puisque les interactions entre protéines sont maximales au pI, ce qui provoque une diminution de leur pouvoir d'hydratation et de gonflement. Pour des valeurs de pH supérieures ou inférieures au point isoélectrique, la protéine devient chargée soit positivement soit négativement (caractère amphotère).

***Influence des solvants organiques** : l'addition de certains solvants, tels que l'éthanol ou l'acétone, à une solution aqueuse de protéine abaisse la constante diélectrique du milieu. Ainsi les forces électrostatiques de répulsion existantes entre les molécules protéiques

diminuent ce qui contribue à leur agrégation et à leur précipitation. Ces solvants entrent en compétition avec les molécules d'eau pouvant réduire la solubilité des protéines (Weil, 2009).

***Influence de la température :** à pH et à force ionique constants, l'augmentation de la température décroît au contraire la fixation de l'eau par les protéines. En règle générale la solubilité des protéines s'accroît quand la température s'élève de 0 à 40-50°C. Au dessus de 40-50°C, le mouvement des molécules devient suffisant pour rompre les liaisons impliquées dans la stabilisation des structures secondaires et tertiaires. Cette dénaturation est souvent suivie d'agrégation.

***Influence des électrolytes :** les sels neutres interviennent en fonction de leur concentration et de la charge des ions c'est-à-dire de la force ionique. Aux faibles concentrations en sels, l'hydratation des protéines peut s'accroître ; on observe un effet dissolvant. Pour les forces ioniques élevées, les interactions eau-sels peuvent prédominer au détriment des interactions eau-protéines, ce qui aboutit à une déshydratation des protéines on assiste à un relargage (précipitation des protéines) (Cheftel et al., 1985 ; Sine, 2003 ; Weil, 2001 ; Selmane, 2010).

I.1.3.2. La dénaturation

La conformation d'une protéine liée à ses structures secondaires et tertiaires est fragile. Il en résulte que le traitement des protéines par les acides, les bases, les solvants, les solutions salines concentrées, la chaleur, les radiations, etc., peut modifier d'une façon plus ou moins importante cette conformation. La dénaturation protéique peut être considérée comme toute modification de la conformation (au niveau des structures secondaires, tertiaires et quaternaires) qui n'est pas accompagnée par la rupture de liaisons peptidiques impliquées dans la structure primaire. C'est une propriété singulière des protéines qui peut être réversible ou irréversible (Allais et Linden, 1997 ; Cheftel et al., 1985).

I.1.3.3. Propriétés émulsifiantes

Le processus de formation d'une émulsion s'appelle l'*émulsification*. L'émulsification consiste à transformer un système à deux phases séparées en un système pseudo-homogène caractérisé par une aire interfaciale importante. La plupart des émulsions alimentaires sont de type « huile dans eau » (H/E), mais parfois aussi de type « eau dans huile » (Selmane, 2010).

Ces propriétés émulsifiantes sont dues à la faculté de réduire les tensions interfaciales entre composants hydrophiles et hydrophobes d'un aliment. Elles sont directement liées à la solubilité de la protéine dans l'eau. Les protéines ayant ces propriétés de surface auront un potentiel d'utilisation important dans les aliments contenant eau et graisses (charcuterie, viande, salade, condiment) : ce sont surtout les protéines de soja, de levure, les caséinates et de plus en plus les protéines de lactosérum. Ces propriétés sont définies par la capacité émulsifiante (quantité d'huile pouvant être émulsifiée par unité de masse de protéine avant inversion de phase) et la stabilité (aptitude à garder l'émulsion inchangée pendant un certain temps).

I.1.3.4. Propriétés moussantes

La formation de mousses aqueuses à partir de solutions de protéines dépend de la nature des protéines et de leur capacité à stabiliser les interfaces eau-air (**Famelart et al., 2011**). Très appréciées en pâtisserie (cakes, soufflets, meringues), ces propriétés résultent d'un déplissement partiel des protéines qui s'orientent à l'interface eau/air (propriétés amphipolaires). Un déplissement complet conduirait à une dénaturation et à une précipitation de la mousse. Ces propriétés sont définies par le foisonnement maximum (% d'accroissement de volume) ou capacité moussante et par la stabilité (temps pour maintenir ce volume maximum) (**Cheftel et Lorient, 1982**). Il a cependant été montré que la dénaturation et les traitements thermiques améliorent les propriétés interfaciales et moussantes des protéines grâce à l'augmentation de la flexibilité moléculaire et de l'hydrophobie de surface des protéines (**Kim et al., 2005**). Les protéines laitières ont une faible capacité moussante par rapport au blanc d'œuf, aux protéines de soja ou du sang. Souvent un chauffage modéré ou une hydrolyse partielle peuvent améliorer ces propriétés et surtout la stabilité des mousses provenant de protéines de lactosérum.

I.1.3.5. Propriétés gélifiantes

L'aptitude d'une protéine à la gélification joue un rôle majeur dans la préparation de nombreux aliments, comme les produits à base de viande ou de poisson, ou dans divers produits laitiers, etc. Un gel est par définition un réseau continu tridimensionnel de molécules ou particules qui absorbent son solvant. Pour obtenir un gel, les protéines doivent d'abord se déplisser, puis subir une dénaturation en général irréversible et s'agréger. Les agrégats ainsi

formés peuvent alors se lier par des liaisons non-covalentes ou covalentes (comme les ponts disulfures) pour former un réseau tridimensionnel (**Selmane, 2010**). La gélification implique la formation de structures continues plus ou moins ordonnées avec déroulement, déplissement de la chaîne protéique (avec apparition de chaînes latérales d'acides aminés capables de former des liaisons hydrogènes et ioniques), et rupture de liaisons intramoléculaires, puis réarrangement par liaisons inter- moléculaires (**Cheftel et Lorient, 1982**).

I.2. Méthodes de dosage des protéines

Il existe plusieurs méthodes de dosage déjà répertoriées, on peut citer :

I.2.1. Méthodes physico-chimiques

I.2.1.1. Méthode de kjeldahl

C'est une méthode très généralisée et sert souvent de méthode de référence. Pendant longtemps et jusqu'à des temps récents, elle a été à peu près la seule méthode valable pour la détermination de l'azote. La teneur en protéines de la matière organique est obtenue par multiplication de la teneur en azote minéral par un coefficient moyen qui représente la richesse en azote des protéines animales ou végétales. La teneur en azote minéral est donnée par dosage soit après minéralisation ou pyrolyse du produit, soit directement à l'aide de méthodes d'activation. La méthode de Kjeldahl est une méthode simple, facile à mettre en œuvre, précise, fiable et peu coûteuse. Toutefois, c'est une méthode longue nécessitant 2 heures de minéralisation, dangereuse puisque nécessitant de l'acide sulfurique concentré à chaud et de l'hydroxyde de sodium concentré posant ainsi des problèmes environnementaux. Par ailleurs, la méthode de Kjeldahl ne permet pas de doser les nitrates et les nitrites (**Guillou et al., 1976**).

I.2.1.2. Méthode de Biuret

C'est une méthode classique non standardisée. Son principe est basé sur la coloration pourpre du complexe des ions cuivriques avec les liaisons peptidiques en milieu alcalin. L'intensité de la coloration est directement liée à la teneur en protéines. Cependant la longueur d'onde varie avec la nature de la protéine ; la lecture photométrique est faite entre 540 et 650 nm. La réaction de Biuret est peu sensible, sa simplicité et sa relative spécificité

ont entraîné son utilisation pour le dosage des céréales mais elle n'est pas impliquée pour le dosage des protéines du lait à cause du lactose et de la matière grasse. De plus la méthode est affectée par la teneur en azote non protéique (**Guillou et al., 1976 ; Brown et al., 1983**).

I.2.1.3. Méthode de Lowry

La méthode de Lowry est une méthode dérivée de celle du Biuret. Elle utilise le réactif de Folin Ciocalteu qui en présence d'une protéine est réduit en un complexe bleu de molybdène. Lowry a fortement augmenté la sensibilité du dosage en faisant précéder la réaction d'un pré traitement par un réactif au cuivre en milieu basique. La lecture de la coloration est faite à 750 nm pour le maximum de sensibilité. La spécificité de la méthode est faible, elle se prête mal aux dosages des protéines dans les milieux biologiques ou produits alimentaires (lait, œufs, céréales ...) (**Lowry et al., 1951 ; Godon et Loisel, 1981**).

I.2.1.4. Méthode de Bradford

La méthode de **Bradford (1976)** est un dosage colorimétrique qui permet d'estimer la quantité de protéine contenue dans un extrait. Cette méthode a pour principe la formation de complexes entre le bleu de Coomassie et les résidus basiques et aromatiques des protéines (**Lebas, 2012**). Elle est basée sur le changement d'absorbance qui se manifeste par la modification de la couleur du Bleu de Coomassie qui se fixe sur les liaisons peptidiques et se stabilise sous forme anionique. La solution initialement marron vire au bleu en présence de protéines, déplaçant la bande d'absorption de 465 nm à 595 nm (**Spitz, 2006**). Le changement d'absorbance est proportionnel à la quantité de colorant lié, indiquant ainsi la concentration en protéines dans l'échantillon. La méthode de Bradford est très sensible, rapide et stable (**Gavrilovic et al., 1996 ; Mbarga panda, 2012**).

I.2.2. Méthodes immunologiques

Les dosages immunologiques sont des méthodes d'analyse relatives faisant appel à des courbes d'étalonnage, établies en réalisant plusieurs équilibres avec des concentrations connues et variables de molécule à doser (analyte ou Ag). Nous savons qu'un immunosérum contenant des anticorps réagit spécifiquement avec l'antigène qui a provoqué sa formation. Cette réaction très spécifique et très sensible a été utilisée d'abord en milieu gélifié pour

détecter la présence d'antigène. Davantage des méthodes de dosage quantitatif en milieu liquide se développent en utilisant principalement les réactions de précipitation de l'ensemble antigène –anticorps. Selon la plus ou moins grande spécificité de l'immunosérum, de l'utilisation d'anticorps poly ou monoclonaux, nous avons la possibilité de doser des ensembles protéiques ou l'une des protéiques mais comme dans ce cas, antigènes et anticorps sont de la même nature protéique, le dosage de l'azote du précipité ne peut pas servir à déterminer directement la quantité de protéines. Il est nécessaire d'effectuer au préalable un étalonnage pour relier la quantité de l'anticorps résiduel à condition de mettre en œuvre une quantité constante de cet anticorps. d'autres techniques comme par exemple l'immunonephélogométrie, l'électroimmunologie, l'immunodiffusion radiale, peuvent aussi être utilisés (Neuburger, 2006).

I.2.3. Méthodes microbiologiques

De nombreux microorganismes sont utilisés pour mesurer soit la teneur en acide aminé limitant, soit la qualité protéique globale. On citera pour mémoire *Streptococcus faecalis*, *Aspergillus flavus*, *Leuconostoc mesenteroides* etc....., Cependant toutes les méthodes microbiologiques demandent du temps (quelques dizaines d'heures pour obtenir le résultat). De plus, elles sont sensibles à des produits comme les additifs ou les épices (Godon et Loisel, 1981).

I.2.4. Méthodes physiques

parmi les méthodes physiques, on peut citer :

I.2.4.1. Spectrophotométrie Ultra –Violette (UV)

La spectrophotométrie est une méthode de mesure des absorbances de molécules d'une solution selon les longueurs d'onde des groupements chromophores de ces molécules. On parle alors de spectrophotométrie moléculaire dans l'UV ou bien le visible. Le dosage des protéines par mesure ultra-violette est lié à la présence d'acide aminé aromatique (tyrosine et tryptophane) dont le maximum d'absorption est à 275 nm et des liaisons peptidiques qui absorbent à 190 nm. La spectrophotométrie UV est une méthode simple et rapide, elle est peu coûteuse et non destructive, qui peut être facilement mis en œuvre sur le terrain. De faibles

volumes d'échantillons sont nécessaires (inférieur à 10 ml) et de l'analyse dure moins de 2 min, mais l'absorbance ultra violette des protéines n'est pas très intense et le dosage n'est pas très précis (**Winiarski et al., 1995**).

I.2.4.2. Fluorimétrie

Certains composés organiques ou minéraux, liquides ou solides émettent de la lumière lorsqu'ils sont excités par des photons visibles ou du proche UV. C'est le phénomène de photoluminescence. Si l'émission a lieu immédiatement après l'excitation (quelques nanosecondes), on parle de fluorescence. La technique d'analyse correspondante est la fluorimétrie. C'est une méthode très sensible pour la mise en évidence et le dosage des composés fluorescents à l'état de traces: elle permet de détecter ces composés à des concentrations très faibles. Comme le spectre d'absorption, le spectre de fluorescence d'un composé est une caractéristique aussi spécifique qu'un diagramme de diffraction RX (**Galez, 2011**). Les protéines réémettent à 340 nm la lumière qu'elles absorbent à 275 nm et la fluorescence ainsi apparue peut être utilisée pour le dosage des protéines. Cette méthode est rapide non destructive, et non pas affectée par la diffusion de la lumière, ce qui permet de l'utiliser directement sur les suspensions sans filtration ni centrifugation. Mais de nombreuses substances non protéiques contenues dans les aliments sont aussi fluorescentes, de sorte que ce dosage est mieux adapté à des travaux de recherche qu'à l'analyse de routine des produits alimentaires (**Godon et Loisel, 1981**).

I.2.4.3. Turbidimétrie

La turbidimétrie adoptée dans cette étude est utilisée pour la détermination de l'intensité de clarification des eaux souterraines, de surface : usée ou potable. Par définition, la turbidité est la mesure de l'aspect plus ou moins trouble de l'eau; c'est l'inverse de la limpidité, elle n'est toutefois pas une mesure directe des matières en suspension dans l'eau, mais plutôt une mesure de leur effet de diffusion sur la lumière. Un faisceau lumineux direct est relativement peu affecté dans une eau parfaitement pure; cependant, même les molécules d'un fluide pur diffusent la lumière jusqu'à un certain point. Les *Standard Méthodes for the Examination of Water and Wastewater* définissent la turbidité comme étant « l'expression de la propriété optique qui fait que la lumière est diffusée et absorbée plutôt que transmise sans changement de direction ni d'intensité de flux à travers un échantillon » (**Maréchal et al.**

2001; Santé Canada, 2003). Elle est causée par diverses matières particulaires ou colloïdales composées de limon, d'argile, de composés organiques ou inorganiques ainsi que du plancton et d'autres micro-organismes (**Groupe scientifique sur l'eau, 2003 ; Ben Thayer et al.,2007**). Ces particules très fines sont de bons adsorbants pour les micropolluants organiques et les métaux lourds et sont également des très bons supports pour les microorganismes. La turbidité joue un rôle très important comme indicateur d'efficacité de traitement (**Bénédicte et Antoine, 2002**). Le **Tableau 2** donne les classes de turbidité usuelles.

Le principe de la turbidimétrie est simple ; l'intensité d'un faisceau lumineux traversant une suspension de particules protéiques par exemple, est diminuée par suite de la diffusion due à ces particules. Le changement d'intensité est lié à leur quantité, donc à la teneur en protéines (**Godon et Loisel, 1981**). Cependant, il est difficile de corrélérer la turbidité à une concentration massique de solides car la taille, la forme et l'indice de réfraction influent sur la diffusion de la lumière et sont sans lien avec la masse. C'est pourquoi la turbidité est évaluée en unités néphélométriques de turbidité (UNT) et non en termes de concentration de matières en suspension (MES) par volume d'eau (en mg/l, par exemple) (**Groupe scientifique sur l'eau, 2003**). Pour mesurer la turbidité on utilise certains instruments comme le turbidimètre de Jackson (méthode visuelle), l'opacimètre, le turbidimètre de Hellige, le néphélémètre de Hach. La turbidité est mesurée par trois unités qui sont équivalentes :
Unité J.T.U (Jackson turbidity unit) = Unité F.T.U (Formazine turbidity Unit)=Unité N.T.U (Néphélémétric turbidity unit) (**Lounnas ,2008**).

Tableau 2 : Classes de turbidité usuelles (NTU, Nephelometric Turbidity Unit) (**Rodier, 1996**).

Turbidité (NTU)	Classe
< 5	Eau claire
>5	Eau légèrement trouble
< 50	Eau trouble
>200	La plupart des eaux de surfaces en Afrique atteignent ce niveau de turbidité.

CHAPITRE II :
IDENTIFICATION DE LA
POLLUTION ET TRAITEMENT
DES EAUX RESIDUAIRES

II.1. Identification de la pollution des eaux

II.1.1. Différents types d'eaux résiduaires

Les différents types d'eaux résiduaires sont :

*** Eaux résiduaires domestiques**

Qui ont pour origine : Les eaux ménagères (cuisine et de salle de bain); ces eaux constituent approximativement les 2/3 en volume des eaux résiduaires domestiques contenant des graisses ainsi que la multitude de détergent utilisés pour la toilette, le lavage de la vaisselle, du linge et des locaux. De même que les eaux vannes sont considérées dans les eaux domestiques.

*** Eaux résiduaires industrielles**

La pollution industrielle est définie comme étant celle engendrée par le secteur de la fabrication. Cette pollution est différente des pollutions domestique et commerciale en ce sens que les types de déchets qu'elle engendre sont variés et causent plusieurs effets négatifs sur la santé et l'environnement (**Akhachane, 2003**). La composition de ces rejets est liée au type d'industrie. La pollution peut être organique et/ou minérale (**Blifert et Perraud, 2001 ; Rejsek, 2002**). Compte tenu de cette diversité, il n'est pas possible de donner un "profil" type des eaux résiduaires industrielles. On peut évoquer cependant certaines caractéristiques de ces eaux. Elles peuvent être : à charge minérale dominante (rejets des installations minières ou usines de traitement de minéraux); à charge organique dominante (abattoirs, laiteries etc.); à charge toxique (industrie chimique); eaux chaudes : Comme les rejets des centrales thermiques (classiques ou nucléaires). En particulier, les rejets des eaux industrielles ont des effets très néfastes sur la qualité de l'eau du milieu récepteur et sur le fonctionnement du système d'assainissement. En effet, toute opération industrielle produit des eaux usées caractérisées par une grande diversité suivant l'utilisation de l'eau.

*** Eaux résiduaires urbaines**

Les eaux usées urbaines ou effluents urbains sont constitués par les eaux usées domestiques auxquelles viennent s'ajouter dans certains cas, tout ou en partie des eaux de ruissellement et des eaux usées à caractère industriel en provenance des zones d'activité artisanale ou industrielle (**Doré, 1989**). Les eaux urbaines ont une charge minérale et organique très variable que les eaux résiduaires domestiques puisque les apports industriels introduisent un élément de diversité. De façon générale, les eaux résiduaires urbaines sont plus diluées que les eaux domestiques.

II.1.2. Composition des eaux résiduaires

Suivant leur origine les eaux usées sont des mélanges plus ou moins complexes. La complexité de l'étude détaillée de ces eaux sur le plan analytique est encore accrue par leur grande variabilité journalière et saisonnière sous deux aspects: variabilité des débits ainsi que variabilité de composition et donc de niveau de pollution (**Doré, 1989**). Le **Tableau 3** donne une classification des impuretés des eaux en fonction de la forme sous laquelle elles sont présentes

Tableau 3: Forme des impuretés des eaux (**Mayet, 1994**).

Forme	Nature et origine
Solides en suspension.	Débris de roches, sable, argiles, débris végétaux et animaux.
Matières en émulsion	Hydrocarbures, corps gras.
Matières organiques dissoute	Végétaux et animaux décomposés, matières de synthèses, pesticides, fongicides.
Matières minérales dissoutes	Roches solubilisées, nitrates, phosphates

II.1.3. Paramètres de caractérisation de la pollution

L'intérêt croissant porté à la qualité de l'eau a conduit à définir pour ces eaux un certain nombre de paramètres spécifiques dans le but d'apprécier leur action potentielle sur le milieu aquatique récepteur et l'environnement. Selon le type et l'origine de l'eau, sera attribuée un certain nombre de paramètres indicateurs de pollution à quantifier. Les indicateurs de pollution les plus couramment utilisés et qui ont été proposés par les divers organismes gouvernementaux (OMS, CEE...), des paramètres organoleptiques, physico-chimiques, et microbiologiques. Ces paramètres ont pour objectif principal de garantir les conditions d'hygiène et de santé publique (**Larpent, 1997 ; Gerard, 1999 ; Rodier et al., 2009**). Il est indiqué dans ce qui suit quelques paramètres représentatifs pour une caractérisation des eaux.

II.1.3.1. Paramètres organoleptiques

***Odeur et Goût :** ils n'ont pas de signification sanitaire mais, par leur dégradation, peuvent indiquer une pollution ou un mauvais fonctionnement des installations de traitement ou de distribution (**Lounnas, 2008**). Les eaux usées en générale doivent posséder un goût et une odeur « non agréable ». La plupart des eaux, qu'elles soient traitées ou non, dégagent une odeur

plus ou moins perceptible et ont une certaine saveur. Ces deux propriétés, purement organoleptiques, sont extrêmement subjectives. Pour l'odeur, elle est le propre de sensations olfactives de certaines substances volatiles. Ces substances peuvent être inorganiques comme le chlore, les hypochlorites, le bioxyde de soufre SO_2 ou le sulfure d'hydrogène H_2S ; ou organiques comme les esters, les alcools, les nitrites, les dérivés aromatiques et des composés plus ou moins bien identifiés résultant de la décomposition de matières animales ou végétales (comme les algues) ou encore dus à la pollution. Pour le goût, il est par définition, l'ensemble complexe de sensations gustatives perçues au cours de la dégustation. Selon les physiologistes, il existe plusieurs types de saveurs fondamentales : salée, sucrée, aigre et amère.

* **Couleur** : une eau naturelle, même une fois traitée n'est jamais rigoureusement incolore (si on la compare, par exemple à une eau distillée). Pour les eaux usées, le degré de couleur est très élevé. Elle peut être due à certaines impuretés minérales (fer) mais également à certaines matières organiques (acides humiques, fulviques). Elle doit être éliminée pour la réutilisation de l'eau. Cependant l'élimination de la couleur s'accompagne également de celles de certaines matières organiques indésirables (précurseurs de composés haloformes) (**Beaudry et Tardat-Henry, 1993**).

II.1.3.2. Paramètres physico-chimiques

***Le pH** : il correspond, pour une solution diluée, à la concentration d'ions d'hydrogène. Il mesure l'acidité ou la basicité d'une eau. Le pH d'une eau naturelle dépend de l'origine de celle-ci et de la nature des terrains traversés. Mesurer le pH est l'un des tests les plus importants et les plus couramment utilisés en chimie en général et dans l'industrie en particulier. A une température donnée, l'intensité du caractère acide ou basique d'une solution est indiquée par l'activité de l'ion hydrogène et est représentée par le pH. Les procédés industriels ont tendance à rendre les eaux usées plutôt acides, ce qui entraîne des problèmes de corrosion dus à l'excès des ions d'hydrogène.

* **Température** : la température est l'un des facteurs écologiques les plus importants parmi tous ceux qui agissent sur les organismes aquatiques. Elle joue un rôle primordial dans la distribution et multiplication des espèces, aussi bien par ses niveaux extrêmes que par ses variations diurnes ou saisonnières. La plupart des réactions chimiques vitales sont ralenties voire arrêtées par un abaissement important de température. Au contraire, des augmentations de température peuvent avoir pour effet de tuer certaines espèces, mais également de favoriser le

développement d'autres espèces en entraînant ainsi un déséquilibre écologique (**Benschoeten et Edzwald, 1990 ; Kang et al., 1995**).

* **La demande en oxygène** : la demande en oxygène est un paramètre important à analyser pour déterminer l'effet des polluants organiques sur une eau. Il y a deux méthodes principales pour mesurer directement la demande en oxygène : par la procédure de Demande Biochimique en Oxygène (DBO) ; et/ou par la procédure de Demande Chimique en Oxygène (DCO).

-La demande biochimique en oxygène (DBO) : exprime les quantités de matières organiques biodégradables présentes dans l'eau, plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce à des phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour mesurer ce paramètre, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de cinq jours, et le résultat obtenu est le volume d'oxygène dissous consommé par les bactéries durant ces cinq jours exprimé en milligrammes d'oxygène par litre d'eau. La DBO₅ qui est basée sur l'utilisation des micro-organismes, donne l'image la plus proche de ce qui arrive réellement dans les cours d'eau et rivières (**Peiffer, 2002**).

La mesure de cette DBO permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables et donc, dans une certaine mesure, sa qualité ou son degré de pollution (**Lounnas, 2008**).

-La demande chimique en oxygène (DCO) : représente la teneur totale de l'eau en matières oxydables, ce paramètre correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir pour oxyder par voie chimique ces matières. A la différence de la DBO, la DCO n'utilise pas des processus microbiologiques, elle utilise des oxydants chimiques au lieu de micro-organismes pour oxyder les polluants (**Peiffer, 2002**). L'oxydation est effectuée ici dans des conditions énergiques, par voie chimique. Elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant (bichromate de potassium), en milieu acide fort (H₂SO₄) et au reflux pendant deux heures. La DCO constitue donc un paramètre important. C'est un test rapide, très utile pour la surveillance des eaux usées et des rejets industriels. Le rapport DCO/DBO est souvent formulé pour exprimer le degré de pollution d'une eau. Pour les eaux usées domestiques, le rapport est de 1,5 à 2 (**Bennajah, 2007 ; Tir, 2009**).

* **Turbidité et matières en suspension**: la connaissance de la teneur en matières en suspension (MES) est important, car elle est variable selon le type de rejet. La quantité de MES est liée directement à la notion de turbidité. La turbidité est la mesure de l'aspect trouble de

l'eau. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence de matières en suspension (MES), comme les argiles, les limons et les micro-organismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale (**Lounnas, 2008**).

II.1.3.3. Paramètres indésirables

Sont dites indésirables certaines substances qui peuvent créer soit un désagrément pour le consommateur : goût et odeur (matières organiques, phénols, fer...), couleur (fer, manganèse...), soit causer des effets gênants pour la santé (nitrates, fluor...). On surveille donc prioritairement la contamination des eaux par des matières organiques (mesurée par l'oxydabilité au permanganate de potassium), la concentration en ammonium, la présence de nitrites et de nitrates et la concentration en fer (**Behloul, 2009**).

II.1.3.4. Paramètres toxiques

Une pollution industrielle du captage ou une dégradation des réseaux de distribution peut entraîner la présence d'éléments toxiques dans l'eau, dangereux pour la santé en cas de consommation régulière (**Lounnas, 2008**). Les matières toxiques sont constituées par les micropolluants ; Le terme "micropolluant" désigne un ensemble de substances qui, en raison de leur toxicité, de leur persistance, de leur bioaccumulation, sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités. Les micropolluants organiques peuvent être des composés phénoliques, organohalogénés, hydrocarbures, hormones,...etc, et les micropolluants inorganiques : métaux lourds : mercure, cuivre, cadmium, nickel, plomb,... (**Messrouk, 2011 ; Dominique, 2012**).

II.1.3.5. Paramètres microbiologiques (bactéries, virus, parasites)

Les eaux résiduaires contiennent de nombreux germes (champignons, amibes, protozoaires, bactéries, virus) dont certains sont pathogènes. La présence de coliformes et de streptocoques témoigne d'une contamination fécale de ces eaux, qu'il est impératif de les épurer pour préserver le milieu naturel (**Bonnefoy et al., 2002**).

II.1.4. Impact des eaux résiduaires sur l'environnement

Tous les êtres vivants d'un biotope participent à un équilibre qui assure la pérennité des écosystèmes. Les déversements en milieu aquatique d'eaux polluées peuvent rompre cet équilibre. Les différentes industries et certaines collectivités déversent des charges en matière organique souvent très supérieures à la capacité d'absorption locale des cours d'eau, il en résulte des troubles importants: baisse des teneurs en oxygène et mortalité des poissons, prolifération d'organismes à cycle court (algues, bactéries, champignons, etc....) et des dépôts de boues pouvant à la longue eutrophier le milieu aquatique (Meinck et al., 1977). Le terme d'eutrophisation est fréquemment utilisé dans l'étude des eaux résiduaires surtout stagnantes (dont l'eau n'est pas suffisamment renouvelée) ou à vitesse de circulation très réduite. L'eutrophisation est la réponse du milieu aquatique à un enrichissement excessif en substances nutritives, essentiellement le Phosphore et l'Azote ; ces principaux nutriments sont mobilisés au bénéfice d'une forte augmentation de la production végétale dans le milieu aquatique pouvant aller jusqu'à une prolifération anarchique. Ils agissent en fait comme des engrais (Satin et Selmi, 1999). La Figure 3, symbolise un tel système, lorsque l'évolution atteint le stade de l'anaérobiose.

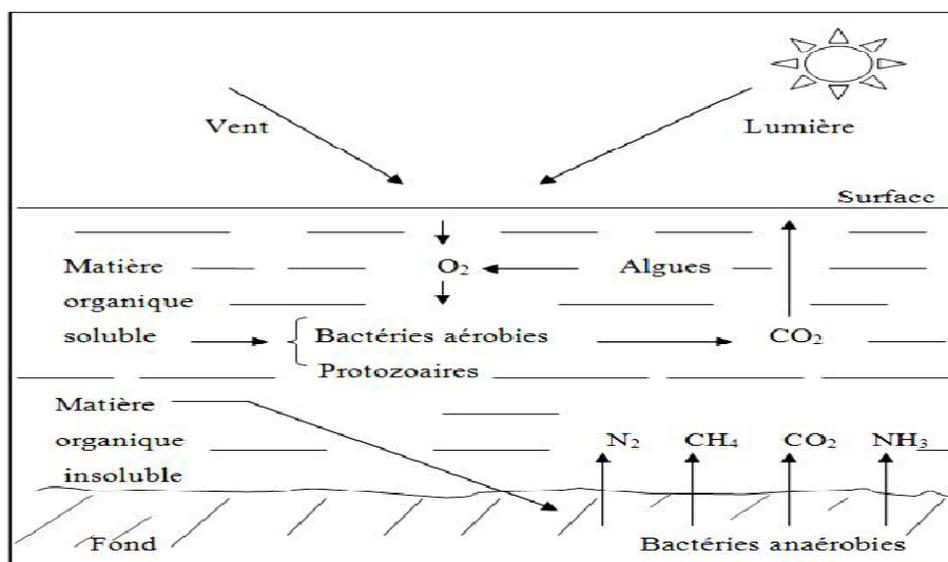


Figure 3: Représentation schématique des principaux facteurs participants à l'eutrophisation du milieu aquatique (Bechac et al., 1984).

II.2. Procédés de traitement des eaux résiduaires

L'eau, élément indispensable à la vie, doit être protégée et sa qualité doit être régulièrement contrôlée. Le traitement ou l'épuration des eaux usées notamment est réalisée non seulement pour protéger la santé de la population et éviter les maladies contagieuses, mais aussi pour protéger l'environnement. Plusieurs techniques de traitement existent déjà ; elles sont en développement incessant pour un but commun éviter les risques sanitaires. Ces techniques sont réparties en deux groupes : les traitements physico-chimiques et biologiques. Le choix d'un traitement physico-chimique ou biologique ; aérobie ou anaérobie, dépend essentiellement d'une part de la charge polluante admise sur l'installation, et d'autre part, du degré de technicité acceptable. Par exemple, pour des effluents caractérisés par des gros débits et de faibles concentrations de pollution organique, le processus aérobie est le plus approprié : l'intensité du transfert d'oxygène est alors l'un des paramètres essentiels (**Castillo, 2005 ; Mélanie, 2007**). Les procédés de traitements de chacun de ces groupes sont discutés dans ce qui suit. Il est à noter que seuls les procédés les plus fréquemment employés sont développés.

II.2.1. Traitement biologique aérobie

La voie aérobie consiste à utiliser des micro-organismes contenus dans des réacteurs biologiques dans lesquels de l'oxygène est transféré soit de manière naturelle, soit de manière artificielle, au moyen de turbines de surface ou de diffuseurs de fond (**Edeline, 1993**). L'oxygène et les éléments nutritifs organiques ou minéraux solubles (carbone, azote, phosphore...) qui constituent la pollution vont servir de substrats pour les micro-organismes qui se multiplient. Une fraction de la pollution soluble est éliminée sous forme gazeuse (CO₂ par exemple) et la fraction complémentaire est transformée en pollution insoluble non biodégradable qui pourra être récupérée par décantation et formera les boues (**Moletta et Torrijos, 1999a**).

II.2.2. Traitement biologique anaérobie

Ces procédés consistent en la dégradation de matières organiques en absence d'oxygène (digestion anaérobie) et à l'abri de la lumière par l'action combinée de plusieurs communautés de micro-organismes. Ce traitement présente un certain nombre d'avantages par rapport à un traitement aérobie :

- Faible consommation d'énergie pour les besoins du processus ;
- Faible production de boues biologiques en excès (5 fois moins que pour un traitement aérobie) ;

- Récupération d'un biogaz (à 70 % de méthane) pouvant être utilisé industriellement comme source d'énergie (**Larpent-Gourgaud et Sanglier, 1992 ; Moletta et Torrijos, 1999a**).

II.2.3. Décantation

La décantation est une opération unitaire, parmi les techniques de séparation liquide – solide basée sur le phénomène de sédimentation, qui consiste à éliminer par gravitation les particules en suspension dont la densité est supérieure à celle de l'eau. Durant la décantation, les particules s'agglomèrent à un certain rythme, et les particules qui résultent de cette agglomération sont à la fois plus grosses et moins dense que les particules initiales. La variation des densités particulières par rapport à l'eau, la taille des particules, restent les paramètres essentiels dans la décantation (**Blazy et al., 1999**). Après décantation deux phases solide/liquide apparaissent pour faciliter la chaîne de traitement.

II.2.4. Flottation

Par opposition à la décantation, la flottation est un procédé de séparation solide –liquide ou liquide –liquide qui s'applique à des particules dont la masse volumique est inférieure à celle du liquide qui les contient (**Edeline, 1992**). Dans le cas de la flottation, deux phases apparaissent aussi pour continuer la suite des traitements s'il a lieu.

