

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار-غابية

Année 2021

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

Dépollution d'un effluent de laiterie par électrocoagulation et comparaison d'efficacité avec d'autres techniques de traitement

Présentée par: M^{me} ABRANE Rahma

Devant le jury composé de :

| | | |
|------------|----------------------|-------------------------------------|
| Président | Pr. DELIMI Rachid | Université Badji-Mokhtar Annaba |
| Rapporteur | Pr. HAZOURLI Sabir | Université Badji-Mokhtar Annaba |
| Examineur | MCA BOUDIBA Samah | Université Larbi Tebessi Tébessa |
| Examineur | MCA AITBARA Adel | Université Chadli Bendjedid El tarf |
| Examineur | Pr. GHORAB Med Fouzi | Université Badji-Mokhtar Annaba |
| Examineur | MCA CHERIFI Mouna | Université Badji-Mokhtar Annaba |

Au meilleur des pères Mimoun

A ma très chère maman Daloula

A mon cher mari Saber

Pour m'avoir ouvert ce chemin des sciences et donner beaucoup d'eux-mêmes en volonté, en persévérance et en espérance pour pouvoir exister et résister face aux aléas de la vie... Je les remercie pour tous les sacrifices de tout genre qu'ils ont fait avec conviction pour mon présent et mon avenir.

A ma princesse Nou alyakin

A mon frère Ghanno

A mes Chères soeurs Zayneb, Rabab, Ibtissem et Hiba

A mes princesses Tasnim, Mayer et Ghofran

A mes princes Yahia et Haroun

A ma famille : Abd alwahab, Akila, Rayen, Zaza, Miloud, Hamaz, Chams pour leur affection, compréhension et patience.

A mon professeur : Hazourli Sabir

Pour toute connaissance et une réponse à une question.

A tous mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux que j'ai oublié, merci !

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail. Ce travail de thèse a été réalisé au sein du **laboratoire de traitement des eaux et Valorisation des déchets industriels** de l'université de Badji Mokhtar- Annaba, sous la direction de monsieur le professeur **Sabir HAZOURLI** que je tiens à remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoigné en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui ai reconnaissante d'avoir bénéficié de sa grande compétence, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, sa disponibilité (y compris les week-ends !) et sa confiance qui sont pour beaucoup dans la réussite de ce travail. Il a fait preuve à la fois d'une grande patience, gentillesse, et d'un esprit responsable, et critique. Qu'il trouve ici dans ces quelques mots (ça ne sera pas suffisant) un témoignage de mon respect et ma grande reconnaissance et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Soyez assuré de mon attachement et de ma profonde gratitude.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur le Professeur **DELIMI Rachid** qui a bien accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Je tiens à exprimer aussi mes vifs remerciements à **M^{me} BOUDIBA Samah** MCA Université Larbi Tebessi Tébessa, **Mr. AITBARA Adel** MCA Université Chadli Bendjedid El-tarf, Mr. le Professeur **GHORAB M^{ed} Fouzi** de l'Université de Badj Mokhtar Annaba, **M^{me} CHERIFI Mouna** MCA de l'Université Badji-Mokhtar Annaba pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. pour leurs gentillesse et courtoisies à mon égard.

Mes remerciements spéciaux vont également à Amina, Fatima, Rahima, Mouna, Sanna, Kotbia, Nesrine, Samia Lamia, Karima, Samira, Hadjer, Hanene et Zahia.

Enfin, Je n'oublie jamais de remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

| | |
|--|----------|
| Dédicaces | |
| Remerciements | |
| Sommaire | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Abréviations et Symboles | |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| Références bibliographiques | 4 |
| CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES EAUX RESIDUAIRES DE LAITERIE | |
| I.1- Introduction | 5 |
| I.2- Paramètres de caractérisation de la pollution des eaux | 5 |
| I.3- Principaux constituants des eaux résiduaires de laiterie | 5 |
| I.4- Impact des eaux résiduaires sur l'environnement | 6 |
| I.5- Normes et réglementation | 7 |
| I.6- Conclusion | 8 |
| Références bibliographiques | 9 |
| CHAPITRE II : TRAITEMENTS DES EAUX RESIDUAIRES DE LAITERIE | |
| II.1- Introduction | 13 |
| II.2- Traitements biologiques | 13 |
| II.2.1. Traitement biologique aérobie | 14 |
| II.2.2. Traitement biologique anaérobie | 14 |
| II.3- Traitements physico-chimiques | 14 |
| II.3.1. L'électrocoagulation | 15 |
| II.3.1.1. Définition | 15 |
| II.3.1.2. Principe de l'électrocoagulation et réactions mis en jeux | 15 |
| II.3.1.3. Lois de Faraday, calculs de consommations énergétiques et d'électrodes | 19 |
| II.3.1.4. Avantages et Inconvénients | |
| II.3.2. Coagulation / floculation | 21 |
| II.3.2.1. Définition | 22 |
| II.3.2.2. Principe de la coagulation / floculation et réactions mis en jeux | 22 |
| II.3.2.3. Mécanismes | 22 |
| II.3.2.4. Avantages et inconvénients | 23 |

| | |
|---|----|
| II.3.3. Adsorption | 25 |
| II.3.3.1. Définition | 25 |
| II.3.3.2. Principe de l'adsorption | 25 |
| II.3.3.3. Matériaux et biomatériaux | 25 |
| II.3.3.4. Modélisation | 27 |
| II.3.3.4.1. Modélisation de l'adsorption | 32 |
| II.3.3.4.2. Modélisation cinétique | 32 |
| II.3.3.5 Etude thermodynamique de l'adsorption | 33 |
| II.3.3.6. Mécanismes | 34 |
| II.3.3.7. Avantages et Inconvénients | 35 |
| II.3.4. Procédés d'Oxydation Avancée POA : Oxydation et électro-oxydation | 40 |
| II.3.4.1. Introduction | 40 |
| II.3.4.2. Définition | 40 |
| II.3.4.3. Principe | 40 |
| II.3.4.4. Classification des procédés POA | 41 |
| II.3.4.5. Avantages et Inconvénients | 43 |
| II.4. Conclusion | 43 |
| Références bibliographiques | 44 |

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

| | |
|---|----|
| III.1. Echantillonnage et paramètres analysés | 53 |
| III.2. Procédure expérimentale | 53 |
| III.2.1. Réacteur d'EC et procédure expérimentale | 53 |
| III.2.2. Réacteur de Coagulation/Floculation et procédure expérimentale | 55 |
| III.2.3. Préparation et caractérisation du cactus pour l'adsorption | 56 |
| III.2.4. Procédure expérimentale et équipement d'adsorption sur OFIP | 57 |
| III.2.5. Expériences d'oxydation avancée | 58 |
| Références bibliographiques | 59 |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 61 |
| IV. 2. Résultats du traitement des eaux de laiterie par électrocoagulation | 61 |
| IV. 2. 1. Résultats d'optimisation du traitement EC | 61 |
| IV. 2. 1.1. Influence de la densité de courant | 62 |
| IV. 2. 1.2. Influence du pH | 62 |
| IV. 2. 1.3. Influence de la turbidité initiale | 63 |
| IV. 2. 1.4. Influence de la température | 64 |
| IV. 2. 2. Pertes de masse aux électrodes et caractérisation de la boue formée | 65 |
| IV.2.3. Mécanisme | 66 |
| IV.2.4. Comparaison des résultats d'électrocoagulation avec d'autres travaux récents | 69 |
| IV. 2. 5. Calcul du coût opérationnel | 70 |
| IV.3. Résultats du traitement des eaux de laiterie par coagulation/floculation | 72 |
| IV.3. 1. Résultats d'optimisation | 72 |
| IV.3. 1.1. Influence de la concentration du coagulant | 72 |
| IV.3. 1.2. Influence de la turbidité initiale | 73 |
| IV.3. 1.3. Influence du pH | 74 |
| IV.3. 2. Boue formée après clarification | 75 |
| IV.3. 3. Mécanisme | 76 |
| IV.3.4. Comparaison des résultats de coagulation avec d'autres travaux | 77 |
| IV.3.5. Calcul cout opérationnel | 76 |
| IV.4. Résultats de traitement des eaux de laiterie par adsorption | 77 |
| IV.4. 1. Caractérisation de l'OFIP | 79 |
| IV.4.2. Résultats d'optimisation de l'adsorption | 81 |
| IV.4. 2.1. Influence de la concentration de l'OFIP | 81 |
| IV.4. 2.2. Influence du pH et mécanismes d'adsorption | 82 |
| IV.4. 2.3. Influence de la turbidité initiale | 84 |
| IV.4. 2.4. Influence de la température | 85 |
| IV.4.3. Comparaison des résultats d'adsorption sur d'autres biomatériaux | 86 |

| | |
|--|------------|
| IV.5. Résultats du traitement des eaux de laiterie par oxydation chimique et électro-oxydation | 87 |
| IV.5.1. Résultats du traitement par oxydation chimique | 88 |
| IV.5.1.1. Effet de l'électrolyte support (KCl) sur l'oxydation chimique en présence de NaClO | 88 |
| IV.5.1.2. Effet de la température sur l'oxydation chimique par NaClO | 88 |
| IV.5.1.3. Effet de la turbidité initiale sur l'oxydation chimique en présence de NaClO | 90 |
| IV.5.2. Résultats du traitement d'EC en présence de NaClO | 91 |
| IV.5.3. Résultats du traitement d'EC/Fenton | 92 |
| IV.6. Etude comparative des différents traitements étudiés | 93 |
| IV.7. Conclusion | 95 |
| Références bibliographiques | 96 |
| CONCLUSION GENERALE | 103 |
| Résumé | |
| Abstract | |
| ملخص | |
| Publication | |

Liste des figures

| Figures | Titre | Page |
|----------------------------|---|------------------------|
| <u>Chapitre I</u> | | |
| Figure I.1 | Représentation schématique des principaux facteurs participant à l'eutrophisation d'un milieu aquatique | 07 |
| <u>Chapitre II</u> | | |
| Figure II.1 | Principe de la technique d'électrocoagulation : cas de l'aluminium | 16 |
| Figure II.2 | Principe de la technique d'électrocoagulation : cas du Fer | 16 |
| Figure II.3 | Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution Anodique | 18 |
| Figure II.4 | Diagrammes de prédominance des espèces d'Al et effet du pH | 19 |
| Figure II.5 | Diagramme de Pourbaix des espèces de fer en fonction du pH | 24 |
| Figure II.6 | Variation du potentiel de répulsion après compression de la double couche | 24 |
| Figure II.7 | Double couche et potentiel Zêta | 28 |
| Figure II.8 | a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif b) Vue schématique d'un grain de charbon actif | 29 36 |
| Figure II.9 | Quelques structures des zéolites | |
| Figure II.10 | Structure des argiles | |
| Figure II.11 | Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide | 39 |
| Figure II.12 | Différents procédés d'oxydation avancée | 41 |
| <u>Chapitre III</u> | | |
| Figure III.1 | Montage d'EC et photo correspondante | 53 |
| Figure III.2 | Photo du flocculateur à 6 postes utilisé (Jar-Test) | 54 |
| Figure III.3 | Cactus naturel coupé (a) séché, broyé et tamisé (b) | 56 |
| Figure III.4 | Dispositif expérimental d'adsorption multipostes | 56 |
| <u>Chapitre IV</u> | | |
| Figure IV.1 | Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur la réduction de la turbidité (a) et DCO (b) | 61 |
| Figure IV.2 | Effet du pH sur l'efficacité de l'EC | 62 |
| Figure IV.3 | Influence de la variation de la turbidité initiale sur l'efficacité de l'EC | 63 |
| Figure IV.4 | Influence de la variation de la température initiale sur l'efficacité de l'EC | 64 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Figure IV.5 | Perte de masse à l'anode sacrificielle | 65 |
| Figure IV.6 | MEB/EDS de la boue après EC | 66 |
| Figure IV.7 | Mécanismes possibles d'EC des eaux résiduaires de laiterie | 67 |
| Figure IV.8 | Effets de la densité de courant (a) Consommation d'énergie (b) Consommation d'électrode d'Al (c) Coût opérationnel | 70 |
| Figure IV.9 | Effets de la dose de $Al_2(SO_4)_3$ sur la clarification et la réduction de la DCO des eaux résiduaires de laiterie | 72 |
| Figure IV.10 | Influence de la variation de la turbidité initiale sur les réductions de la turbidité et DCO des eaux de laiterie | 73 |
| Figure IV.11 | Effet du pH sur la clarification des eaux de laiterie | 74 |
| Figure IV.12 | Mécanismes possibles de coagulation chimique des eaux résiduaires de laiterie | 75 |
| Figure IV.13 | Images MEB de l'OFIP (a) agrandissement 1200x ; (b) agrandissement 2000x | 77 |
| Figure IV.14 | Diffraction des rayons X de l'OFIP | 78 |
| Figure IV.15 | Spectre IR de l'OFIP | 80 |
| Figure IV.16 | Point de charge nulle de l'OFIP | 80 |
| Figure IV.17 | Effet de la concentration en OFIP sur l'efficacité du traitement de la turbidité et de la DCO | 81 |
| Figure IV.18 | Effet du pH sur la clarification des eaux de laiterie | 82 |
| Figure IV.19 | Mécanismes possibles d'adsorption sur OFIP des eaux résiduaires de laiterie | 82 |
| Figure IV.20 | Effet de la variation de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la turbidité et de la DCO | 83 |
| Figure IV.21 | Effet de la variation de la température de l'eau sur l'efficacité du traitement de la turbidité et la DCO | 84 |
| Figure IV.22 | Influence de la concentration des oxydants chimiques testés sur la réduction de la turbidité (a) et la DCO (b) | 86 |
| Figure IV.23 | Effet de l'électrolyte support sur l'oxydant chimique en présence de NaClO | 87 |
| Figure IV.24 | Effet de la température sur l'oxydation des eaux de laiterie par NaClO | 88 |
| Figure IV.25 | Effet de la turbidité initiale sur l'oxydation des eaux de laiterie par NaClO | 89 |
| Figure IV.26 | Effets de la turbidité initiale (a) et de la température (b) sur le traitement | 90 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| | d'EC en présence de NaClO | |
| Figure IV.27 | Effets de la turbidité initiale (a) et de la température (b) sur le traitement d'EC/Fenton en présence de NaClO | 91 |
| Figure IV.28 | Comparaison d'efficacité des différents traitements testés | 92 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|---------------------------|--|-------------|
| <u>Chapitre I</u> | | |
| Tableau I.1 | Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels | 9 |
| <u>Chapitre II</u> | | |
| Tableau II.1 | Quelques avantages et inconvénients du traitement par coagulation/floculation | 25 |
| Tableau II.2 | Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique | 26 |
| Tableau II.3 | Quelques applications récentes de biomatériaux en traitement des eaux | 31 |
| Tableau II.4 | Comparaison de potentiels standards de réduction d'oxydants fréquemment utilisés | 39 |
| <u>Chapitre IV</u> | | |
| Tableau IV.1 | Etude comparative d'efficacité de traitement d'EC d'eaux de laiterie | 68 |
| Tableau IV.2 | Etude comparative d'efficacité de traitement de coagulation d'eaux de laiterie | 76 |
| Tableau IV.3 | Comparaison de l'efficacité de l'OFIP avec d'autres biomatériaux pour le traitement des eaux résiduaires de laiterie | 86 |
| Tableau IV.4 | Paramètres opératoires de comparaison des différents traitements testés | 93 |

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

DBO : Demande Biologique en Oxygène (mgO_2/L)

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mgO_2/L)

NTU : Unités Turbidité Néphélométrique

STEP : Station d'épuration des eaux usées

MES : Matières En Suspension

C.E.E : Normes de la Communauté Européenne

O.M.S : Organisation Mondiale de la Santé

J.O.R.A : Journal officiel République Algérienne

C.M.A : Concentration Maximale Admissible

EC : Electrocoagulation

m : masse du métal dissout ou du gaz formé à l'électrode (g)

I : intensité imposée (A)

t : durée de l'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g mol^{-1})

F : constante de Faraday ($96485,3 \text{ C mol}^{-1}$)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e_0 : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

n_e : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

Q_0 : La quantité d'électricité

$I_{théorique} \times t$: la quantité d'électricité nécessaire pour produire n_p mole de P

$I_{consommé} \times t$: la quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse

RE : Rendement énergétique

RF : Rendement en courant ou rendement de Faradique

$I_{théorique} \times E_{eq}$: l'énergie minimale nécessaire pour produire n_p moles de P

$I_{consommée} \times E_{app}$: l'énergie réellement consommée pendant l'électrolyse

E_{eq} : potentiel d'équilibre et $E_{eq} = E_0(\text{anode}) - E_0(\text{cathode})$

RT : Rendement en tension

E : énergie consommée (kWh/m^3)

U : tension d'électrolyse (V)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

V : volume de l'effluent traité (m^3).

C_e : Concentration dans la phase liquide à l'équilibre

q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

H : Haute affinité

C : Partition Constante

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g^{-1}),

q_0 : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée (mg. g^{-1}),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L^{-1}),

K_L : constante de Langmuir

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption

K_d : coefficient de distribution (L kg^{-1})

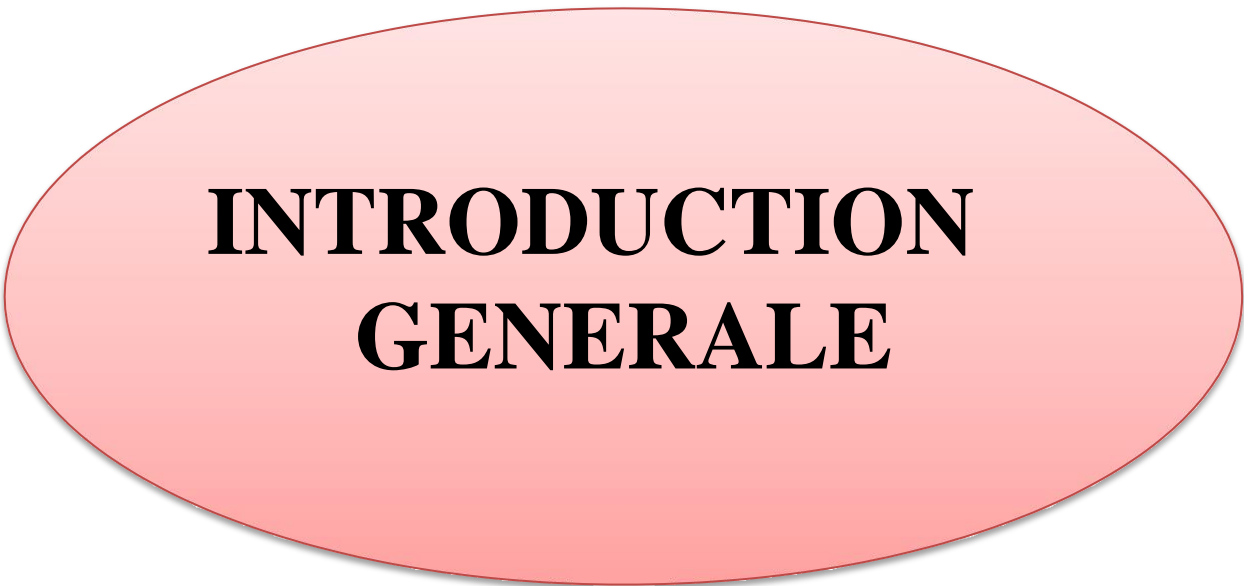
Θ : Taux de recouvrement

T : Couches tétraédriques

O : Couches octaédriques

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

OFIP : Opuntia Ficus Indica Poudre

A large, horizontally-oriented oval with a light red gradient and a thin dark red border, centered on the page. It contains the text 'INTRODUCTION GENERALE' in bold black serif font.

**INTRODUCTION
GENERALE**

La forte croissance urbaine associée à l'évolution des activités industrielles et agricoles ont augmenté les besoins en eau, entraînant une production de plus en plus importante d'eaux usées. Ces eaux, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques ([Shi et al., 2020](#)). La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives ([Deronzier et Choubert, 2004](#)). A ces effets néfastes, s'ajoute un appauvrissement de l'eau en oxygène, avec pour conséquence, un risque accru de mortalité chez certains organismes aquatiques. L'industrie agro-alimentaire notamment laitière, est une grande consommatrice d'eau pour la production de différents produits de consommation courante. Les volumes de déversement d'eaux résiduelles issus de la production, sont aussi importants. Par exemple, la laiterie industrielle locale étudiée, déverse un volume moyen d'eau résiduelle 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 résiduelles de cette laiterie, a montré une forte et irrégulière charge polluante : 1270 mg/L de DBO₅, 500 mg/L de graisse, 36,5 mg/L de phosphore, 2300 mg/L de DCO et ~ 1000 NTU en turbidité ([Hazourli et al, 2007](#)). Beaucoup d'auteurs s'accordent à épurer les rejets laitiers par des traitements biologiques ([Haridas et al., 2005](#) ; [Carta-Escobar et al., 2005](#)), car la nature des déversements est essentiellement organique ([Moletta et Torrijos, 1999](#) ; [Zaher et al., 2008](#)). Le contexte économique de beaucoup de pays rend inadéquates 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 physicochimique adapté peut répondre aux exigences économiques de traitement, tout en préservant les critères et normes de rejets industriels ([Boutin., 2003](#)). A cet effet, plusieurs traitements physico-chimiques sont testés à savoir l'électrocoagulation en mode batch avec l'analyse de la boue formée, la coagulation-floculation, l'adsorption sur OFIP (*Opuntia Ficus Indica* ou cactus de figues de barbarie) avec sa caractérisation (FTIR ; DRX ; MEB etc.), l'oxydation chimique en présence de plusieurs oxydants tels que H₂O₂, K₂S₂O₈, NaOCl ainsi que l'EC/Fenton en présence du

meilleur oxydant. Pour chacun des traitements il sera présenté les résultats d'optimisation en tenant compte des différents paramètres opératoires importants pour chacun des procédés cités comme par exemple les influences du pH_{initiale} , $turbidité_{\text{initiale}}$, $température_{\text{initiale}}$ etc. Les mécanismes, les calculs de coût et comparaison d'efficacité seront abordés aussi dans cette étude. L'optimisation des techniques de traitement, a été réalisée sur la base du taux de réduction de la turbidité et de la DCO initiales de l'eau résiduaire étudiée. Le choix de ces deux paramètres, a été opté en raison de leurs représentativités de la clarification pour la turbidité et de la charge polluante organique de l'eau pour la DCO. Le manuscrit est organisé comme suit : un premier chapitre dans lequel il est présenté des généralités sur les eaux résiduaires de laiterie. Le second chapitre donne un aperçu sur les procédés de traitement de ces eaux, mettant plus d'accent sur les techniques abordées dans cette étude. Le troisième chapitre est destiné à la présentation du matériel et méthodes employés afin de conduire les travaux de recherche envisagés. Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus et discutés, pour chacune des techniques employées avec une étude comparative de leurs efficacités, coûts etc. Enfin, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés avec des perspectives sur la thématique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

B

Boutin C., 2003. Eléments de comparaison techniques et économiques des filières d'épuration adaptées aux petites collectivités, *Ce magref.*, Paris, n° 34, p.47-55.

C

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, p.549-556.

D

Deronzier G., Choubert J. M. (2004). Traitement de phosphore dans des petites stations d'épuration à boue activée. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, Edition CEMAGREF, Document technique FNDAE n°29, 49 p.

H

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M., (2007). Prétraitement de coagulation flocculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle, *Journal de la Société Algérienne de Chimie.*, Vol. 17 (2), p.155-172.

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, p.993-1004.