II.2.5. Filtration

La filtration est un procédé de séparation qui utilise le passage d'un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat). La filtration, habituellement précédée par un traitement de Coagulation – floculation et de décantation permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur de la turbidité et même de certains goûts et odeurs (**Dominique, 2001**). Le choix de la nature de filtre et de sa dimension conditionne le processus de filtration. En effet un support poreux à tendance microporeuse fixe bien les colloïdes, bactéries et des molécules de faibles tailles alors qu'un support macroporeux élimine les constituants du même type mais de grosses tailles. On parle alors de microfiltration ou filtration des particules de quelques dixièmes de microns. Si l'on veut filtrer des particules du millième de microns, on utilise d'autres supports plus performants autrement dit les membranes d'ultrafiltration (**Ayache, 2003 ; Mélanie, 2007**).

II.2.6. Centrifugation

C'est un procédé de séparation qui utilise l'action d'une force centrifuge pour provoquer la décantation accélérée des particules d'un mélange solide-liquide (**Degrémont, 2005**). Dans l'enceinte de centrifugation se forment deux phases principales distinctes : un culot de centrifugation (sédiment) qui n'a généralement pas une structure homogène ; il ya en effet, classification entre les particules de masses volumiques élevées (fond du culot de centrifugation) et les particules plus légères (colloïdes organiques par exemples). Un liquide surnageant (centrifugat ou centrât) qui est souvent constitué d'une phase unique bien clarifiée ou parfois trouble. Toutefois, il peut aussi comporter deux ou plusieurs phases si le liquide interstitiel du mélange comprend des éléments de masse volumique différente.

II.2.7. Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leurs surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques...) d'une manière plus ou moins réversible. Il ya transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (**Desjardins, 1990**). Plusieurs adsorbants solides sont utilisés pour clarifier ou décolorer les eaux, les huiles minérales, végétales, graisses animales et des ciresetc. Les adsorbants les plus pratiqués dans ces cas sont : les charbons actifs, les échangeurs d'ionsetc. (**Khirani, 2007 ; Tatianne Ferreira de Oliveira, 2011**).

II.2.8. Coagulation –floculation

Ce traitement consiste à augmenter les poids des particules les plus légères essentiellement colloïdales afin qu'elles deviennent décantables. La coagulation est donc la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique : le coagulant qui peut être du sel d'aluminium ou de fer. La floculation est l'agglomération des particules déchargées en micro-floc, puis en flocons volumineux et décantables : le floc. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : le floculant ou adjuvant de floculation qui est généralement un polyélectrolyte à fort poids moléculaire. Le phénomène de décantation sépare ensuite l'eau des particules coagulées (**Ayache, 2003 ; Annane, 2008 ; Zongo, 2009**).

II.2.9. Electrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement des eaux brutes naturelles et résiduaires. Elle est utilisée avec succès dans le traitement de ces eaux en raison de sa capacité d'élimination des matières solides en suspension et colloïdale et aussi l'élimination concomitante de substances inorganiques (phosphore, métaux) et organiques (huiles, graisses, hydrocarbures et autres) (**Drogui et al., 2008 ; Bensadok et al., 2011**).

Tel que son nom l'indique, l'EC est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. En effet, l'EC est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques pour entraîner l'abattement des polluants disséminés dans l'effluent, ce phénomène s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans le milieu aqueux, la quantité d'ions métalliques injectés est contrôlée par le courant électrique (**Holt et al., 2004**).

II. 2.9.1. Principe de l'électrocoagulation

Le procédé d'EC est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre les électrodes (fer ou aluminium) immergé dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} ; Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargés. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La **Figure 4** suivante présente le principe du procédé avec des électrodes de fer.

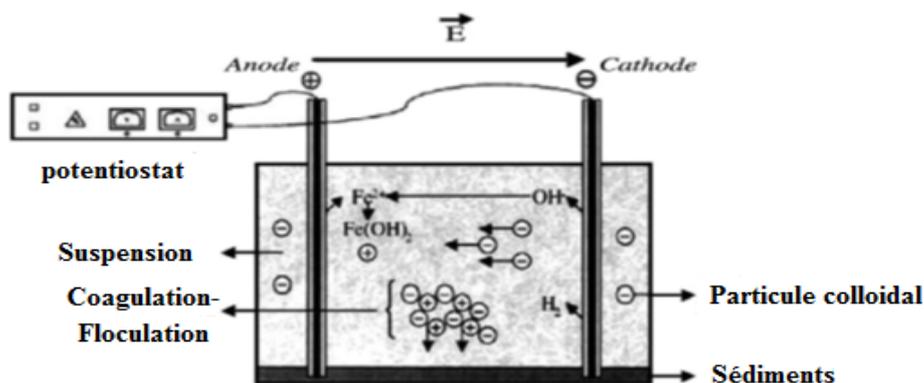


Figure 4: Principe de la technique d'électrocoagulation.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée (Koby et al., 2003 ; Bennajah, 2007).

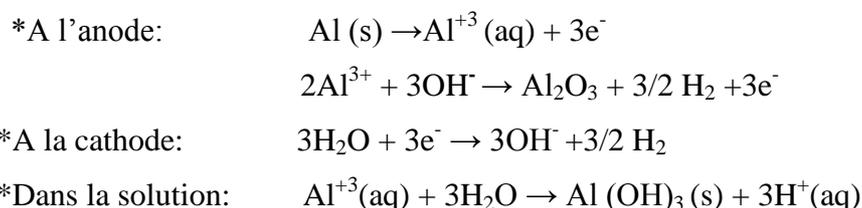
II.2.9.2. Applications de l'électrocoagulation

L'EC s'apparente fortement à la coagulation classique sans toutefois composer avec certains de ses inconvénients de conception et d'opération, ce qui ravive l'intérêt manifesté par un grand nombre de chercheurs pour cette technologie. L'application de l'EC s'est accrue ces dernières années du fait de son efficacité, généralement supérieure aux autres techniques, de son faible coût, pour éliminer les différentes formes de pollution organique ou métallique (Drogui et al., 2007). L'EC fait actuellement l'objet de recherche pour le traitement d'un nombre varié d'effluents pollués dont des eaux domestiques (Yu et al., 2005), des eaux usées de restaurants (Chen et al., 2000), des eaux de lavage (Ge et al., 2004) ; des eaux usées de semi-conducteurs (Chen et al., 2003), des eaux résiduaires de papeteries (Ugurlu, 2004), des eaux brutes pour la production d'eau de consommation (Holt et al., 2005), ainsi que des eaux contenant des composés fluorés (Mameri et al., 2001 ; Ghosh et al., 2008), des colorants textiles (koby et al., 2003).

II.2.9.3. Réactions aux électrodes

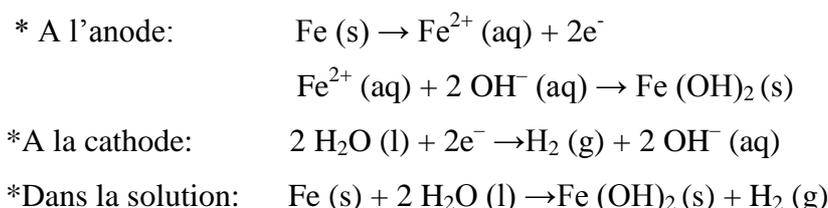
Dans sa forme la plus simple ; un réacteur d'EC est formé d'une anode et d'une cathode. Lors du passage du courant à travers les électrodes, il se produit inévitablement une oxydation à l'anode (perte d'électrons). Il est à noter que le type de métal sélectionné lors de la conception d'électrodes peut avoir une influence notable sur les demi-réactions d'oxydoréductions qui se produiront dans la cellule. Généralement le fer et l'aluminium sont les deux métaux les plus utilisés dans le procédé d'EC, de par leur importance au sein des processus de coagulation et de précipitation (Annane, 2008).

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes en aluminium (Chaturvedi, 2013) sont :

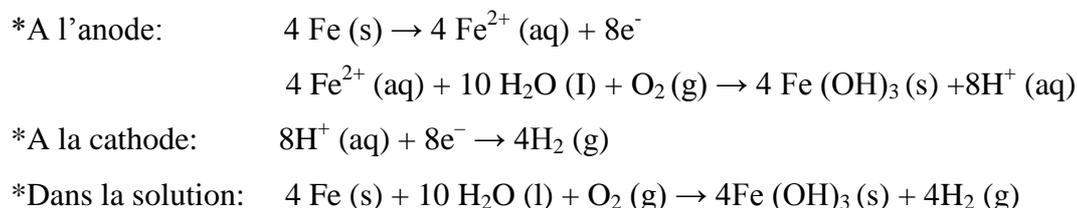


Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes en fer (Ni'am et al., 2007) sont :

Lorsque $Fe(OH)_n$ avec $n = 2$ est formé à l'anode



Lorsque $Fe(OH)_n$ avec $n = 3$ est formé à l'anode



II.2.9.4. Connexions électriques (configuration des électrodes)

Sous sa forme la plus simple, une cellule d'électrocoagulation est composée d'une anode et d'une cathode toutes deux reliées à une source d'alimentation. D'autres types de connexion peuvent être utilisés dans les cellules électrochimiques (Pretorius et al., 1991). Les électrodes peuvent être mono polaires branchées en série ou en parallèle, ou encore bipolaires branchées en série (Figure 5) (Beauchesne, 2008). D'après Zongo, 2009, la différence entre les trois modes se trouve dans la connexion entre les électrodes qui entraîne une différence des expressions des tensions et des intensités de courant dans la cellule.

Dans le Tableau 4, figurent les différentes valeurs des tensions et des intensités pour les trois modes. On a considéré n électrodes connectées à un générateur fournissant un courant I et une tension U .

Tableau 4: Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions

Modes de connexion	Intensité par cellule	Tension par cellule
Monopolaire série	I	$\frac{U}{2n}$
Monopolaire parallèle	$\frac{I}{n-1}$	U
Bipolaire	I	$\frac{U}{n-1}$

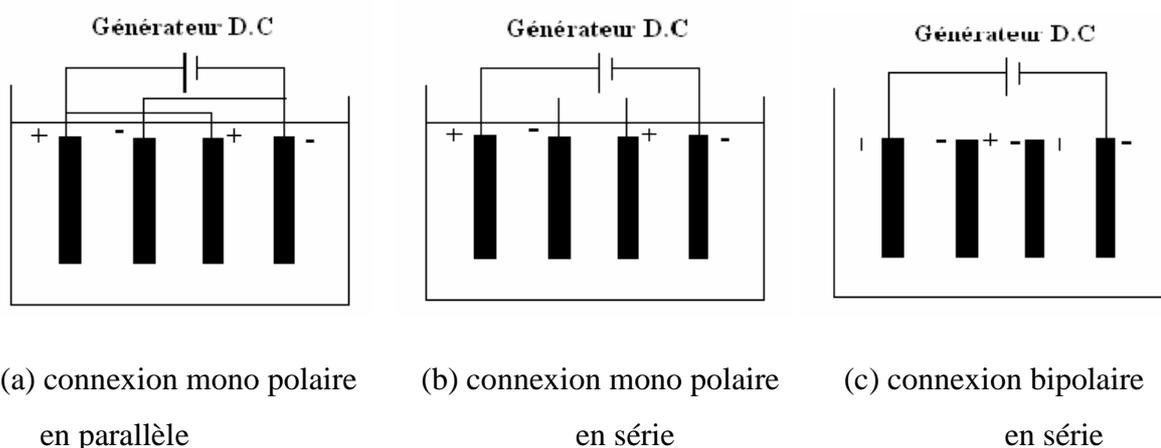


Figure 5: Différents types de connexion.

II.2.9.5. Avantages de l'électrocoagulation

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants tels que le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique. Parmi les arguments en faveur de l'EC on peut citer :

- 1- L'EC emploie un équipement simple, compact et facile d'utilisation.
- 2- L'eau usagée traitée par EC donne un gout agréable, claire, sans couleur et inodore (**Mollah et al., 2001 ; Tir, 2009**).
- 3- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent (**Mollah et al., 2001**). Cependant, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux d'**Essadki et al. (2007)** et, **Damien (1992)** ont confirmé cet avantage.
- 4- **Kannan et al. (2006)** et **Persin et Rumeau, (1989)** ont prouvé l'efficacité du procédé d'EC pour des polluants colloïdaux très fins. Avec d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- 5- **Larue et Vorobiev (2003)** ont obtenu des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- 6- **Persin et Rumeau (1989)** mentionnent l'importance du champ électrique entre les électrodes, qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane, **Patermarakis et al. (1990)** ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore.
- 7- **Cenkin et Belevtsev (1985)** ont montré que l'utilisation de l'EC permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation (**Bennajah, 2007 ; Tir, 2009**).
- 8- La technique de l'EC peut être commodément employée dans des secteurs ruraux ou l'électricité n'est pas disponible, puisqu'un panneau solaire attaché à l'unité peut être suffisant pour suivre le processus (**Mollah et al., 2001 ; Tir, 2009**).

II.2.9.6. Inconvénients de l'électrocoagulation

Comme toute technique de traitement, l'EC ne présente pas que des avantages mais aussi des inconvénients qu'on peut résumer comme suit :

La conductivité du rejet à traiter doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité (Yousuf et al., 2001 ; Kim et al., 2002). Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium. Les électrodes sacrificielles sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes. Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, et qui augmente la résistance de la cellule, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité de l'EC. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité (Donini et al., 1994 ; Mollah et al., 2001 ; Bennajah, 2007 ; Tir, 2009).

II.3. Techniques de traitements spécifiques aux eaux étudiées

II.3.1. Les eaux résiduaires de Laiterie et leurs traitements

On sait que les rejets aqueux des industries agroalimentaires sont intégrés dans les eaux résiduaires industrielles. Les laiteries par exemple, utilisent énormément d'eau pour la fabrication du lait et de ses dérivés ainsi que pour le nettoyage et la désinfection (Demirel et al., 2005 ; Hazourli et al., 2007). Malheureusement une partie non négligeable de cette eau générée par les installations de production est déversée sans prétraitement dans le milieu récepteur (oued, mer) pouvant engendrer une eutrophisation de ce milieu (Tchamango et al., 2010). Quant à la constitution de ce rejet, elle est essentiellement de nature organique. Elle peut comprendre de la matière grasse en dispersion grossière formant des émulsions, de la matière azotée (la caséine) en grande partie à l'état colloïdale, de la matière glucidique comprenant notamment le lactose, principal sucre du lait qui est un substrat de fermentation pour les bactéries lactiques, par exemple les *Streptococcus Thermophilus* et les *Lactobacillus Bulgaricus* (Walker, 2001 ; Demirel et al., 2005). Ces déchets liquides sont caractérisés le plus souvent par des concentrations élevées de la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) en même temps avec la présence de l'azote et du phosphore. En raison de ces caractéristiques polluantes, les eaux usées issues de l'industrie laitière doivent être traitées avant leur rejet dans l'environnement. Traiter les effluents laitiers est donc d'une importance cruciale non seulement pour l'environnement, mais aussi dans le but de recycler l'eau pour une utilisation dans les procédés industriels (Tchamango et al., 2010). De nombreux procédés peuvent être

utilisés pour le traitement des eaux usées de laiterie. Ils sont basés soit sur la récupération des composants précieux, principalement des protéines et du lactose, ou sur la dégradation des substances qui peuvent altérer négativement la qualité environnementale des cours d'eau (**Bensadok et al., 2011**).

Beaucoup d'auteurs s'accordent à épurer les rejets laitiers par un traitement biologique car la nature des déversements est essentiellement organique (**Sachon, 1980 ; Moletta et Torrijos, 1999 ; Walker, 2001**). Le traitement consiste globalement à utiliser les bactéries aérobies et anaérobies pour effectuer une épuration des eaux à forte charge organique (**Castillo, 2005**). Par ailleurs, il existe des traitements physico-chimiques plus ou moins efficaces selon la charge polluante de l'eau à étudier, nous pouvons citer le traitement de flottation, filtration membranaire, coagulation-floculation, coagulation- décantation et l'électrocoagulation etc (**Desjardins, 1990 ; Boeglin, 1997 ; Hamdani et al., 2004 ; Ayeche et balaska, 2010 ; Tchamango et al., 2010**).

II.3.2. Les eaux résiduaires d'Abattoir et leurs traitements

L'eau est un des éléments essentiels de la plupart des grandes entreprises de transformation de produits alimentaires d'origine animale. Après avoir été utilisée, la plus grande partie de cette eau usée de procédé est retournée à l'environnement. Comme cette eau est habituellement chargée en matière organique, elle devient dès lors une source de pollution importante pour le milieu récepteur qui la reçoit. Les abattoirs constituent sans doute l'exemple-type de ces industries où l'eau est utilisée pour le lavage des sous-produits (abats) et l'élimination des déchets (matières fécales, débris de panse et de sang) (**Belghyti et al., 2007 ; Bazrafshan et al., 2012**). En Europe, les volumes d'eau usée rejetés sont évalués entre 6 et 9 litres par kg de carcasse de bovins, et de 5 à 11 litres par Kg de carcasse de porcins (**Aurélien et al., 2002 ; Belghyti et al., 2007**). Ces eaux usées sont principalement composées d'un mélange complexe de matières grasses, de protéines et de fibres. Elles contiennent une concentration suffisante : de matière organique pour appauvrir la teneur en oxygène des eaux de surfaces, des nutriments pour stimuler la prolifération des algues. Donc le rejet des eaux usées d'abattoir dans les cours d'eau a des conséquences néfastes sur la flore et la faune aquatique (**Massé et al., 2000**). Les effluents des abattoirs sont caractéristiques et nécessitent des traitements adaptés (séparation des déchets solides et des graisses, traitements spécifiques). Plusieurs études se sont intéressées à la caractérisation et au traitement de ce type d'eaux usées par le biais des stations d'épuration soit par des procédés aérobies (**Lovett et al.1984; Couillard et Garipey, 1990**), soit par de procédés

anaérobies (**Giglio et al., 2003; Reginatto et al., 2003**). D'autres procédés de traitement sont adoptés pour l'épuration des eaux usées d'abattoir à savoir l'infiltration sur sable et l'électrocoagulation (**Gnagne et Brissaud, 2003 ; Belghyti et al., 2009 ; Budiyo et al., 2010**).

II.3.3. Les eaux résiduaires des produits céréaliers et leurs traitements

Les eaux usées des produits céréaliers sont moins chargées et peuvent contenir une concentration variable en composés organiques essentiellement des sucres simples, de l'amidon et des particules colloïdales diverses (**Oh et Logan, 2005 ; Drogui et al., 2008, Pavón-Silva, 2009**). En effet, ces eaux usées peuvent être caractérisées comme non toxique, car elles contiennent peu de composés dangereux, mais une valeur élevée en DBO par rapport à beaucoup d'autres eaux usées industrielles. La charge organique contenue dans ces eaux n'est pas complètement éliminée par les traitements physico-chimiques préliminaires (coagulation / floculation, de sédimentation etc) ou biologiques (anaérobie, aérobie). Pour cela, de nouvelles méthodes de traitement des eaux usées sont nécessaires. Les Techniques électrochimiques offrent des avantages par rapport aux systèmes biologiques, y compris la capacité d'adaptation. Récemment, un grand intérêt a été fait dans le développement de méthodes électrochimiques pratiques, telles que l'oxydation anodique et électro-oxydation indirecte (**Brillas et Casado, 2002 ; Vlyssides et al., 2004**), d'autres auteurs sont intéressés au traitement de ces eaux par le procédé d'électrocoagulation (**Roa-Morales et al., 2007 ; Drogui et al., 2008**).

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV :
MATÉRIELS ET MÉTHODES

IV.1. Données sur les différents secteurs d'activité étudiés

IV.1.1. Données sur la laiterie étudiée

La laiterie publique de la ville d'Annaba « EDOUGH » est située au nord-est de l'Algérie sur le littoral, à 6 km au sud de la ville et du port maritime d'Annaba. L'unité est contournée à l'est par l'oued Seybouse et au nord-ouest par l'oued Meboudja. Son activité principale est la production du lait pasteurisé et fermenté (Elben), du beurre et du fromage à patte molle (Camembert). La période de production s'étale sur 12 mois par an.

Le cycle journalier de production de la laiterie est de 16 heures (5h-21h) soit 2 postes de 8 heures de travail avec une interruption de production d'environ 30 minutes en fin de chaque poste. Cet arrêt est nécessaire pour le nettoyage et la désinfection de l'appareillage et des locaux de production. Pour des raisons de manque et de gestion d'eau de la ville d'Annaba, la SEATA ne peut fournir que 14000 m³/mois d'eau potable à la laiterie alors que son besoin mensuel est estimé à 20000 m³/mois. Pour remédier à ce problème, l'unité a réalisé des forages grâce aux quels elle arrive à une capacité mensuelle globale de l'ordre 28500 m³. Cette consommation, entraîne malheureusement des rejets d'eau résiduaire dont on ignore actuellement le volume exact. Les raisons sont surtout liées à l'irrégularité de production des différents ateliers, de même que le débit d'écoulement du rejet au niveau de chaque atelier n'est pas connu en raison de l'obstruction de certains regards. On sait cependant qu'on déverse en générale 3,6 litres d'eau usée pour la fabrication d'un litre de lait (**Sachon, 1980a**). Sur la base de cette donnée et celle de la production des principaux ateliers de lait et fromage (200.000 litres par jour) ; on peut faire l'approximation qui donne un volume de rejet moyen de 720 000 litres par jour ce qui est considérable. Les photos 1, représentent les différentes activités de production, de nettoyage et l'eau résiduaire en sortie du collecteur principal de l'unité.



Photos 1 : photos de laiterie

IV.1.2. Données sur l'abattoir étudié

L'abattoir objet de cette étude se trouve à la localité d'El-Hadjar (Annaba). Il adopte le travail en normal (8h-16h). Il est constitué d'une grande salle qui reçoit les bovins et les ovins. Un petit mur sépare la saignée des petits ruminants de ceux des grands. Cet abattoir utilise énormément d'eau estimé à 180 000 litre/ jour pour le lavage des sous-produits (abats) et l'élimination des déchets (matières fécales, débris de panse et de sang) ainsi que le nettoyage et la désinfection de l'abattoir. Les canaux d'évacuation sont construits de telle sorte qu'il n'y ait pas de séparation des eaux usées et du sang. Toutes les eaux (eaux usées et sang) sont mélangées et évacuées à la sortie de l'abattoir, dans un long canal menant vers l'oued Meboudja et l'oued Seybouse. Ceci représente un inconvénient majeur du fait de la problématique posée par ce mélange d'eaux dans un objectif de traitement. Les contenus de panses sont récupérés en amont à l'aide d'un dégrilleur. Les photos 2, donnent un aperçu imagé sur l'activité d'abattoir et l'eau résiduaire complexe résultant de l'abattage ovins, bovins.



Photos 2 : photos d'abattoir.

IV.1.3. Données sur l'usine de fabrication des pâtes alimentaires

L'unité de production étudiée, fabrique des pâtes alimentaires « Mahbouba ». Elle est située dans le siège social de la Zone industrielle de Berrahal à 30 Km de la ville d'Annaba. Son activité principale est la production de pâtes (courtes, à soupe, longues, intégrales et couscous). Le cycle journalier de production de l'usine est de 3×8 heures (5h - 13h), (13h - 21h) et (21h - 05h), soit 3 postes de 8 heures de travail sans interruption de production avec 1 mois de relâche par année afin de réaliser l'entretien des différents instruments de productions. Concernant son intervention sur le marché, l'unité répond prioritairement aux besoins de la population locale. Elle alimente également en produits d'autres régions du pays. Elle occupe 30 % du marché national.

L'usine est alimentée en eau par son propre forage, autorisé pour exploitation par la direction de l'hydraulique de la ville d'Annaba. Les eaux résiduaires sont déversées dans les oueds avoisinants à savoir à l'est l'oued Seybouse, au nord ouest l'oued Meboudja et au sud l'oued El-Rassoul. Le volume de rejet moyen est estimé à 600 litres par jour. L'eau résiduaire est spécialement émise par la laverie des moules une fois par jour. Le lave moule n'utilise que l'eau à haute pression. Les photos 3, donnent une idée sur les principaux ateliers de production ainsi que l'eau résiduaire en sortie de l'unité ; eau qui a un aspect plus têt claire en comparaison avec les autres eaux étudiées.



Photos 3: usine de production des céréales

IV.2. Échantillonnage

Ces effluents (laiterie, abattoir et céréale) non traités à charge notamment organique constituent une menace de pollution pour les oueds de déversement ou récepteurs aquatiques.

Pour chaque entreprise, le point de prélèvement choisi est celui du collecteur principal. C'est le lieu de rencontre de tous les rejets : notamment des ateliers de production avec leurs eaux de nettoyage, de désinfection et des eaux de vannes. La **Figure 6**, représente les principaux ateliers des secteurs d'activité étudiés ainsi que le collecteur principal : lieu de l'échantillonnage. Chaque prélèvement a été réalisé sur un échantillon moyen de 50 litres d'eau résiduaire, étalé sur toute une journée de pleine activité des ateliers de production dans des flacons tous neufs préalablement lavés au laboratoire, puis rincés par les eaux usées avant prélèvement sur site. Ils sont conservés à 4°C dans une glacière et transporté au laboratoire dans les plus brefs délais afin d'éviter toute transformation physico-chimique et/ou microbiologique des échantillons.

Etant donnée la charge organique des eaux résiduaires et leur biodégradation assez rapide, tous les paramètres susceptibles d'être altérés ont été analysés sur site ; tandis que les autres ont été effectués au laboratoire en ayant pris soin de respecter auparavant toutes les règles de conservation des échantillons pendant leur transport (**Rodier, 1996; Degrémont, 2005**).

Pour des raisons d'exactitude et de multiplicité des analyses et des prélèvements, les échantillons ont été réalisés la même semaine. D'autres échantillons ponctuels ont été réalisés pendant d'autres campagnes, à forte et faible charge de production des ateliers ainsi qu'aux moments de nettoyage et désinfection.

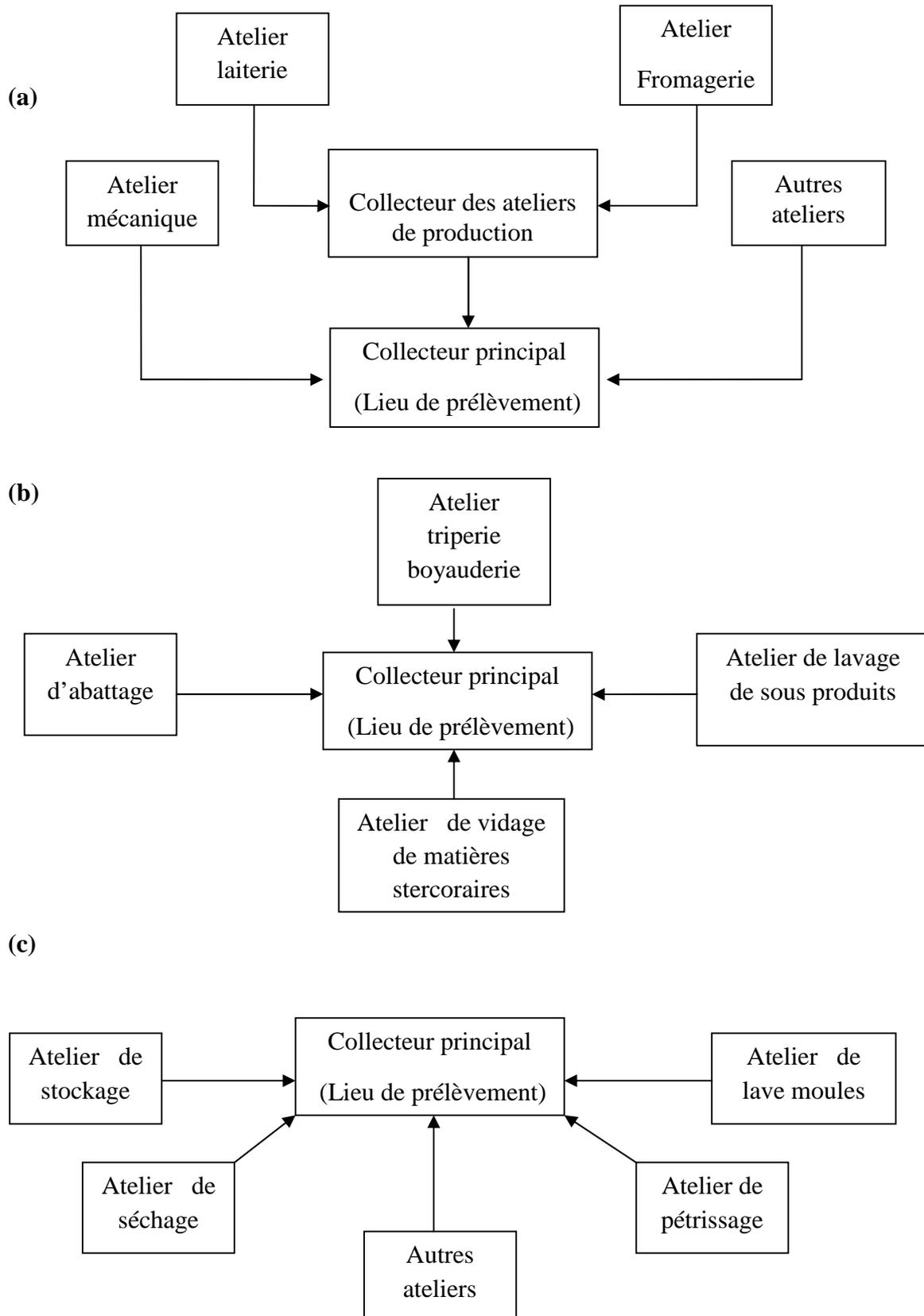


Figure 6: Lieu de prélèvement des eaux résiduelles:

(a) laiterie, (b) abattoir, (c) céréales.

IV.3. Mesures des paramètres indicateurs de pollution

Les paramètres choisis pour la caractérisation de la pollution des eaux étudiés sont ceux qui permettent d'apprécier le mieux la qualité des eaux à savoir leur action potentielle sur le milieu aquatique récepteur et l'environnement soit: le pH, la température, la Demande Chimique en Oxygène (DCO) et la Demande Biologique en Oxygène pendant 5 jours (DBO₅) etc. (**Boeglin, 1999**). Le pH et la température ont été analysés sur site à l'aide d'un analyseur multi-paramètres portable (Consort C535, Belgique). Les autres paramètres comme la turbidité, les matières en suspension (MES), la DBO₅ et la DCO ont été mesurés au laboratoire. La turbidité des rejets ou leurs degrés de transparence est mesurée grâce à un turbidimètre (Phywe 2100N, Germany). Les MES sont déterminées par la technique classique qui fait appel à la séparation par filtration directe ou centrifugation **AFNOR T90:105 (1979)**. La teneur en protéines dans les échantillons d'eau, a été analysée par la méthode de **Bradford (1976)**. Ce dosage de protéines par la méthode de Bradford a été initié au départ, pour le comparer à sa mesure en turbidimétrie qui va être par la suite suivie en continu. Les analyses de la DBO₅ pendant 5 jours et la DCO sont effectuées sur les eaux usées brutes selon les protocoles expérimentaux de **APHA (2005)**. Les techniques analytiques adoptées sont développées ci-dessous.

IV.3.1. Dosage des protéines par Bradford

- **Principe**

La concentration totale en protéines contenu dans les échantillons d'eau, est déterminée par la technique mise au point par Bradford (1976). Cette technique utilise du bleu de Coomassie qui a la propriété de s'adsorber sur les protéines de manière non spécifique et indépendamment de leur séquence. Cette adsorption s'accompagne d'une modification du spectre d'absorption de la molécule qui est décalé vers le bleu.

L'intensité de la coloration sera fonction du nombre de liaisons peptidiques par gramme de protéines et non de la masse molaire de protéines.

- **Mode opératoire**

Pratiquement, le dosage des protéines a été effectué dans une fraction aliquote de l'échantillon d'eau (100 μ L). Cette fraction est additionnée à la solution de Bradford (4mL) représentée par sa composition ci-dessous. Le mélange est agité, puis mis au repos pendant 5 minutes pour stabiliser le complexe coloré formé. Ce complexe est la conséquence de la réaction du Bleu Brillant de Coomassie (BBC) G250 avec les protéines. La mesure effective des protéines est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre (Jenway 7315, UK) dans le visible à une longueur d'onde de 595nm. A cette longueur d'onde le blanc (H_2O distillée) et les échantillons de protéines sont lus alternativement pour s'assurer de l'absence d'interférences liées au solvant eau.

Une gamme étalon est réalisée à partir d'une solution de sérum albumine bovine (SAB) (Sigma-Aldrich) pour un domaine de concentration compris entre 0 à 1 g/L. A partir de cette courbe d'étalonnage, on détermine systématiquement par extrapolation toutes les solutions inconnues en protéines exprimées en mg ou g/L. Les échantillons d'eaux usées brutes concentrés en protéines sont dilués pour rester dans la gamme étalon.

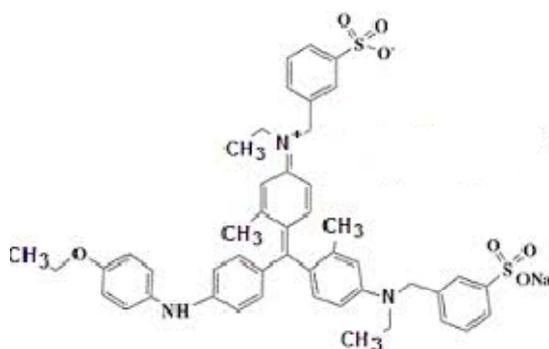


Figure 7: Structure de Bleu de Coomassie

*** Composition du réactif de Bradford:**

- Bleu brillant de Coomassie (BBC) G250 (Merck1544)100 mg.
- Ethanol (Sigma-Aldrich) à 95%50 mL.

Après agitation pendant 2 heures à l'abri de la lumière on ajoute :

- Acide ortho phosphorique (Sigma-Aldrich) à 85%100 mL.
- Eau distillée q.s.p1000 mL.