M

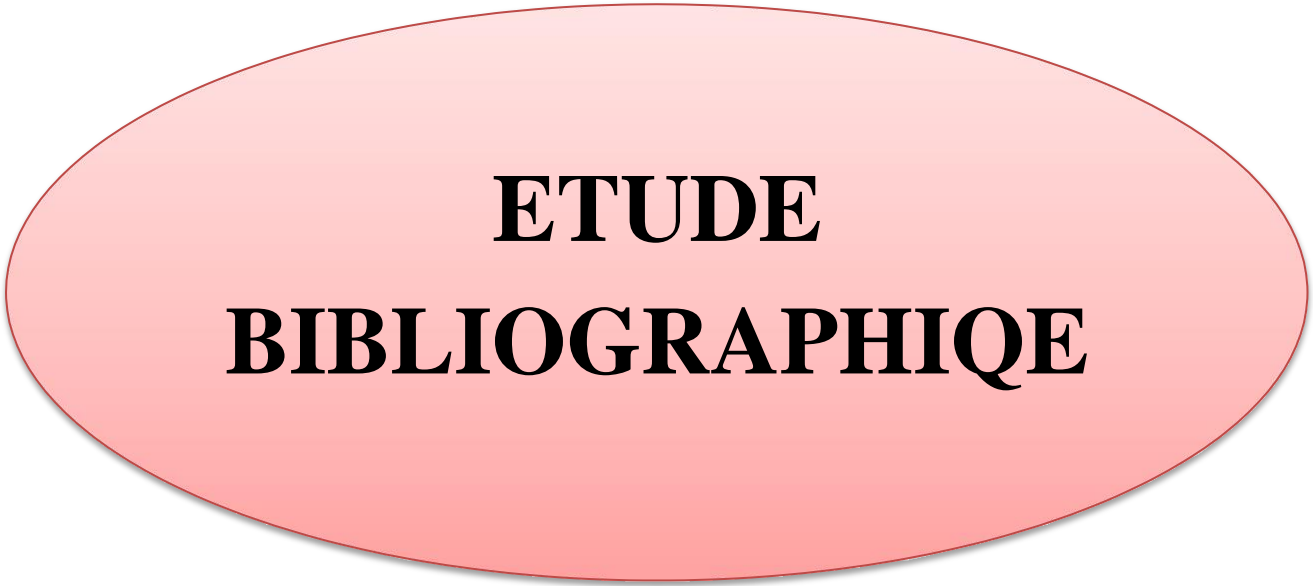
Moletta R., Torrijos M., (1999). Impact environnemental de la filière laitière, Techniques de l'ingénieur, Traité de génie des procédés. Paris, France, F1500, p.1-9.

S

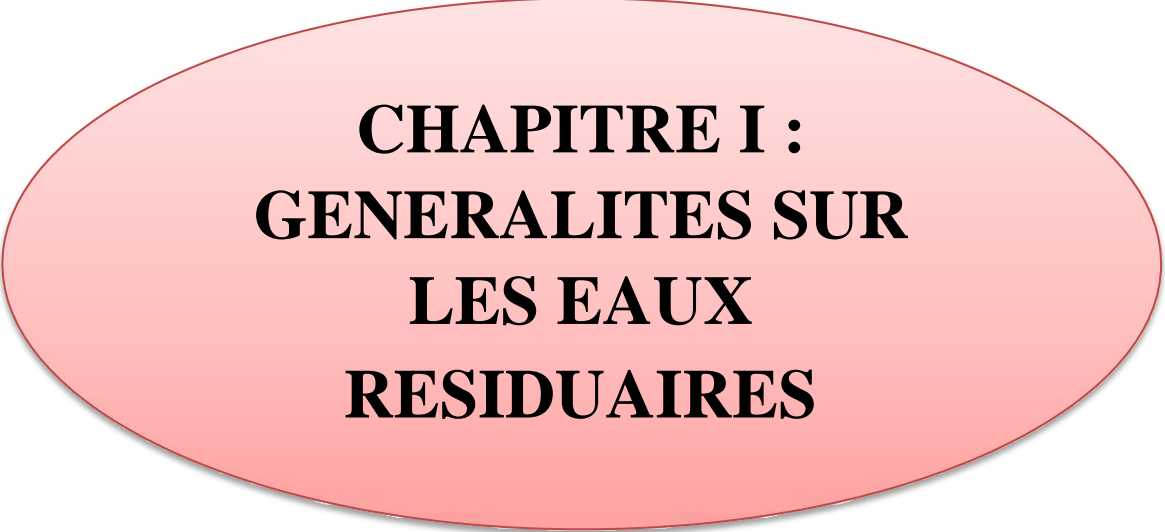
Shi, Z., Qin, S., Zhang, C., Chiu, Y., Zhang, L. (2020). The Impacts of Water Pollution Emissions on Public Health in 30 Provinces of China. Heal the are, 8(2), 119, p.1-26.

Z

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, p.8619-8625.

A large, horizontally-oriented oval with a light red gradient and a thin dark red border, centered on the page. It contains the text 'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE' in bold black serif font.

**ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

A large, light red oval with a thin dark red border, centered on the page. It contains the chapter title in bold black text.

**CHAPITRE I :
GENERALITES SUR
LES EAUX
RESIDUAIRES**

I.1-Introduction

En Algérie, de nombreuses industries agroalimentaires, grandes consommatrices d'eau, déversent directement leurs effluents liquides fortement pollués dans des oueds réputés inaptes à assurer la moindre auto épuration notamment en période de sécheresse (Yahi *et al.*, 2010). Parmi ces industries agro-alimentaires on peut citer : les industries du jus, les laiteries etc. Ces effluents, caractérisés par une variabilité des débits et des concentrations de substances organiques et/ou minérales sous forme dissoute, colloïdale et en suspension, constituent une pollution pour les milieux récepteurs notamment aquatique et l'environnement (Bonnefoy *et al.*, 2002). En effet ces eaux peuvent contenir des matières organiques, de l'azote, du phosphore et d'autres composés pouvant causer une eutrophisation grave pour les écosystèmes avec pour conséquences : mortalité des espèces animales et végétales et des risques sanitaires pour l'être humain (Bechac *et al.*, 1984). C'est la raison pour laquelle différentes normes et réglementations nationales et internationales sont arrêtées pour endiguer ces risques.

I.2- Paramètres de caractérisation de la pollution des eaux

L'étude de la pollution d'une eau, nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres : qu'on appellera « paramètres de pollution », ils permettent d'évaluer le degré de pollution de l'eau étudiée. Des paramètres organoleptiques (odeur, saveur, couleur), physico-chimiques (pH, DBO, MES, Température, TDS etc.), toxiques (Métaux lourds), microbiologiques (bactéries, virus, parasites) peuvent être analysés pour l'évaluation d'une pollution d'un effluent donné (Quevauviller, 2001; Rodier, 2009). Selon le type d'eau ces paramètres peuvent être plus ou moins considérés. Cependant pour les eaux résiduaires, il est convenu que les paramètres de DCO, DBO ; et MES sont analysés en premier (Sachon 1980 ; Meinck *et al.*, 1977).

I.3- Principaux constituants des eaux résiduaires de laiterie

La constitution des eaux résiduaires de laiterie dépend des produits laitiers de leurs dérivés et des procédés de production mis en œuvre. Les produits retrouvés dans les effluents sont ceux qui proviennent de la matière première (lactose, protéines, lipides, sels minéraux...) et ceux qui sont ajoutés ou utilisés à des fins de lavage et d'hygiénisation (bactéricides, antiseptiques, soude, acide phosphorique et nitrique...). Il est important de noter que sa composition dépendra aussi du comportement des hommes et notamment de la rigueur avec laquelle les sous-produits seront récupérés (Moletta *et Torrijos*, 1999a). L'eau est une constituante

majeure dans le lait (900 g.L^{-1}) même dans sa reconstitution. La production du lait industriellement, nécessite donc une consommation d'eau importante pour sa préparation et de 2 à 10 litres d'eaux résiduaires par litre de lait produit (Gérard, 1999). D'une manière générale, la pollution engendrée par les eaux résiduaires de l'industrie laitière est essentiellement de nature organique. Elles ne contiennent en principe pas de produits toxiques (sauf certains produits de nettoyage et désinfection). Les eaux résiduaires de laiterie sont considérées comme étant du lait fortement dilué (Sachon, 1980). Toute la composition du lait et ses dérivés peut se retrouver ainsi dans ces eaux.

I.4- Impact des eaux résiduaires sur l'environnement

Chacun des êtres vivants participe à un équilibre qui assure la pérennité des écosystèmes. La restitution au milieu aquatique d'eaux souillées peut rompre cet équilibre. Les différentes industries y compris de laiterie 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. Les effets induits sont d'autant plus apparents que ces activités ont souvent des implantations situées à proximité ou sur des cours d'eau particulièrement sensibles à la pollution. L'action néfaste sur le milieu récepteur est en rapport avec les constituants organiques dissous et non dissous, colloïdaux, des huiles et des graisses, des éléments minéraux dissous ainsi que des germes pathogènes (Meinck et al, 1977; Moletta et Torrijos, 1999b; Gaël, 2002). Dans le cas d'extrême appauvrissement du milieu aquatique en oxygène, on parle alors d'eutrophisation du milieu. Dans pareil cas, la biomasse est fortement augmentée, certaines espèces animales et végétales sont remplacées par d'autres moins exigeantes en oxygène (Bechac et al., 1984). Les sédiments jouent un rôle majeur, une zone d'anaérobiose se développe sur les fonds où les bactéries pullulent (Vander borgh et Ska, 1989). La figure I.1 symbolise un tel système. Lorsque l'évolution atteint le stade de l'anaérobiose généralisée, on parle alors de milieu eutrophié.

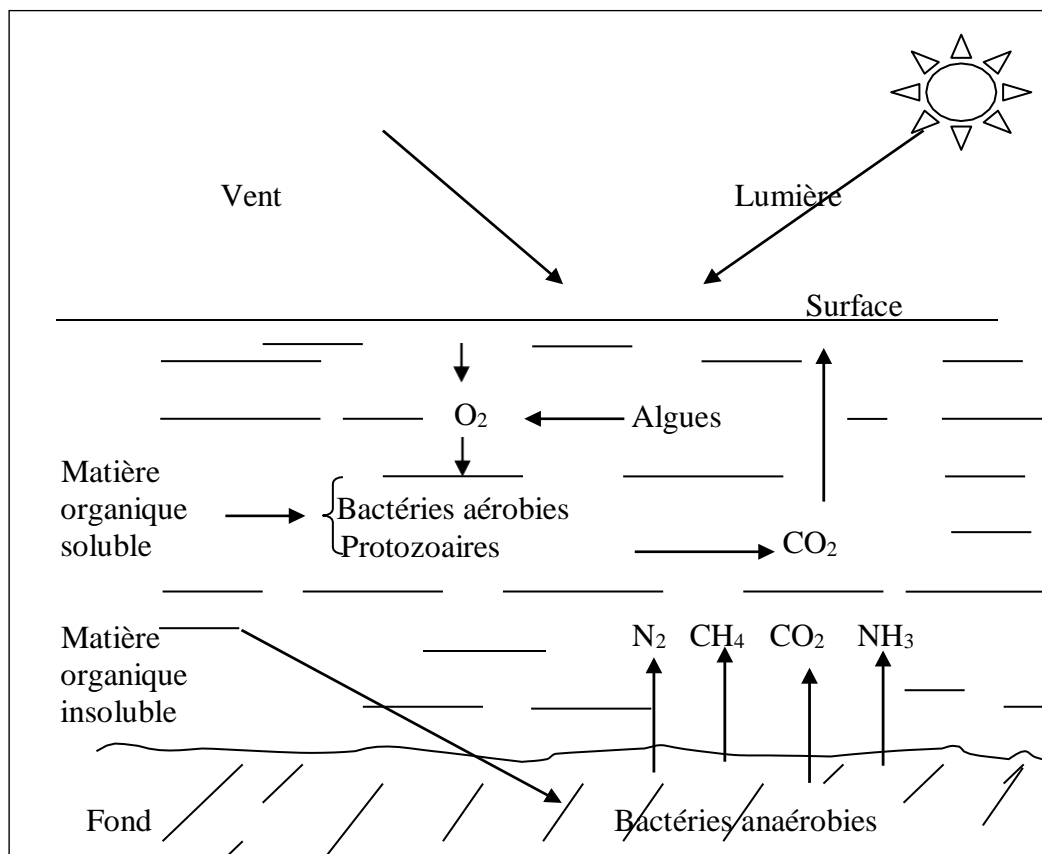


Figure I.1: Représentation schématique des principaux facteurs participant à l'eutrophisation d'un milieu aquatique (Bechac et al., 1984)

I.5-Normes et réglementation

Devant la nécessité de protéger la santé de l'homme et son environnement et dans le but de faciliter la tâche des traitants d'eau, la qualité de l'eau a donc fait l'objet de définitions très précises sous forme de normes. La plupart des législations en matière d'eau viennent de subir des modifications radicales. Cette évolution est la conséquence d'un double phénomène : une meilleure connaissance des mécanismes de toxicité chronique et le gain de sensibilité et de reproductibilité des méthodes analytiques. Les normes de la Communauté Européennes (normes C.E.E.) relatives à la qualité des eaux, ainsi que les nouvelles normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) parus en 1984 découlent de cette évolution. En Algérie, il y a actuellement un regain d'attention et d'activité sur l'aspect réglementaire de la pollution de l'environnement et de l'eau en particulier. Il était temps car, pour les eaux résiduaires, un seul texte est sorti datant de 1993, réajusté en 2006 ([J.O.R.A., 2006](#)). Cette réglementation montre 25 paramètres ([Tableau I.1](#)) qui se rapprochent plus ou moins des normes O.M.S. et C.E.E. Cependant leur nombre est insuffisant surtout en raison de l'absence de paramètres microbiologiques. Les nouvelles normes O.M.S. (2011) font référence à de très lourdes études entreprises aux U.S.A. par l'E.P.A. (Environmental Protection Agency) sur la toxicité chronique de nombreux composés organiques et minéraux susceptibles d'être retrouvés dans les eaux. Compte-tenu des différents organismes en rapport avec la protection de la santé publique et de l'environnement, il semble donc difficile de définir des standards généraux. La tendance est d'accepter les règlements internationaux de l'O.M.S et de la C.E.E.

- L'O.M.S. a été la première à élaborer des normes internationales. Bien qu'elles n'aient pas été reprises dans beaucoup de pays pour des raisons surtout socio-économiques, elles servent cependant partout de guide.
- La directive européenne permet d'uniformiser les normes dans tous les pays de la C.E.E., car elle doit être obligatoirement traduite dans la législation de chacun des Etats Membres. Les normes présentent le panorama de caractère obligatoire absolu à celui de recommandation. Dans la plupart des cas, les normes sont utilisées en tant que valeurs guides ; dans d'autres pays, elles ont un caractère de loi ou d'ordre. Pour un grand nombre de paramètres, la directive européenne a fixé deux seuils :
 - Un niveau guide (N.G.), ayant un caractère de recommandation.
 - Une Concentration Maximale Admissible (C.M.A.), étant un indice plus sévère.

Les N.G. correspondent à des concentrations qui doivent être considérées comme tout à fait satisfaisantes, représentant en quelque sorte des objectifs de qualité. On peut se permettre de dépasser ces valeurs de façon plus ou moins temporaire ; les inconvénients mineurs que cela représente sont tolérés. Par contre les C.M.A. représentent les limites à ne jamais dépasser, en raison des conséquences qui pourraient en résulter sur le plan sanitaire.

Tableau I.1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006)

| N° | PARAMETRE | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCES AUX VALEUR LIMITES ANCIENNES INSTALLATION |
|----|------------------------------------|-------|-----------------|--|
| 1 | Température | °C | 30 | 30 |
| 2 | pH | - | 6,5-8,5 | 6,5-8,5 |
| 3 | MES | mg /l | 35 | 40 |
| 4 | Azote kjeldahl | " | 30 | 40 |
| 5 | Phosphore total | " | 10 | 15 |
| 6 | DCO | " | 120 | 130 |
| 7 | DBO ₅ | " | 35 | 40 |
| 8 | Aluminium | " | 3 | 5 |
| 9 | Substances toxique bioaccumulables | " | 0,005 | 0,01 |
| 10 | cyanures | " | 0,1 | 0,15 |
| 11 | Fluor et composés | " | 15 | 20 |
| 12 | Indice de phénols | " | 0,3 | 0,5 |
| 13 | Hydrocarbures totaux | " | 10 | 15 |
| 14 | Huiles et graisses | " | 20 | 30 |
| 15 | Cadmium | " | 0,2 | 0,25 |
| 16 | Cuivre total | " | 0,5 | 1 |
| 17 | Mercure total | " | 0,01 | 0,05 |
| 18 | Plomb total | " | 0,5 | 0,75 |
| 19 | Chrome total | " | 0,5 | 0,75 |
| 20 | Etain total | " | 2 | 2,5 |
| 21 | Manganèse | " | 1 | 1,5 |
| 22 | Nickel total | " | 0,5 | 0,75 |
| 23 | Zinc total | " | 3 | 5 |
| 24 | Fer | " | 3 | 5 |
| 25 | Composés organiques chlorés | " | 5 | 7 |

I.6- Conclusion

Les différentes activités de production consomment de l'eau qui est malheureusement rejetée dans le milieu environnant (oued, mer etc.). Les industries agro-alimentaires consomment davantage d'eau que les autres activités industrielles. Les rejets d'eaux de production, sont constitués de substances nombreuses liées à l'activité ; on peut retrouver des polluants organiques et/ou métalliques. La charge polluante de ces eaux peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore notamment aquatique. Dans certains cas de rejets, une eutrophisation est constatée. Les risques sanitaires encourus ont obligé la communauté internationale via les organisations nationales et internationales (OMS, CEE, etc.) à réagir afin d'arrêter des normes et réglementations prévenant et pénalisant les pollueurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

B

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

Bonnefoy, C., Guillet, F., Leyrat, G., (2002). Microbiologie et qualité dans les industries agro-alimentaires, Centre Régional de Documentation Pédagogique d'Aquitaine. Ed. DOIN, Paris, 248p.

G

Gaël, P., (2002). Impact environnemental des effluents d'abattoirs : Actualités techniques et réglementaires. Thèse de doctorat d'état, Université Paul-Sabatier. Toulouse, France, 140 p.

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

J

JORA. (2006). Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril. Annexe de valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles. n°26.

M

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

Moletta, R., Torrijos, M., (1999a). Technique de l'Ingénieur ; impact environnemental de la filière laitière. Article F 1500, p. 1-9.

Moletta, R., Torrijos, M., (1999b). M .Techniques de l'ingénieur, traitement des effluents de la filière laitière, F1501, p : 1-21.

Q

Quevauviller, P., (2001). Métrologie et chimie de l'environnement. Edit., TEC et DOC, Doin éditeur, Paris, 257 p.

R

Rodier J, (2009). L'analyse de l'eau, 9^{ème} Ed. Dunod, France, 1600p.

S

Sachon G., (1980). L'industrie laitière et la pollution de l'eau, Revue des ENIL, n°49, p.7-12.

V

Vander borght, P., Ska, B. (1989). Eutrophisation et qualité des eaux de la SEMOIS. Tribune de l'eau, 42, n° 538, p. 7-14.

Y

Yahi, H., Madi, N., Midoune, K. (2010). Traitement d'effluents agro-alimentaires par réacteur biologique séquentiel (RBS), The 5th International Conference on the Water Resources in Mediterranean Basin ; Lille-France.

A large, light red oval with a thin dark red border, centered on the page. It contains the chapter title in bold black text.

**CHAPITRE II :
TRAITEMENTS DES
EAUX RESIDUAIRES
DE LAITERIE**

II.1- Introduction

L'objectif du traitement des eaux résiduaires est l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation et pouvant par suite être évacuée sans danger dans le milieu naturel ou bien être utilisée dans le cadre des mesures nécessaires à une bonne gestion de l'eau (recyclage), plus particulièrement en milieu industriel. Par exemple l'élimination de la pollution issue de la production laitière qui est l'objet de notre étude, est essentiellement le fait des procédés biologiques (en aérobie et anaérobie) et/ou physico-chimiques comme les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) électrocoagulation, adsorption etc. D'une manière générale, le choix d'un traitement, doit prendre en compte nécessairement la charge organique et/ou minérale de l'eau résiduaire à traiter. Selon cette composition, le traitement peut porter sur un ou plusieurs procédés associés que ce soit des procédés de traitement biologiques ou physico-chimiques.

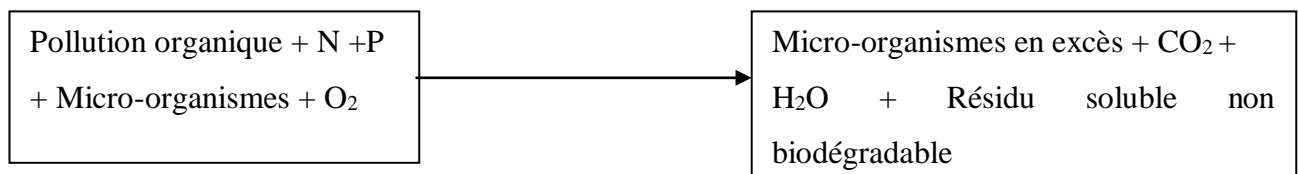
II.2- Traitement biologique

Le traitement biologique des effluents à l'échelle industrielle a commencé à la fin du XIX^{ème} siècle. Il est fondé sur des travaux de pasteur et des connaissances expérimentales acquises concernant l'activité de dégradation microbienne. Le but du traitement des eaux usées par voie biologique est essentiellement de réaliser l'élimination des composés organiques, présents en majorité sous forme soluble. Compte tenu de l'excellente biodégradabilité des effluents à charge organique comme ceux laitiers, l'eau va se débarrasser de sa pollution et devient alors utilisable pour le nettoyage, l'irrigation agricole ou autres. Pour des effluents caractérisés par des gros débits et de faible concentration en pollution organique, le processus aérobie est le plus approprié : l'intensité du transfert d'oxygène est alors l'un des paramètres essentiels. Les procédés par voie biologique occupent une place très importante dans l'ensemble des procédés de traitement des eaux (Moletta et Torrijos, 1999; Boeglin, 1999; Delporte, 2007). Les différentes techniques utilisées peuvent être classées en fonctions d'aération et de mise en œuvre des micro-organismes. Ainsi, on distingue :

- les procédés aérobies à culture libre ou boues activées
- les procédés aérobies à cultures fixées ;
- les procédés anaérobies à cultures libres ;
- les procédés anaérobies à cultures fixées.

II.2.1- Traitements biologiques 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 fonde (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, 1999). Globalement la réaction de métabolisation de la matière organique peut être résumée par :



II.2.2- Traitements biologiques anaérobies

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. Sur le plan technologique, plusieurs techniques sont possibles ; soit en cultures fixes ou sur supports mobiles, soit en culture libres (Larpent-Gourgaud et Sanglier, 1992).

II.3- Traitements physico-chimiques

C'est une séparation physique, liquide-solide, dont l'objectif est de retenir le maximum de matières en suspension présentes dans les eaux usées. Pour certaines eaux, le traitement physico-chimique peut constituer une solution adéquate et simple. Parmi ces procédés d'élimination de la pollution particulaire, colloïdale ou finement dispersée, on peut citer : la

coagulation-floculation, la décantation, la flottation, la filtration, la centrifugation etc. Les techniques physico-chimiques d'électrocoagulation, coagulation-floculation, d'adsorption et POA, sont détaillées étant donné leur emploi dans cette étude de traitement des eaux de laiterie.