IV.3.2. Mesure de la turbidité

La turbidité de l'ensemble des échantillons a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre (Jenway2100, Germany). Cette mesure permet une lecture directe et rapide (quelques secondes) de la turbidité de l'échantillon ; ce dernier ne nécessite pas une préparation particulière. Il suffit seulement d'agiter l'échantillon avant la mesure. L'étalonnage de l'appareil se fait par la lecture directe de solutions étalons à 0,2 NTU, 10 NTU et 1000 NTU pour élargir le domaine de lecture de turbidité aux eaux claires et troubles. La précision des mesures est convenable (moins de 5%).

IV.3.3. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

- **Principe**

La DCO est la quantité d'oxygène équivalente à la quantité d'oxydant chimique utilisé pour dégrader les matières organiques et minérales par voie chimique. La DCO en milieu aqueux, est déterminée en milieu très oxydant sur des échantillons non décantés ni filtrés.

- **Mode opératoire**

La détermination de la DCO se fait en quatre étapes :

Dans un tube à essai en quartz, l'échantillon d'eau (2,5 mL) est mélangé à 1,5mL de solution de digestion comprenant l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4), le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et le sulfate de mercure ($HgSO_4$) en milieu acide sulfurique (3,5mL) contenant le sulfate d'argent (Ag_2SO_4).

Ce mélange est porté à reflux à une température de 148°C pendant 2 heures dans un bloc chauffant à plusieurs postes (WTW, CR2200, Germany). Après chauffage et refroidissement des tubes à essais pendant au moins 30 min à température ambiante, les échantillons de DCO sont mesurés dans un spectrophotomètre (Jenway 7315, UK) à une longueur d'onde fixée à 600nm. Le blanc, est analysé en différentiel à cette même longueur d'onde.

La valeur en DCO est liée à l'absorbance de l'échantillon donc à sa consommation d'oxygène qui provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.

- **Préparation des solutions**

- *Solution de digestion*

Sécher une quantité connue de $K_2Cr_2O_7$ à une concentration de $8,33 \times 10^{-3}$ mol/L, à une température de 105°C pendant 2 heures, puis la dissoudre dans 500 mL d'eau distillée. Ajouter doucement 167 mL de H_2SO_4 (98%) et 33,3g de $HgSO_4$ ($d=6,47$) qui agit comme un agent complexant des chlorures. Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau distillée.

- *Réactif acide*

Dans une bouteille contenant 2,5 L de H_2SO_4 (98%, $d=1,84$), verser 23,4g d' Ag_2SO_4 jouant le rôle de catalyseur d'oxydation. Laisser reposer 1 à 2 jours pour que l' Ag_2SO_4 ($d= 5,45$) soit complètement dissous. La solution peut également être préparée dans une quantité moindre d'acide sulfurique. Inverser la bouteille 3 fois avant la première utilisation, pour s'assurer que la concentration de sulfate d'argent soit homogène dans toute la solution. Enfin, La solution doit être conservée à l'obscurité.

Pour la mesure de la DCO, l'étalonnage a été réalisé avec une solution de Biphthalate de potassium ($KHC_8H_4O_4$) qui est séché à l'étuve à 120°C pendant 2 heures. Nous avons préparé plusieurs solutions de concentration connues à partir d'une solution mère de 10 000 mgO_2/L . La précision de la mesure est estimée à $\pm 5\%$. Les étalons ont été faits de 0 à 2500 mgO_2/L . La **Figure 8** représente la courbe d'étalonnage du DCO-mètre en utilisant une solution de Biphthalate de potassium à différentes concentrations.

- Norme : la DCO ne doit pas dépasser 120 mgO_2/L .

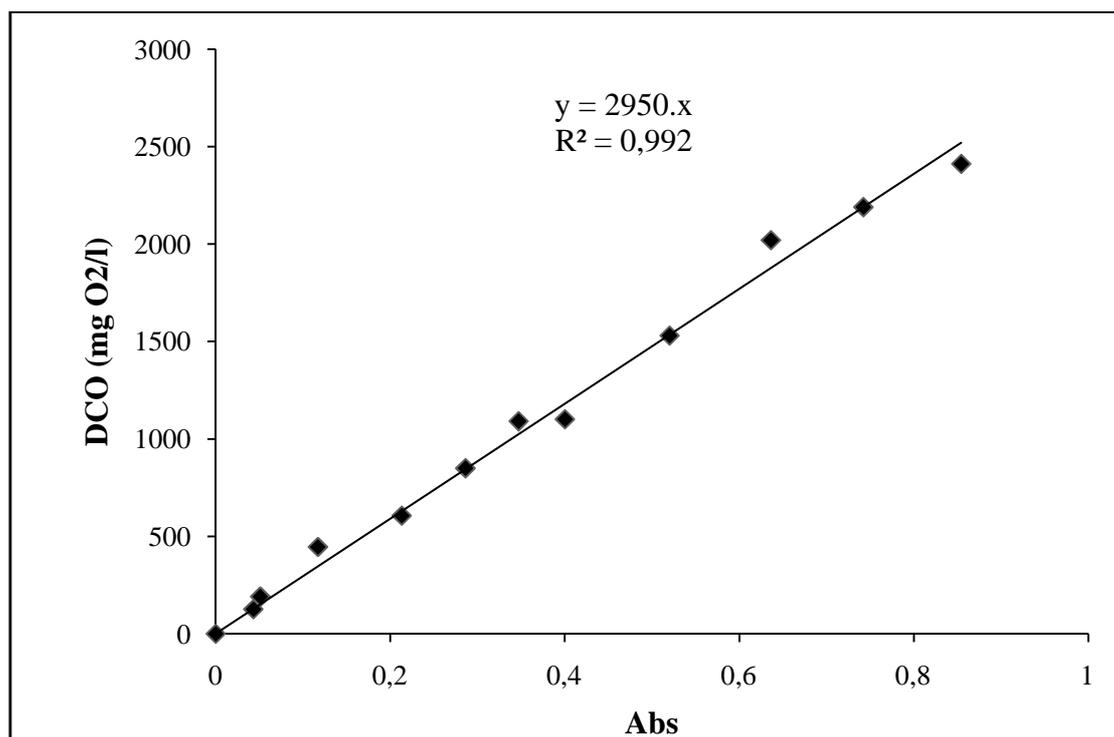


Figure 8: Courbe d'étalonnage de DCO-mètre utilisant une solution de Biphthalate de potassium ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) à différents concentrations.

IV.3.4. Mesure de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

- **Principe**

La DBO exprime les quantités de matières organiques biodégradables présentes dans l'eau, plus précisément, ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce à des phénomènes d'oxydation par voie aérobie. La DBO_5 est la masse d'oxygène consommée (mgO_2/L) par voie biologique pendant une incubation de 5 jours à une température de 20°C et à l'obscurité pour éviter l'interférence par photosynthèse, représente la DBO_5 de l'échantillon. Elle se calcule à partir de la différence entre deux mesures, l'une correspond à la concentration en dioxygène d'un échantillon d'eau, et l'autre la concentration du même échantillon après 5 jours.

- **Mode opératoire**

La mesure de la DBO_5 est faite selon la méthode manométrique basée sur le principe du respiromètre WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement

mesurée. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé à fermeture hermétique, au dessus de ce volume, se trouve un volume de gaz ayant une quantité définie d'air.

Au cours de la détermination de la DBO en agitation continu de l'échantillon pendant 5 jours à 20°C, les bactéries présentes dans l'eau usée (l'échantillon peut être utilisé dilué ou non) consomment l'oxygène dissout dans l'échantillon. Celui-ci est remplacé par l'oxygène contenu dans le volume de gaz du flacon.

L'adjonction de l'allyle thio-urée ($C_4H_8N_2S$) permet d'inhiber la nitrification car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène. Cette amine joue un rôle d'inhibiteur. L'oxydation des matières organiques provoque la formation de dioxyde de carbone (CO_2) qui sera combiné chimiquement grâce à l'hydroxyde de potassium (2 à 3 gouttes de KOH) qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi, après les 5 jours d'incubation, il se développe une dépression d'air dans le système dont la mesure peut être lue directement en mgO_2/L .

- **Norme** : la DBO ne doit pas dépasser 35 mgO_2/L .

IV.3.5. Mesure des Matières En Suspension (MES)

- **principe**

Ce paramètre représente la quantité de matière en suspension non dissoute présente dans l'effluent. Le principe de mesure est relativement simple puisqu'il est basé sur le principe de la double pesée c.-à-d. la différence de masse entre un filtre vide (porosité 0,2 μm) et un filtre à travers lequel une certaine quantité d'effluent est passée après séchage à 105°C jusqu'à poids constant.

- **Mode opératoire**

On filtre un volume connue d'eau usée (V) à travers un filtre, puis on pèse les matières solides retenues par le filtre, on place celui-ci dans une coupelle qu'on laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 105°C. La concentration de matières en suspension s'exprime en mg/L (**équation 1**) en faisant la différence de masse initiale et finale séchée de l'échantillon par rapport à son volume:

$$C_{\text{MES}} = (M_2 - M_1) / V \quad [1]$$

Avec:

C_{MES} : la concentration des MES en mg/L ;

M_1 : la masse de l'ensemble de la coupelle et de filtre propre en (mg) ;

M_2 : la masse de la coupelle, du filtre et des matières en suspension après séchage en (mg) ;

V : le volume d'eau filtré (L).

- Norme : la valeur des MES ne doit pas dépasser 40mg/L.

IV.3.6. Mesure de la température, du pH et de la conductivité

La mesure de la température, pH et conductivité a été effectuée à l'aide d'un multi paramètre portable muni d'une sonde de température de type (Consort C535, Belgique).

Pour le pH, l'étalonnage a été réalisé grâce à des solutions tampon, de pH = 7, pH = 4 et pH = 9. La précision de lecture de pH est de l'ordre de 0,01 unités dans les conditions des essais.

L'étalonnage en mesure de conductimétrie a été fait à l'aide de deux solutions de références l'une à 400 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et l'autre à 3000 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

- **Norme** : la valeur maximale de température d'un rejet est de 30°C, le pH doit être compris entre 6,5 et 8,5.

IV.4. Équipement et conditions opératoires du traitement des eaux par EC en dynamique

Les essais d'EC ont été effectués sur les différentes eaux résiduaires agro-industriels au moyen d'un réacteur électrochimique en verre de 1 litre, choisi simple, de mise en œuvre et d'utilisation facile, muni d'une thermorégulation qui a permis de maintenir la température de l'effluent. Deux électrodes en aluminium planes et parallèles sont placées à l'intérieur du réacteur entre lesquelles circule l'effluent à traiter (**Figure 9**). Les deux électrodes sont approximativement de taille égale 15 cm de longueur et 3 cm de largeur soit une surface de travail de 45 cm² chacune, la profondeur de leur immersion est de 12 cm. Plusieurs géométries de cellule existent dans la littérature mais cette configuration est la plus répandue. En effet, cette géométrie d'électrodes permet d'avoir une mise en œuvre facile et une utilisation simple de par sa facilité de nettoyage ; la distance inter-électrode est de 1 cm, choisie faible pour

limiter non seulement la chute ohmique mais aussi d'éviter le colmatage. La connexion électrique est assurée par des vis filetées enfoncées dans chaque électrode.

L'eau résiduaire du jour, est mise dans le récipient d'alimentation, pour être agitée lentement avant et pendant tout essai.

Dans le réacteur, la circulation du fluide issue du carter d'alimentation en eau résiduaire, se fait de bas en haut grâce à une pompe péristaltique (Master Flex L/S Model 77202-60) afin de pouvoir travailler à des débits faibles et d'éviter les bulles de gaz.

A l'aide d'un potentiostat (Metrix –AX-502), les électrodes sont soumises à une densité de courant. Le contrôle du courant se fait en même temps sur ce potentiostat et sur un milliampèremètre (SKY-Sronic-600-527) branché en série.

Le chlorure de potassium est additionné pour augmenter la conductivité de la solution.

Des échantillons d'eau traitée sont prélevés périodiquement en sortie du réacteur environ toutes les 10 minutes, pour analyser les protéines par turbidimétrie jusqu'à obtention d'une efficacité de clarification optimale.

L'efficacité de traitement de l'eau est évaluée par rapport au paramètre protéine. Tous les autres paramètres : Turbidité, MES DBO₅, DCO, pH etc. ont été mesurés ponctuellement avant et après le traitement d'EC.

Pour les expériences d'optimisation du procédé de traitement d'EC, des séries d'essais d'influence de paramètres physico-chimiques, ont été élaborés pour optimiser et mieux comprendre le traitement envisagé. Les paramètres visés sont : la densité de courant (1 à 55 mA/cm²), l'électrolyte support (KCl à concentration entre 0,5 et 4 g/L), du pH initial de l'eau (2 à 10), du débit de circulation (1,75 à 40 ml/min) et de la température (10 à 35°C). Le temps d'électrolyse choisi est de 2h, car au-delà de cette durée, l'efficacité du traitement est à son maximum et ce jusqu'à une limite de 55h où elle diminue, en raison du volume de production de boue, qui commence à s'accroître.

En fin de chaque essai, les électrodes sont retirées du réacteur, rincées à l'acide chlorhydrique diluée (10^{-2}M) puis abondamment à l'eau distillée afin d'enlever les dépôts de sels provenant des substances en solution.

Tous les composés chimiques utilisés sont de pureté analytique élevée (Sigma[®]-Aldrich, UK), et toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure avec une résistivité $18\text{ M}\Omega\text{cm}$. Pour les essais de l'influence du pH, l'ajustement du pH initial a été réalisé avec des solutions 1 molaire de HNO_3 et NaOH .

Que ce soit pour le paramètre des protéines ou bien les autres paramètres suivis en continu et discontinu successivement, le calcul du taux d'abattement de la pollution d'un paramètre donné X, exprimé en pourcentage TX (%), est basé sur la formule suivante (**équation 2**):

$$\text{TX}(\%) = \frac{(C_iX - C_fX)}{C_iX} \times 100 \quad [2]$$

C_iX et C_fX : Valeur d'un paramètre avant et après traitement.

Toutes les analyses présentent une moyenne d'erreur d'environ $\pm 10\%$.

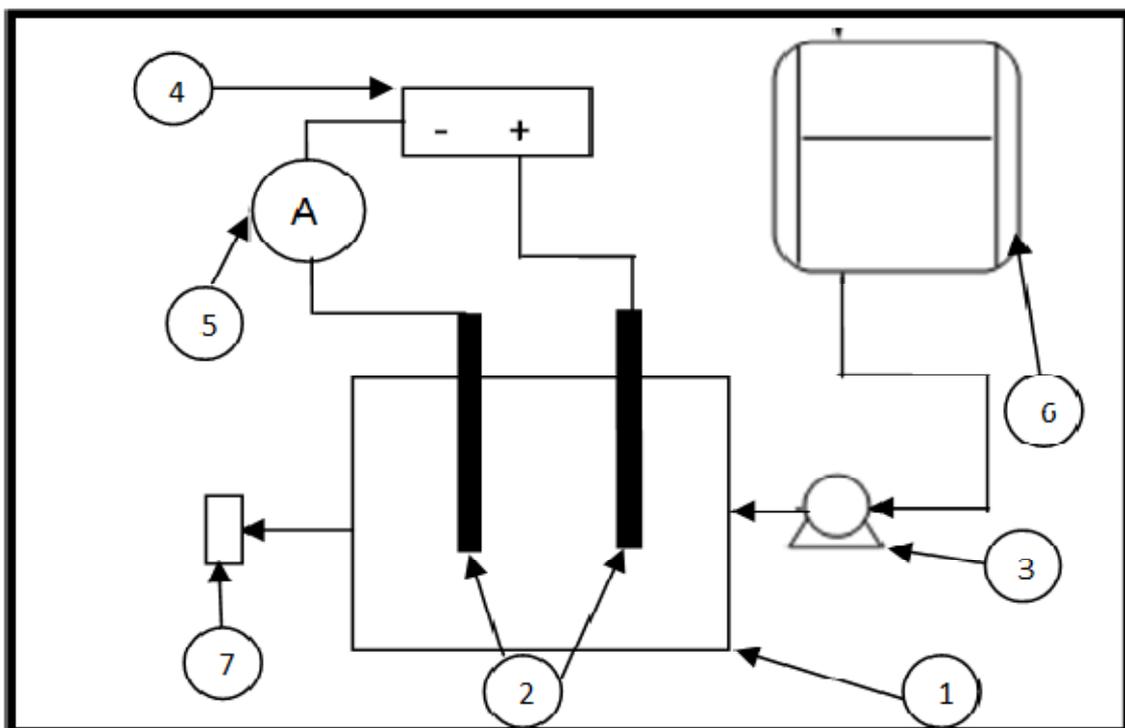


Figure 9: Réacteur d'EC en dynamique.

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1- Réacteur électrochimique | 2- Electrodes en aluminium |
| 3- Pompe péristaltique. | 4- Potentiostat. |
| 5- Ampèremètre. | 6- Réservoir d'alimentation |
| 7- Sortie réacteur (lieu de prélèvement) | |

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSION

V.1. Caractérisation des eaux résiduaires étudiées avant un traitement d'électrocoagulation

Dans la filière agroalimentaire le principal problème se situe au niveau des rejets liquides qui contiennent une charge organique élevée et qui doivent être épurés avant leur rejet dans le milieu naturel en accord avec la réglementation nationale.

Les eaux usées qu'elles soient domestiques, industrielles ou urbaines, contiennent des matières polluantes diverses de part leurs natures physique et chimique. Comme dit précédemment, les eaux étudiées, déversent des volumes d'eaux résiduaires énormes d'une manière non optimisée, à charge essentiellement organique ; par ce fait la biodégradation de ces matières provoque une consommation importante de l'oxygène dissous d'où une eutrophisation possible du milieu récepteur avec une détérioration de la faune et la flore et formation d'espèces résistantes nocives.

La caractérisation de ces eaux par l'analyse de paramètres choisis s'avère importante ; elle permet d'apprécier le mieux leurs actions potentielles sur l'environnement d'une manière générale. Parmi ces paramètres on peut citer la DCO, la DBO, les MES qui sont significatifs et essentiels pour évaluer le degré de pollution d'un rejet. Le **Tableau 5**, regroupe tous les paramètres analysés, caractérisant ainsi la pollution des eaux résiduaires étudiées, en pleine activité de production (valeurs moyennes) en tenant compte pour les mêmes paramètres, des mesures ponctuelles (valeurs extrêmes). Les valeurs enregistrées pour les paramètres MES, DCO, DBO et dans certains cas la température et le pH, dépassent largement les valeurs limites de la norme Algérienne relative aux rejets industriels liquides (**J.O.R.A, 2006**).

Pour chaque nature d'eau étudiée, les résultats trouvés sont du même ordre de grandeur que ceux des eaux usées de la laiterie de Bir-Khadem en Algérie (**Khoudir et al., 1997**), de six échantillons d'eau d'abattoir au Canada (**Massé et Masse, 2000**) et de céréales (**Roa-Morales et al., 2007**).

- **pH et température**

Les valeurs moyennes de température et de pH des eaux résiduaires prélevées des collecteurs principaux sont acceptables au vue de la norme algérienne de rejets industriels. On note cependant des valeurs occasionnelles extrêmes de plus de 30°C et de 3 à environ 10 en unités de pH.

Les températures élevées sont dues essentiellement aux eaux chaudes de rinçage provenant des appareils de chauffe afin de permettre un nettoyage efficace des installations des ateliers de production. Ces températures, accélèrent le processus d'acidification par fermentation des sucres contenus dans les différents produits rejetés et favorisent la formation d'une biomasse bactérienne importante et d'algues entraînant des odeurs désagréables. La température élevée freine aussi la vie aquatique; beaucoup d'organismes n'ayant pas de mécanismes de régulation thermique verront leurs activités vitales ralenties (**Meinck et al, 1977 ; Sachon, 1980**).

Le pH influence l'équilibre carbonique et conditionne directement le degré d'ionisation des espèces salines contenues dans l'eau. Les formes ionisées sont moins dangereuses que les formes dissociées (ammoniac, sulfures, cyanures) (**Fellah, 2012**). Le pH, indique l'alcalinité des eaux usées, son rôle est capital pour la croissance des microorganismes qui ont généralement un pH optimum variant de 6,5 à 7,5.

Lorsque le pH est inférieur à 5 ou supérieur à 8,5 ; la croissance des microorganismes est directement affectée. En outre, le pH est un élément important pour l'interprétation de la corrosion dans les canalisations des installations de production (**Belghyti et al., 2009**).

Les variations extrêmes de pH trouvés pour les eaux usées étudiées seraient liées au surdosage en produits de nettoyage acido-basiques (**Ayeche et Balaska, 2010 ; Demirel et al., 2005 ; Hamdani et al., 2004**), à un rinçage insuffisant du matériel de production et à l'acidification bactérienne naturelle de certains sucres contenus dans les eaux résiduaires comme le cas du lactose qui se transforme en acide lactique par voie enzymatique, par exemple. Une telle amplitude de pH est préjudiciable à l'environnement et au réseau en béton ; elle aurait aussi une conséquence néfaste pour la faune et la flore aquatiques dont le pH de croissance se situe entre 6 et 7,2 (**Meinck et al, 1977, WHO, 1987**). Ces modifications de pH entraîneraient aussi une remise en solution de sels minéraux contenus dans les vases.

Les valeurs de pH obtenues pour les eaux résiduaires étudiées sont comparables à celles trouvées par **Sengil et ozacar, (2006)** pour les eaux de laiterie, par **Drogui et al., (2008)** pour les eaux de produits céréaliers, et par **Satyanarayan et al., (2005)** pour les eaux usées d'abattoir.

- **Les matières en suspension (MES)**

On note aussi, que pour toutes les eaux résiduaires étudiées, elles ont des valeurs en MES supérieures à la norme algérienne qui est de 40 mg/L. Les valeurs trouvées sont similaires à celles trouvées par **Massé et Masse (2001)** pour des eaux usées d'abattoir du Canada, par **Ayeche et Balaska (2010)** et **Ozturk et al., (1993)** pour les eaux de laiterie et **Roa-Morales et al., (2007)** pour les eaux céréaliers.

La présence dans le rejet de ces MES peut compromettre de manière sensible le fonctionnement du réseau d'égouts. Les grosses particules décantables, et colloïdales, peuvent causer des nuisances comme les dépôts de boue et le colmatage des fonds aquatiques récepteurs. Ces boues décantées sont néfastes au maintien des édifices biologiques naturels (**Meinck et al., 1977 ; Sachon, 1980**).

Selon un aspect écologique, des teneurs en MES supérieures à 10mg/L peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous, compromettre le développement des œufs, réduire le stock de nourriture disponible et limiter ainsi le développement ichtyologique en créant des déséquilibres entre les différentes espèces. L'asphyxie des poissons par colmatage des branchies, est souvent la conséquence d'une teneur élevée en MES, en particulier au moment des grands nettoyages entre les postes de travail (**Landreau, 1987 ; ONEP, 1994 ; Rodier et al., 2009**).

Souvent, les MES sont identifiées à la turbidité (**Maréchal et al., 2001**), cependant, la relation entre la turbidité et la concentration en MES reste une question difficile à traiter (**Bertrand-Krajewski et al., 2010**). En effet, globalement la turbidité dépend des caractéristiques géométriques et optiques des particules en suspension qui sont variables et hétérogènes dans les eaux résiduaires, alors que les MES sont beaucoup plus dépendantes de la masse des particules. C'est pourquoi l'explication des résultats des écarts trouvés entre ces deux paramètres n'est pas trop aisée à mettre en relation.

- **Turbidité**

Pour toutes les eaux étudiées, les turbidités mesurées sont élevées et irrégulières. Ces valeurs sont le signe d'une abondance dans les eaux déversées, de matières diverses comme la poudre de lait, l'huile de beurre et le lactosérum déversé par l'atelier de fromage pour les eaux usées de laiterie, du sang dilué, matières grasses, de protéines, de fibres et de fumier pour les eaux usées d'abattoir et des sucres simples et amidon, et des particules colloïdales fines pour les eaux usées de céréales. Les rejets sont constamment troubles; ce qui provoquerait une diffusion très difficile de la lumière dans le milieu aquatique récepteur et compromettrait ainsi la croissance des organismes photosynthétiques. A titre indicatif, l'eau d'entrée aux unités de production sont très claires, les turbidités sont inférieures ou égales à 4 NTU. Par ailleurs, les particules colloïdales ou matières non décantables, représentent l'essentiel de la turbidité ; les protéines est un exemple de ces particules (Maréchal et al., 2001).

- **Protéines**

Les résultats de protéines trouvés par la méthode de Bradford, après un étalonnage préalable (**Figure 10**), sont tous relativement faibles comparativement à d'autres études où des valeurs entre 1988 à 3213 mg/L en protéines sont atteintes en abattoir par exemple (Masse et al., 2001). L'effet de dilution, où les lavages fréquents au niveau des ateliers de production, pourraient expliquer les résultats en protéines trouvés. Cet effet de dilution et de mesures de protéines qui pourraient être longues dans certains cas, a attiré notre attention pour mettre en relation ces composés protéiniques colloïdales avec les mesures de turbidité des eaux étudiées.

- **Demande chimique en oxygène (DCO) et demande biochimique en oxygène (DBO₅)**

Pour les résultats de DCO ou DBO, les valeurs trouvées en pleine activité des unités de production ou en échantillons ponctuels, sont toutes élevées et supérieures à la norme étant donnée la charge organique des eaux résiduaires étudiées. Ces valeurs sont significatives d'une charge organique importante, qui pourrait être expliquée par l'abondance de la matière organique (sang, poudre de lait, lactosérum, sucre, fibres,...).

Pour les valeurs de DCO et DBO₅ des eaux de laiterie, elles sont plus élevées que celles trouvées par **Ayeche et Balaska (2010), Fella et al., (2012)** ; moins élevées que celles reportées par **Hamdani et al., (2004)**. Les écarts de valeurs des différentes études sont liés à la spécificité et la composante polluante propre à chaque eau résiduaire.

Pour les eaux d'abattoir, les valeurs de la DCO et DBO₅ sont supérieures à celles trouvées par **Kayeye (2014)** au niveau des eaux usées d'abattoir du Congo, par **Drogui et al., (2008)** pour les eaux usées d'abattoir de Saint-Cuthbert (Canada). En outre, l'ensemble des différents résultats obtenus, ne concordent pas avec ceux reportés par **Fuchs et al., (2003)** ; **Koby et al., (2006)**.

Les eaux usées de céréales présentent des valeurs de DCO et DBO₅ souvent plus élevées que celles trouvées par **Drogui et al., (2008)** sur des eaux de biscuiterie et céréales de Hawkesbury, Ontario (Canada). Toute fois, ces valeurs seraient variables et de fois faibles selon les conditions de production et celles de nettoyages et dilutions (**Roa-Morales et al., 2007**).

Les paramètres de toxicité n'ont pas été réalisés, car en principe les matières premières : poudre de lait, matière grasse (laiterie) ovins et bovins notamment (abattoir), blé dur (unité céréales) sont préalablement analysées par des laboratoires conventionnés.

Tableau 5: Principales caractéristiques des eaux résiduaires avant un traitement d'EC

(Vmoy : Valeur moyenne de l'année ; VpExt : Valeur ponctuelle extrême de l'année)

Paramètre	Résultat eau résiduaire						Norme Algérienne de rejet industriel
	Laiterie		Abattoir		Céréales		
	Vmoy	VpExt	Vmoy	VpExt	Vmoy	VpExt	
Température (°C)	25	20 à 34	21	20 à 32	22	19 à 31	Inférieur à 30°C (rejet en mer)
pH	6,9	3,0 à 9,9	6,5	6,0 à 7,9	5,3	4,9 à 7,8	6,5 à 8,5
MES (mg/L)	430	260 à 640	250	150 à 401	218	110 à 350	40
DCO (mgO ₂ /L)	5118	2300 à 6375	9442	4333 à 11530	952	566 à 1570	120
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	1270	1093 à 3197	2810	1820 à 3162	183	120 à 392	35
Turbidité (NTU)	1035	990 à 1050	1020	650 à 1512	225	494 à 1212	-
Protéines (Bradford) (mg/L)	624	590 à 1000	2215	1600 à 3200	42	30 à 80	-

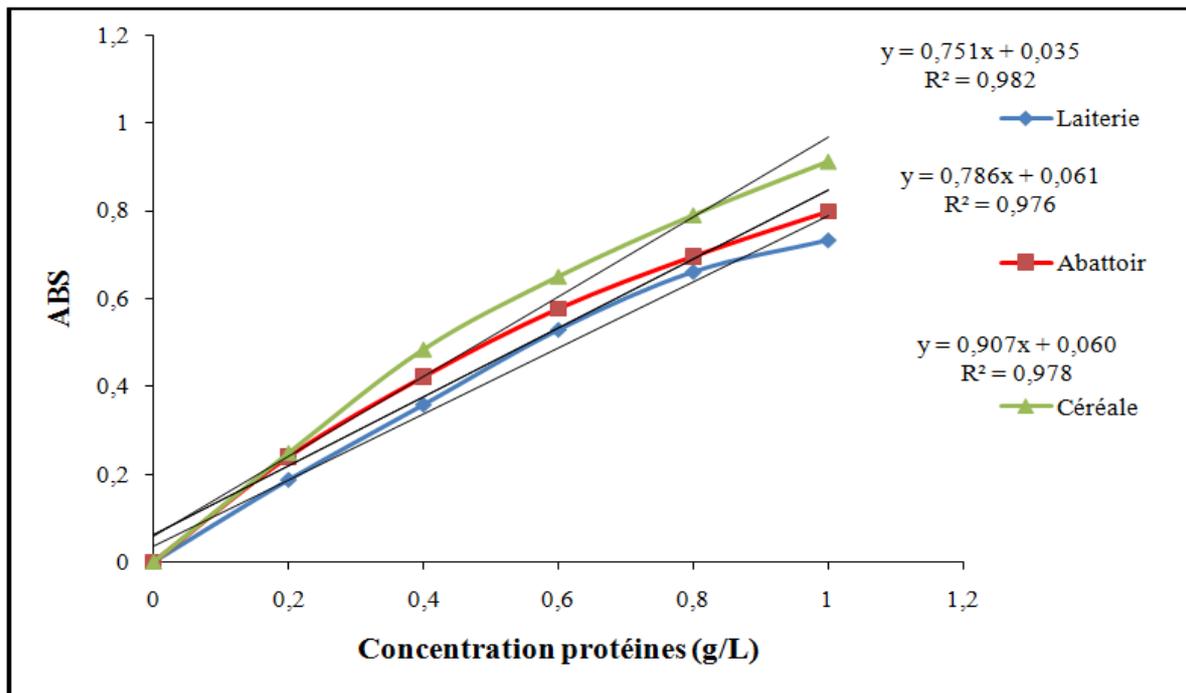


Figure 10: Courbe d'étalonnage de sérum albumine bovine (SAB) pour le dosage des protéines par la méthode de Bradford (gamme d'étalonnage 0 à 1 g/L)

V.1.1. Evaluation de la pollution organique des eaux usées

Pour une meilleure appréciation de l'origine des eaux usées des effluents de laiterie, d'abattoir et de céréales, le calcul des rapports DCO/DBO₅, DBO₅/DCO, MES/DBO₅, présente des intérêts très importants.

Tableau 6: Ratios des eaux usées étudiés

	DCO/DBO ₅	DBO ₅ /DCO	MES/DBO ₅
Eau usée de laiterie	4,02	0,25	0,34
Eau usée d'abattoir	3,36	0,30	0,09
Eau usée de céréale	5,20	0,19	1,19

L'utilisation de ces paramètres de caractérisation constitue un bon moyen pour donner une image du degré de pollution des effluents bruts et aussi pour optimiser les paramètres physico-chimiques de ces eaux usées afin de proposer un mode de traitement convenable.

- **Ratio DCO/DBO₅**

Les rapports DCO/DBO des eaux de laiterie, d'abattoir et de céréales, sont de 4,02, 3,36 et 5,20 successivement (**Tableau 6**).

Les rapports trouvés sont tous supérieurs à ceux des eaux usées domestiques qui est souvent inférieur à 3, ils constituent donc une bonne indication d'une biodégradabilité éminente des rejets. Celle-ci serait plus complète si le métabolisme bactérien n'était pas inhibé, par moments, par la présence excessive de détergents. Les rapports obtenus sont comparables à ceux de la majorité des industries agro-alimentaires à charge organique moyenne (**Mohseni-Bandpi et Bazari, 2004 ; Satyanarayan et al, 2005 ; Thelma et al, 2009**).

- **Ratio DBO₅/DCO**

Pour caractériser une pollution industrielle, on considère aussi le rapport DBO₅/DCO, qui donne des indications très intéressantes sur l'origine d'une pollution des eaux usées et ses possibilités de traitement, de plus ce rapport est aussi un indicateur de biodégradation (**Murthy et al., 2011 ; Akanksha et al., 2013**). Dans notre étude, ce rapport est relativement élevé entre 0,2 et 0,3 (**Tableau 6**). Cet intervalle de valeurs précise bien une charge organique importante et instable, c'est à dire qu'elle évolue vite vers des formes "digérées" avec le risque de dégagement d'odeurs.

- **Ratio MES/DBO₅**

Le rapport MES/DBO₅ explique que les matières en suspension perturbe l'oxygénation du milieu et l'activité bactérienne. Ce rapport est faible au niveau de trois types d'eaux étudiées : 0,34 ; 0,09 et 1,19 pour les eaux usées de laiterie, d'abattoir et de céréales respectivement (**Tableau 6**).

V.2. Influence de la dilution des eaux usées étudiées sur les résultats d'analyses de la turbidité et des protéines

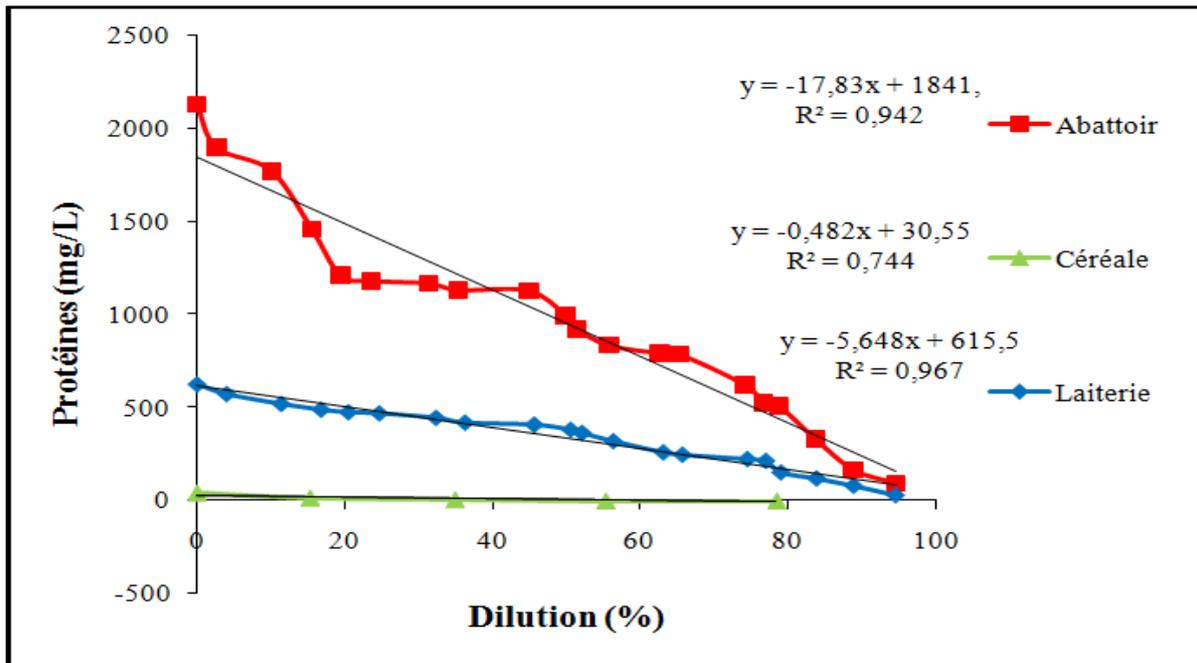
Etant donné l'objectif analytique de cette étude de suivre dans les eaux résiduaires l'évolution de la concentration en protéines par extrapolation de mesures turbidimétriques, il est donc nécessaire et important de réaliser des essais de l'influence de la dilution sur les mesures de ces paramètres plus particulièrement.

Ces essais de l'influence de la dilution sur les résultats de dosages de la turbidité et des protéines, ont été effectués après des mesures préalables de ces paramètres directement dans les eaux résiduaires de chacune des unités de production étudiées en sortie du collecteur principal. La dilution progressive à l'eau ultrapure de ces eaux résiduaires et l'analyse systématique des protéines et de la turbidité à chaque taux de dilution, ont permis de représenter les résultats de dosage des protéines (**Figure 11A**) et de la turbidité (**Figure 11B**).

Ces résultats montrent une très bonne distribution ou corrélation des valeurs des protéines et de la turbidité avec le taux de dilution des eaux résiduaires; les coefficients de corrélation donnés par les courbes sont satisfaisants pour les eaux de laiterie et d'abattoir.

Cependant, l'unité céréale présente un R^2 de 0,74 pour les protéines, cela serait dû à la faible concentration initiale en protéines (0,04 g/L) qui est faible comparativement aux autres échantillons d'eaux étudiées ; l'effet dilution réduit davantage cette concentration et rend la mesure d'absorbance des protéines inexacte. Pour ce cas, l'emploi de la méthode de Bradford devient alors limité et l'effet dilution pour l'unité céréale n'est pas probant pour une large extrapolation.

(A)



(B)

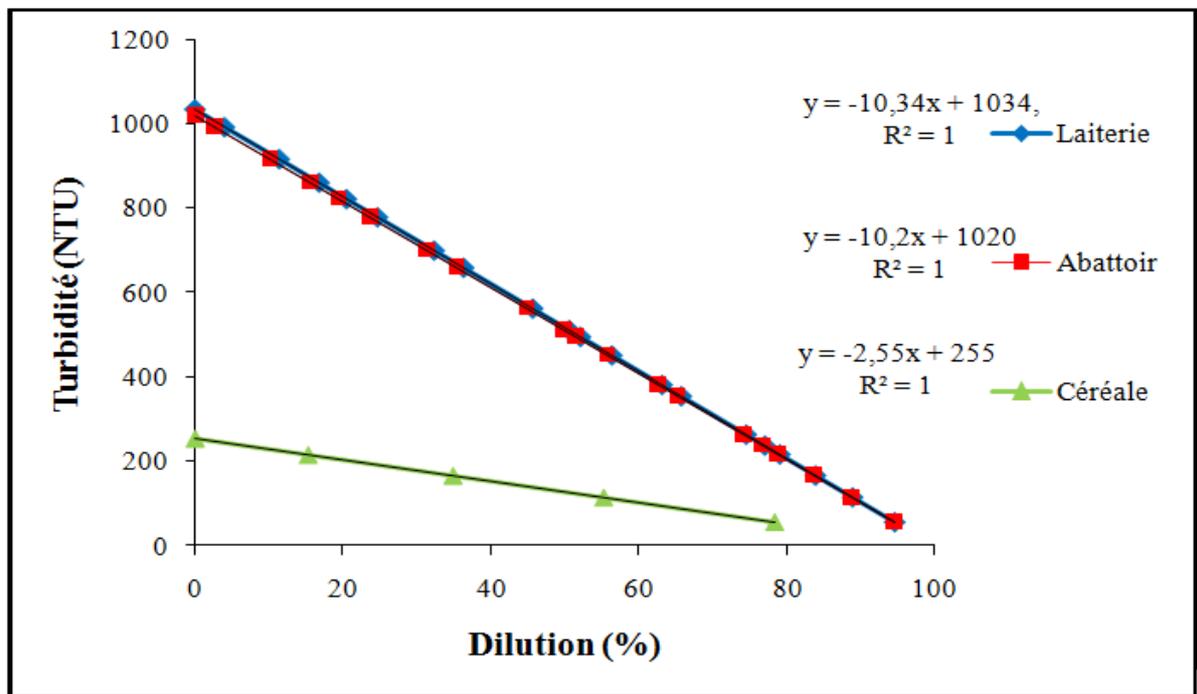


Figure 11: Représentation graphique de l'influence de la dilution des eaux résiduaires sur la mesure des protéines (A) et de la turbidité (B).

Turbidité initiale eau usée de laiterie 1035 NTU ; Concentration initiale en protéines 624 mg/L
 Turbidité initiale eau usée d'abattoir 1020 NTU ; Concentration initiale en protéines 2215 mg/L
 Turbidité initiale eau usée céréale 255 NTU ; Concentration initiale en protéines 42 mg/L

V.3. Extrapolation des mesures de turbidité en protéines

Étant donné que la corrélation des mesures de turbidité et des protéines de l'eau résiduaire aux dilutions identiques indiquées dans la **Figure 11**, est satisfaisante, on peut avec les mêmes mesures, établir alors, une expression reliant ces deux paramètres.

La **Figure 12** donne des fonctions linéaires avec des coefficients de corrélation de 0,96, 0,94 et 0,74 pour les eaux résiduaires de laiterie d'abattoir et de céréales successivement. Comme pour l'effet de dilution, l'extrapolation turbidité protéines est limitée aussi pour l'unité céréale en raison des faibles concentrations initiales en protéines et turbidité.

Finalement, ces résultats d'extrapolation, vont nous dispenser d'effectuer systématiquement des mesures de protéines, qui sont coûteuses en réactifs et en perte de temps. Cela permet d'être rapidement opérationnel car les mesures de turbidité sont rapides et précises. Evidemment la corrélation et l'extrapolation ne sont possibles que pour les gammes de concentration de protéines et de valeurs de turbidités testées qui sont couramment rencontrées en eaux usées agroalimentaires (**Miranda et al., 2005 ; Massé et Masse, 2000 ; Thelma et al., 2009**).

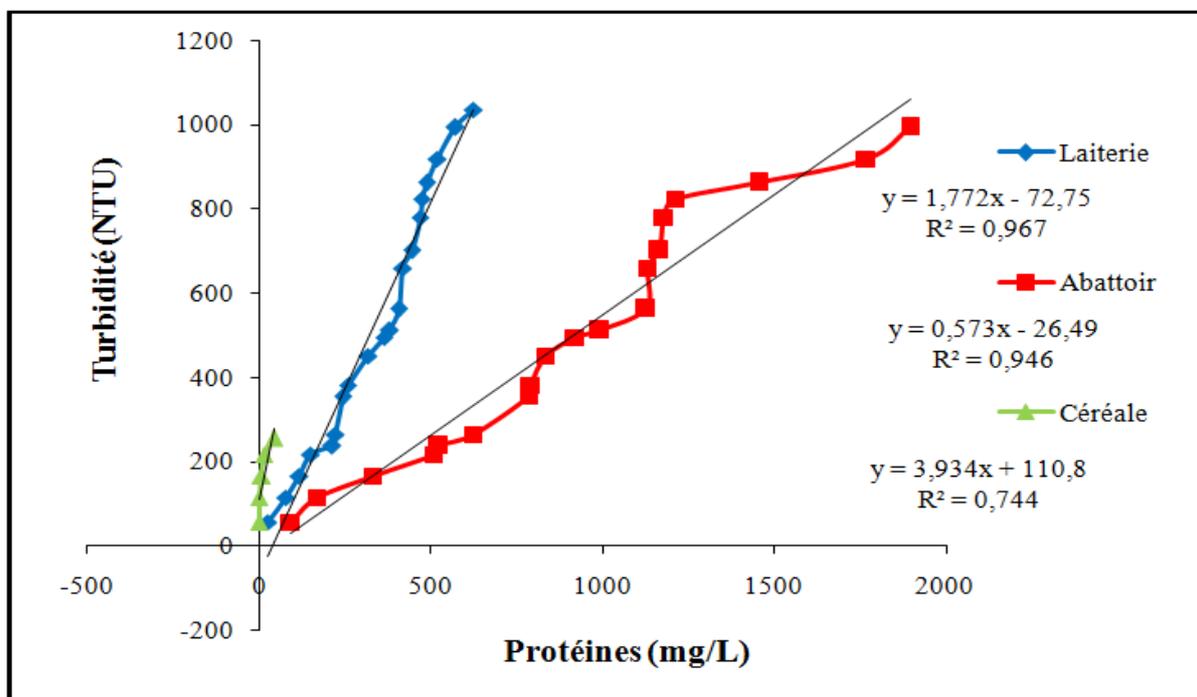


Figure 12: Extrapolation des mesures de la turbidité aux protéines pour les différentes eaux résiduaires étudiées.

Pour confirmer et observer la possibilité de généraliser l'extrapolation à des effluents de nature et de composition différentes, il a été pris l'équation de la courbe à fort coefficient de corrélation de la laiterie ($y = 1772,7 x - 72,756$). A partir de cette équation, il est calculé la turbidité estimée qui est comparée à la turbidité réelle ou mesurée en sortie du collecteur principal de cinq échantillons d'eaux agroalimentaires y compris les eaux résiduares d'abattoir et de céréales. Tous les échantillons d'eaux ont été prélevés dans la localité, en une journée de pleine activité de production. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 7**. Il peut être constaté que les résultats sont loin d'être concluants aux vues des écarts relatifs importants. A priori il semble donc, qu'une telle équation ne s'applique qu'à un seul type d'effluent. Une hypothèse sur les causes de variation entre les effluents agro-alimentaire et les effluents de laiterie peut être les protéines dites "solubles". En effet, les matières organiques solubles très présentes dans les effluents agro-alimentaires ne peuvent apparaître par turbidimétrie.

Une eau contenant une faible concentration en protéines limite davantage l'extrapolation ainsi que la méthode de mesure adoptée. Cependant le nombre d'échantillon testé, restant faible il est sans doute hâtif de tirer dès maintenant ce genre de conclusion du moins pour les échantillons de l'unité abattage volaille, silos lavage de blé et l'unité boissons, jus.

Tableau 7: Application de la relation de corrélation turbidité/protéines de la laiterie à d'autres effluents

Nature Eau usée	Protéines (mg/L)	Turbidité réelle (NTU)	Turbidité estimée (NTU)	Ecart (%)
Unité abattage, découpe de volaille	1090	920	1859	-50
Silos lavage, blé	49	90	14	84
Unité Boissons gazeuse, Jus	3440	1063	6025	-82
Abattoir Local	2215	1020	3853	-73
Unité céréales	42	255	1,7	99

V.4. Application de l'extrapolation au traitement des eaux par EC en mode dynamique

Compte tenu du bon coefficient de corrélation (0,967) d'extrapolation de mesure de turbidité en protéines dans les eaux usées de laiterie, nous présentons dans ce qui suit, l'optimisation des conditions opératoires de traitement de ces eaux par EC. Cette optimisation concerne les influences respectives des conditions opératoires, contrôlant l'EC (densité de courant, temps d'électrolyse) ainsi que les effets des propriétés physicochimiques de l'eau avant traitement (pH initial, conductivité et la température). Les conditions opératoires et l'extrapolation turbidité/protéines réalisées sur les eaux de laiterie seront appliquées aux autres eaux à savoir abattoir et céréales.

V.4.1. Optimisation du procédé de traitement d'EC par rapport aux eaux de laiterie

L'efficacité de tout traitement, dépend de l'étude préalable d'un certains nombres de paramètres d'influences physico-chimiques voire microbiologiques. Cette partie a concerné l'étude de l'influence de conditions opératoires bien déterminées pour réduire efficacement par EC les paramètres de pollution ciblés dans les eaux usées de laiterie.

V.4.1.1. Influences de la densité de courant et du temps d'électrolyse sur le procédé d'EC

La densité du courant est un paramètre critique qui peut influencer l'efficacité du traitement d'EC (Chen et al., 2000 ; Holt et al., 2005 ; Mahesh et al., 2006 ; Drouiche et al., 2009 ; Boudjema et al., 2014), car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Elle permet de déterminer la dose de coagulant produite aux électrodes et ajuster le taux et la taille des bulles produites dans le réacteur (Letterman et al., 1999 ; Holt et al., 2002 ; Adhoum et al., 2004 ; Khandegar and Saroha, 2013).

En effet, si le courant est trop faible, une faible quantité d'hydroxydes sera produite, une faible quantité d'hydrogène sera dégagée à la cathode et le temps de résidence de l'effluent dans le réacteur devra être plus long afin d'obtenir une bonne qualité de l'eau traitée (Lemlikchi, 2012 ; Mollah, 2004). Dans le cas contraire, un courant plus élevé provoquera une augmentation de la vitesse de réaction, mais dans ce cas, les électrodes seront attaquées plus rapidement, entraînant une consommation plus rapide des électrodes et une dépense énergétique plus importante (Mollah, 2001).

Pour entamer notre travail sur l'EC, nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur l'efficacité de traitement dans le temps ou temps d'électrolyse. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essais en appliquant des densités de courant allant de 1mA/cm^2 à 55mA/cm^2 , tout en gardant les autres paramètres opératoires constants.

La **Figure 13**, montre que l'efficacité de la réduction des protéines (extrapolés de valeurs de turbidité) dépend effectivement de la densité de courant. Le choix de la densité optimale dépend des données théoriques citées précédemment. On peut remarquer aussi, que l'allure des courbes présente un comportement similaire, la réduction de la pollution suit deux étapes :

- La première étape de réduction de la pollution, ou bien la « phase réactive », durant la quelle on remarque une baisse de la concentration des protéines au cours du temps cette diminution est d'autant plus rapide que la densité de courant est élevée qui peut être due à l'augmentation de la production de Al^{3+} provenant de la dissolution anodique.

-La seconde étape ou phase stationnaire est atteinte au bout d'un temps d'électrolyse de 30 min; la densité optimale étant de 15mA/cm^2 . A cette période, malgré l'apport en continue d' Al^{3+} et de matières organiques, l'efficacité du traitement reste constante à ~ 99% d'élimination de protéine. Il est à noter, que ce taux d'efficacité de traitement a été conservé pour toutes les densités appliquées jusqu'à 50h d'électrolyse. Au delà de ce temps, le réacteur commence à être saturé en boue flottante essentiellement, limitant ainsi l'efficacité du traitement avec le réacteur employé. Un comportement similaire a déjà été observé par **Holt et al., (2002)** et a été expliqué par le fait que, aux densités de courants élevées, la formation des ions d'aluminium est produite rapidement, par rapport aux processus de la coagulation.

En outre, le niveau de production des bulles de gaz augmente et leurs tailles diminue avec l'augmentation de la densité de courant appliquée (**Kholsa et al., 1991 ; Koby et al., 2006 ; Hanafi et al., 2009**), conduisant à la suppression rapide de l'hydroxyde d'aluminium de la solution par flottation et une réduction de la probabilité de collision entre les polluants et le coagulant (**Kholska et al., 1991 ; Bennajah, 2007**).

Par ailleurs, l'augmentation du taux de génération de bulles d' H_2 avec l'élévation de la densité de courant, est appréciée dans le cas de traitement d'effluents par flottation (Kobya et al., 2006) d'où la nécessité de revoir la géométrie du réacteur utilisé, dans le cas d'une vision associative du traitement par flottation.

Dans la gamme où la densité de courant est faible, la quantité d'aluminium dissous est faible, les particules solides de l'hydroxyde d'aluminium formées ont des petites dimensions et ne permettent pas une adsorption efficace des gouttelettes de lait déstabilisées. Ces petites particules d'hydroxyde d'aluminium restent en solution conduisant à l'augmentation de la turbidité donc de la concentration en protéines. Bensadok et al., (2011) ont bien montré cet aspect mais pour du lait en poudre.

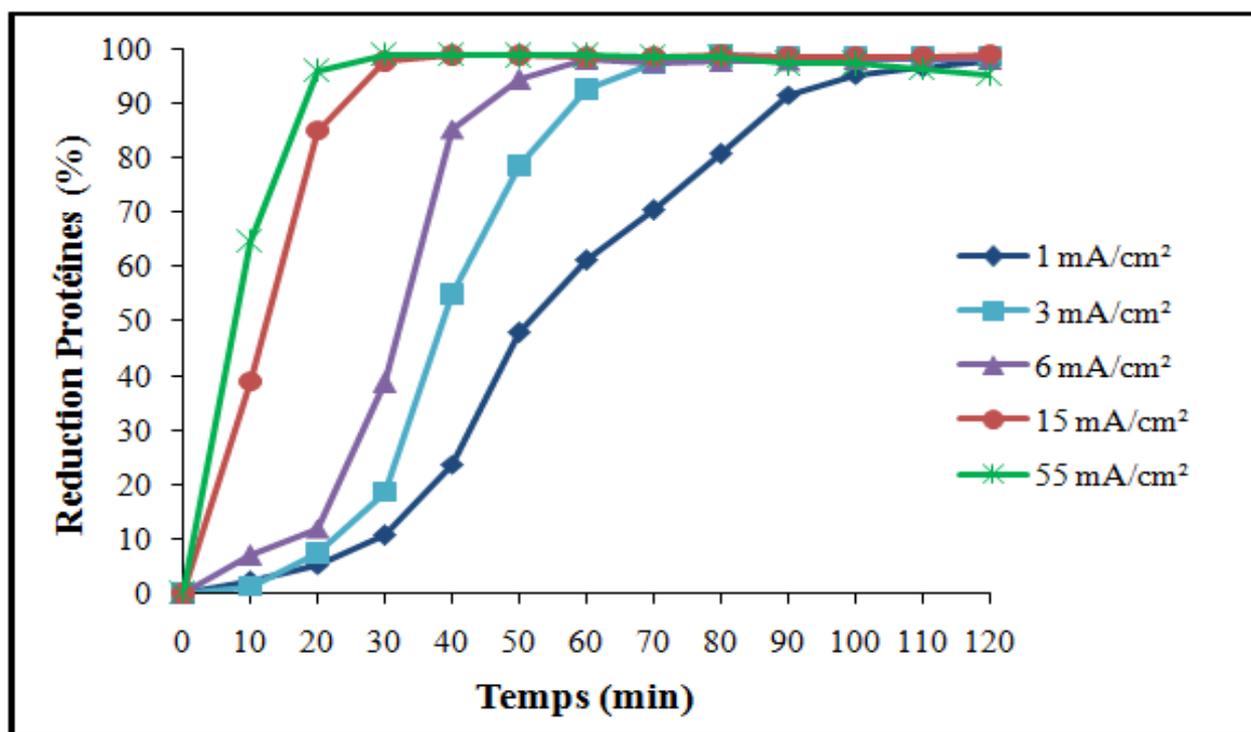


Figure 13: Effet de la densité du courant sur l'élimination des protéines.

Conditions opératoires : Température = 20° C ; Espace Inter-électrodes = 1 cm ; Débit = 1,75 mL/min ; pH libre=7,03 ; Electrolyte support $KCl 2.10^{-2}$ M.

Néanmoins, pour la suite expérimentale de cette étude, il a été adopté comme valeur de densité optimale 15 mA/cm².

V.4.1.2. Effet du pH sur l'efficacité du traitement par EC

Il a été établi à partir des études antérieures que le pH initial des eaux usées brutes peut avoir une influence considérable soit positive ou négative sur la qualité du traitement, comme il affecterait la stabilité de diverses espèces d'hydroxydes formés (**Kobyta et al., 2003 ; Bayramoglu et al., 2004 ; Chen, 2004 ; Gong et al., 2014**).

De même, le changement de pH peut modifier la charge de surface de particules et d'influencer grandement l'élimination des matières organiques colloïdales dispersées dans la solution (**Mollah et al., 2001 ; Cănzăres et al., 2009 ; Chen et al., 2000**). Cet effet a été examiné en ajustant à la valeur désiré, le pH initial de l'effluent d'alimentation du réacteur à 2, 4, 6, 7, 8 et 10 à partir d'une solution de HNO₃ ou NaOH. Les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur l'élimination des protéines.

Le **Tableau 8** présente l'efficacité de réduction des protéines en fonction du pH initial après un temps d'électrolyse et une densité de courant optimaux de 30 min et 15 mA/cm² successivement. En effet, la valeur de pH initial optimal assurant une meilleure efficacité d'élimination de la pollution a été constatée à pH proche de la neutralité (pH = 7,3). Ceci corrobore les résultats obtenus par **Mohd et al., (2012) ; Bensadok et al., (2011) ; Koparal et al., (2008) ; Daneshvar et al., (2006)**, sur le traitement d'EC utilisant des électrodes en aluminium .

Pendant le processus d'EC, le pH du milieu change ; les écarts observés entre les pH initiaux et finaux sont remarquables surtout pour les essais de dépollution à pH initial inférieur à 7. L'observation de l'évolution des pH finaux, suggère que le processus d'EC, présente une certaine capacité tampon liée à l'équilibre entre la production et la consommation de (OH⁻). Ceci empêche le changement brusque de pH particulièrement en milieu alcalin (**Chen, 2004**).

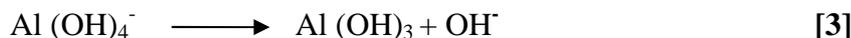
Aussi, la réduction de l'efficacité du traitement lorsque le pH initial tend vers des valeurs acides ou basiques, est en accord avec le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui précipite à un pH de 6-7, et dont la solubilité augmente lorsque la solution devient soit plus acide ou alcalin (**Shrivastava et Soni, 2012**).

L'efficacité du traitement d'EC en fonction du pH peut être expliquée par rapport aux espèces formées en solution. A faible pH (inférieur à 4), les espèces cationiques Al³⁺ et Al(OH)₂⁺ sont prédominantes.

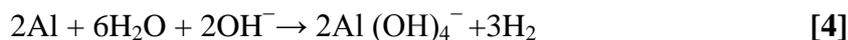
Lorsque le pH est compris entre 4 et 9, l' Al^{3+} et les ions OH^- générés par les électrodes réagissent pour former différentes espèces monomères [$\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$], et polymères [$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$] qui se transforment finalement en composés insolubles amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ via une cinétique de polymérisation / précipitation complexes (Bayramoglu et al., 2004 ; Bensaid , 2009 ; Merzouk et al., 2009).

Le précipité formé augmente la solubilité quand la solution devient très basique (Cathalifauld et al., 1997). Par exemple, à pH supérieur à 10, la concentration de l'espèce anionique monomérique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ augmentent au détriment de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bensaid, 2009 ; Bennajah, 2007).

Les $\text{Al}(\text{OH})^-$ peuvent réagir avec les cations (Chen, 2004) afin d'éliminer certains polluants des eaux usées neutralisant ainsi leurs charges et de réduire leurs solubilités ou peut être transformés dans la solution en composé amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui coagule avec les polluants colloïdaux et précipite (équation 3) (Benhadji et al., 2011).



De plus, la cathode pourrait être chimiquement attaquée par les ions OH^- générés en même temps que le gaz hydrogène H_2 à des valeurs de pH élevées (équation 4) (Mameri et al., 1998), et il est corrodé par l'eau (équation 5) (Mouedhen et al., 2009).



Ainsi, pour obtenir un bon rendement épuratoire, il est préalable de travailler à un pH qui permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solides, c'est-à-dire, à des pH variant entre 5,8 et 7,4 (Mélanie, 2007).

A partir de ces données et des résultats obtenus, la floculation est favorisée à pH de 7,3 (pH approximatif de l'effluent étudié) sans que l'on soit obligé de fixer le pH initial en raison de l'effet tampon.

Tableau 8: Effet du pH initial sur l'efficacité de la réduction des protéines.

Conditions opératoires : Densité du courant optimale = 15 mA/cm², Temps d'électrolyse optimal = 30 min ; Température= 20°C ; Débit=1,75 mL/min; pH libre =7,03; Electrolyte support KCl 2.10⁻²M.

pH initiale	Réduction des protéines	pH final
2,1	85,0	6,6
4,3	94,9	7,3
6,2	96,4	7,8
7,3	97,8	7,5
8,4	97,3	8,6
10,1	80,1	9,7

V.4.1.3. Effets de la conductivité sur l'efficacité du traitement par EC

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique dans l'effluent, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est très forte, ce qui oblige l'application d'une tension très élevée pour faire passer le courant. Une tension très élevée implique une grande dépense énergétique, ce qui n'est pas désirable sur le plan monétaire (Mélani, 2007).

Ainsi, la conductivité électrique d'une solution, c'est l'un des principaux paramètres influençant le traitement des eaux par EC (Annane, 2008 ; Mameri et al., 2001 ; Jiang et al., 2002 ; Holt et al., 2005), il affecte la tension de la cellule, l'efficacité du courant, et la consommation d'énergie électrique dans les cellules électrolytiques. C'est pourquoi l'effet du type et de la concentration d'électrolytes sur l'efficacité des processus d'EC a été largement étudiée (Bensadok et al., 2011 ; Chou et al., 2010 ; Cãnzaires et al., 2007). Ils ont observé que la présence d'ions halogénures comme électrolytes support était indispensable à l'oxydation des anodes.

Dans cette étude, cet effet de la conductivité a été suivi sur la réduction des protéines de l'effluent de laiterie qui est peu conducteur hormis certains déversements accidentels contenant un excédent d'eaux de rinçage acido-basique. L'absence de l'électrolyte support dans l'effluent à traiter par EC induit des phénomènes de passivation des électrodes ce qui gêne le passage du courant et par suite l'oxydation des anodes en aluminium, nécessaire au processus de coagulation–floculation.

Nous avons choisi donc le chlorure de potassium (KCl) comme électrolyte support à différentes concentrations entre 0,5 et 4 g/L. dans ce cas les ions chlorures (Cl^-) peuvent également être oxydés pour donner des formes activées de chlore, tels que les anions hypochlorites qui ont un pouvoir oxydant élevé (**Merzouk et al., 2009**).

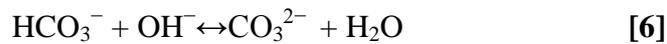
On peut observer (**Figure 14**) que l'optimal de réduction des protéines (97,7%) est obtenu avec une concentration en KCl de 1,5g/L ; la tension contrôlée en cette valeur est minimale à 6,62 V alors que la conductivité est de 3,36 mS/cm. **Bensadok et al., (2011)** ont trouvés une valeur similaire de conductivité (3 mS/cm) pour la réduction de la turbidité en employant l'électrolyte support NaCl à 1,5 g/L.

Les anions Cl^- détruisent la couche de passivation d'électrode et permettent de catalyser la dissolution de l'anode sacrificielle en aluminium notamment, par le phénomène de corrosion par piqûres localisé (**Bennajah, 2007 ; Sanchez-Calvo et al., 2003**).

L'augmentation de la concentration de KCl au dessus de 1,5g/L, n'a pas d'influence significative sur le traitement d'élimination de protéines par EC. Selon **Wang et al., (2009)**, la présence d'ions Cl^- en solution contenant $\text{Al}(\text{OH})_3$, peut former par exemple des espèces intermédiaires $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$, et AlCl_3 . L'excès de Cl^- , peut former également l'anion AlCl_4^- , contribuant à la dissolution considérable des espèces Al(III) (**Lee et pyun, 1999 ; Wang et al., 2009**).

Par conséquent, l'augmentation des espèces d'aluminium disponibles pour la coagulation diminuent, entraînant une limitation de l'efficacité du traitement. Par ailleurs, les ions chlorures réduisent considérablement, les effets indésirables d'autres anions tels que HCO_3^- et SO_4^{2-} , en évitant la précipitation des ions calcium (Ca^{2+}) contenus dans les eaux usées (**équation 6 et 7**) (**Chen, 2004 ; Kabdaşlı et al., 2012**).

En effet, le précipité formerait une couche isolante sur la surface de l'électrode et augmenterait la résistance de la cellule électrochimique ou inhiber la dissolution métallique.



La littérature (**Chen, 2004**) propose même une proportion de 20% d'ions Cl^- (par apport à l'ensemble des ions présents) afin d'assurer une bonne réaction d'EC et par la même occasion permettre la production de chlore qui effectue une partie de la désinfection des eaux. Par contre, une trop grande quantité de sel provoque une consommation excessive des électrodes anodiques et une dissolution irrégulière de celles-ci.

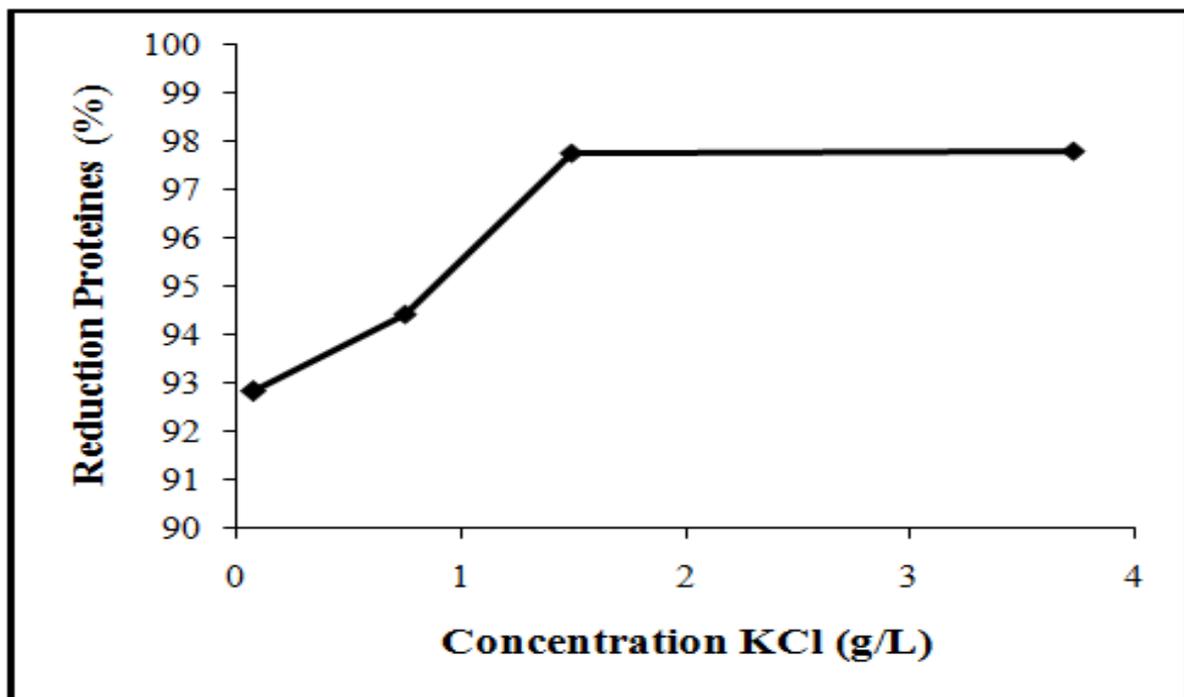


Figure 14: Effet de la concentration de KCl sur l'efficacité d'EC.

Conditions opératoires : Densité du courant optimale = 15 mA/cm^2 ; Espace Inter-électrodes = 1cm ; Temps d'électrolyse optimal = 30 min ; Température = $20 \text{ }^\circ\text{C}$; Débit = $1,75 \text{ mL/min}$;
pH libre = 7,03.

Par conséquent, une valeur de concentration de KCl à $1,5 \text{ g/L}$, semble permettre des conditions de fonctionnement optimales de l'EC dans le cas des eaux résiduaires étudiées.

V.4.1.4. Effet de la température du réacteur sur l'efficacité du traitement par EC

L'effet de la température sur l'EC n'a pas été réellement étudié de façon précise depuis sa découverte, bien que cette technologie soit connue depuis plus de 100 ans (**Chen, 2004**). Dans cette étude, l'effet de la température sur la réduction des protéines a été suivi pour les températures de : 10, 20, 30 et 35°C.

Comme on peut le constater sur la **Figure 15**, les taux de réduction des protéines au temps d'électrolyse optimal de 30 min sont de: 85,8, 97,8, 96,0 et 93,9% respectivement.

Toute fois, pour la température de 10°C, il faut un temps d'électrolyse plus long (40 min) pour atteindre le maximum de réduction des protéines. Ceci peut être attribué à la cinétique de formation et de collision des floes d'hydroxydes d'aluminium générés dans le réacteur, qui diminuent à basse température. Par ailleurs, **Darme (1981)** indique que la température a un effet inhibiteur sur les mécanismes de floculation pour des valeurs inférieures à 10°C.