II.3.1. L'électrocoagulation

II.3.1.1. Définition

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.*, 2005).

II.3.1.2. Principe de l'électrocoagulation et réactions mis en jeu

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 floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). Les figures II.1 et II.2 suivantes présentent le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium et de fer successivement.

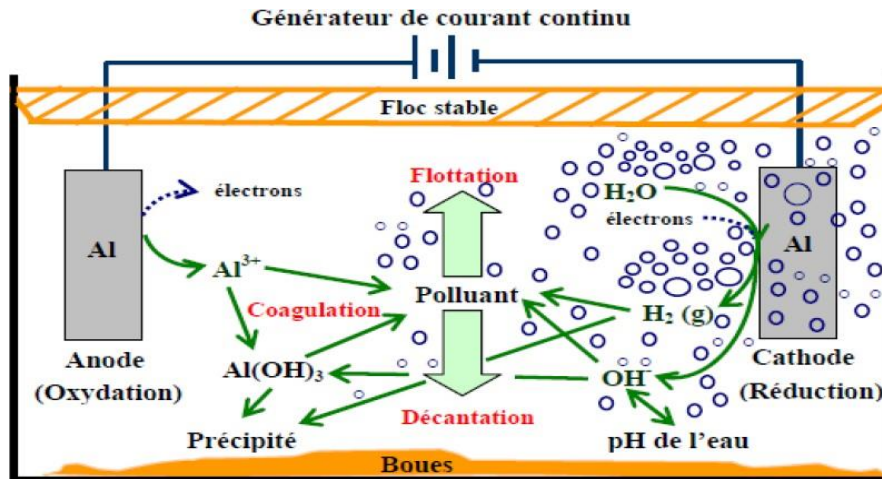


Figure II.1: Principe de la technique d'électrocoagulation : Cas de l'aluminium (Holt, 2005)

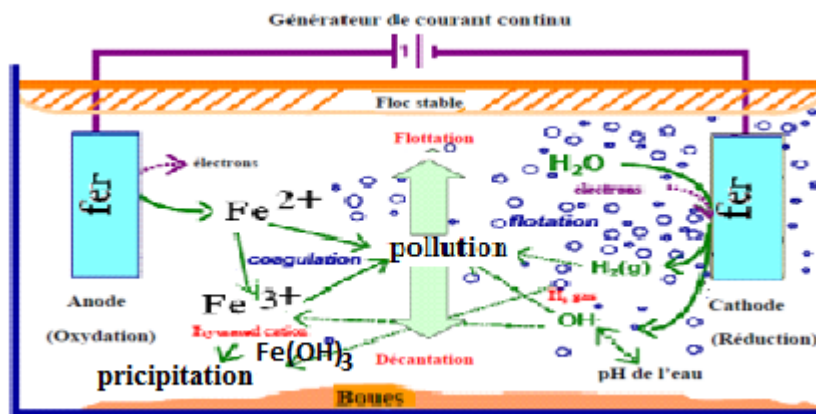
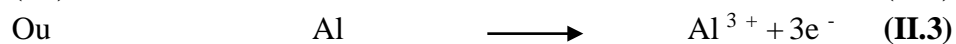
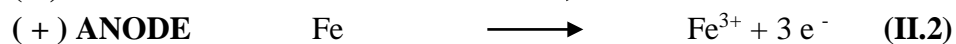
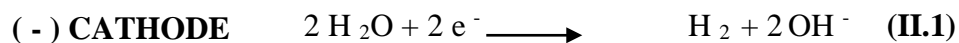


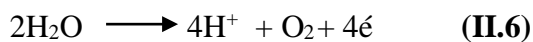
Figure II.2: Principe de la technique d'électrocoagulation : cas du Fer (Zongo et al., 2009)

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 bayramoglu., 2003 ; Bennajah, 2007).

Dans le procédé d'EC, le coagulant est produit in situ par oxydation électrolytique d'une anode suite au passage d'un courant. L'optimum de prétraitement est obtenu pour une valeur de pH comprise entre $6,5 < \text{pH} < 9$ et l'on a donc l'immédiate formation des hydroxydes correspondants par réaction avec les groupes hydroxyles OH^- . En outre la réduction de l'eau à la cathode garde l'alcalinité inaltérée même après la précipitation des hydroxydes en permettant une épargne remarquable de produit alcalinisant NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Si l'anode soluble est une plaque d'aluminium ou de fer, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :



A la cathode, la principale réaction répertoriée dans la bibliographie conduit à la réduction de l'eau (équation II.1). A l'anode, le métal est oxydé suivant les réactions (II.2) et (II.3). Catonné, 1996 précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau à $E^\circ = 1,23\text{V}$ selon l'équation :



L'ensemble des ions Al^{3+} ou bien Fe^{3+} générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement les équations (II.4) et (II.5).

Pour les espèces en solution formées lors du processus d'EC, il a été répertorié une multitude de forme du métal Al ou Fer qui sont fonction du pH du milieu essentiellement. Pour le cas de l'aluminium employé dans cette étude, il peut exister sous différentes formes lors de sa mise en solution. Ces formes sont en équilibre entre elles. Chaque espèce peut subir des modifications suivant une certaine séquence. Le diagramme (figure II.3) rassemble les différentes formes de l'aluminium qui peuvent exister lors de la dissolution de l'anode sacrificielle.

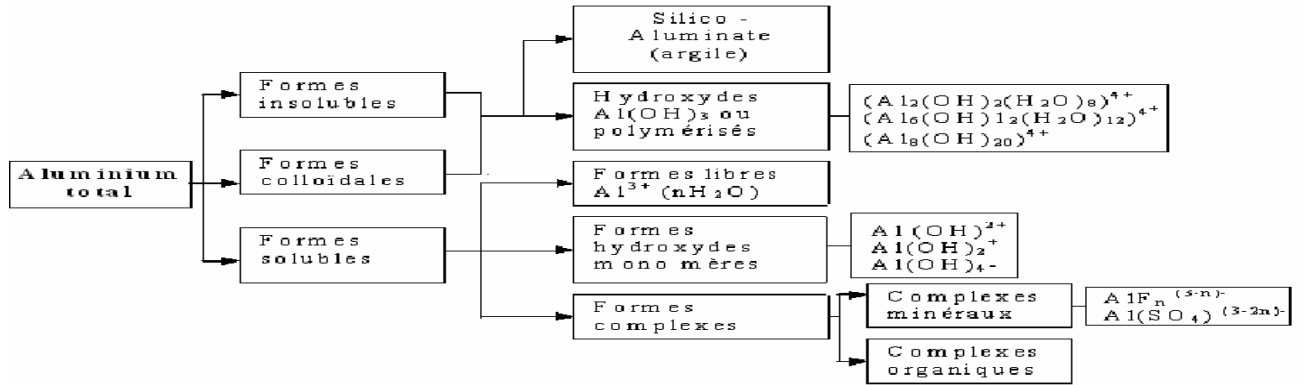


Figure II.3: Formes d'Al pouvant exister lors de la dissolution Anodique (Khemis *et al.*, 2006)

Aux faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+} . Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_4^-$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 6 et 7. Au-delà, elle augmente grâce à la formation des ions $Al(OH)_4^-$. Les cations Al^{3+} réagissent avec les molécules d'eau et différents anions Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , des silices, des matières organiques. Les constantes d'équilibre K des réactions avec l'eau, permettent de tracer le diagramme de répartition des espèces monomères, amorphes et solides de l'aluminium en fonction du pH (figure II.4 a, b). Plusieurs autres formes d'aluminium sont susceptibles d'exister par polymérisation et hydrolyse.

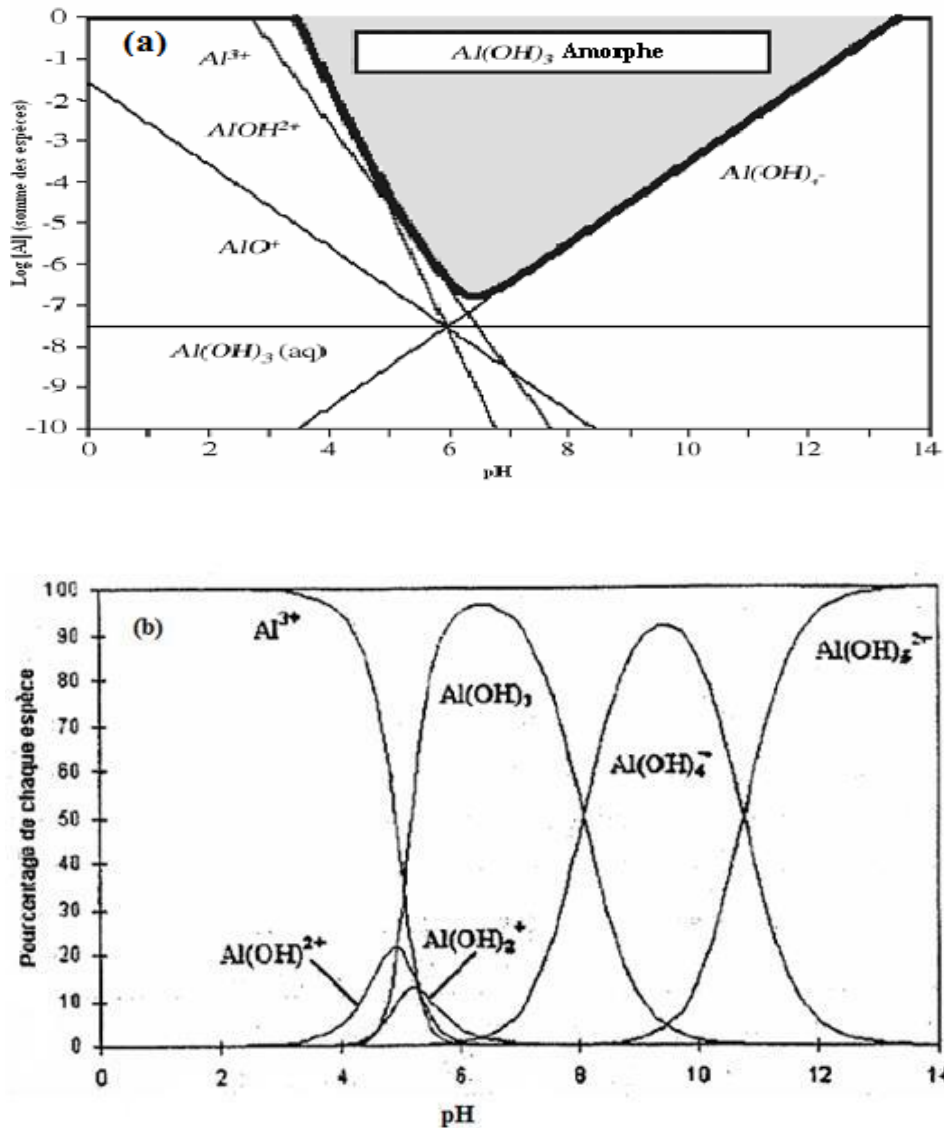


Figure II.4 : Diagrammes de prédominance des espèces d'Al et effet du pH

(Yildiz et al., 2008)

Selon le diagramme de Pourbaix , Zongo et al, 2009 (figure II.5), on constate comme pour l'ensemble des métaux, l'apparition en solution d'espèces complexées et amorphes selon le pH du milieu. Dans le cas du fer, on a des complexes comme: $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, $FeO(OH)$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$ (Solak et al, 2009). Ces espèces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de floccs facilement décantables. Cependant la forme floculante à rendement optimal en décantation, est la forme amorphe $Fe(OH)_3$ à pH compris entre 5,8 et 8,5; domaine de pH plus large que celui de l'aluminium.