Pour les températures au delà de 20°C, le taux de réduction des protéines diminue avec l'élévation de la température ; ceci peut être lié en partie au même phénomène qu'à basse température. Dans ce cas, la cinétique est plus rapide ; la production de bulles d'hydrogène de taille plus importante, ce qui augmente la vitesse de remontée et une diminution de l'accrochage des particules en suspension c'est-à-dire leurs probabilités de collision pour former l'hydroxyde d'aluminium, se réduit. Aussi, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la solubilité des précipités d'hydroxyde d'aluminium formés (**Perry et al., 1997**). Par conséquent, l'efficacité de la réduction des protéines diminue. Ainsi, le traitement s'effectue habituellement à la température ambiante (**Tir, 2009**).

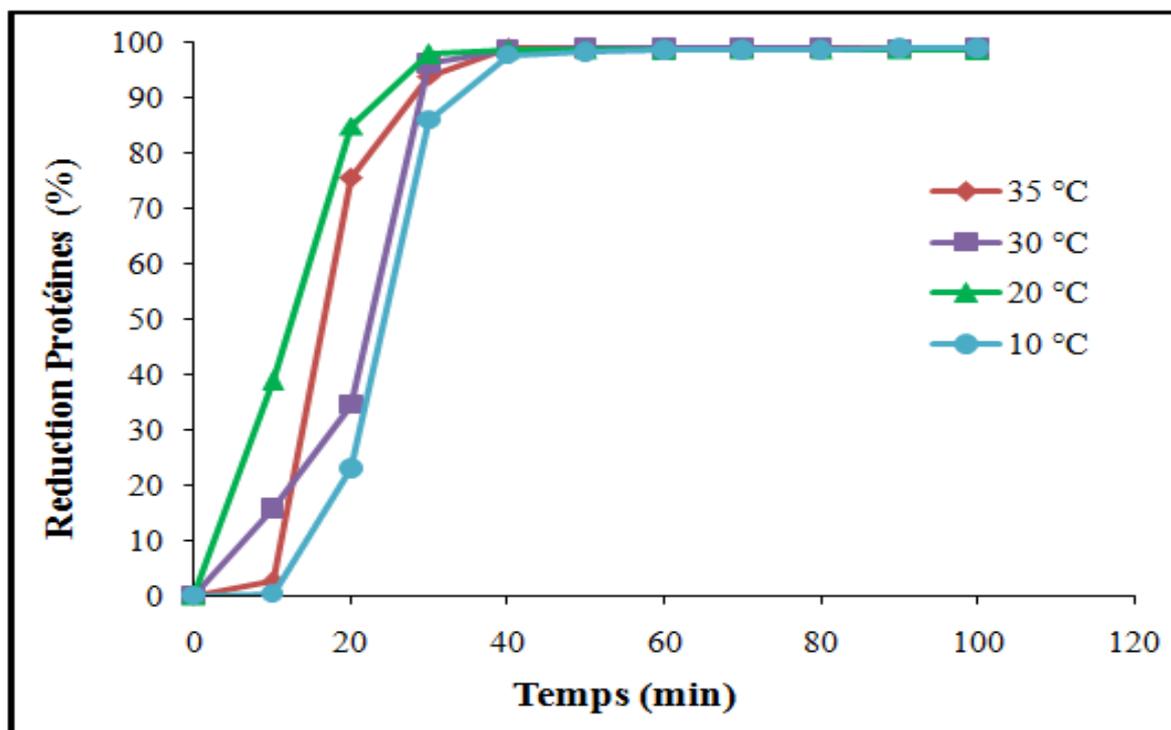


Figure 15: Effet de la température sur l'efficacité du traitement par EC.

Conditions opératoires : Densité du courant optimale = 15 mA/cm^2 ; Espace Inter-électrodes = 1 cm ; Temps d'électrolyse optimal = 30 min ; Débit = $1,75 \text{ mL/min}$; pH libre = $7,03$; Electrolyte support $\text{KCl } 2.10^{-2} \text{ M}$.

V.4.1.5. Effet du débit d'alimentation sur l'efficacité du traitement par EC

Comme indiqué dans la **Figure 16**, le débit d'entrée a été expérimenté à $1,75$, 3 , 10 , 20 , 30 et 40 mL/min . On peut constater que seul le débit à $1,75 \text{ mL/min}$ donne le meilleur taux de réduction des protéines ($97,8\%$) pour un temps d'électrolyse optimal de 30 min . L'augmentation du débit demande plus de temps d'électrolyse et moins de temps de séjour de l'eau à traiter dans le réacteur employé pour atteindre ce taux de réduction. Par exemple pour un débit de 10 mL/min , il est nécessaire de faire circuler l'effluent plus de 120 min .

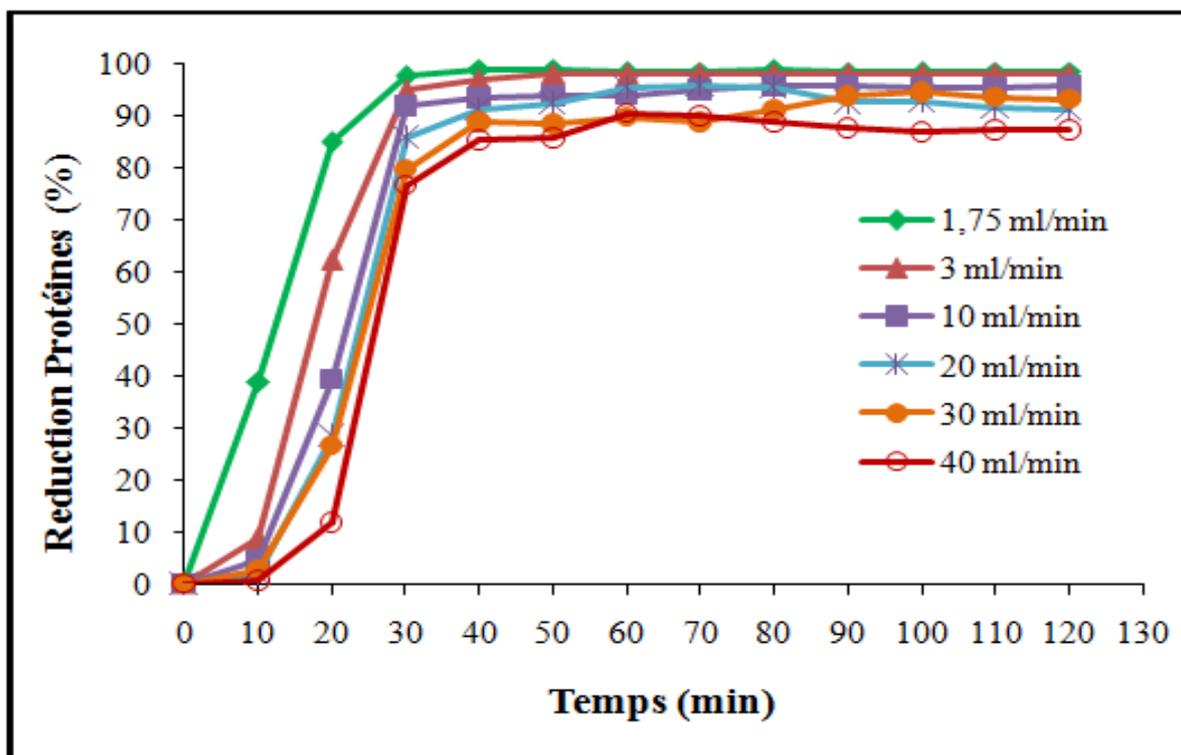


Figure 16: Effet du débit de circulation de l'effluent sur l'efficacité d'EC

Conditions opératoires : Densité du courant optimale = 15 mA/cm^2 ; Espace Inter-électrodes = 1 cm ; Temps d'électrolyse optimal = 30 min ; Température = $20 \text{ }^\circ\text{C}$; pH libre = $7,03$; Electrolyte support $\text{KCl } 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

V.4.2. Applications de l'optimisation et de l'extrapolation des eaux de laiterie aux autres eaux étudiées

Comme dit en introduction de cette partie, les résultats d'optimisation de traitement par EC sur les eaux de laiterie sont appliqués à des fins de comparaison aux eaux résiduaires d'abattoir et de céréales. Les conditions optimales d'efficacité du traitement obtenues sont les suivantes: une densité de courant de 15 mA/cm^2 , un débit de $1,75 \text{ mL/min}$, un espace inter-électrodes de 1 cm et une conductivité et pH initiaux de l'eau à $3,4 \text{ mS/cm}$ et ~ 7 successivement. Les résultats des valeurs de protéines sont extrapolés des mesures directes de turbidité selon la **Figure 12** « étalon ».

Cette figure « étalon » va permettre de retrouver aisément les concentrations des protéines à tout moment du traitement et par conséquent pouvoir contrôler l'efficacité du procédé par rapport au paramètre protéine et procéder en fin à une éventuelle automatisation en capteur de turbidité.

Les résultats de comparaison du traitement d'EC appliqué à l'ensemble des eaux étudiées avec extrapolation des mesures de turbidité en protéines, ont montré (**Figure 17**), que 30 min de temps d'électrolyse suffit à réduire la charge organique en protéines à des taux avoisinant les 100%.

Le pH contrôlé pendant ces essais est compris entre 6 et 7,5, favorable à la formation de floccs précipitant les hydroxydes d'aluminium.

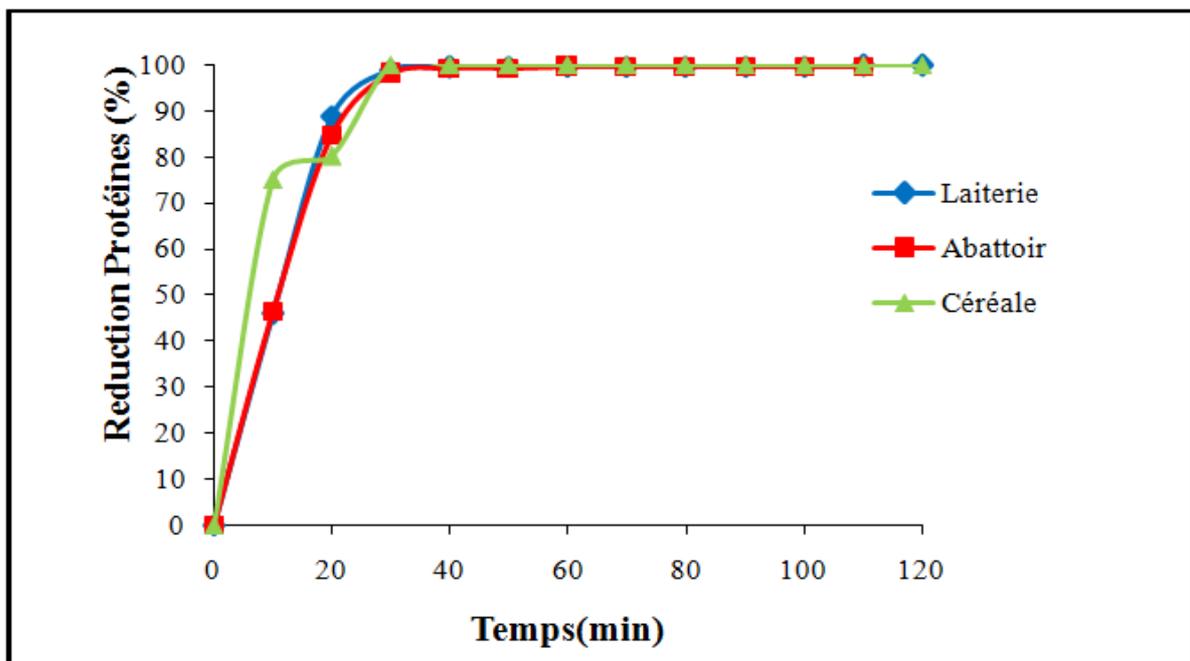


Figure 17: Taux de réduction de protéines par extrapolation des mesures de turbidité après traitement d'EC des eaux étudiées.

Conditions opératoires communes: Densité de courant = 15 mA/cm², espace inter électrode = 1cm, débit de circulation = 1,75 mL/min; Electrolyte support KCl 2.10⁻²M.

Conditions opératoires particulières :

Laiterie : pH initial 6,9 ; turbidité initiale 1035 NTU ; concentration initiale en protéines 624 mg/L

Abattoir : pH initial 6,5 ; turbidité initiale 1020 NTU ; concentration initiale en protéines 2215 mg/L

Céréale : pH initial 5,3 ; turbidité initiale 255 NTU ; concentration initiale en protéines 42 mg/L

V.4.3. Validation de l'efficacité du traitement par rapport aux paramètres contrôlés ponctuellement

Dans la partie caractérisation des eaux étudiées, il a été précisé que le paramètre turbidité est contrôlé en continu avant, pendant et en fin de traitement d'EC. Par contre les autres paramètres comme la DCO, DBO, MES, pH sont contrôlés ponctuellement avant et en fin de traitement.

Si l'on observe les résultats d'analyses des eaux étudiées par rapport aux paramètres contrôlés ponctuellement (**Tableau 9**), on constate un abattement considérable de ces paramètres mais leurs teneurs restent élevées si l'on se réfère à la norme algérienne de rejet industriel (**J.O.R.A., 2006**). Malgré la bonne clarification de l'eau, un traitement complémentaire est dans ce cas nécessaire pour éliminer la matière organique dissoute, avant un rejet des eaux traitées dans le milieu aquatique environnant ou bien leurs réutilisations.

Tableau 9: Qualité des eaux usées avant et après le traitement d'EC

Paramètres	Eau résiduaire de laiterie			Eau résiduaire d'abattoir			Eau résiduaire de céréale		
	Eau brute	Eau traitée	(%) de réduction	Eau brute	Eau traitée	(%) de réduction	Eau brute	Eau traitée	(%) de réduction
T (°C)	24		-	23		-	23		-
pH	6,9	8,8	-	6,5	8,7	-	5,3	7,9	-
MES (mg/L)	430	47,3	89	250	70	72	218	34	84,4
DCO (mgO ₂ /L)	5118	588,6	88,5	9442	2143	77,3	952	174,2	81,7
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	1270	99	92,2	2810	533,9	81	183	54,3	70,3
Turbidité (NTU)	1035	5,1	99,5	1020	4,1	99,6	255	2,2	99
Protéines (mg/L)	624	44,9	99,8	2125	11,3	99,46	42	0	100

V.4.3.1. Etude comparative des résultats de mesures ponctuelles obtenues

Si l'on se limitait qu'aux paramètres essentiels d'identification d'une pollution industrielle ou urbaine des eaux à savoir DCO, DBO, MES, turbidité, on peut apporter globalement la discussion suivante:

***Abattement global des paramètres ponctuels**

Les études de traitement d'EC d'eaux usées, ont toutes montré que l'efficacité du procédé est limitée souvent par l'origine de l'eau à traiter, son pH, le type d'électrode utilisé (Al, Fe, insoluble etc...), le ou les paramètres étudiés etc. Aussi, il est constaté que les eaux à charge organique réduisent l'abattement total de la DCO en raison de la matière organique dissoute peu oxydable.

Que ce soit pour les eaux de laiterie ou autres, le **Tableau 9**, montre effectivement les limites de l'EC par rapport à la réduction de tel ou tel paramètre de pollution des eaux. Le couplage de l'EC avec d'autres techniques comme les procédés d'oxydation avancés (POA) apporterait sans doute des améliorations significatives des résultats du traitement.

***Abattement de la DCO**

Les taux d'abattement de la DCO trouvés dans cette étude, sont de 88,5 ; 81,7 et 77,3% pour les eaux usées de laiterie, de céréales et d'abattoir successivement. Ils sont comparables à ceux rapportés par **Ameziane et al., (2013)** sur le traitement d'effluents hospitaliers (79,21%) et par **Kobyia et al., (2003)** sur les effluents textiles traités avec des électrodes en Fe et en Al (77%). Ces taux d'abattement sont largement supérieurs à ceux trouvés par **Bejankiwar (2002)** (56%) pour des eaux usées de manufacture de cigarette et domestiques avec des électrodes en fer, et par **Raju et al., (2008)** (62 %) sur des effluents textile synthétique avec des électrodes en Fe et en Al.

Tchamango et al., (2010) ont réduit à 61% la DCO des effluents de laiterie traités avec des électrodes en Al.

D'autres auteurs ont trouvés carrément des taux de réduction encore plus faibles comme c'est le cas de **Can et al., (2006)** où ils ont obtenu 23% sur des effluents textiles avec des électrodes en aluminium. Des taux similaires sont obtenus par **Drogui et al., (2008)** pour les effluents de céréales.

Ces différentes études montrent bien la complexité de la réduction totale de la DCO par cette technique et pour certaines eaux. Le taux d'efficacité du traitement est variable et dû à différents facteurs comme indiqué précédemment.

***Abattement de la DBO₅**

Pour le taux d'abattement de la DBO₅, il est de 92,2% pour les eaux usées de laiterie, 81% pour les eaux d'abattoir et de 70,3% pour les eaux usées de produits céréaliers. Les résultats trouvés sont du même ordre de grandeur que ceux des eaux usées de la laiterie de Bir-Khadem en Algérie (**Khoudir et al., 1997**), de six échantillons d'abattoir au Canada (**Massé et Masse, 2000**) et de céréales (**Roa-Morales et al., 2007**).

Par ailleurs, **Debillemont (1996)** a évalué le taux d'abattement de différents effluents tels que les effluents urbains, les effluents de teinturerie, de fabrique de papiers peints, des eaux colorées de cartonnerie, de lavage de laine, de conserverie de légumes et de papeterie à 61-91%. Cet intervalle est relativement comparable à celui trouvé par la présente étude.

***Abattement des MES**

Le taux d'abattement des MES atteint 89% pour les eaux usées de laiterie, 72% pour les eaux usées d'abattoir et 84.4% pour les eaux usées de produits céréaliers. Ces valeurs sont très importantes et supérieures à celles rapportées par **Pouet et al., (1992)** (60%) pour le traitement des eaux résiduaires urbaines avec des électrodes en aluminium.

Toutefois les taux d'abattement obtenus sont proches de ceux trouvés par **Debillemont (1996)** (71- 99%) en traitant différents effluents: urbains, de teinturerie, de fabrique de papiers peints, des eaux colorées de cartonnerie, de lavage de laine, de conserverie de légumes et de papeterie.

***Abattement de turbidité**

Les résultats de réduction de la turbidité ou clarification sont excellents pour les trois eaux étudiées, le taux d'efficacité avoisine les 99%. Ceci est dû aux matières colloïdales et en suspension qui sont poussées en surface par des microbulles d'oxygène (**Drouiche et al., 2006**) et d'hydrogène (**Bottino et al., 2001**). D'autre part, le potentiel Zêta est diminué par la production de Al dissous provenant de l'anode sacrificielle qui fait une déstabilisation des

charges des particules et favorise la décantation par agglomération (Benhadji et al., 2011). On arrive ainsi à une clarification totale de la solution (Maes, 1994). La génération des métaux et les hydroxydes organiques dans les boues pendant le processus d'EC joue un rôle majeur dans l'élimination des polluants en suspension provenant des eaux usées.

Tableau 10: Traitement d'EC de différentes eaux usées : étude comparative

Type d'eau usée	Conditions opératoires	Type d'électrode	Résultats	Références
Eaux usées de levure de boulanger	70 A/m ² , Temps électrolyse 50 min, pH 7	Fe	Turbidité (56%), DCO (69%)	Koby et Delipinar, 2008.
Eaux usées de levure de boulanger	70 A/m ² , Temps électrolyse 50 min, pH 6,5	Al	Turbidité (90%), DCO (71%)	Koby et Delipinar, 2008.
Eaux usées de volaille	150A/m ² , Temps électrolyse 25 min, pH 3	Al	DCO (93%)	Bayramoglu et al., 2006.
Eaux usées de laiterie	50 A/m ² , Temps électrolyse 2 min, pH 6,6	Al	Turbidité (96,44%)	Bensadok et al., 2011.
Eaux usées de laiterie	0,6A/cm ² , Temps électrolyse 1min, pH 7	Fe	DCO (98%)	Sengil et Ozcar, 2006.
Eau usées de tanneries de Rouiba	150 A/m ² , Temps électrolyse 45min, pH 7,1	Al	Turbidité (95%)	Benhadji et al., 2011.

Type d'eau usée	Conditions opératoires	Type d'électrode	Résultats	Références
Eaux d'alimentation	1,75 A, Temps électrolyse 6 min, pH 7	Fe	Turbidité (98%)	Sadeddin et al., 2011.
Eaux usées de pomme de terre frites	200A/m ² , Temps électrolyse 30 min, pH 5	Al	Turbidité (95%), DCO (65%), MES (95%)	Koby et al., 2006.
Eaux usées de pomme de terre frites	100A/m ² , Temps électrolyse 20 min, pH 5	Al	Turbidité (99%), DCO (53%)	Koby et al., 2006.
Eaux usées de pâtes et biscuits	18,2 A/m ² , Temps électrolyse 60 min, pH 4	Al	Turbidité (97%), DCO (90%), DBO ₅ (96%), MES (95%)	Roa-morales et al., 2007.
Eaux usées de sucre	40 mA/cm ² , Temps électrolyse 90 min	Al	DCO (84,2%) Couleur (99%)	Chaudhary et Sahu, 2013.
Eaux usées de production des œufs	80 A/m ² , Temps électrolyse 35 min, pH 5	Al	DCO (92%), turbidité (97%), MES (99%)	Xu et al., 2002
Eaux usées Olive	75 mA/cm ² , Temps électrolyse 25 min, pH 4–6	Al	DCO (76%), couleur (95%), poly phénols (91%)	Adhoum et Monser, 2004

V.5. Etude d'énergie et de coût

Cette étude économique aux conditions optimales d'efficacité de traitement d'EC, a tenu compte, des consommations énergétique et d'aluminium, le prix de la pompe péristaltique, n'est pas été pris en compte dans cette évaluation économique, il est comptabilisé parmi les ratios fixe.

Alors, le calcul du coût opérationnel, a nécessité la connaissance de l'énergie spécifique aux conditions optimales ainsi que la consommation d'aluminium aux électrodes.

Les équations de calcul, utilisées par différents auteurs (Akyol, 2012 ; Gengec et al., 2012 ; Olmez-Hanci et al., 2012 ; Drouiche et al., 2008 ; Ghosh et al., 2008) peuvent être résumées par l'équation (8)

$$\text{Coût opérationnel} = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{Al}^{3+}} (\text{électrode}) \quad [8]$$

Où (a) et (b) sont des ratios pour le calcul de prix du marché international sur l'énergie et les produits chimiques pour l'année 2011, ils sont successivement de 0,05 US\$/kWh, soit ~ 4 DZD/kWh, et 3,08 \$/kg, soit ~ 240 DZD/kg d'aluminium.

La valeur de la consommation énergétique en fonction de l'eau traitée, est calculée selon l'expression suivante :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{U.I.t}{V} \quad [9]$$

Où **C énergie** : consommation énergétique

U : est la tension appliquée (V),

I est le courant (A),

t est le temps d'électrolyse (h)

V le volume (m³) d'eau traitée au temps d'électrolyse optimal.

La valeur de la consommation en aluminium aux électrodes (L'unité d'expression de la consommation d'aluminium est le Kg Al/m³ d'eau traitée), est calculée selon la loi de Faradays suivante :

$$C_{\text{Al}^{3+}(\text{électrode})} = \frac{I.t.M}{Z.F.V} \quad [10]$$

Où $C_{Al^{3+}(électrode)}$: consommation d'aluminium aux électrodes

I est le courant appliqué (A),

t est le temps d'électrolyse (s),

M est la masse moléculaire de l'aluminium (26,98 g/mol),

Z est le nombre d'électrons transférés ($Z=3$),

F est la constante de Faradays (96487 C/mol)

V est le volume (m^3) de solution du réacteur.

Si l'on réalise les approximations suivantes à savoir que le temps d'électrolyse pour réaliser le traitement est sensiblement identique, chose qui n'est pas tout à fait exacte, le résultat du calcul de coût opérationnel, pour les différentes eaux résiduaires étudiées, serait semblable (**Tableau 11**). Ceci serait en contradiction avec les travaux de **Aitbara et al., (2013)** qui a montré que le coût variait avec la teneur de la turbidité initiale d'eaux usées de laiterie. Cette contradiction est perceptible surtout pour les eaux usées de céréales (turbidité initiale ~ 255 NTU).

Cependant à l'heure actuelle, il n'a pas de calculs de coûts réalisés sur les eaux étudiées sous les conditions choisies, par contre beaucoup de travaux montrent qu'en eaux résiduaires, d'une manière globale, le coût est comparable à celui rencontré dans la littérature (**Merzouk et al., 2011 ; Ghosh et al., 2008**).

Globalement, le coût est fonction, beaucoup plus de la dose de coagulant nécessaire à la clarification, que l'énergie consommée pour le même objectif. Une dose de coagulant excessive, entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante.

Tableau 11 : Etude du coût d'exploitation de l'EC

$[Al^{3+}]$ consommée à l'optimal de clarification (Kg/m^3)	Energie consommée (KWh/ m^3)	Coût Total (DZD/m^3)
$86,87 \cdot 10^{-3}$	1,7955	28.03

CONCLUSION
ET
PERSPECTIVES

Conclusion et Perspectives

La mise en œuvre de la turbidimétrie pour évaluer les protéines des eaux résiduaires de laiterie, abattoir et céréale, s'est révélée globalement positive. Elle s'avère efficace en termes de temps d'analyses et de précision, évitant ainsi les inconvénients de l'emploi des méthodes classiques de dosage des protéines qui sont pour l'essentiel : lentes et coûteuses. La corrélation et l'extrapolation réalisées dans ce contexte, a nécessité d'abord une mise au point analytique qui consiste à mesurer dans les différentes eaux, les protéines par la méthode de Bradford pour une gamme étalon allant jusqu'à 1g/L.

L'expérience de l'extrapolation des mesures de turbidité en protéines, est possible entre ces deux paramètres, même à dilution forte des échantillons d'eaux. Cependant l'unité céréale, présente un coefficient de corrélation faible ($R_2 \sim 0,74$) par rapport aux autres eaux. L'extrapolation a été validée avec succès sur une application de traitement de ces eaux par EC en continu où des taux de clarification supérieurs à 95% sont atteints. Bien entendu, l'extrapolation n'est possible que pour les gammes de concentration de protéines et de valeurs de turbidités testées. Ces résultats permettent de contrôler l'efficacité de cette technique par rapport au paramètre protéine et procéder éventuellement à une automatisation en capteur de turbidité. D'autre part, il a été constaté que l'élargissement de l'extrapolation à des effluents de nature différente est à prendre avec prudence.

Pour le traitement d'EC, il a été constaté aussi, un abattement considérable de la pollution des eaux étudiées pour les paramètres de mesures ponctuelles tels que la DBO, la DCO et les MES. Ceci encourage à développer et à tester d'autres extrapolations sur ces mêmes paramètres en utilisant ce traitement d'EC dont il a été justifié son faible coût opérationnel. Enfin ce procédé de traitement physico-chimique employé, pourrait être donc bien adapté aux moyens et intérêts des petites entreprises à savoir le coût et la facilité d'emploi.

En perspectives, il serait utile de vérifier expérimentalement la validité de l'extrapolation turbidité /protéines à d'autres effluents et pour d'autres paramètres tels que la DCO, DBO, MES.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

Abid A., Zouhri A., Ider A., Kholtei S., (2009). Valorisation d'un nouveau bio floculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. *Revue des Energies Renouvelables*, 12(2), p. 321-330.

Adhoum N., Monser L., (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43, p. 1281–1287.

Adhoum N., Monser L., Bellakhal N., Belgaied J.E., (2004). Treatment of electrolating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation. *Journal of hazardous materials*, B112, p. 207-213.

AFNOR (Association Française de Normalisation), (1979). Recueil de normes françaises, Eaux : méthodes d'essais. Paris: France, p. 1-342.

Aitbara A., (2013). Prétraitement d'électrocoagulation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle (Mode dynamique).Thèse de doctorat, université Annaba, 115p.

Akhachane A., (2003). Système de contrôle et de prévention de la pollution due aux rejets des eaux usées industrielles à Casablanca. Thèse professionnelle présentée en vue de l'obtention du diplôme du mastère spécialisé management des services publics, 89p.

Akanksha, Roopashree G.B., Lokesh K.S., (2013). Comparative study of electrode material (iron, aluminium and stainless steel) for treatment of textile industry wastewater. *International journal of environmental sciences*, 4 (4), p. 519-531.

Akyol A., (2012). Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 285, p. 91-99.

Allais C., Linden G., (1997). Abrégé de Biochimie Alimentaire, 4^{ème} Ed., Masson, Paris, 248 p.

Ameziane N., Khennoussi A.A., Benaabidate L., (2013). Effet de l'épuration par électrocoagulation sur la pollution des effluents de l'hôpital Mohamed V de Meknès. *European Scientific Journal*, 9 (36), p. 291-308.

Annane O., (2008). Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Mémoire de Magister, université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 91p.

Antov M.G., Šćiban M.B., Petrovic N.J., (2010). Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. *Bioresource Technology*, 101, p. 2167–2172.

APHA, AWWA, WEF, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Ed., Baltimore: American Public Health Association, p. 1-1368.

Aurélien I., Basile H., Denis C., (2002). Traitement des effluents d'abattoir, les différents procédés d'épuration. ISIM Université Montpellier II science et technique du Languedoc, 22p.

Ayache R., (2003). Traitement de clarification des eaux usées de la laiterie EDOUGH. Thèse de magister, université Annaba, 92p.

Ayeche R., Balaska A. (2010). Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie. *Journal de la société algérienne de chimie*, 20 (2), p.83-93.

Barbosa H., Slater N.K.H., Marcos J.C., (2009). Protein quantification in the presence of poly (ethylene glycol) and dextran using the Bradford method. *Analytical Biochemistry*, 395, p. 108–110.

Bazrafshan E., Ownagh K.A., Mahvi A.H., (2012). Application of Electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes for fluoride removal from aqueous environment. *E-Journal of Chemistry*, 9(4), p. 2297-2308.

Bayramoglu M., Can O.T., Kobya M., Sozbir, (2004). Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37, p. 117–125.

Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M., Senturk E., (2006). Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Separation and Purification Technology*, 51, p. 404–408.

Beauchesne I., (2008). Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales. Thèse doctorat, université de Québec, 289p.

Beaudry J.P., Tardat-Henry M., (1993). Chimie des eaux, 2ème Ed. Le Griffon d'argile, Québec, 537p.

Bechac J.P., Boutin P., Nuer P., Mercier B., (1984). Traitements des eaux usées, Ed. Eyrolles, Paris, 281p.

Behloul S., (2009). Evaluation de la matière organique dans l'eau de barrage de TIMGAD, mémoire de magister, université El Hadj Lakhdar-Batna, 132p.

Bejankiwar R.S., (2002). Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study. *Water Research*, 36, p. 4386-4390.

Belghyti D., El guamri Y., Ztit G., Ouahidi M.L., Joti M.B., Harchriss A., Amghar H., Bouchouata O., El kharrim Kh., Bounouira H., (2009). Caractérisation physico-chimique des eaux usées d'abattoir en vue de la mise en œuvre d'un traitement adéquat : cas de Kenitra au Maroc. *Afrique Science*, 05(2), p.199-216.

Benschoeten Van J.E., Edzwald J.K., (1990). Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-1. Hydrolytic reactions of alun and polyaluminum chloride. *Water Research*, 12, p. 1519-1526.

Benhadji A., Taleb Ahmed M., Maachi R., (2011). Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. *Desalination*, 277, p. 128–134.

Bennajah M., (2007). Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift. Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil, procédés, 200p.

Ben Thayer B., Khalifa Riahi K., Boudhraa H., (2007). Élimination de la turbidité par oxygénation et filtration successives des eaux de la station de Sfax (Sud de la Tunisie). *Revue des sciences de l'eau*, 20 (4), p. 355-365.

Bensadok k., El Hanafi N., Lopicque F., (2011). Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, 280, p. 244–251.

Bensaid J., (2009). Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, université Mohammed V, Rabat, 206p.

Bénédicte W., Antoine M., (2002). Etude comparative de mesure de la turbidité sur différentes eaux. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 255, p. 125-127.

Bertrand-Krajewski J.L., Joannis C., Chebbo G., Ruban G., Métadier M., Lacour C., (2010). Comment utiliser la turbidité pour estimer en continu les concentrations en MES et/ou DCO, TSM, 1/2, p. 36–46.

Bertrand M., (2008). Etude des propriétés gélifiantes et viscosifiantes de systèmes mixtes isolat de protéines de lactosérum-polysaccharides en conditions associatives. Thèse doctorat, université Laval, Québec. 120p.

Blazy P., Jdid E., Bersillon J.L., (1999). Technique de l'ingénieur ; Décantation : aspects théoriques. J 3450, p. 2-10.

Blifert C., Perraud R., (2001). Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets, 1^{ère} Ed. De Boeck, 478p.

Boeglin J.C., (1999). Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure, Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés, p. 1-12.

Bonnefoy C., Guillet F., Leyrat G., (2002). Microbiologie et qualité dans les industries agroalimentaire, Centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine, Ed. Doin CRDP, Paris, 248p.

Bottino A., Capanelli G., Ciardelli G., (2001). Ozone Treatment of Textile Wastewaters for Reuse, Water Science and Technology, 44(5), p. 61-67.

Boudjema N., Drouiche N., Abdi N., Grib H., Lounici H., Pauss A., Mameri N., (2014). Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45, p. 1564-1570.

Bouziane H., Messabih B., Chouarfia A., (2009). Prédiction de la structure des protéines par : apprentissage automatique. SETIT 2009: 5th International Conference: Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications March 22-26, 2009 – Tunisia. 8p.

Bradford M.M., (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Analytical Biochemistry, 72, p. 248-254.

Brown P.B., Clark R.M., Labarre D.J., Ross S.R., (1983). A comparison of methods for protein analysis of human milk. Federal Pro Engineer, 42, 1330p.

Brillas E., Casado J., (2002). Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. Chemosphere, 47, p.241–248.

Budiyono, Widiassa I.N., Seno J., (2010). Study on treatment of slaughterhouse wastewater by electro-coagulation technique. International Journal of Sciences and Engineering, 1(1), p. 25-28.

Can S., Nanseu-Njiki P.CH., Ngameni E., Hadjiev D., Darchen A., (2010). Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. *Science of the Total Environment*, 408, p. 947–952.

Cãnizares P., Jiménez C., Martínez F., Rodrigo M.A., Sáez C., (2009). The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 163, p. 158-164.

Castillo S., (2005). Etude d'un procédé compacte de traitement biologique aérobie d'effluent laitier. Thèse doctorat, Institute national de sciences appliquées de Toulouse, 198 p.

Cathalifauld G., Ayele J., Mazet M., (1997). Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : constantes et stœchiométrie des complexes. *Water Research*, 31, p. 689-698.

cenkin E.V., Belevstev N.A., (1985). Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent Water treatment Journal*, 25, p. 243-247.

Chaturvedi S.I., (2013). Mercury removal using Al-Al electrodes by electrocoagulation. *International Journal of Modern Engineering Research*, 3(1), p. 109-115.

Chaudhary R., Sahu O.P., (2013). Treatment of Sugar Waste Water by Electrocoagulation. *Journal of Atmospheric Pollution*, 1(1), p. 5-7.

Cheftel J.C., Lorient D., (1982). Aspect technologiques, les propriétés fonctionnelles des protéines laitières et leur amélioration. *Le Lait*, 62, p. 435-483.

Cheftel J.C., Cuq J.L., Lorient D., (1985). Protéines alimentaires : biochimie-propriétés fonctionnelles – valeur nutritionnelle - modification chimique, Ed. TEC et DOC Lavoisier, Paris, 309p.

Chen G., Chen X., Yue P.L., (2000). Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (9), p. 858-863.

Chen L., Lai L., Lin S.H., (2003). Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Science*, 95, p. 205-211.

Chen G., (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38, p. 11–41.

Chou W.L., Wang C.T., Huang K.Y., (2010). Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation. *Desalination*, 251, p. 12–19.

Couillard D., Garipey S., (1990). Faisabilité du procédé aérobique thermophile pour un effluent d'abattoir. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 68, p. 1018-1023.

Damien et al., (1992). Electrocoagulation et electroflocculation, RGE –N° 3/92-mars.

Daneshvar N., Oladegaragoze A., Djafarzadeh N., (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation : an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 116-122.

Darme C., (1981). Etude de l'influence de la température dans le processus de coagulation flocculation. DEA. INSA. Toulouse.

Debillemont P., (1996). Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 10, p. 129-136.

Demirel B., Yenigun O., Onay T., (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, 40, p. 2583–2595.

Degrémont S., (2005). Mémento technique de l'eau, 10^{ème} Ed, Tome 1 et 2, Ed. Lavoisier, Paris, 880 p.

Desjardins R., (1990). Le traitement des eaux, 2^{ème} Éd. École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 304p.

Dominique M., (2001). Les traitements de l'eau, conseils pour bien choisir votre appareil, Grenoble eau pure, 403 p.

Dominique C., (2012). Traitement des eaux industrielles, eloy water, 32p.

Donini J.C., Kan J., Szykarczuk J., Hassan T.A., Kar K.L., (1994). Operating cost of electrocoagulation. Canadian Journal of Chemical Engineering, 72 (6), p. 1007-1012.

Doré M., (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Tec et Doc Lavoisier, Paris, 505p.

Drogui P., Asselin M., Satinder K.B., Benmoussa H., Blais J.F., (2008). Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. Separation and purification technology, 61, p. 301-310.

Drouiche N., Hecini M., Maallemi A., (2006). Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites. Revue des Energies Renouvelables, 9 (1), p. 107-112.

Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Maallemi A., Mahmoudi H., (2008). Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride - sludge characteristics - operating cost. Desalination, 223, p.134-142.

Edeline F., (1992). L'épuration physico-chimique des eaux, 2^{ème} Ed. CEBEDOC, Lavoisier TEC et DOC, Paris, 283 p.

Edeline F., (1993). L'épuration biologique des eaux, 4^{ème} Ed. CEBEDOC, Lavoisier TEC et DOC, Paris, 303 p.

Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial Ch., Azzi M., Delmas H., (2007). Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study. Chemistry Engineering Processing. In press April.

Eurachem Guide., (1998). The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1st Ed. Eurachem: United Kingdom, p. 1-54.

Famelart M.H., Guyomarc'h F., Morand M., Novales B., (2011). Agrégation protéique et propriétés gélifiantes et moussantes des protéines laitières – quoi de neuf sur le plan des connaissances. *Innovations Agronomiques* 13, p. 117-132.

Favier J.C., (1989). Céréales en régions chaudes : Valeur nutritive et comportement des céréales au cours de leurs transformations. AUPELF-UREF, Ed. John Libbey Eurotext, Paris, p. 285-297.

Fellah S., Attarassi B.A., Chafi A.H., (2012). Etude et caractérisation des rejets liquides d'une unité de lait et de produits laitier. *La science en liberté*, 4, p. 1-18.

Fuchs W., Binder H., Mavrias G., Braun R., (2003). Anaerobic treatment of wastewater with high organic content using a stirred tank reactor coupled with a membrane filtration unit. *Water Resource*, 37(4), p. 902- 908.

Galez P., (2011). Techniques spectroscopiques d'analyse / Fluorimétrie. Annecy, France, 12p.

Gavrilovic M., Maginot M.J., Gavrilovic S., Wrallache J., (1996). Manipulations d'analyse biochimiques. *Biosciences et Techniques*. Ed. Doin, Paris, p. 157-175.

Ge J., Qu J., Lei P., Liu H., (2004). New bipolar electrocoagulation-électroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, 36 (1), p. 33-39.

Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A., Oktor K., (2012). Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation. *Desalination*, 286, p. 200-209.

Gérard G., (1999). L'eau usage et pollution : Tome II, Institut National de La Recherche Agronomique, INRA ; Paris, 210 p.

Ghosh D., Medhi C.R., Purkait M.K., (2008). Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73, p. 1393-1400.

Giglio Ponsano E.H., Magalhaes Lacava P., Pinto M.F., (2003). Chemical composition of *Rhodocyclus gelatinosus* Biomass Produced in Poultry Slaughterhouse Wastewater. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 46 (02), p. 143-147.

Gnagne Th., Brissaud F., (2003). Etude de potentialités d'épuration d'effluent d'abattoir par infiltration sur sable en milieu tropical. *Sud sciences & technologies*, 11, p. 4-11.

Godon B., Loisel W., (1981). Analyse des constituants alimentaires. Techniques d'analyse et de contrôle dans l'industrie agro-alimentaires, Ed. TEC et DOC Lavoisier, Paris, p. 187-205.

Gonga C., Zhanga Z., Lia H., Lib D., Wuc B., Suna Y., Cheng Y., (2014). Electrocoagulation pretreatment of wet-spun acrylic fibers manufacturing wastewater to improve its biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, 274, p. 465–472.

Groupe scientifique sur l'eau, (2003). Turbidité, Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Institut national de santé publique du Québec, 5p.

Guillaume B., (2006). Etude des propriétés physico-chimiques de la lactoferrine et de son fractionnement par procédés membranaires. Thèse doctorat, université Laval, 148p.

Guillou H., Pelissier J.P., Grappin R., (1976). Méthodes de dosage des protéines du lait de vache. *Le Lait*, 66, p. 143-175.

Hamdani A., Chennaoui M., Assobhei O., Mountader M., (2004). Caractérisation et traitement par coagulation- décantation d'un effluent de laiterie. *Lait*, 84, p.317–328.

Hanafi F., Sadif N., Assobhei O., Mountadar M., (2009). Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 22(4), p. 473-485.

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M., (2007). Prétraitement par coagulation-floculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle, journal de la société algérienne de chimie, p. 155-170.

Holt P.K., Barton G.W., Wark M., Mitchell C.A., (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids Surface, A* 221, p. 223–248.

Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A., (2005). The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere*, 59, p. 355-367.

Hugo L., (2002). Propriétés structurales de protéines membranaires à l'interface air-eau: une étude par spectroscopie PM-IRRAS et rayons X. Thèse doctorat, université Bordeaux 1 et l'université de Québec. 230p.

Ivanishvili A.I., Przhedorlinskii V.I., Kalinichenko T.D., (1987). Comparative evaluation of the efficiency of electrocoagulation and reagent methods of clarifying waste water. *Soviet Journal of Water Chemistry Technology*, 9, p. 468–469.

Jiang J.Q., Graham N., André C., Kelsall G.R., Brandon N., (2002). Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*, 36 (16), p. 4064-4078.

J.O.R.A (Journal Officiel de la République Algérienne). (2006). Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles, n° 26, p. 1-27.

Kabdashlı I., Arslan-Alaton I., Ölmez-Hancı T., Tünay O., (2012). Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. *Environmental Technology Reviews*, 1(1), p. 2-45.

Kamoun P., Lavoine A., De Verneuil H., Darmon H., Demotes –Mainland J., (2003). *Biochimie et biologie moléculaire*, Ed. Flammarion, Paris, 473p.

Kang L.S., Cleasby J.L., (1995). Temperature effects on flocculation kinetics using Fe (III) coagulant. *Journal of Environmental Engineering*, 121 (12), p. 893-901.

- Kannan N., Karthikeyan G., Tamilselvan N., (2006).** Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 137, p. 1803-1809.
- Kayeye D.B., (2014).** Caractérisation physico-chimique des eaux usées d'abattoir en vue de la mise en oeuvre d'un traitement adéquat : cas de « ELAKAT » BUKAVU RD CONGO. *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 12 (2), p. 491-498.
- Khandegar V., Saroha A.K., (2013).** Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent. *Journal of Environmental Management*, 128, p. 949-963
- Khirani S., (2007).** Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse doctorat, université de Sydney, 158p.
- Khosla N.K., Venkachalam S., Sonrasundaram P., (1991).** Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation. *Journal of Applied Electrochemical*, 21, p. 986-990.
- Khoudir A., Lamari H., Louehli S., (1997).** Traitement biologique en lit fixe d'une eau usée de laiterie. *Eau Industrie Nuisances*, 203, p. 37-39.
- Kim T.H., Park C., Shin E.B., Kim S., (2002).** Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150, p. 165-175.
- Kim D.A., Cornec M., Narsimhan G., (2005).** Effect of thermal treatment on interfacial properties of β -lactoglobulin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, p. 100-109.
- Koby M., Can O.T., Bayramoglu M., (2003).** Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B100, p. 163-178.
- Koby M., Delipinar S., (2008).** Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 154, p.1133–1140.

Koby M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E., (2006). Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 190, p. 201–211.

Koby M., Senturk E., Bayramoglu M., (2006). Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B133, p. 172–176.

Koparal A.S., Yildiz Y.S., Keskinler B., Demircioglu N., (2008). Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation, *Separation and Purification Technology*, 59, p. 175–182.

Lacour C., Chebbo G., Joannis C., (2010). Evaluation de flux polluants dans un réseau unitaire à partir de mesures en continu de turbidité. *TSM*, 1/2, p.47-53.

Landreau A., (1987). La réutilisation des eaux usées épurées par le sol et le sous-sol : adéquation entre la qualité de l'eau, l'usage et la protection du milieu naturel, Séminaire sur les eaux usées et le milieu récepteur, Casablanca, p. 1-13.

Larue O., Vorobiev E., Vu C., Durand B., (2003). Electrocoagulation and coagulation by iron of latex in aqueous suspensions. *Separation and Purification Technology*, 31 (2), p. 177-192.

Larpent J.P., (1997). Microbiologie alimentaire et techniques de laboratoire. Sciences et techniques agro-alimentaires, Ed. TEC et DOC Lavoisier, Paris, 1073p.

Larpent-Gourgaud M., Sanglier J.J., (1992). Biotechnologies : principes et méthodes, Ed. Doin, Paris, 667p.

Lebas G., (2012). Etude du métabolisme carboné et azoté de *Miscanthus x giganteus*. Thèse doctorat, université Picardie Jules Verne, 218p.

Lee W.J., Pyun S.I., (1999). Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminum in chloride ion-containing solution. *Electrochim.Acta*, 44, p. 4041–4049.

Lemlikchi W., (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, p. 177.

Letterman R.D., Amirtharajah A., O'Melia C.R., (1999). Water Quality Treatment - A Handbook of Community Water Supplies, R.D. LETTERMAN (Éditeur), 5eme Ed., AWWA, McGraw-Hill, New York, 1248 p.

Leslie R., (2008). Analyse statistique de boucles proteiques: Developpement d'une methode d'extraction systemetique de motifs réccurents au sein des regions en boucles. Thèse de doctorat, université Paris Diderot – Paris 7, 234p.

Lounnas A., (2008). Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station hamadikroma de Skikda. Mémoire de magister, université Skikda, 92p.

Lovett D.A., Travers S.M., Davey K.R., (1984). Activated sludge treatment of abattoir wastewater: Influence of sludge age and feeding pattern. Water Ressource, 18, p. 429-434.

Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.R., Randall R.J., (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. Journal of Biological Chemistry, 193, p. 265-275.

Maes M., (1994). Les Résidus Industriels : Traitement, Valorisation et Législation, Entreprise Moderne d'Édition Technique et Documentation, Paris.

Mahesh S., Prasad B., Mall I., Mishra M., (2006). Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal. Industrial Engineering and Chemical. Ressource, 45, p. 2830.

Mameri N., Yeddou A.R., Loucini H., Belhocine D., (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes. Water Research, 32 (5), p. 1604-1612.

Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y., (2001). Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminum electrodes. Separation and Purification Technology, 24 (1-2), p. 113-119.

Maréchal A., Aumond M., Ruban G., (2001). Mise en œuvre de la turbidimétrie pour évaluer la pollution des eaux résiduaires, La Houille Blanche, n°5, p. 81-86.

Massé D.I., Masse L., (2000). Characterization of wastewater from hog slaughterhouses in Eastern Canada and evaluation of their in-plant wastewater treatment system. *Canadian Agricultural Engineering*, 42, p. 139-146.

Massé D.I., Masse L., (2001). The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 76, p. 91-98.

Masse L., Kennedy K. J., Chou S. P., (2001). Testing of Alkaline and Enzymatic Hydrolysis Pre- Treatments for Fat Particles in Slaughterhouse Wastewater. *Bioresource Technology*, 77, p. 145-155.

Maurice B., (1960). Les protéines, leur hydrolyse, les protéases. Institut scientifique et technique des pêches maritimes, n° 88, Paris, 9p.

Mayet P., (1994). La pratique de l'eau : traitement de l'eau aux points d'utilisation, comportement de l'eau dans les installations, origine des désordres et solution, 2^{ème} Ed. Le moniteur, 382p.

Mbarga panda S., (2012). Etude de quelques paramètres biochimiques au cours de l'acclimatation des vitroplantes de xanthosoma sagittifolium. Mémoire Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur, Université de Yaoundé I, 64p.

Meinck F., Stooff H., Kohlschutter H., (1977). Les eaux résiduaires industrielles, 2^{ème} Ed. Masson, paris, 863 p.

Mélanie A., (2007). Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargés en matières organiques. Université du Québec, institut national de la recherche scientifique, centre eau, terre et environnement. 202p.

Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Chibane M., (2009). Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 164, p. 215-222.

Messrouk H., (2011). Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région d'Ouargla : cas des composés phénoliques .Mémoire de magister, université Kasdi Merbah, Ouargla, 110p.

Miranda L.A.S., Henriques A.P., Monteggia L.O., (2005). A full-scale uasb reactor for treatment of pig and cattle slaughterhouse wastewater with a high oil and grease content. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 22 (4), p. 601 – 610.

Mohd N., Lakhveer S., Zularisam A.W., (2012). Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density. Energy and Environmental Engineering Journal, 1 (1), p. 27-31.

Mohseni-Bandpi A., Bazari H., (2004). Biological Treatment of Dairy Wastewater by Sequencing Batch Reactor. Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering, 1(2), p. 65-69.

Moletta R., Torrijos M., (1999a). Technique de l'Ingénieur ; traitement des effluents de la filière laitière. F 1501, p. 1-21.

Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., (2001). Electrocoagulation (EC)-science and applications. Journal of Hazardous Materials, B84, p. 29-41.

Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, BI 14, p. 199-210.

Mouedhen G., Feki M., De Petris-Wery M., Ayedi H.F., (2009). Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. Journal of Hazardous Material, 168, p. 983–991.

Moussard C., (2007). Biochimie structurale et métabolique, 3^{ème} Ed. de Boeck, université Bruxelles, 352p.

Murthy U.N., Rekha H.B., Bhavya J.C., (2011). Electrochemical Treatment of Textile Dye Wastewater Using Stainless Steel Electrode, International Conference on Environmental and Computer Science, 19, pp. 64-68.

Neuburger L.M., (2006). Développement de dosages immunologiques par fluorescence perspectives pour l'élaboration d'un capteur en flux des agents de la menace. Thèse doctorat, Ecole Doctorale ABIÉS, France, 337p.

Ni'am M.F., Othman F., Sohaili J., Zulfa F., (2007). Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 11 (1), p. 198-205.

Oh S., Logan B.E., (2005). Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. Water research, 39, p. 4673-4682.

Olmez-Hanci T., Kartal Z., Arslan-Alaton I., (2012). Electrocoagulation of commercial naphthalene sulfonates: Process optimization and assessment of implementation potential. Journal of Environmental Management, 99, p. 44-51.

ONEP, (1994). Séminaire sur le maintien de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution, Rabat du 7-8 juin, p.12.

Ozturk I., Eroglu V., Ubay G., Demir I., (1993). Hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor (HUASBR) treatment of dairy effluents. Water Science Technology, 28, p. 77-85.

Patermarakis G., Fountoukis E., (1990). Disinfection of water by electrochemical treatment, Water Resource, 24, p. 1496.

Peiffer G., (2002). Impact environnemental des effluents d'abattoirs : actualités techniques et réglementaires, Thèse doctorat, université Toulouse 3, 58p.

Perry R.H., Green D.W., Perry S., (1997). Chemical Engineers' Handbook, seventh Ed. McGraw Hill, USA.

Persin F., Rumeau M., (1989). Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. Tribune de l'eau, 42, 539, p. 45-56.

Pouet M.F., Persin F., Rumeau M., (1992). Intensive treatment by electrocoagulation flocculation-tangential flow microfiltration in areas of high seasonal population, Water Science Technology, 25, p. 247-253.

Raju G.B., Karuppiah M.T., Latha S.S., Parvathy S., Prabhakar S., (2008). Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation-electrooxidation. Chemical Engineering Journal, 144, p. 51-58.

Pretorius W.A., Johannes W.G, Lempert G.G., (1991). Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrodes in series arrangers, water SA, 17, p. 133 – 138.

Reginato V., Teixeira R.M., Pereira F., Schmidell W., Furigo A., Menes R., Etchebechere C., Soqres H.M., (2005). Anaerobic ammonium oxidation in a bioreactor treating slaughterhouse wastewater. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 22(04), p. 593-600.

Rejsek F., (2002). Analyse des eaux: aspect réglementaires et techniques, Ed. CRDP d'aquitaine, France, 350p.

Roa-Morales G., Campos-Medina E., Aguilera-Cotero J., Bilyeu B., Barrera Diaz C., (2007). Aluminum electro coagulation with peroxide applied to wastewater from pasta and cookie processing. Séparation and Purification Technology, 54, p. 124–129.

Rodier J., (1996). L'analyse de l'eau, 8^{ème} Ed. Dunod, Paris, 1383p.

Rodier J., Legube B., Merlet N., Et al., (2009). L'analyse de l'eau, 9^{ème} Ed. Dunod, Paris, 1526 p.

Rouessac F., Rouessac A., (2000). Analyse chimique – Méthodes et techniques instrumentales modernes, 5^{ème} Ed. Dunod, Paris, p.380-390.

Ruban G., Bertrand-Krajewski J.L., Chebbo G., Gromaire M.C., Joannis C., (2006). Accuracy and reproducibility of turbidity measurements in urban waste water. *La Houille Blanche revue international de l'eau*, 4, p. 126-135.

Sachon G., (1980). L'industrie laitière et la pollution des eaux, *Revue des ENIL*, 1e partie, Paris, France, 49, p. 7-12.

Sadeddin K., Alnaif N., Alloush F., (2011). Removal of turbidity and suspended solids by electro-coagulation to improve feed water quality of reverse osmosis plant. *Desalination*, 268, p. 204–207.

Shrivastava P.V., Soni A.B., (2012). Treatment of rice mill effluent for pollution control by Electrocoagulation. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2(1), p. 480-483.

Sanchez-Calvo L., Leclerc J.P., Tanguy G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A., Lapicque F., (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*, 22, p. 57–65.

Santé Canada, (2003). La turbidité, *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada* (Ottawa), Ed. Robertson V. p. 8-12.

Satin M., Selmi B., (1999). Guide technique de l'assainissement, *Le Moniteur*, 2^{ème} Ed. Beauvais, Paris, 680p.

Satyanarayan S., Ramakant, Vanerkar A.P., (2005). Conventional Approach for Abattoir Wastewater Treatment. *Environmental Technology*, 26, p. 441-447.

Selmane D., (2010). Etude de l'extraction des protéines de coproduits d'abattage et de leur valorisation comme ingrédients fonctionnels. Thèse doctorat, université blaise pascal, 165p.

Sengil I.A., Ozacar M., (2006). Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B137, p. 1197–1205.

Silvério S.C., Moreira S., Milagres A.M.F., Macedo E.A., Teixeira J.A., Mussatto S.I., (2012). Interference of some aqueous two-phase system phase-forming components in protein determination by the Bradford method. *Analytical Biochemistry*, 421, p. 719–724.

Sine J.P., (2003). Séparation et analyse des biomolécules, méthodes physicochimiques, Ed. Marketing, paris, 253p.

Soury-Lavergne Navizet I., (2004). Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines. Thèse doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris, 202p.

Spitz J-A., (2006). Etude et imagerie de la polymérisation de l'actine. Thèse de doctorat de l'école normale supérieure de Cachan, 147p.

Stryer L., (1997). La Biochimie, 4^{ème} Ed. Médecine Science, Flammarion, Paris, 1065p.

Tatianne Ferreira de Oliveira., (2011). Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse doctorat, université d'Orléans, 214P.

Tchamango S., Nanseu-Njiki P.CH. , Ngameni E., Hadjiev D., Darchen A., (2010). Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. Science of the Total Environment, 408, p. 947–952.

Thelma P.S., Pacheco-Salazar V., Sanchez-Meza J.C., Roa-Morales G., Colin-Cruz A., (2009). Physicochemical and biological combined treatment applied to a food industry wastewater for reuse. Journal of Environmental Science and Health Part A, 44, p.108–115.

Tir M., (2009). Utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions hydrocarbures/eau. Thèse doctorat, université m'hamed bouguera-boumerdes, 178p.

Tobal K., (2008). Développement de nouvelles phases stationnaires monolithiques pour la nano-chromatographie et l'analyse protéomique. Thèse doctorat, université de Lille, 224p.

Ugurlu M., (2004). The removal of some inorganic compound from paper mill effluents by the electrocoagulation method. G. U. Journal of Science, 17 (3), p. 85-99.

Vandelannoote F., Desetables F., (2010). La mesure en continu de la turbidité pour la surveillance des rejets en Seine-Saint-Denis. TSM, 1/2, p. 72-75.

Vlyssides A., Barampouti E.M., Mai S., (2004). Degradation of methylparation in aqueous solution by electrochemical oxidation. *Environmental Science Technology*, 38, p. 6125–6131.

Walker S.I., (2001). Waste water treatment in the dairy, *International Journal of Dairy and Technology*, 54(2), p. 78- 80.

Wang Ch.T., Chou W.L., Kuo Y.M., (2009). Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164, p. 81–86.

Weil J.H., (2001). *Biochimie générale*, 9^{ème} Ed. Dunod, Paris, 655p.

Weil J.H., (2009). *Biochimie générale*, 11^{ème} Ed. Dunod, Paris, 760p.

WHO (World Health Organization). (1987). Division of Environmental Health United Nations Environment Programme Global Environment Monitoring System, Global pollution and health results of related environmental monitoring, Global Environmental Monitoring system, UNEP, p. 12.

Williams P., Sobering D., Antoniszyn J., (1998). Méthodes de détermination de la teneur en protéines à la Commission canadienne des grains. Compte rendu du Wheat Protein Symposium, Saskatoon SK, le 9 et 10 mars 1998, 12p.

Winiarski T., Thomas O., Charrier C., (1995). Analysis of the spatial and temporal variations in the water quality of a karstic aquifer using UV spectrophotometry. *Journal of Contaminant Hydrology*, 19, p. 307-320.

Xu L.J., Sheldon B.W., Larick D.K., Carawan R.E., (2002). Recovery and utilization of useful by products from egg processing wastewater by electrocoagulation. *Poultry Sciences*, 81, p. 785–792.

Yousuf M., Mollah A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L., (2001). Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84, p. 29-41.

Yu M.J., Koo J.S., Myung G.N., Cho Y.K., Cho Y.M., (2005). Evaluation of bipolar électrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 51 (10), p. 231-239.

Zongo I., (2009). Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse doctorat. INPL, Nancy, 224 p.

PUBLICATION



Rapid evaluation of proteins by turbidimetry: Application to some agro-alimentary effluents treated by electrocoagulation

Soraya Boumaza*, Sabir Hazourli, Adel Aitbara, Sana Nouacer and Ridha Djellabi

Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI), Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Badji-Mokhtar Annaba University, Annaba, Algeria

ABSTRACT

This study provides a turbidimetric method, recognized for its rapid and precise evaluation, of flow dispersion of proteins contained in agro-alimentary effluents, before and after clarification treatment by continuous electrocoagulation (EC). Different wastewater effluents were studied such as those of dairy, abattoir and cereals. The principal aims of this study are: the existence and the variability of the correlation between turbidity and proteins; in order to implement the measure in continuous and in situ of turbidity to estimate, by extrapolation, proteins concentrations. The results obtained were able to highlight possible extrapolation between these two parameters but within the tested limits of concentrations; the correlation coefficients obtained are 0.96, 0.94 and 0.74 for the dairy, the slaughterhouse and the cereal effluents, successively. Extrapolation has been validated with satisfaction on effluents treated by EC. It is therefore possible to monitor the effectiveness of this technique via protein parameter and optionally perform turbidity sensor automation; thus reducing time and cost related to the analysis of proteins.

Key words: automation; electrocoagulation; extrapolation; proteins; turbidity.

INTRODUCTION

The increase of the world population and the over-industrialization are the main causes of various kinds of environmental pollution, especially in developed countries. Among these types of pollution, the wastewaters coming from different industries discharged without preliminary treatment into different mediums such as sea, rivers and soils, cause a deterioration of the physicochemical and biological qualities of the medium which leads to generate many environmental and health problems [1]. Actually, the main objective of research works is to treat these industrial wastewaters prior to reject them into the environment by the use of several simple and economical technologies.

Usually, before accomplishing an appropriate treatment of an effluent, it is necessary to characterize it in order to identify its composition. Therefore, it is important to choose the adequate method for measuring of each parameter as presently the chemistry and physico-chemistry offer numerous analytical techniques such as volumetric, gravimetric, electrochemical, and optical [2]. However, most of these techniques have some analytical drawbacks related to the measurement accuracy, the equipment used and its automation and also the cost of the technique adopted [3].

The judicious choice of analytical technique for the measurement of a given parameter depends on a compromise often made from these limits. In the present study, the turbidimetry was used to analyze the proteins in wastewater. This method was chosen for the main reasons such as simplicity, speed, accuracy and cost [4, 5]. In addition, the turbidity is already applied by the use of turbidity sensors in drinking and wastewater treatment stations [6, 7]. For the quantitative determination of proteins, there are numerous methods have been used such as methods involving

the degradation of proteins by chemical means (Kjeldahl method, Dumas, Kofranyi, dosage of sialic acids), titration of formaldehyde, fixation of colorant, colorimetric, electrophoretic, chromatographic, immunologic and by exopeptidases action (Carboxypeptidase A) [8]. However, these methods if they are not long and expensive, most of them cannot be easily automated [9]. In the present study, it was tried to relate the physical measurement of turbidity to the chemical one of proteins (Bradford), the latter was chosen for its performance and low detection limit; it is actually the most commonly used and cited method in the scientific literature [10, 11, 12]. The wastewater coming from different waste stations located in city of Annaba (Algeria) such as dairy, abattoir and cereals were used. The determination of proteins content in these wastewaters before and after the treatment by electrocoagulation (EC) process was achieved using a turbidimeter. The contribution of organic pollution charge in urban effluents, the nutritional and technological importance of proteins in agricultural and food products, make their analysis are undeniable analytical priority as well as in research laboratories that those of control.

EXPERIMENTAL SECTION

Data about wastewaters studied, parameters and analytical conditions

Three kinds of wastewaters originating from different agro-industries located in Annaba city (Algeria) were used: dairy wastewater (DW), abattoir wastewater (AW), cereal products wastewater (CPW). The dairy which produces essentially reconstituted milk (water, milk powder, more fat) and the municipal abattoir, are located at 6 km in the south of the Annaba city; these are the only companies that discharge their effluents into the common receivers (Oued Meboudja and Oued Seybouse). For the case of cereal unit that produces particularly pasta, it is located in an industrial area of about 30 km in the south of Annaba city. This industrial unit discharges its waste effluents produced from the production and washing procedures into the neighboring ravines of the city namely in east of Oued Seybouse, northwest of Oued Meboudja and south of Oued El-Rassoul. View to the enormous use of drinking water by these agro-industries, this is lead to produces huge quantities of wastewaters. Dairy factory uses it for the production of milk and milk products as well as for the usual acido-basic cleaning of the installations for their disinfection. In the abattoir, water is used for the washing of the by-products (offal) and the waste removal (fecal contamination, remains of paunch and blood) as well as the global disinfection of the abattoir. For the industry of pasta products, water is employed especially for cleaning production facilities at the end of each workstation. These effluents untreated with in particular organic load constitute a menace of pollution for these valleys or aquatic receptors. For each company, the sampling point chosen is the main collector. It is the meeting place of all the wastewaters: in particular workshops of production with their water of cleaning, disinfection and water of valves. Each sampling was performed on an average sample of 50 liters of waste water, spread out over a whole day with full activity of the workshops of production. For reasons of multiplicity of the analyses and samples, the samples were performed in the same week in May 2013. Other specific samples were performed during all this year until May 2014, with strong and weak load of production of the workshops even at the times of cleanings and disinfections. The parameters chosen for the characterization of pollution are those which make it possible to appreciate better the quality of water to know their potential action about the aquatic receptor and the environment such as pH, temperature, Chemical Oxygen Demand (COD) and the Biological Demand Oxygen for 5 days (BOD₅) ...etc [13]. The pH and the temperature were analyzed on site using a mobile multi-parameters analyzer (CONSORT C535, Belgique). The other parameters such as turbidity, total suspended solids (TSS), BOD₅ and COD were measured in the laboratory by respecting all the rules of samples conservation during their transport [14, 15]. The turbidity of wastewaters or their degrees of transparency [4] is measured using a turbidimeter (Phywe 2100N). TSS are determined by the classical technique which applied for the separation by direct filtration or centrifugation AFNOR T90: 105 (1979) [16]. The content of proteins in the wastewater samples was analyzed by the chemical method of Bradford (1976) [17], and using a spectrophotometer (Jenway 7315) at a wavelength fixed at 595 nm for a concentration range between 0 to 1 g/L. The measurement of proteins by the Bradford method was used initially in order to compare its results with that of turbidimetry which will subsequently be followed continuously. The analyses of the BOD₅ during 5 days and the COD are performed on original wastewaters according to the experimental protocols of APHA (2005) [18].

Equipment and working conditions of dynamic EC treatment process

Description of the EC process

The electrocoagulation (EC) is an innovative technology that can be applied for treating of different industrial wastewaters containing organic and mineral pollutants. It is based on the principle of soluble anodes by producing metallic cations such as Al³⁺ and Fe³⁺ in wastewater under a direct current between electrodes (iron, aluminum or alloy). These cations will react the role of coagulant and allow the destabilization by discharge of suspended particles and colloids. The Formation of hydroxides (iron or aluminum) and the particular geometry of electrocoagulation reactor cause flocculation phenomena. During treatment, the electrolytic reactions at the electrodes surface can produce micro-bubbles. After that, fine and insoluble matters like suspended solids, hydrocarbons, oils, fats and colloids of dimensions < 10⁻² mm will rise to the surface which indicates that the

wastewater has been treated. At the end of the process, treated water or decontaminated water for the category of the pollution by toxic substances is obtained [19, 20, 21]. The flock of formed sludge is recovered by decantation or flotation depending on the application kind. The uses of this process for water treatment are numerous since it has several advantages such as that a little maintenance, little follow-up by the operator and low energy demand. The energy expenditure is depended each application which is often varied between 0.5 and 4 kWh per m³ of treated water. The follow-on costs of this procedure are usually less than the majority of other technologies and it can also ensure significant results [22]. In fact, the EC can also be used properly in rural areas or, if electricity is not available, by applying of solar panels attached to the EC device [23, 24]. Since to the dissolution of the sacrificial electrodes, various species are generated in relation with pH of the solution and in the presence of various chemical species [25, 26]. In the case of aluminum electrode which has been used in the present work, the main reactions that can take place are the following (Equations 1-2-3):

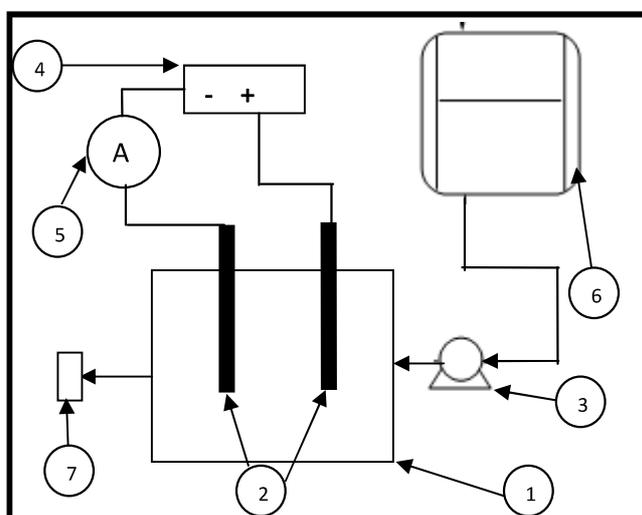
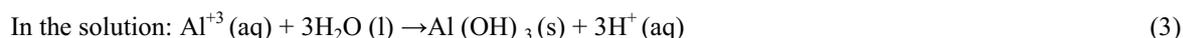


Fig. 1: Reactor of EC in dynamique

1- Electrochemical reactor, 2 - Aluminium Electrodes, 3 - Peristaltic pump, 4 - Potentiostat, 5 - Ammeter, 6 - Supply reservoir, 7 - Exit reactor (sampling point)

Set up of EC experimental used

Experiments of EC were performed on different agro-industrial wastewaters at temperature of laboratory ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) in an electrochemical reactor glass of a capacity of 1 liter. It was chosen for its simplicity of only two electrodes and its ease of use, wherein two plates of aluminium electrodes are located and between them the wastewater effluent is flowed for treating (Fig. 1). The two electrodes were approximately equal in size of 15 cm in length 3 cm in width with an effective area of 45 cm^2 . The spacing between these electrodes is 1 cm. This low value was chosen in order to limit not only the ohmic voltage drop, but also to avoid the clogging. In the reactor, the fluid from the waste container was upwardly pumped through a peristaltic pump (Master degree Flex L/S Model 77202-60) in order to work with low flows and to avoid the gas bubbles. By the use of a potentiostat (Metrix-AX-502), the electrodes were connected to a direct current power supply for an electrical current (15 mA/cm^2) which allows a uniform dissolution of the metal at the anode and a regular hydrogen releasing at the cathode. The control of the current power was simultaneously maintained on this potentiostat and on an amilliammeter (SKY-Sronic-600-527) connected in series. Potassium chloride ($\text{KCl } 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) is added to increase the solution conductivity and the applied circulation flow is fixed at 1.75 ml/min. The electrolysis was chosen as 2 h, because beyond this duration the effectiveness of the treatment gets to its maximum until a period of 55 h when it would be decreased due to the accumulation of produced sludge. The adopted experimental conditions were derived from the results of a study on the effectiveness of pre-treatment of effluents coming from an industrial dairy using coagulation-flocculation and electrocoagulation dynamics in our laboratory [27]. At selected time intervals, samples of treated water were collected at the outlet of the reactor to analyze proteins by turbidimetry until an optimum efficiency was reached. The turbidity, which was the key parameter in the monitoring of the wastewater to be treated, presented an error average of approximately $\pm 3\%$. All other parameters: TSS, BOD_5 , COD, pH etc were measured in a batch-wise

manner. Between each test, the electrodes were removed from the reactor, rinsed thoroughly with dilute hydrochloric acid (10^{-2} M) and then with distilled water to remove the salt deposits from the solution. All the chemical compounds used have an analytical grade (Sigma®-Aldrich, U.K.), and all the solutions were prepared with ultra-pure water with a resistivity 18 MΩcm. Whether for the proteins parameter or any other parameters followed in continuous and discontinuous successively, the abatement rate of a given parameter X , expressed as a percentage TX (%), is calculated using following formula (Equation 4):

$$TX(\%) = (C_iX - C_fX) 100 / C_iX \quad (4)$$

C_iX and C_fX : Value of a parameter successively before and after treatment.