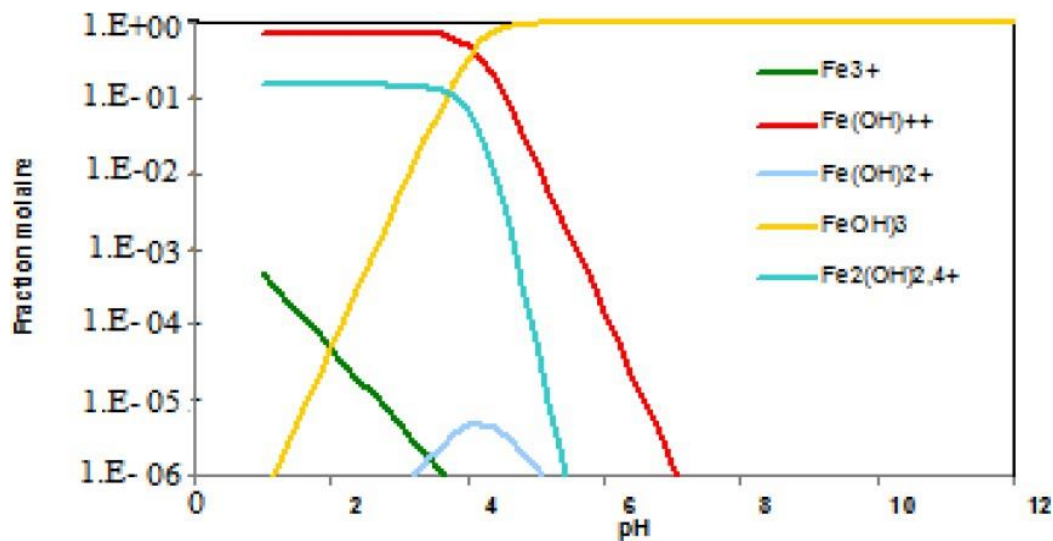


Figure II.5 : Diagramme de Pourbaix des espèces de fer en fonction du pH (Zongo *et al.*, 2009)

II.3.1.3. Lois de Faraday, calculs de consommations énergétiques et d'électrodes

La seconde loi de Faraday permet de déterminer les masses du métal dissout à l'anode et d'hydrogène formé à la cathode d'après la relation :

$$m = I.t.M / n.F \quad (\text{II.7})$$

m : masse du métal dissout ou du gaz formé à l'électrode (g)

I : intensité imposée (A)

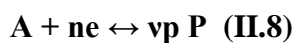
t : durée de l'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Soit la réaction électrochimique :



Où A est l'espèce oxydante, P est l'espèce réductrice produite, (ne) étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, la production de ν_p moles de P , nécessite le passage de n moles d'électrons. La quantité d'électricité Q° est égale alors à:

$$Q^\circ = nNe^\circ = nF \quad (\text{II.9})$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e° : charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

Le rendement en courant ou rendement de Faraday RF est donnée par la formule ci-dessous :

$$RF = I_{théorique} \cdot t / I_{consommée} \cdot t \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$I_{théorique} \times t$, est la quantité d'électricité nécessaire pour produire v_p mole de P

$I_{consommé} \times t$, est la quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse

Le rendement énergétique RE est :

$$RE = I_{theorique} \cdot E_{eq} / I_{consommée} \cdot E_{app} \quad (\text{II.11})$$

Avec

$I_{théorique} \times E_{eq}$ est l'énergie minimale nécessaire pour produire n_p moles de P

$I_{Consommée} \times E_{app}$ est l'énergie réellement consommée pendant l'électrolyse

E_{eq} : potentiel d'équilibre et $E_{eq} = E^{\circ}(\text{anode}) - E^{\circ}(\text{cathode})$

E_{app} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur

Si RT est le rendement en tension on obtient alors le rendement énergétique RE comme :

$$RE = RF \cdot RT \quad (\text{II.12})$$

L'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon

l'équation suivante :

$$E = U \cdot I \cdot t / V \quad (\text{II.13})$$

Où :

E : énergie consommée (kWh/m³)

U : tension d'électrolyse (V)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

V : volume de l'effluent traité (m³).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques.

II.3.1.4. Avantages et inconvénients

Comme toute technique de traitement, l'EC présente des avantages et des inconvénients qu'on peut résumer comme suit :

- **Avantages**

- L'EC emploie un équipement simple, compact et facile d'utilisation.
- L'eau usagée traitée par EC donne un goût agréable, claire, incolore et inodore (Mollah et al., 2001 ; Tir, 2009).
- 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. 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 telle que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- Larue et al., (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. Persin et Rumeau (1989) ont mentionné l'importance du champ électrique appliqué aux électrodes qui conduit à la destruction de certaines souches bactériennes. En utilisant des électrodes en titane, Patemarakis et Fountoukis (1990) ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore. 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). La technique d'EC peut être commodément employée aussi 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).

- **Inconvénients**

Les inconvénients de la technique d'EC peuvent être résumés 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 ce qui augmenterait la résistance de la cellule, conduisant à une perte d'efficacité de l'unité d'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.3.2. Coagulation / Flocculation

II.3.2.1. Définition

Le mot coagulation vient du Latin Coagulare qui signifie « agglomérer ». En tant que processus unitaire du traitement de l'eau, la coagulation résulte de l'addition de réactifs chimiques dans une dispersion aqueuse, afin d'assembler en agrégats plus gros, les fines particules dispersées. Ces nouveaux agrégats peuvent être éliminés, après flocculation, par des procédés telles la décantation ou la filtration. La flocculation est considérée ici comme processus distinct qui a lieu en fin de coagulation. Elle consiste à favoriser la croissance de floccs macroscopiques avec ou sans utilisation d'additifs tels les adjuvants de flocculation. Donc la coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique (coagulant) et la flocculation est l'agglomération de ces particules déchargées en microflocs (Masschelein, 1997).

II.3.2.2. Principe de la coagulation / flocculation et réactions mis en jeu

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques ou sels métalliques d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ou de fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) essentiellement. Cependant il existe d'autres coagulants organiques et inorganiques pouvant remplacer ces principaux coagulants mais pour des traitements spécifiques (Islam et al., 2011). L'efficacité de ces coagulants est directement liée à la valence des cations utilisés (Jiang, 2001). La flocculation a pour objectif de favoriser à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un flocc qu'on peut facilement éliminer par les procédés de décantation et de filtration. Des flocculants ou adjuvants de flocculation peuvent être ajoutés généralement des macromolécules ou polyélectrolytes (SP6, Praesthol 2515 etc.) ayant le rôle de grossir les floccs formés par la coagulation (Dawood and Li, 2014). Il est important que les procédés de coagulation et de flocculation soient utilisés correctement. En effet, la production d'un flocc trop petit ou trop léger entraîne une décantation insuffisante. Aussi, lorsque les eaux arrivent sur les filtres, elles contiennent une grande quantité de particules de flocc qui encrassent rapidement ces filtres, ce qui nécessite des lavages répétés. Par ailleurs, lorsque le flocc est fragile, il se brise en petites particules pouvant traverser le filtre et altérer la qualité de l'eau

produite. Les suspensions de particules de faibles dimensions sont généralement stables, et cette stabilité est due à des forces de répulsions électrostatiques. Cependant il existe également des forces d'attraction entre particules, telles que, si deux particules viennent au contact, elles s'agglomèrent en un flocon stable qui se comporte comme une particule unique. La vitesse de chute des particules étant proportionnelle au carré de leur diamètre (loi de stocks) (Ives and Bhole, 1973).

II.3.2.3. Mécanismes

La présence du trouble dans les eaux résiduaires est due aux particules colloïdales. Celles-ci sont soumises à différents champs de forces. L'énergie d'interaction résultant des forces électrostatiques de répulsion et les forces d'attraction de Van-Der-Waals passe par un maximum dans le domaine de répulsion ; c'est la barrière d'énergie (figure II.6). Pour vaincre cette barrière il faut, soit augmenter l'énergie cinétique de ces particules soit diminuer les forces de répulsion par une augmentation de la force ionique : c'est la compression de la double couche. Dans ce cas les forces de Van-Der-Waals seront assez importantes et peuvent agir pour neutraliser les forces de répulsion (Gomella and Guerrée, 1978; Metcalf and Eddy 1991). C'est ce qui se passe lorsqu'on ajoute les agents de coagulation. En effet, l'ajout de cation métallique en solution (coagulant) déstabiliserait les colloïdes ce qui réduirait ou bien comprimerait la double couche avec pour conséquence l'annulation du potentiel Zéta (ζ) suivie de la floculation des colloïdes ou formation de flocons décantables (figure II.7). Les particules déstabilisées sont agglomérées par l'ajout d'un flocculant, les flocons grossissent pour en fin décanter.

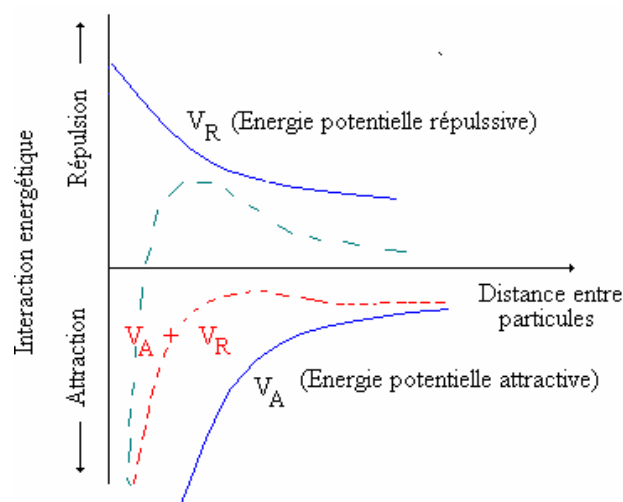


Figure II.6: Variation du potentiel de répulsion après compression de la double couche (Kemira.Kemi, 1990)

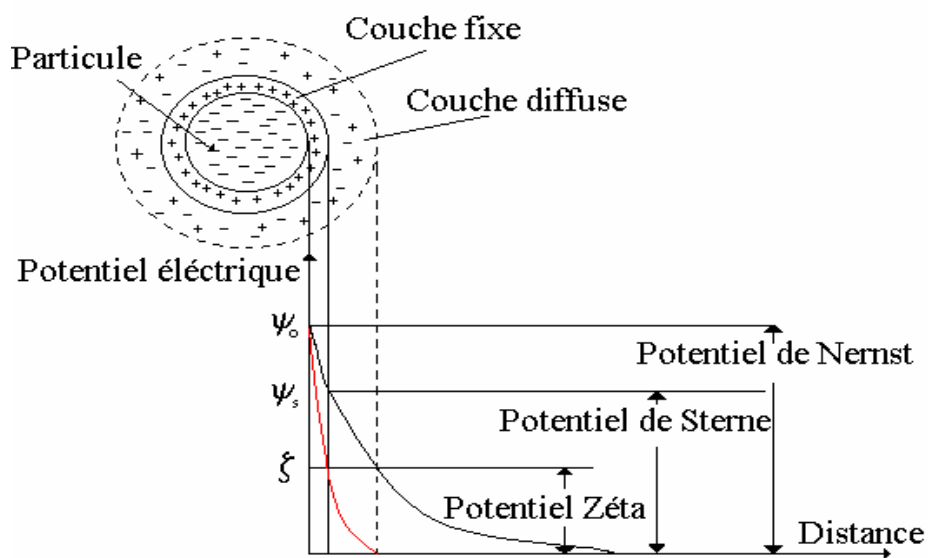


Figure II.7 : Double couche et potentiel Zêta (Kemira.Kemi, 1990)

II.3.2.4. Avantages et inconvénients

Comme pour l'électrocoagulation, la coagulation floculation possède aussi des avantages et des inconvénients qui peuvent être résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Quelques avantages et inconvénients du traitement par coagulation/floculation (Edeline, 1992).

| Technologie | Avantages | Inconvénients |
|-------------------------------------|---|---|
| Coagulation/ Floculation | <ul style="list-style-type: none"> -Rapide -Equipement simple -Réduction significative de la DCO | <ul style="list-style-type: none"> -Adjonction de produits Chimiques -Formation de boues -Coagulants non réutilisables -Peu d'informations sur la réduction de la DBO et la DCO |

II.3.3. Adsorption

II.3.3.1. Définition

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. Plusieurs interfaces d'adsorption sont étudiées : Liquide/Solide, Gaz/solide, Liquide/liquide etc ; l'adsorption liquide/solide est la plus considérée. Dans ce cas, il y a transfert de matière de la phase aqueuse 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).