RESULTS AND DISCUSSION

Analyses of wastewater before treatment by EC

As mentioned above, the studied wastewaters have enormous amounts of different contaminations with an irregular manner, containing biodegradable matters essentially organic, which can have negative consequences to the aquatic receptors. The characterization of these wastewaters by analysis of selected parameters is essential which allows appreciating their potential actions on the environment in general. The toxicity parameters are not taken into account since as a rule the primary materials such as milk powder, fat (dairy), sheep and cattle in particular (abattoir), durum wheat (cereals) are previously analyzed by the exporter and the importer in officially approved laboratories (**Table 1**), includes all parameters analyzed, thus characterizing the wastewater pollution studied, in full production activity (average values) taking into account to the same parameters, specific measures (extreme values). The values recorded for parameters TSS, COD, BOD, and in some cases the temperature and pH, greatly exceed the limit values from relating Algerian standard to industrial discharges liquid [28]. For each kind of wastewater studied, found results are of the same order of level as those of wastewater from dairy "ORLAC" of Bir Khadem in Algeria [29] of six samples of abattoirs in Canada [30] and cereals [31]. The mean values of temperature and pH of wastewater from the main collectors are acceptable in view of the standard. However, it is important to notice that extreme occasional values over 30°C and 3 to about 10 in pH units. High temperatures are mainly due to the warm waters of flushing from heating appliances. These temperatures accelerate the acidification process by fermentation of sugars contained in the various products release and enhance the formation of bacterial biomass and algae causing unpleasant odors. The high temperature also inhibits the aquatic life; many organisms with no thermal control mechanisms will have their vital activities slowed [32, 33]. Extreme pH variations would be related to overdose in acid-base cleaning products, insufficient rinsing of production equipment and also to natural bacterial acidification of certain sugars contained in waste. For example as in the case of lactose that turns into lactic acid by an enzymatic pathway. Such amplitude of pH is detrimental to the environment and to the concrete network; it would also have negative consequences for flora and fauna aquatic whose growth of pH is between 6 and 7.2 [32]. The modifications in pH would also entail a discount by solution of mineral salts in the aquatic receptors. The excess of TSS in all studied wastewaters, can significantly affect the operation of the sewer system.

Large particles decantable and colloidal can cause nuisances such as sludge deposits and clogging aquatic receptors funds. The settled sludge is noxious to the maintenance of the natural biological edifices [32, 33]. Often, the TSS is identified by turbidity [4]. However, the relation between turbidity and the concentration of TSS remains a difficult issue to treat [34]. Indeed, it depends on several parameters, including the geometric and optical characteristics of suspended particles that are heterogeneous and variable in wastewater. For this reason, the explanation of the results of the differences between these two parameters is not too easy to put in relation. For all the studied waters, measured turbidity is high and irregular. Releases are constantly turbid; which would cause a very difficult light scattering in the aquatic receiving environment and compromise the growth of photosynthetic organisms. As an indication, water inlet to the production units are very clear, turbidity are less than or equal to 4 NTU. Moreover, colloidal particles or non decantable matters can also represent the turbidity parameter; the protein is an example of these particles [4].

The results of proteins found by the Bradford method, after prior calibration (**Fig. 2**), are all relatively low compared to other studies where values between 1988 to 3213 mg/L are achieved in an abattoir for example [35]. The dilution effect, where frequent washings at the level of the production workshops, could explain the results in protein found. For the results of COD or BOD, the values found in full activity of production units or grab samples are all high and superior to the standard due to the organic load of wastewater studied. Reports COD/BOD of wastewater from dairy, abattoir and cereals, are of 4.0, 3.4 and 5.2 respectively. They indicate an eminent biodegradability of release. This one would be more complete if the bacterial metabolism were not inhibited, by moments, by the excessive presence of detergents. These reports are comparable to those of the majority of agro-industries with average organic load [36, 37, 38].

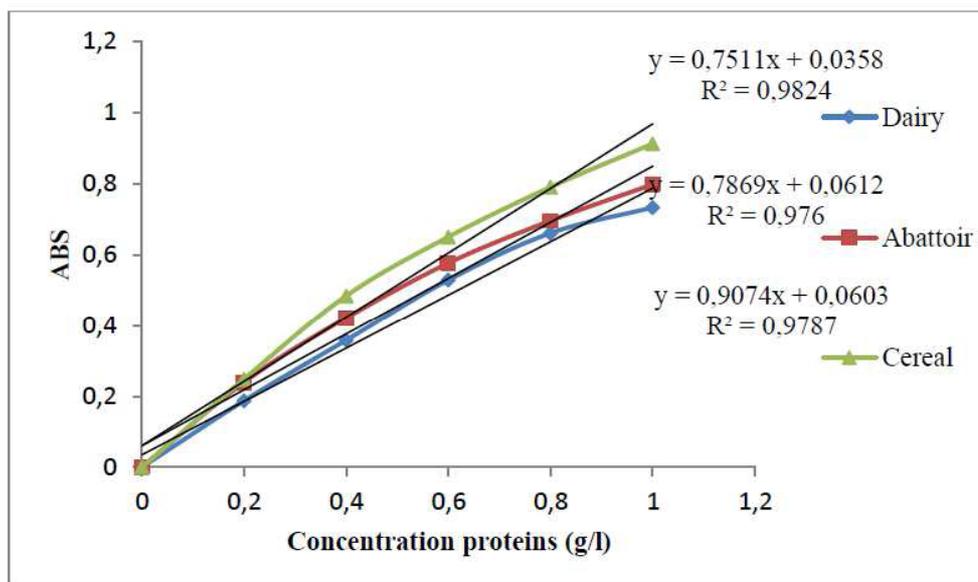


Fig. 2: Calibration curve of Bovine Serum Albumin (BSA) for the proportioning of protein by the method of Bradford (calibration range 0 to 1 g/L)

Table 1: Main characteristics of wastewaters before to treatment by EC

Parameters	Result wastewater						Algerian standard industrial waste
	dairy		Abattoir		Cereals		
	Vave	VpExt	Vave	VpExt	Vave	VpExt	
Temperature (°C)	25	20 to 34	21	20 to 32	22	19 to 31	lower than 30°C (ocean discharge)
pH	6.9	3.0 to 9.9	6.5	6.0 to 7.9	5.3	4.9 to 7.8	6.5 to 8.5
TSS (mg/L)	430	260 to 640	250	150 to 401	218	110 to 350	40
COD (mgO ₂ /L)	5118	2300 to 6375	9442	4330 to 11530	952	566 to 1570	120
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	1270	1093 to 3197	2810	1820 to 3162	183	120 to 392	35
Turbidity (NTU)	1035	990 to 1050	1020	650 to 1512	255	35 to 260	-
Proteins (Bradford) (mg/L)	624	590 to 1000	2215	1600 to 3200	42	30 to 80	-

Influence of the dilution of wastewaters studied on the results of analyses of turbidity and proteins

This experiment of the influence of dilution on the results of proportioning of turbidity and proteins was performed while analyzing first for each of the parameters, the wastewater on the outlet of the collector of each unit production studied. Progressive dilution with ultrapure water of these wastewater and the systematic analysis of proteins and turbidity at each dilution rate, made it possible to represent the results of determination of protein (**Fig. 3A**) and turbidity (**Fig. 3B**). These results show a very good distribution or correlation of the values of proteins and turbidity with the rate of dilution of wastewater; correlation coefficients given by the curves are satisfactory for the waters of dairy and abattoir. However, the cereal unit presents an R^2 of 0.74 for proteins, that would be due to the low initial concentration of protein (0.04 g/L), which is low compared to other studied water samples; the dilution effect further reduces this concentration and makes the measurement absorbometric of protein inaccurate. For this case, the use

of the method of Bradford becomes uncertain and the dilution effect for the cereal unit is not convincing for a broad extrapolation.

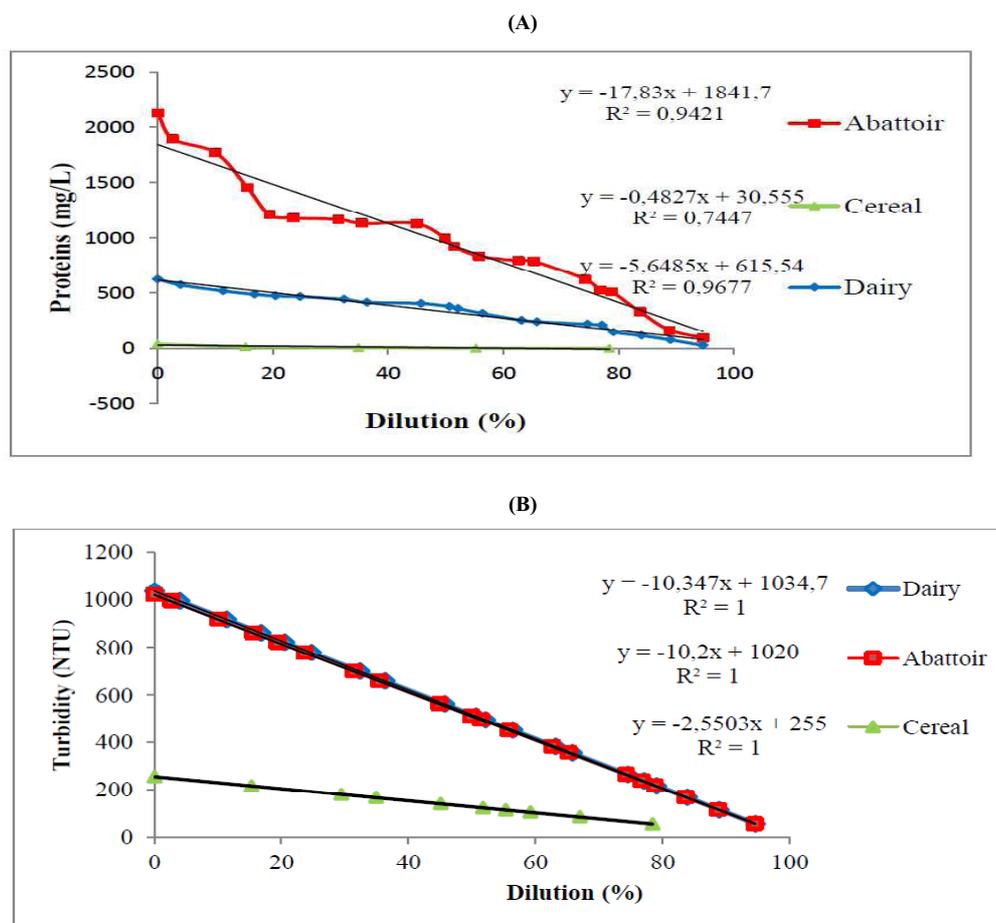


Fig. 3: Graphical Representation of the influence of dilution of wastewater on the measurement of proteins (A) and (B) turbidity

*Initial Turbidity wastewater of dairy 1035 NTU; Initial protein concentration 624 mg/L
Initial Turbidity wastewater of abattoir 1020NTU; Initial protein concentration 2215 mg/L
Initial Turbidity wastewater of cereal 255 NTU; initial Protein concentration 42 mg/L*

Extrapolation of turbidity in protein measurements

Given that the correlation of measurements of turbidity and proteins of the effluent to the identical dilutions reported in **Figure 3** is satisfactory, you can with the same measures, to, establish then, an expression linking these two parameters. **Figure 4** gives linear functions with coefficients of correlation of 0.96, 0.94 and 0.74 for wastewaters of dairy, abattoir and cereals respectively. As for the effect of dilution, an extrapolation turbidity protein is also limited for the unit of cereal because of the low proteins initial concentrations and turbidity. These results of extrapolation will dispense to systematically perform measurements of proteins, which are costly in reagents and waste of time. This allows being up and quickly operational because measurements of turbidity are fast.

It is obvious that the correlation and extrapolation are possible only for the ranges of concentration of protein and tested turbidity values that are usually encountered in agro-food wastewaters [39, 30, 38].

To confirm and observe the possibility to generalize the extrapolation to effluents of different nature and composition, the equation of the curve was taken to strong correlation coefficient of the dairy ($y = 1.772 x - 72.75$), then to calculate starting from this equation estimated turbidity and compare it to real turbidity or measured at the exit of the main collector of five agro alimentary samples including wastewaters of abattoir and cereals. All water samples were collected in the locality, in one day of full production activity. The results are presented in **Table 2**. It can be noticed that the results are far from conclusive to the views of significant relative deviations. It therefore seems a priori that such an equation applies only to a single type of effluent. A hypothesis on the causes of variation

between the effluents agro-alimentary and the effluents of dairy can be the proteins known as "soluble". Indeed, the soluble organic matters very present in the agro-alimentary effluents cannot appear by turbidimetry. Water containing a low concentration out of proteins, limiting of advantage extrapolation as well as the method of measure adopted. However the number of samples tested, remaining low it is undoubtedly hasty to draw now this kind of conclusion at least for the samples from the unit poultry abattoir, silos washing of wheat samples and the drinks unit, juice.

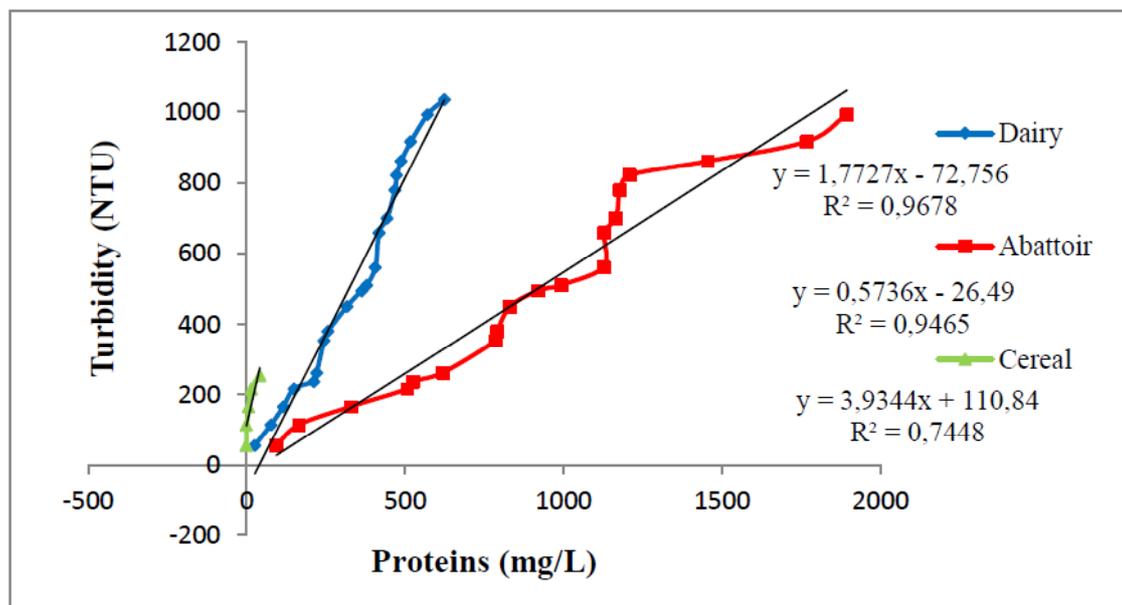


Fig. 4: Extrapolation of measurements of turbidity to proteins for the different wastewaters studied

Table 2. Application of the relationship between correlations of the dairy to other effluents

Wastewater nature	Proteins (mg/L)	Turbidity reels (NTU)	Turbidity estimate (NTU)	Ecart (%)
Unit demolition, poultry cutting.	1090	920	1859	-50
silos washing of wheat	49	90	14	84
Gas unit drinks, Juices	3440	1063	6025	-82
Local abattoir	2215	1020	3853	-73
Unit cereals	42	255	1.7	99

Control continuously of proteins by extrapolation of turbidity measurements: application in treatment by EC

Current research aims to limit the contaminations of industrial origins by proposing simple and less expensive techniques of treatment. From this point of view the EC is particularly interesting especially for its aspect non-polluting and its facility of automation which adapts well to the desired turbidity/protein extrapolation. The study of the pretreatment of clarification by EC proposed, is designed to reduce the pollution matters of wastewaters of dairy, abattoir and cereal which is essentially organic more precisely proteinic. The reduction of organic matter and mineral wastewater by EC consists in destabilizing the colloidal substances of negative overall charge, in an insoluble particulate form which will be eliminated by decantation. This reduction passes by mechanisms of electrooxidation, complexation of surface, electrostatic attraction and chemical modification, has been largely studied [40].

The results obtained by this process operating conditions already applied to the laboratory when a study on the effectiveness of pre-treatment of the effluents from an industrial dairy by coagulation-flocculation and electrocoagulation in Dynamics [27] are presented in **Figure 5**. Reducing of protein values come from the extrapolation of measurements of turbidities in the treatment of EC based on **Figure 4** and Equation (4). From the results of extrapolation of measurements of turbidities on the protein concentrations (**Fig. 4**), can then easily find concentrations of proteins at any time of the treatment and consequently can be able to control the effectiveness of the process compared to the parameter protein and proceed in the end to a possible automation in turbidity sensor. For what is the effectiveness of the process of EC, 30 min time of electrolysis are sufficient to reduce the organic load of the waters studied at considerable rates ranging between 90 and 100% at pH between 6 and 7.5 favorable to the formation of flocks precipitant aluminum hydroxyl.

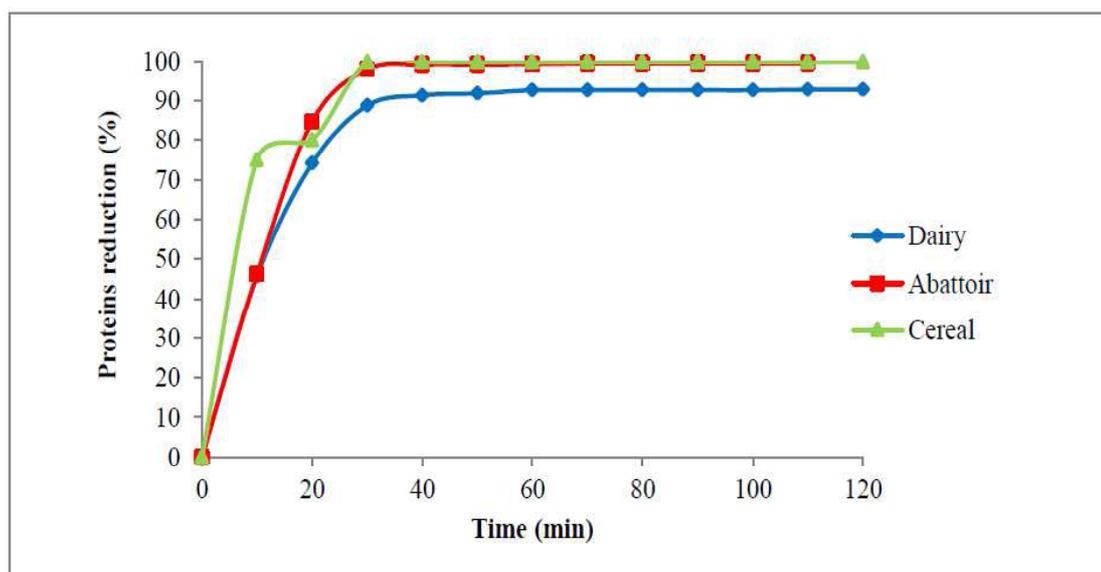


Fig. 5. Reduction rate of proteins by extrapolation of the turbidity after treatment by EC measurements

Which: common operating conditions are: current density = 15 mA/cm², electrode gap = 1 cm, Flow rate = 1.75 mL/min, electrolyte Support KCl 2×10⁻² mol/L, special operating conditions: Dairy: initial pH 6.9; initial turbidity 1035 NTU; proteins 624 mg/L
 Abattoir: initial pH 6.5; initial turbidity 1020 NTU; proteins 2215 mg/L
 Cereal: initial pH 5.3, initial 255 NTU turbidity; proteins 42 mg/L

In addition, the other parameters controlled punctually before and at end of treatment, namely: TSS, BOD, COD undergo also considerable abatements (**Table 3**) but their content remain high if one refers to the Algerian standard of industrial waste [28]. Although the good clarification of water, complementary treatment is in this case necessary to eliminate the dissolved organic matter, before to a rejection of the treated water into the surrounding aquatic environment or their reuse.

Table 3. Quality of wastewater before and after the treatment by EC

Parameters	Dairy wastewater			abattoir wastewater			Cereal wastewater		
	Raw water	Treated water	(%) of reduction	Raw water	Treated water	(%) of reduction	Raw water	Treated water	(%) of reduction
Temperature (°C)	24		-	23		-	23		-
pH	6.9	8.8	-	6.5	8.7	-	5.3	7.9	-
TSS (mg/L)	430	47.3	89	250	70	72	218	34	84.4
COD (mgO ₂ /L)	5118	588.6	88.5	9442	2143	77.3	952	174.2	81.7
BOD ₅ (mgO ₂ /L)	1270	99	92.2	2810	533.9	81	183	54.3	70.3
Turbidity (NTU)	1035	5.1	99.5	1020	4.1	99.6	255	2.2	99
Proteins (mg/L)	624	44.9	92.8	2125	11.3	99.46	42	0	100

CONCLUSION

The implementation of turbidimetry to evaluate proteins from wastewater of dairy, abattoir and cereal, appeared positive. It proves to be effective in terms of time of analysis and precision, thus avoiding the disadvantages of the use of classical methods for the determination of proteins which are essentially: long and costly. The correlation and extrapolation in this context, first required an update analytically which consists in measuring in different waters, the proteins by the method of Bradford for a range standard going until 1g/L. The experience of the extrapolation of turbidity in protein measurements is possible between these two parameters, even at high dilution of samples. However the cereal unit presents a low correlation coefficient ($R^2 \sim 0.74$) compared to other waters. Extrapolation has been validated successfully on an application of treatment of these waters by EC. Of course, extrapolation is possible only for the ranges of concentration of proteins and tested turbidities values. These results make it possible to control the effectiveness of this technique compared to the protein parameter and to possibly perform turbidity

sensor automation. On the other hand, it was found that enlargement of the extrapolation to effluent of different nature is to be taken with caution.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education and Scientific Research (Algeria).

REFERENCES

- [1] A Abid; A Zouhri; A Ider; S Kholtei, *Revue des Energies Renouvelables*, **2009**, 12, 321-330.
- [2] F Rouessac, A Rouessac. *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 5^{ème} Edition, DUNOD, Paris, **2000**, 380-390.
- [3] Eurachem Guide. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods, A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 1st Edition, Eurachem: United Kingdom, **1998**, 1-54.
- [4] A Maréchal; M Aumond; G Ruban, *La Houille Blanche*, **2001**, 5, 81-86.
- [5] G Ruban; JL Bertrand-Krajewski; G Chebbo; MC Gromaire; C Joannis, *La Houille Blanche revue internationale de l'eau*, **2006**, 4, 126-135.
- [6] C Lacour; G Chebbo; C Joannis, *TSM.*, **2010**, 1/2, 47-53.
- [7] F Vandellanote; F Desetables, *TSM.*, **2010**, 1/2, 72-75.
- [8] H Guillou; JP Pelissier; R Grappin, *Le Lait*, **1976**, 66, 143-175.
- [9] B Godon, W Loisel. Protéines, In: Deymier B., J.L. Multon and D. Simon (eds.). *Techniques d'Analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaire*, Tec et Doc Lavoisier, Paris, **1981**, 187-205.
- [10] H Barbosa; NKH Slater; JC Marcos, *Anal. Biochem.*, **2009**, 395, 108-110.
- [11] MG Antov; MB Šćiban; NJ Petrovic, *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101, 2167-2172.
- [12] SC Silvério; S Moreira; AMF Milagres; EA Macedo; JA Teixeira; SI Mussatto, *Anal. Biochem.*, **2012**, 421, 719-724.
- [13] JC Boeglin. *Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure*, Techniques de l'ingénieur, *Traité de génie des procédés*, **1999**, 1-12.
- [14] J Rodier. *L'analyse de l'eau, Eaux naturelles - Eaux résiduaires - Eaux de mer*, 8^{ème} Edition, DUNOD, Paris, **1996**, 1-1383.
- [15] *Mémento Technique de l'eau. L'eau et ses propriétés*, 10^{ème} Edition, Degrémont, Paris, **2005**, 1-880.
- [16] AFNOR (Association Française de Normalisation). *Recueil de normes françaises, Eaux : méthodes d'essais*. Paris: France, **1979**, 1-342.
- [17] MM Bradford, *Anal. Biochem.*, **1976**, 72, 248-254.
- [18] APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21st Edition, Baltimore: American Public Health Association, **2005**, 1-1368.
- [19] MJ Matteson; RL Dobson; RWJ Glenn; NS Kukunoor; WHI Waits; EJ Clayfield, *Colloid. Surface.*, **1995**, 104, 101-109.
- [20] MF Ni'am; O Fadil; S Johan; F Zulfa, *Malaysian. J. Anal. Sci.*, **2007**, 11(1), 198-205.
- [21] E Bazrafshan; KA Ownagh; AH Mahvi, *E- J. Chem.*, **2012**, 9 (4), 2297-2308.
- [22] JC Donini; J Kan; J Szykarczuk; TA Hassan; KL Kar, *Can. J. Chem. Eng.*, **1994**, 72, 1007-1012.
- [23] AI Ivanishvili; VI Przhegorlinskii; TD Kalinichenko, *Soviet. J. Wat. Chem. Technol.*, **1987**, 9, 468-469.
- [24] PK Holt; GW Barton; M Wark; CA Mitchell, *Colloid. Surface.*, **2002**, 211, 233-248.
- [25] M Kobyia; OT Can; M Bayramoglu, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 100 (1-3), 163-178.
- [26] S Chaturvedi, *Int. J. Mod. Eng. Res.*, **2013**, 3 (1), 109-115.
- [27] A Aitbara; S Hazourli; S Boumaza; S Touahria; M Cherifi, *Rev Sci Technol, Synthèse.*, **2013**, 26, 103-111.
- [28] JORA (Journal Officiel de la République Algérienne), *Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles*, **2006**, 26, 1-27.
- [29] A Khoudir; H Lamari; S Louehli, *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances.*, **1997**, 203: 37-39.
- [30] DI Massé; L Masse, *Can. Agric. Eng.*, **2000**, 42 (3), 139-146.
- [31] G Roa-Morales; E Campos-Medina; J Aguilera-Cotero; B Bilyeu; C Barrera-Diaz, *Sep. Purif. Technol.*, **2000**, 54, 124-129.
- [32] F Meinck; H Stooff; H Kohlschutter. *Les eaux résiduaires industrielles*, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, **1977**, 863.
- [33] G Sachon, *Revue des ENIL*, **1980**, 51, 21-28.
- [34] JL Bertrand-Krajewski; C Joannis; G Chebbo; G Ruban; M Métadier; C Lacour, *TSM.*, **2010**, 1/2, 36-46.
- [35] L Masse; KJ Kennedy; SP Chou, *Bioresour. Technol.*, **2001**, 77, 145-155.
- [36] A Mohseni-Bandpi; H Bazari, *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, **2004**, 1, 65-69.
- [37] S Satyanarayan; Ramakant; AP Vanerkar, *Environ. Technol.*, **2005**, 26, 441-447.
- [38] T Pavón-Silva; V Pacheco-Salazar; JC Sánchez-Meza; G Roa-Morales; A Colín-Cruz, *J. Environ. Sci. Health, Part A.*, **2009**, 44, 108-115.
- [39] LAS Miranda; JAP Henriques; LO Monteggia, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2005**, 22 (4), 601 - 610.

[40] KH Peter; WB Geoffrey; AM Cynthia, *Chemosphere*, **2005**, 59, 355-367.

Etude comparative d'efficacité de prétraitement des effluents d'une laiterie industrielle par coagulation-floculation et électrocoagulation en dynamique

Adel Aitbara*, Sabir Hazourli, Soraya Boumaza, Soraya Touahria, Mouna Cherifi.

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, BP12, Annaba 23000, Algérie.

Révisé le 20/11/2012

Accepté le 10/12/2012

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى مقارنة فعالية المعالجة المسبقة لمياه الصرف الصحي من صناعة الألبان باستخدام أساليب فيزيوكيميائية مثل التخثر الكهربائي (EC) بشكل ديناميكي، و التخثر الكيميائي (CC). فارتأينا إلى استعمال عينة من مياه الصرف الفعلي من مصنع محلي للحليب، التي استعملت أساساً لإزالة المكونات العضوية الملوثة لها أو تصفيتها. هناك عدة عوامل يمكن أن تؤثر على فعالية التخثر الكهربائي (شدة التيار الكهربائي، معدل التدفق و وقت التحليل الكهربائي)، أو على التخثر الكيميائي (كمية المخثر، وقت الإثارة، وما إلى ذلك). وقد تم دراسة تأثير هذه المعايير سابقاً وتم تحديد القيم المثلى من هذه المعايير على أساس درجة التعكر الأولية للمياه القنرة، درجة الحموضة وكمية الألمنيوم المستعملة في كلتا التقنيتين. أما بالنسبة لدراسة معايير تحديد نوعية المياه، اخترنا درجة تعكر المياه من بين عدة عوامل و هذا لسهولة وسرعة القياس والموثوق بها، من ناحية أخرى تعتبر العامل الأساسي في تنقية المياه الملوثة بصفة عامة. هناك مكونات أخرى ذو أهمية بالغة مثل DCO ، DBO_5 ، الدهون والفسفور التي حددنا نسبها قبل وبعد العلاج. أجرينا دراسة تكملية حول استهلاك الطاقة الكهربائية و التكلفة الإجمالية لكل التقنيتين، لتسليط الضوء على إحداهما. أظهرت نتائج تأثير العوامل التجريبية أن كلتا الطريقتين المستعملتين كانتا مرضيتين من حيث الحد من التلوث الأولي، لكن التخثر الكهربائي أكثر قابلية للاستعمال التكنولوجي و ذلك بسبب انخفاض التكلفة التشغيلية، الذي يقترب من 28 دج/م³ من المياه القنرة.

الكلمات المفتاحية: مياه الحليب القنرة - التخثر الكهربائي - التخثر الكيميائي - التكلفة

Résumé

Cette étude a pris pour objectif de comparer l'efficacité du prétraitement des eaux résiduaires d'une laiterie industrielle en employant des procédés physico-chimiques tels l'électrocoagulation (EC) en dynamique et la coagulation chimique (CC). Un échantillon réel d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle locale a été employé, essentiellement pour l'élimination de la composante organique ou clarification de ces eaux. Différents paramètres peuvent affecter l'efficacité de l'EC (densité du courant, débit de percolation, temps d'électrolyse etc.) ou la CC (dose de coagulant, temps d'agitation, etc.). L'influence de ces paramètres a été réalisée déjà dans une étude précédente. Les valeurs optimales de ces paramètres sont fixées préalablement pour les essais entrepris : turbidité initiale de l'eau résiduaire, pH, la dose d'aluminium utilisée dans l'EC et la CC. Pour le suivi des paramètres de qualité de l'eau, la turbidité a été choisie parmi tant d'autres paramètres, car sa mesure est simple, rapide et fiable ; elle est aussi représentative de la clarification des eaux résiduaires d'une manière générale. D'autres constituants aussi importants que la turbidité, comme la DBO_5 , la DCO , les graisses et le phosphore ont été contrôlés ponctuellement avant et après traitement. Une étude complémentaire de consommation énergétique et de coût a été réalisée pour mettre en valeur l'une ou l'autre de ces deux méthodes de traitement. Les résultats de l'influence des paramètres opératoires ont montré que les deux méthodes employées donnaient satisfaction en termes d'abattement de la pollution initiale, mais l'EC est plus apte à être employée technologiquement en raison du faible coût opérationnel qui avoisine les 28 DZD/m³ d'eau à traiter.