II.3.3.2. Principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules adsorbat sur la surface d'un solide adsorbant), pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- **La physisorption** : est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.
- **La chimisorption** : est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Le **tableau II.2** regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.2. Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (**Chitour, 2004**)

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|-----------------------------|---|---|
| Types de liaison | Liaison de Van Der Waals | Liaison chimique |
| Température du processus | Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât | Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât |
| Individualité des molécules | L'individualité des molécules est conservée | Destruction de l'individualité des molécules |
| Désorption | Facile | Difficile |
| Cinétique | Rapide, indépendante de la température | Très lente |
| Chaleur d'adsorption | Inférieure à 10 kcal/mole | Supérieure à 10 kcal/mole |
| Energie mise en jeu | Faible | Elevée |
| Type de formation | Formation en multicouches et monocouches | Formation en monocouche |

Les trois principaux types de liaisons chimiques entre atomes sont :

- **Ioniques** : un transfert d'électrons entre atomes résulte en une attraction électrostatique entre les ions résultants de charge opposée.
- **Covalente** : partage plus ou moins égale d'électrons
- **Covalente de coordination** : les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

II.3.3.3. Matériaux et biomatériaux

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (**Humphrey and Keller, 2001**). Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,

atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Plusieurs adsorbants solides sont utilisés pour clarifier ou décolorer les eaux, les huiles minérales, végétales, graisses animales et des cires .etc. Les adsorbants les plus pratiqués dans ces cas sont : les charbons actifs, les échangeurs d'ions (zéolithes), les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes), les alumines activées, etc. (Khirani, 2007 ; Oliveira, 2011). Néanmoins d'autres adsorbants ou biosorbants provenant de déchets d'origines naturelles ou industrielles sont employés aussi, il peut être cité les noyaux de dattes, d'olives, abricots, cactus de figues de barbarie, laitier sidérurgique etc. (Sivakumar *et al*, 2016) ; Malik *et al*, 2017).

• Le Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire ; de plus ces charbons sont représentés par une texture bien particulière qui regroupe la surface spécifique et la distribution poreuse (macro, micro, mesopores) (figure II.8). Les charbons sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Coulson and Richardson, 2019). Ils sont couramment utilisés aussi dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique.....etc. D'autres applications peuvent être citées comme l'élimination des polyphénols et des métaux lourds, la dessiccation des gaz ou des liquides, utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux etc.

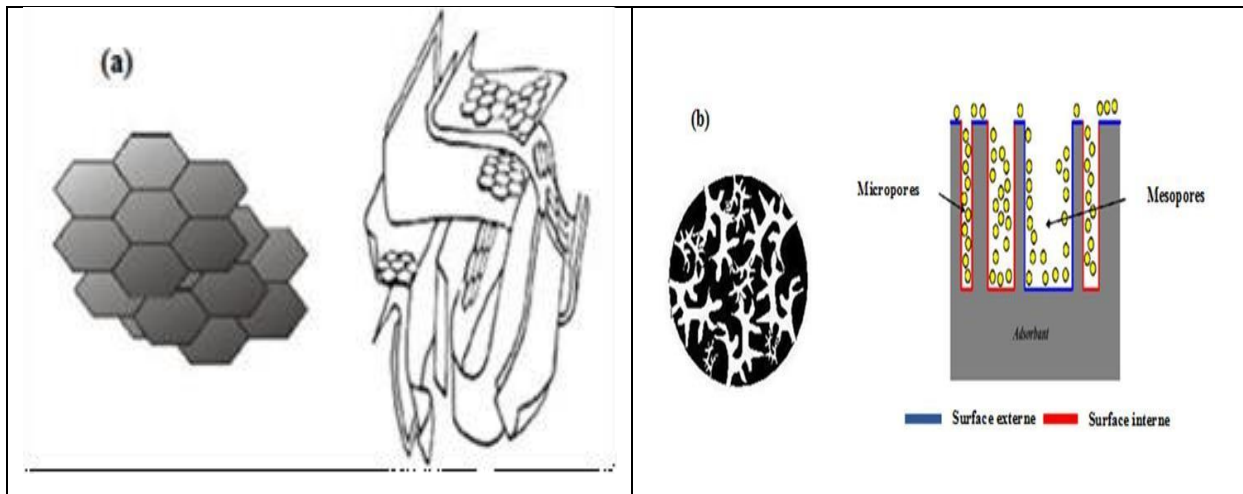
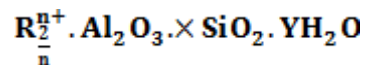


Figure. II.8. a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif (Bansal *et al.*, 1988)
 b) Vue schématique d'un grain de charbon actif (Slasli, 2002).

- **Zéolithes**

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ils peuvent être représentés par la formule empirique suivante :



Où R représente le cation échangeable généralement des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc, X est généralement égal ou supérieur à 2, n est la valence des cations (Vassilis and Stavros, 2006). La nature des cations échangeables ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques (Ghaedi, 2021). La figure II.9, montre quelques structures des zéolithes.

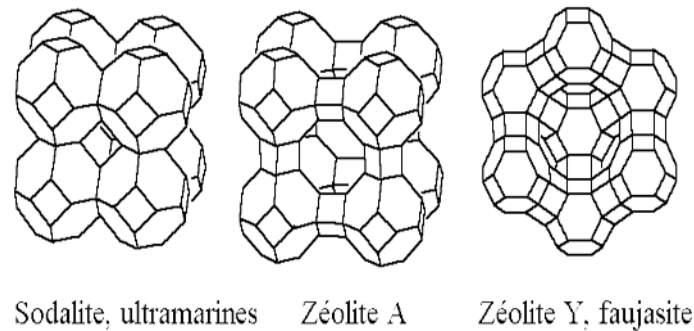


Figure II.9 : Quelques structures des zéolites (Bourneuf, 2015)

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et varient selon leurs caractères. Parmi celles-ci, on cite les plus usuelles :

- Leurs caractères hydrophile est employé dans le séchage des gaz.
- L'effet de tamis moléculaire est employé dans les procédés de séparation,
- La possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau
- Leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement par l'adsorption des composés organiques volatiles dans les effluents gazeux, les métaux lourds ou les polluants organiques.

• Les argiles

Les argiles sont des charpentes d'aluminosilicates de structure en feuillets complexes superposées à trois couches : une couche octaédrique comprise entre les deux couches tétraédriques. La structure des argiles est donnée dans la **figure II.10**.

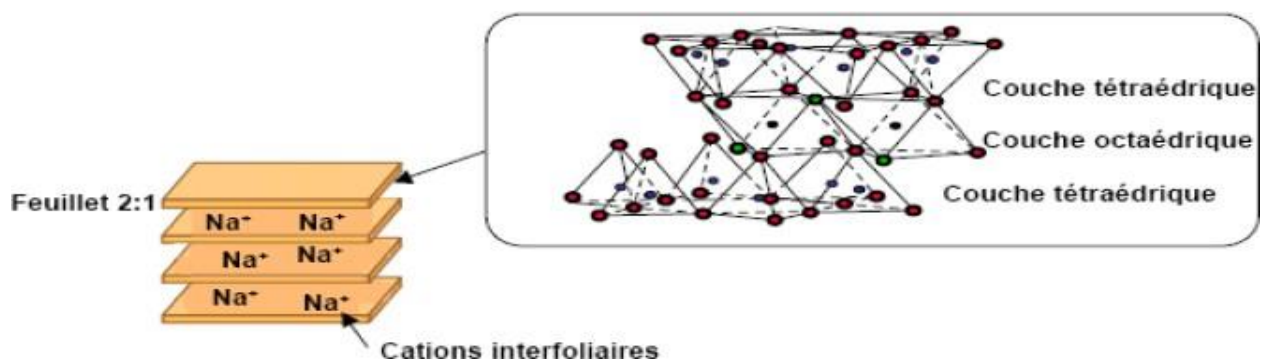


Figure II.10 : Structure des argiles (Decarreau, 1990)

L'écartement entre les feuillets d'argiles peut être modulé car les cations interfoliaires (généralement le sodium Na^+) peuvent être échangés par d'autres cations.

Parmi les applications industrielles des argiles, nous avons :

- La fabrication des briques, tuiles et poterie dans l'industrie céramique. L'utilisation en industrie pharmaceutique et cosmétique : comme antiseptiques, gommages et masques.
- La dépollution des eaux et des sols : par le piégeage des cations des métaux lourds (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}etc).
- L'utilisation dans l'adsorption : les argiles peuvent être utilisées comme adsorbant en phase aqueuse pour l'élimination des matières organiques et des métaux lourds dans les eaux résiduaires industrielles.

- **Bioadsorbants**

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées **bio-adsorbants** (bioproduits, biopolymères) pour le traitement des eaux n'est pas nouvelle puisqu'ils sont utilisés en Inde, en Afrique et en Chine pour clarifier l'eau depuis plus de 2000 ans (**Crini and Badot, 2010**). Beaucoup d'études sur les biomatériaux sont entamées depuis ; les résultats de la recherche sont prometteurs. Le **tableau (II. 3)**, présente quelques applications récentes de quelques biomatériaux en traitement des eaux. Ces biomatériaux sont retrouvés dans la nature en tant

- que déchets naturels (Herbages, algues plastiques), de sous-produits de l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et autre (laitier, boues de laiterie etc.), et des déchets agricoles (bois, coques de fruits etc.). Ces biomatériaux sont donc abondants, renouvelables, biodégradables et peu coûteux. D'un point de vue chimique, ils contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives. En effet, une des propriétés intéressantes de ces substances concerne leur aptitude à interagir avec d'autres molécules grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à complexer, chélater ou adsorber. Ce comportement est essentiellement attribué (**Gadd, 2009, 1990 ; Guibal, 2004**):
- aux propriétés hydrophiles des chaînes macromoléculaires dues à la présence de nombreux groupes hydroxyles des unités glucoses (ce caractère hydrophile peut être également modifié)

- à la grande réactivité des groupes fonctionnels qui permet d'étendre le champ d'application des polymères (possibilités de greffage de groupements chimiques spécifiques)
- à la structure flexible des chaînes de polymères qui aboutit à des comportements particuliers en solution (propriétés viscosifiantes).

Tableau II.3 : Quelques applications récentes de biomatériaux en traitement des eaux.

| Domaine de traitement | Biomatériau | Référence |
|-----------------------|---|--|
| Agro-alimentaire | épluchure d'orange | (Sivakumar <i>et al</i> , 2016) |
| Agricole | Epluchure de banane | (Neethu and Chinnamma, 2017) |
| Métallurgie | Cellulosique à bas prix Noyaux de dattes | (Malik <i>et al</i> , 2017) (Krishnamoorthy <i>et al.</i> , 2019) |
| Colorants textiles | Cactus | (Sakr <i>et al</i> , 2015) |
| Eaux usées | Epluchure de banane et de citron | (Surya praba and Anusha., 2017) |

II.3.3.4. Modélisation

II.3.3.4.1. Modélisation de l'adsorption

L'analyse de données expérimentales peut être validée par différents modèles comme ceux de Freundlich, Langmuir, Temkin, Sips, etc. Comme ce sont les modèles les plus cités et appliqués, ils sont alors développés dans ce qui suit :

- **Isotherme de Langmuir (Langmuir, 1918).**

Selon ce modèle, la saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une formation de monocouche d'adsorbat. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Le modèle de Langmuir est caractérisé aussi par le fait que l'adsorption se produit dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Chaque site ne peut contenir qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation (II.14) représente le modèle de Langmuir et sa forme linéarisée (II.15).

$$q_e = q_0 \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (\text{II.14})$$

$$C_e / q_e = 1 / (K_L \times q_0) + C_e / q_0 \quad (\text{II.15})$$

q_e : la quantité de substance adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

q_0 : la quantité nécessaire pour couvrir la surface entière avec une monocouche de substance adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),

K_L : constante de Langmuir

- **Isotherme de Freundlich (Freundlich, 1906).**

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou

mésoporeux important. Ce modèle, donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface de l'adsorbant. Il est défini par l'équation (II.16) et sa forme linéarisée (II.17) :

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (\text{II.16})$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.17})$$

q_e : la quantité de substance adsorbée (mg. g⁻¹),

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg. L⁻¹),

K et $1/n$ sont des constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

II.3.3.4.2. Modélisation cinétique

Les modèles cinétiques d'adsorption ont été appliqués pour interpréter les données expérimentales et déterminer par conséquent le mécanisme de contrôle de l'adsorption de polluant en solution aqueuse. Dans cette étude, des équations de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre sont utilisées en raison de leurs emplois fréquents.