Mots Clés : Eaux résiduaires – Laiterie – Electrocoagulation - Coagulation chimique - Coût.

Abstract

The aim of this study is to compare the effectiveness of wastewater pretreatment of a dairy industry by making use of physicochemical processes such as electrocoagulation (EC) in dynamic mode, and chemical coagulation (CC). Sample of wastewater from a local industrial dairy was used especially for the removal of organic matter. Various factors can affect the effectiveness of the EC, namely the current density, percolation flow rate, electrolysis time, etc. While for the CC, these factors are the coagulant dose time of fast and slow stirring, etc. The influence of these parameters was already performed in a previous study. The optimum values of these parameters were fixed before carrying out tests: the wastewater initial turbidity, pH, and the dose of aluminum used in the EC and CC. For monitoring water quality parameters, turbidity was chosen among many other parameters, because of the simplicity, rapidity and reliability of its measurement. Furthermore, it is in general representative of wastewater clarification. Besides turbidity some important parameters such as, BOD_5 , COD , fat and phosphorus content were measured before and after treatment. A complementary study of energy consumption and cost was conducted to select one of these two treatment methods. The influence of operating parameters showed that both methods were satisfactory for the reduction of the initial pollution, but the EC is more technologically used, due to low operational cost which is about 28 DZD per m³ of wastewater.

Keywords : Wastewater- Dairy – Electrocoagulation - Chemical coagulation - Cost.

*Auteur Correspondant : a.aitbara@gmail.com

1. INTRODUCTION

Les effluents de laiterie peuvent constituer un risque de pollution lorsqu'ils sont déversés sans traitement préalable dans le milieu récepteur aquatique (eau de mer, oued). En effet, de la dégradation du rejet qui est considéré comme étant du lait complet fortement dilué par les eaux de nettoyage et désinfection [1, 2], il découle des troubles importants à savoir : une augmentation de la biomasse microbienne, une baisse des teneurs en oxygène dissous, une prolifération de champignons et d'algues, des dépôts de boue...etc. Autrement dit une eutrophisation possible du milieu [3]. La laiterie industrielle locale étudiée, déverse un volume moyen d'eau résiduaire considérable (720 000 l/jour) et produit du lait reconstitué pasteurisé et du fromage à pâte molle «Camembert». Une étude, réalisée auparavant dans notre laboratoire sur le degré de pollution des eaux résiduaires de cette laiterie, a montré une forte et irrégulière charge polluante : 1270 mg/l de DBO₅, 500 mg/l de graisses, 36.5 mg/l de phosphore, 2300 mg/l de DCO et ~ 1000 NTU en turbidité [4]. Beaucoup d'auteurs s'accordent à épurer les rejets laitiers par des traitements biologiques [5, 6], car la nature des déversements est essentiellement organique [7, 8]. Le contexte économique de beaucoup de pays rend inadaptées des filières performantes dont les coûts d'investissement et de fonctionnement sont rédhibitoires pour ce secteur artisanal. C'est la raison pour laquelle un prétraitement de clarification physico-chimique adapté peut répondre aux exigences économiques de traitement, tout en préservant les critères et normes de rejets industriels [9]. L'objectif de cette étude est de clarifier les eaux résiduaires d'une laiterie locale, en procédant à des essais comparatifs de l'efficacité de traitement par deux techniques qui ont fait leurs preuves à savoir : la coagulation-floculation et l'électrocoagulation. Elles ont été employées efficacement dans l'élimination de polluants organiques [10, 11] ou métalliques [12, 13]. Néanmoins, très peu d'études sur la clarification des eaux résiduaires de laiterie ont été évoquées. On peut citer, celles de Hamdani *et al.*, [14], et Kushwaha *et al.*, [15] sur la CC et les travaux d'EC sur des eaux synthétiques à base de poudre de lait commerciale [16-18]. L'optimisation des procédés d'EC et CC choisis est recherchée sous différentes conditions expérimentales obtenues par le changement de paramètres clés incluant le pH et la turbidité

initiale de l'eau résiduaire, ainsi que la dose d'aluminium employée. Les valeurs optimales de ces paramètres sont déterminées sur la base de l'efficacité de réduction de la turbidité initiale de l'eau résiduaire, car ce paramètre représente le mieux cette clarification. Le choix de la turbidité est motivé aussi par sa précision, sa rapidité de mesure (moins d'une minute) et son faible coût pour le suivi du traitement en continu. D'autres paramètres comme la DBO₅, la DCO, les graisses et le phosphore ont été contrôlés ponctuellement avant et après les traitements d'EC et CC.

2. MATERIELS ET METHODES.

2.1 Échantillonnage et paramètres mesurés.

Le point de prélèvement choisi est celui du collecteur principal en sortie de la laiterie. C'est le lieu de rencontre de tous les rejets : notamment ceux des ateliers de production avec leurs eaux de nettoyage et désinfection, les huiles occasionnelles de l'atelier mécanique et les eaux de vannes. La campagne d'échantillonnage et de mesure, le nombre de prélèvements journaliers de ce collecteur, aux fortes et faibles cadences de production (forts et faibles débits de rejet) ainsi que le mode de prélèvement ont été précisés dans les travaux de caractérisation de la pollution des eaux résiduaires de cette laiterie [4, 19]. Pour les essais de prétraitement de CC et d'EC sur ces eaux résiduaires, le prélèvement a été réalisé pendant d'autres campagnes sur un échantillon moyen de 50 litres, étalé sur toute une journée de pleine activité des ateliers de production. Les paramètres d'analyses visés essentiellement par cet échantillonnage sont : l'analyse de la turbidité et l'aluminium consommé aux conditions optimales d'efficacité du traitement ; soit entre 25 et 30 minutes de temps d'électrolyse pour l'EC et après l'obtention d'un optimum en dose de coagulant nécessaire à une clarification maximale dans le cas de la CC. Pour la DBO₅, la DCO, les graisses et le phosphore, ils ont été analysés avant et en fin de traitement de CC et d'EC.

2.2 Méthodologies d'analyse et équipements utilisés.

Tous les paramètres ciblés par le contrôle en discontinu, avant et après le prétraitement par

CC et EC, ont été analysés au laboratoire dans les plus brefs délais en accord avec les règles de conservation et méthodes d'analyses normalisées [20, 21]. Pour les paramètres suivis en continu, en l'occurrence la turbidité du rejet, il a été utilisé un turbidimètre (Phywe 2100N) ; pour l'aluminium, un appareil de spectrométrie d'absorption atomique (Perkin. Elmer 3110). Pour les essais de prétraitement, le protocole expérimental suivi dans la coagulation-floculation est celui du Jar-test ; il est le plus ancien, le moins onéreux, le plus simple et, de ce fait, le plus utilisé [22]. Ce protocole consiste globalement à introduire dans chaque bécher d'un flocculateur (Velp-Scientifica C6F), 1 litre d'eau à traiter avec un coagulant commercial (sulfate d'aluminium) à des doses croissantes (0 à 1.2 g/litre d'eau à traiter) et jumelées séparément à une concentration unique et constante d'adjuvant de floculation (polyélectrolyte SP6) de 1 mg/l. Le temps global d'un essai est de 50 minutes. Il correspond à 5 minutes d'agitation rapide nécessaire à l'homogénéisation de l'échantillon, 15 minutes d'agitation lente pour la formation de floccs et 30 minutes de décantation, pour une clarification éventuelle. Le but de ces essais est de rechercher la concentration de coagulant nécessaire et suffisante pour l'obtention d'une clarification maximale. Pour les expériences d'EC, elles ont été réalisées à l'aide d'un montage de mise en œuvre et d'utilisation faciles. Ce montage est constitué d'un réacteur électrochimique cylindrique en verre, de capacité 1 litre, muni d'une thermorégulation qui a permis de maintenir la température de l'effluent constante au point de consigne. Deux électrodes en aluminium planes et parallèles, sont placées à l'intérieur du réacteur entre lesquelles circule l'effluent à traiter. Les deux électrodes sont approximativement égales à 15 cm de longueur et 3 cm de largeur soit une surface de 45 cm² chacune (Fig. 1). La distance inter-électrode est de 1 cm. Elle est choisie faible pour limiter non seulement la chute ohmique mais aussi d'éviter le colmatage. La circulation en continu de l'effluent d'eau, de bas en haut vers le réacteur, est assurée grâce à une pompe péristaltique (Master Flex L/S Model 77202-60). Des séries d'essais préliminaires d'influences de paramètres physico-chimiques ont été élaborés déjà sur l'eau résiduaire étudiée pour optimiser et mieux comprendre le traitement envisagé. Les valeurs choisies à clarification maximale sont pour la densité de courant (15 mA/cm²), pour

l'électrolyte support (KCl à concentration à 2.10⁻² M), le pH initial de l'eau (7.03), le débit de circulation (1.75 ml/min) et la température (20 °C). Toujours à partir des essais préliminaires réalisés déjà, le temps d'électrolyse a été choisi à 2h, car au-delà de cette durée, l'efficacité du traitement est à son maximum et ce jusqu'à une limite de 55h où elle diminue ; ceci, s'explique par le volume de production de boue qui commence à s'accroître.

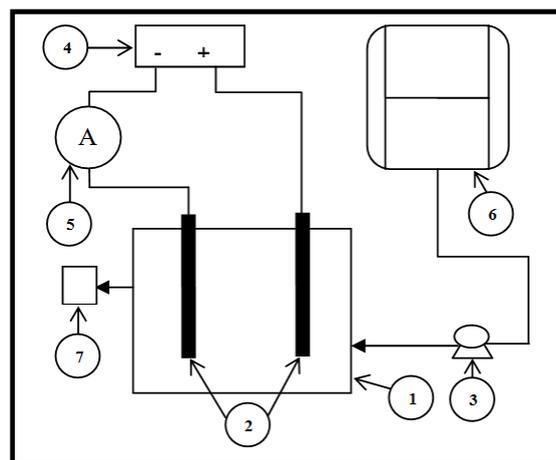


Figure 1. Réacteur d'électrocoagulation en continu.

- 1- Réacteur d'électrocoagulation.
- 2- Electrodes en aluminium.
- 3- Pompe péristaltique.
- 4- Potentiostat.
- 5- Ampèremètre.
- 6- Réservoir d'alimentation.
- 7- Sortie réacteur (lieu de prélèvement)

À la fin de chaque essai, les électrodes sont rincées à l'acide chlorhydrique dilué (0.01M) puis abondamment à l'eau distillée afin d'enlever les dépôts de sels provenant des substances en solution. Que ce soit en CC ou en EC, la turbidité qui est le paramètre clé dans le suivi de la clarification de l'eau à traiter, présente une moyenne d'erreur d'environ $\pm 3\%$. Le calcul du taux d'abattement de la pollution d'un paramètre donné X, exprimé en pourcentage TX (%), est basé sur la formule suivante (équation 1):

$$TX(\%) = \frac{(C_i X - C_f X)}{C_i X} \times 100 \quad (1)$$

Où

$C_i X$ et $C_f X$: Valeurs d'un paramètre successivement avant et après traitement.

Tous les composés chimiques utilisés sont de pureté analytique élevée (Sigma[®]-Aldrich, UK), et toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure avec une résistivité 18 MΩcm. Pour les essais de l'influence du pH, l'ajustement du pH initial a été réalisé avec des solutions de HNO₃ et NaOH à 1 Molaire de concentration.

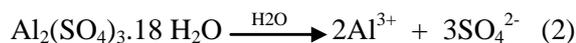
3. RESULTATS ET DISCUSSION.

3.1 Conditions optimales de clarification des eaux résiduaires en CC et EC.

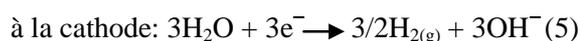
L'étude du prétraitement de clarification par CC et EC proposée a pour objectif de réduire la charge polluante des eaux résiduaires de laiterie qui est essentiellement organique. La réduction de la matière organique et minérale des eaux usées par l'adjonction de sels métalliques (CC) ou métal (EC), consiste à déstabiliser les matières colloïdales dissoutes, de charge globale négative, en une forme particulière insoluble qui sera éliminée par décantation. Cette réduction passe par des mécanismes largement étudiés et cités par différentes références; pour la CC ceux sont : le piégeage, l'adsorption, la neutralisation/déstabilisation des charges et la complexation/précipitation [23] et pour l'EC : l'électrooxydation, complexation de surface, attraction électrostatique, modification chimique [24].

Les résultats obtenus par ces deux procédés (Fig. 2), donnent une efficacité de clarification, sensiblement identique, de l'ordre de 99 % ; pour une concentration ou consommation optimale de coagulant (Al³⁺) de ~ 95 mg/l pour la CC et ~ 87 mg/l pour l'EC. Des concentrations en Al³⁺ inférieures à l'optimal, réduisent l'efficacité du traitement. Pour l'EC, on constate une nette proportionnalité entre la concentration en Al³⁺ mise en réaction avec les particules d'eau et le taux de réduction de la turbidité initiale. Pour cet essai, la dose d'Al³⁺ introduite pour chaque point expérimental est plutôt calculée grâce à l'équation 9, en variant seulement le temps d'électrolyse entre 0 et 30 minutes. Pour la CC, l'allure de la courbe est similaire qu'en EC, sauf que la clarification de l'eau résiduaire est moins prononcée dans le domaine de concentration en Al³⁺ entre 20 et 80 mg/l. Cette différence entre ces deux techniques est liée à la variation du pH initial au cours de l'ajout d'Al³⁺ dans l'eau résiduaire. Les

réactions produites sont : pour la CC, le sel d'aluminium utilisé au contact de l'eau, donne les réactions (2) et (3) suivantes :



Pour l'EC, les réactions (4), (5) et (6) sont produites :



en solution :



Contrairement à la CC qui fournit l'Al³⁺ proportionnellement au sel acide (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) introduit dans l'eau à traiter, l'EC réalise cet ajout d'Al³⁺ proportionnellement à la densité du courant appliquée aux électrodes. Cette densité de courant ajuste aussi la production de bulles d'hydrogène, nécessaire à la formation de floes d'hydroxydes d'aluminium décantables [25]. Une production insuffisante d'Al³⁺ et de bulles d'hydrogène, en dessous de la concentration nécessaire ou optimale, affecte négativement l'efficacité du procédé. Le pH est dans ce cas acide, en dehors du domaine de prédominance de la forme Al(OH)₃ hydrophile. En effet, que ce soit en EC ou CC, la réaction de production de cette forme est optimale à pH compris entre 6 et 7.5 [26].

La figure 3, confirme l'importance du pH dans la clarification des eaux résiduaires ; c'est dans ce domaine de pH que l'on observe, le maximum de réduction de turbidité. Ceci explique l'allure de la courbe obtenue en CC (Fig. 2) les concentrations de Al³⁺ ajoutées en dessous de l'optimal (~ 87 mg/l), font un pH suffisamment acide, entre 3 et 5, pour ne pas provoquer des hydroxydes d'aluminium insolubles. Par ailleurs, l'observation du diagramme classique de solubilité de l'aluminium, indique que des formes solubles de l'aluminium peuvent se former à pH très basique comme l'anion Al(OH)₄⁻, réduisant ainsi l'efficacité du traitement. La diminution du taux de réduction de la turbidité après pH = 7.5 explique bien cela.

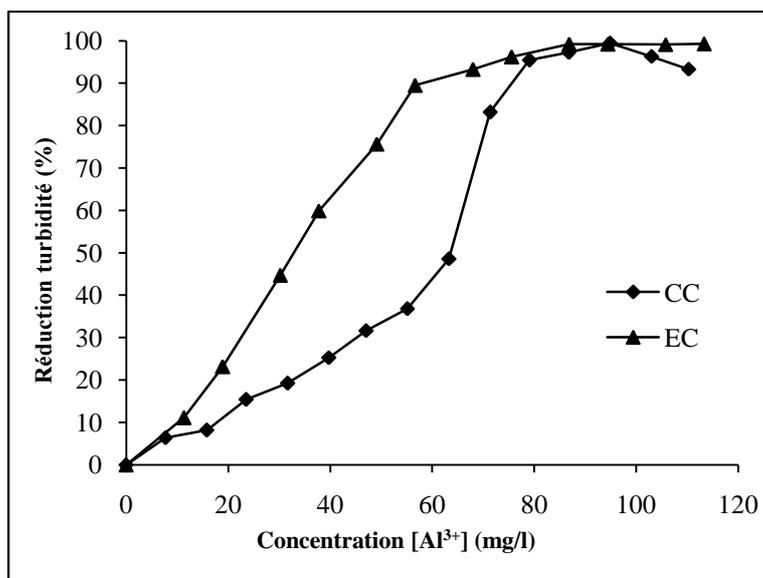


Figure 2. Influence de la dose d'aluminium dans la réduction de la turbidité de l'eau à traiter par CC ou EC

Conditions opératoires :

EC : Turbidité initiale = 1000 NTU ; densité de courant = 15 mA/cm² ; température = 20°C ; Débit = 1.75 ml/min ; pH initial=7.03 ; Electrolyte support KCl à 2.10⁻²M.

CC : Turbidité initiale = 1000 NTU ; pH initial=7,03 ; température : 20 °C ; coagulant = Al₂(SO₄)₃.18 H₂O ; floculant = 1ppm isafloc.

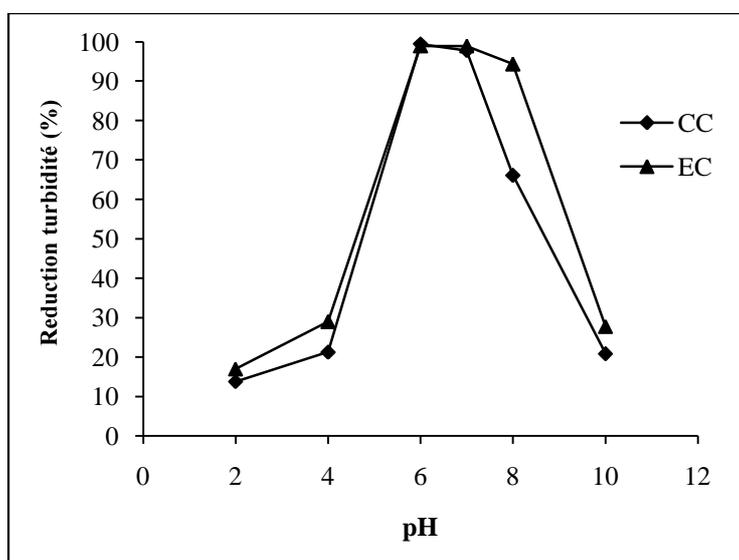


Figure 3. Influence du pH sur la réduction de la turbidité en traitement CC et EC.

Par ailleurs, les autres paramètres contrôlés ponctuellement avant et en fin de traitement, à savoir : la matière grasse, la DBO, la DCO et le phosphore, subissent eux aussi des abattements considérables (Tableau 1) y compris le phosphore (~ 70%) qui n'est pas facile à réduire

totalemment par des traitements physico-chimiques sauf combinaison avec des traitements biologiques [27]. La teneur en phosphore, trouvée en fin de traitement, reste toute fois en dessous de la norme algérienne de rejet industriel [28].

Tableau 1. Comparaison de l'efficacité des traitements de CC et d'EC pour les effluents de laiterie.

Elément	Eau résiduaire	Taux d'abattement après clarification (%)		Norme algérienne de rejet industriel
		EC	CC	
Matière grasse (mg/l)	500	97	93	20
Phosphore (mg/l)	36.3	72	68	10
DBO ₅ (mgO ₂ /l)	1270	97	98	35
DCO (mgO ₂ /l)	2300	92	90	120
Turbidité (NTU)	1037	99	99	-

3.2 Influence de la turbidité initiale de l'eau résiduaire sur l'efficacité du traitement en CC et EC.

L'étude comparative des deux techniques de CC et EC sur la réduction de différentes turbidités initiales, a été réalisée par dilution de l'eau résiduaire de laiterie collectée à ~ 1000 NTU de turbidité.

Les résultats obtenus (Fig.4), donnent une efficacité de clarification sensiblement identique, de l'ordre de 99 %. La consommation d'Al³⁺ nécessaire à l'augmentation du taux d'efficacité du prétraitement, est étroitement liée à la turbidité initiale. Le changement de valeur de cette dernière, varie systématiquement la dose d'Al³⁺ introduite en solution. Il est à noter aussi, qu'à partir de la turbidité initiale 600 NTU, le procédé d'EC consomme moins d'Al³⁺ pour clarifier l'eau, que la CC soit une moyenne de 10 mg/l. Cette divergence peut être attribuée au fait que l'EC s'apprête à oxyder les matières colloïdales dissoutes (organique/minérale) par électrooxydation que la CC ne pourrait pas réaliser.

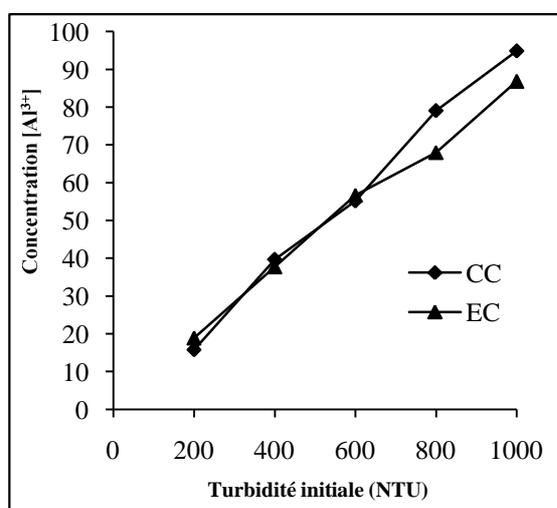


Figure 4. Influence de la turbidité initiale sur

la consommation d'Al³⁺ par CC et EC.

Conditions opératoires :

EC : densité de courant = 15mA/cm² ; temps d'électrolyse à l'optimal = 2h ; température = 20°C ; Débit = 1.75 ml/min ; pH initial = 7.03 ; Electrolyte support KCl à 2.10⁻²M.

CC : pH initial = 7.03 ; température : 20 °C ; coagulant = Al₂(SO₄)₃.18 H₂O ; flocculant = 1ppm isafloc.

3.3 Etude comparative du bilan énergétique et du coût entre CC/EC.

Cette étude économique, comparative de deux procédés (CC /EC) aux conditions optimales d'efficacité, a tenu compte des consommations énergétique et d'aluminium. Les prix du flocculateur en CC et de la pompe péristaltique en EC, n'ont pas été pris en compte dans cette évaluation économique. Ils sont comptabilisés parmi les ratios fixes. Le calcul du coût opérationnel a nécessité la connaissance, pour la CC de la consommation en sulfate d'aluminium et l'énergie électrique nécessaire au mélange dans le flocculateur dont les valeurs trouvées sont faibles pour être négligées dans le calcul, et pour l'EC: l'énergie spécifique aux conditions optimales ainsi que la consommation d'aluminium aux électrodes. Les équations de calcul, utilisées par différents auteurs [29 - 33] peuvent être résumées par l'équation (7) pour l'EC et par l'équation (8) pour la CC.

Coût opérationnel = co

$$co = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{Al}^{3+}} \text{ (électrode)} \quad (7)$$

$$co = b C_{\text{Al}^{3+}} (\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}) \quad (8)$$

Où (a) et (b) sont des ratios pour le calcul de prix du marché international sur l'énergie et les produits chimiques pour l'année 2011. Ils sont successivement de 0.05 US\$/kWh, soit ~ 4

DZD/kWh, et 3.08 \$/kg, soit ~ 240 DZD/kg d'aluminium.

La valeur de la consommation énergétique en fonction de l'eau traitée est calculée selon l'expression suivante :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (9)$$

Où U est la tension appliquée (V), I est le courant (A), t est le temps d'électrolyse (h) et V le volume (m^3) d'eau traitée au temps d'électrolyse optimal.

Pour la CC, la valeur de la consommation en aluminium est calculée simplement par la connaissance de la concentration en Al^{3+} introduite sous forme de sel $Al_2(SO_4)_3$, alors que pour l'EC, la valeur de la consommation en aluminium aux électrodes est calculée selon la loi de Faradays suivante :

$$C_{Al^{3+}(\text{électrode})} = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F \cdot V} \quad (10)$$

Où I est le courant appliqué (A), t est le temps d'électrolyse (s), M est la masse moléculaire de l'aluminium (26.98 g/mol), Z est le nombre d'électrons transférés ($Z=3$), F est la constante de Faradays (96487 C/mol) et V est le volume (m^3) de solution du réacteur.

Que ce soit en CC ou EC, l'unité d'expression de la consommation d'aluminium est le kg Al/m^3 d'eau traitée.

Le calcul du coût opérationnel en EC ou CC, pour différentes turbidités initiales de l'eau résiduaire est reporté dans le tableau 2. Les résultats montrent que, quel que soit le procédé de prétraitement employé, le coût opérationnel augmente en fonction de la charge polluante initiale de l'eau résiduaire, exprimée par le paramètre de turbidité. Dans tous les cas, le coût est plus faible en EC qu'en CC. Cette tendance est liée essentiellement au prix du sulfate d'aluminium, qui est beaucoup plus élevé que l'aluminium métallique utilisé aux électrodes. Si l'on considère le coût des équipements, l'EC reste moins onéreuse que la CC. A l'heure actuelle, les calculs de coûts réalisés sur les eaux de laiterie sont inexistantes ; néanmoins, beaucoup de travaux montrent qu'en eaux résiduaires, d'une manière générale, le coût est comparable à celui rencontré dans la littérature [11 ; 33]. Globalement, le coût est fonction, beaucoup plus de la dose de coagulant nécessaire à la clarification que de l'énergie consommée pour le même objectif. Une dose de coagulant excessive entraîne une augmentation du coût d'exploitation, tandis qu'un dosage insuffisant conduit à une qualité de l'eau traitée insuffisante.

Tableau 2. Etude comparative du coût d'exploitation entre la CC et l'EC

Turbidité initiale (NTU)	EC			CC		
	[Al^{3+}] consommé à l'optimal de Clarification (kg/m^3)	Energie consommée (kwh/m^3)	Coût Total (DZD/m^3)	[Al^{3+}] consommé à l'optimal de Clarification (kg/m^3)	Energie consommée (kwh/m^3)	Coût Total (DZD/m^3)
200	$18.89 \cdot 10^{-3}$	0.4033	6.15	$15.81 \cdot 10^{-3}$	négligeable par rapport au prix du coagulant	11.70
400	$37.77 \cdot 10^{-3}$	0.7776	12.17	$39.73 \cdot 10^{-3}$		29.40
600	$56.66 \cdot 10^{-3}$	1.1981	18.39	$55.14 \cdot 10^{-3}$		40.80
800	$67.99 \cdot 10^{-3}$	1.4377	22.07	$79.05 \cdot 10^{-3}$		58.50
1000	$86.87 \cdot 10^{-3}$	1.7955	28.03	$94.86 \cdot 10^{-3}$		70.20

4. CONCLUSION

L'étude comparative de prétraitement des effluents d'une laiterie industrielle par CC ou EC en dynamique a montré la possibilité d'employer l'une ou l'autre méthode avec satisfaction. Des taux de réduction de la turbidité de l'ordre de 99 % sont obtenus pour une concentration ou consommation optimale

de coagulant (Al^{3+}) de ~ 95 mg/l pour la CC et ~ 87 mg/l pour l'EC ; la turbidité de l'eau résiduaire étant de ~ 1000 NTU. Les paramètres contrôlés ponctuellement en fin de ces traitements, à savoir les graisses, le phosphore, la DBO et la DCO, ont donné aussi, des taux d'abattement satisfaisants par rapports à leurs valeurs initiales dans l'eau résiduaire. La variation de la turbidité entre 200 et 1000 NTU

conduit à une consommation optimale de coagulant (Al^{3+}), proportionnelle à la turbidité expérimentée. Autrement dit, l'élévation de la turbidité initiale, conduit nécessairement à l'augmentation de la dose d' Al^{3+} ajoutée en solution. Le pH est un paramètre clé dans l'obtention de ces taux de réduction considérables. En effet, que ce soit en EC ou CC, la réaction de production de la forme floculante d'hydroxyde d'aluminium décantable est optimale à pH compris entre 6 et 7.5. En termes de coût, l'EC donne les meilleurs résultats. Ce coût est lié beaucoup plus à la dose de coagulant nécessaire à la clarification qu'à l'énergie consommée qui est faible. Finalement, l'EC pourrait être employée efficacement pour la réduction de la charge polluante des eaux résiduaires de la laiterie étudiée, moyennant des essais complémentaires sur de nouveaux réacteurs, pour prévoir le devenir des boues formées qui limitent, dans le temps, la performance du réacteur employé.

REFERENCES

- [1] Demirel B., Yenigun O. & Onay T.T., 2005. Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process Biochemistry.*, Vol. 40, 2583-2595.
- [2] Sarkar B., Chakrabarti P.P., Vijaykumar A. & Kale V., 2006. Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse, *Desalination.*, Vol. 195, 141-152.
- [3] Moletta R. & Torrijos M., 1999. Traitement des effluents de la filière laitière, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés.*, Paris, France, F1501, 1-21.
- [4] Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D. & Ziat M., 2007. Prétraitement de coagulation floculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle, *Journal de la Société Algérienne de Chimie.*, Vol. 17 (2), 155-172.
- [5] Haridas A., Suresh S., Chitra K.R. & Manilal V.B., 2005. The buoyant filter bioreactor: a high-rate anaerobic reactor for complex wastewater-process dynamics with dairy effluent, *Water Research.*, Vol. 39, 993-1004.
- [6] Carta-Escobar F., Pereda-Marín J., Álvarez-Mateos P., Romero-Guzmán F., Durán-Barrantes M.M. & Barriga-Mateos F., 2005. Aerobic purification of dairy wastewater in batch reactors: kinetic study of the influence of a pre-storage stage without aeration in the degradation of organic matter and ammonium consumption by nitrification, *Process Biochemistry.*, Vol. 40, 549-556.
- [7] Moletta R. & Torrijos M., 1999. Impact environnemental de la filière laitière, *Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés.* Paris, France, F1500, 1-9.
- [8] Zaher U., Frear C., Pandey P. & Chen S., 2008. Evaluation of a new fixed-bed digester design utilizing large media for flush dairy manure treatment, *Bioresource Technology.*, Vol. 99, 8619-8625.
- [9] Boutin C., 2003. Eléments de comparaison techniques et économiques des filières d'épuration adaptées aux petites collectivités, *Cemagref.*, Paris, N° 34, 47-55.
- [10] Labanowski J., Pallier V. & Feuillade-Cathalifaud G. 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 179, 166-172.
- [11] Merzouk B., Gourich B., Madani K., Vial Ch. & Sekki A., 2011. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study, *Desalination.*, Vol. 272, 246-253.
- [12] Lakshmanan D., Dennis A. & Clifford, G.S. 2010. Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Research.*, Vol. 44, 5641-5652.
- [13] Yilmaz A.E., Boncukcuoglu R., & Kocakerim M.M., 2007. A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 149, 475-481.
- [14] Hamdani A., Chennaoui M., Assobhei O. & Mountadar M., 2004. Caractérisation et traitement par coagulation décantation d'un effluent de laiterie, *Lait.* Vol 84, 317-328.
- [15] Kushwaha J.P., Srivastava V.C. & Mall I.D., 2010. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies, *Water Research.*, Vol. 44, 5867-5874.
- [16] Sengil I. & Ayhan, Ö.M., 2006. Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. B137, 1197-1205.
- [17] Tchamango S., Nanseu-Njiki C.P., Ngameni E., Hadjiev D. & Darchen A., 2010. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes ; *Science of the Total Environment.*, Vol. 408, 947-952.
- [18] Bensadok K., El Hanafi N. & Lapique F., 2011. Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system, *Desalination.*, Vol. 280, 244-251.
- [19] Ayeche R. & Balaska A., 2010. Caractérisation et traitement par coagulation-floculation d'un effluent de laiterie, *Journal de la Société Algérienne de Chimie.*, Vol. 20 (2), 83-93.

- [20] Rodier J., L'analyse de l'eau, 2009. 9^e Éd. DUNOD, Paris, France, 1526p.
- [21] Association Française de Normalisation (AFNOR). 2007. Recueil de normes françaises, réglementation concernant la pollution des eaux, Paris, France, 434p.
- [22] Bouyer D., Escudie R. & Liné A., 2005. Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test. *Process safety and Environmental Protection.*, Vol. 83(1), 22-30.
- [23] Edzwald J.K. & Van Benschoten J.E., 1990. Aluminum coagulation of natural organic matter, *Chemical Water and Wastewater treatment*, Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium, Madrid, Spain, 341-359.
- [24] Peter K.H., Geoffrey W.B. & Cynthia A.M., 2005. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere.*, Vol. 59, 355-367.
- [25] Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J. & Cocke D.L., 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 114 (B), 199-210.
- [26] Cãizares P., Jiménez C., Martínez F., Rodrigo M.A. & Sáez C., 2009. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, *Journal of Hazardous Materials.*, Vol. 163, 158-164.
- [27] Deronzier G. & Choubert J.M. 2004. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, *Cemagref*, éditions FNDAE, N° 29, 7-49.
- [28] Journal Officiel de la République Algérienne (JORA du 23 Avril 2006), Annexe des valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles, N° 26.
- [29] Akyol A., 2012. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation, *Desalination.*, Vol. 285, 91-99.
- [30] Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A. & Oktor K., 2012. Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation, *Desalination.*, Vol. 286, 200-209.
- [31] Olmez-Hanci T., Kartal Z. & Arslan-Alaton I., 2012. Electrocoagulation of commercial naphthalene sulfonates: Process optimization and assessment of implementation potential, *Journal of Environmental Management.*, Vol. 99, 44-51.
- [32] Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Maallemi A. & Mahmoudi H., 2008. Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride - sludge characteristics - operating cost, *Desalination.*, Vol. 223, 134-142.
- [33] Ghosh D., Medhi C.R. & Purkait M.K., 2008. Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere.*, Vol. 73, 1393-1400.