- **Modèle de la cinétique de pseudo premier ordre**

En solution aqueuse, l'équation de pseudo-premier ordre ou l'équation de cinétique de Lagergren (Lagergren, 1898) est la plus utilisée. Cette cinétique est basée sur l'hypothèse que le taux de changement de l'adsorption des solutés avec le temps est directement proportionnel à la différence de saturation de concentration et à la quantité d'adsorption du solide avec le temps. La loi de vitesse s'écrit:

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.18})$$

Lorsque $q_t = 0$ à $t = 0$, l'intégration de l'équation (II.18) donne la forme linéaire suivante:

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (K_1 t / 2,303) \quad (\text{II.19})$$

Où q_e est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'équilibre, q_t est la quantité d'adsorbat adsorbé par unité d'adsorbant (mg/g) à l'instant t , k_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹), et t est le temps de contact (min). La constante de vitesse d'adsorption (k_1) a été calculée à partir de la courbe de $\log (q_e - q_t)$ par rapport à t .

- **Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre**

Pour le modèle du pseudo-deuxième ordre, le taux d'occupation des sites d'adsorption est proportionnel au carré du nombre de sites inoccupés, comparé à ceux occupés, et proportionnel à la fraction du soluté adsorbé. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Ho et McKay (Ho and McKay, 1999) présentent bien ce type de cinétique. Elle est décrite comme suit (II.20):

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.20})$$

L'intégration de l'équation (II.20) et notant que $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue peut être réorganisée en une forme linéaire comme suit:

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (\text{II.21})$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

Le taux d'adsorption initial, h (mg/g.min) à $t \rightarrow 0$ est défini comme:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (\text{II.22})$$

Les h , q_e et k_2 peuvent être obtenus par tracé linéaire de t/q_t par rapport à t .

II.3.3.5 Etude thermodynamique de l'adsorption

D'une façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° . Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorbant, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG° , qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG° soit négatif.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.23})$$

ΔG° : la variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol).

ΔH° : la variation d'enthalpie standard (kJ/mol).

ΔS° : la variation d'entropie standard (kJ/mol.K).

En générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) (Mechaels, 1952).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre 5 et 40 kJ/mol, cependant, la chimisorption est supérieure à 80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (II.23). L'énergie libre de Gibbs d'adsorption ΔG° en utilisant la constante d'équilibre (K_c) est calculée à partir de l'équation suivante (II.24):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{II.24})$$

L'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS° , d'adsorption peuvent être estimées à partir de l'équation de Van't Hoff (II.25):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{II.25})$$

La valeur K_c est calculée à partir de l'équation (II.26):

$$K_c = C_{\text{Ads}}/C_{\text{Res}} \quad (\text{II.26})$$

Où K_c est constante d'équilibre d'adsorption (la constante de distribution de sorption), C_{Ads} est la concentration à l'équilibre des ions du substrat sur l'adsorbant (mg/L) et C_{Res} est la concentration résiduelle à l'équilibre des ions du substrat dans la solution (mg/L). T est la température de la solution (K) et R est la constante de gaz (8,314 J/mol.K). La valeur de ΔH° ou ΔS° a été calculée à partir de la pente et de l'intersection de la courbe de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$. La variation d'entropie (ΔS°) est une mesure de désordre.

II.3.3.6. Mécanismes

La séparation de polluants en solution aqueuse par adsorption est sélective (thermodynamique et/ou cinétique) grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

- Diffusion externe : correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Cette diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la [figure II.11](#).

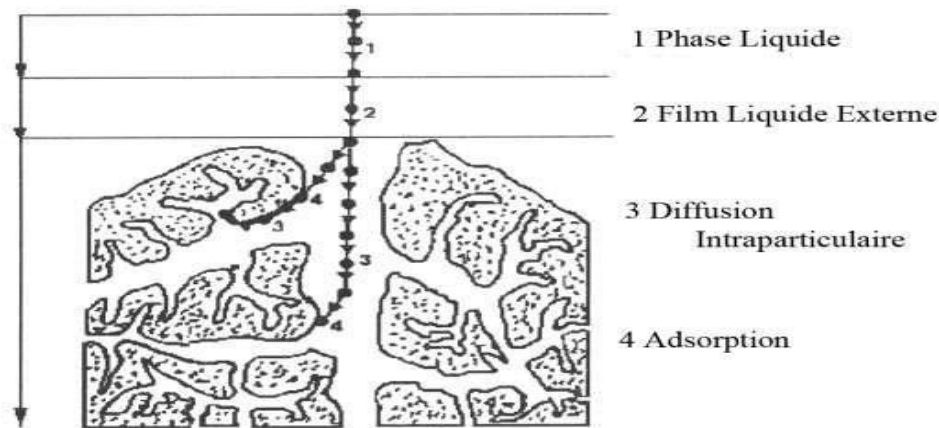


Figure II.11 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide ([weber et al, 1980](#)).

II.3.3.7. Avantages et Inconvénients

Le traitement par adsorption présente les avantages d'être appliqué dans différentes activités industrielles (traitement des eaux potables et résiduaires, agro-alimentaires, pharmaceutiques etc.). Il est de mise en application facile, rapide et à faible coût ([Acevedo et al., 2015](#)). D'autre part, il permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail. On retiendra comme inconvénient principal la saturation en polluants des adsorbants utilisés et les coûts élevés de leurs régénérations d'où leurs stockages sous forme de boue pouvant présenter des nuisances et risques sur la santé publique ([Tran et al., 2017](#)).

II.3.4. Procédés d'Oxydation Avancée POA : Oxydation chimique et électro-oxydation

II.3.4.1. Introduction

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), sont des procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories : Procédés d'oxydation chimique en phase homogène, photocatalytique en phase homogène et/ou hétérogène, d'oxydation sonochimique et électrochimique. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Par exemple, les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (Oturan et al., 2000, 2009; Nidheesh and Gandhimathi, 2012; Sires et al., 2008).

II.3.4.2. Définition

La notion de « Procédés d'Oxydation Avancée » (POA) a été introduite par (Glaze et al, 1987) qui les définissent comme des technologies dans lesquelles l'oxydation des contaminants organiques se produit principalement par des réactions avec des radicaux hydroxyles. Les procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $\text{HO}\cdot$ par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique (Andreozzi et al., 1999).

II.3.4.3. Principe

De manière simplifiée, la chimie des POA peut être divisée en trois parties (Comninellis et al., 2008) :

- formation de $\text{HO}\cdot$;
- attaque chimique initiale des molécules cibles par $\text{HO}\cdot$, entraînant leur décomposition en fragments ;
- attaques ultérieures (toujours par $\text{HO}\cdot$) des résidus, jusqu'à minéralisation ultime.

Sur la base du mécanisme de production d' $\text{HO}\cdot$, les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes (Zaviska et al., 2009):

- les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) : le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, surtout

employé dans le traitement des effluents industriels ; le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ est lui plutôt utilisé pour détruire des pesticides et leurs résidus.

- les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV).
- les procédés d'oxydation sonochimique.
- les procédés d'oxydation électrochimique

La **figure II.12**, schématise ces différents procédés avec la production d' OH^\bullet nécessaire à la décomposition de la matière organique présente dans l'eau.

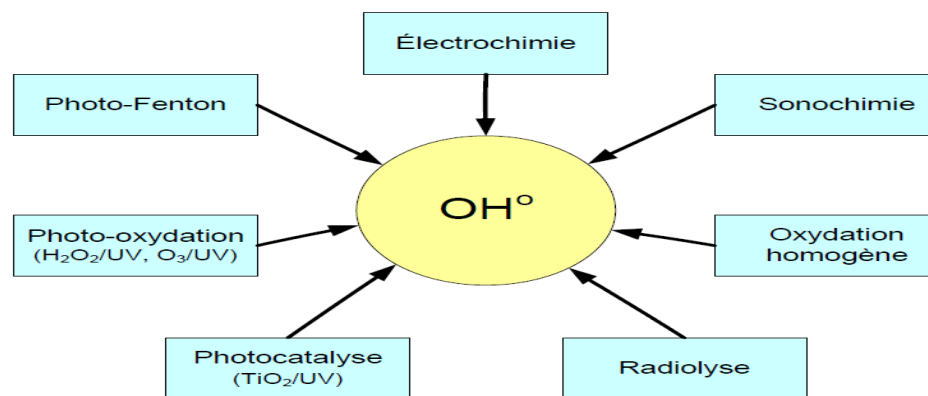


Figure II.12 : Différents procédés d'oxydation avancée (Zaviska *et al.*, 2009)

II.3.4.4. Classification des procédés POA

Compte tenu des nombreux procédés POA : chimiques, électrochimiques, sonochimiques, photocatalytiques et combinés (Carlos *et al.*, 2019), dans ce qui suit, il sera question de fournir plus de données sur les parties abordées expérimentalement à savoir: l'oxydation chimique et l'électrooxydation.

- **L'oxydation chimique**

Selon Glaze *et al.*, 1987, à température et pression ambiantes, la génération des radicaux HO^\bullet pour dégrader les polluants organiques toxiques et récalcitrants est effective quel que soit la technique POA utilisée. La destruction ou dégradation de ces polluants si elle est complète, aboutit à la minéralisation avec formation d'eau et de dioxyde de carbone. D'autres radicaux actifs non moins efficace que les radicaux HO^\bullet peuvent être produits tels que : les anions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$,

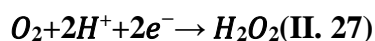
hydroperoxydes HO_2^\cdot , sulfates SO_4^\cdot , peroxydes ROO^\cdot (Tunay *et al.*, 2010). Les potentiels standards de réductions de ces radicaux et bien d'autres sont mentionnés dans le [tableau II.4](#).

Tableau II.4 : Comparaison de potentiels standards de réduction d'oxydants fréquemment utilisés (Ohet *et al.*, 2016)

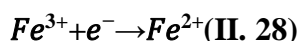
| Oxydant | Potentiel d'Oxydation, E° (V) |
|---|--------------------------------------|
| Fluorure (F_2) | 2,87 |
| Radical Hydroxyl (HO^\cdot) | 2,80 |
| Radical Sulfates (SO_4^\cdot) | 2,60 |
| Ozone (O_3) | 2,08 |
| Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) | 1,78 |
| Persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) | 2,12 |
| Permanganate (MnO_4^-) | 1,68 |
| Dioxyde de chlore (ClO_2) | 1,57 |
| Chlore (Cl_2) | 1,36 |

- **Electro-oxydation**

L'électro-oxydation est un moyen direct et propre de générer électrochimiquement des radicaux $\cdot\text{OH}$, sans utiliser de produits chimiques, le réactif unique étant les électrons. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont capables d'atteindre l'oxydation des polluants organiques provenant de l'eau ou des eaux usées et leur conversion en CO_2 , eau et ions inorganiques (Rodrigo *et al.*, 2001). Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés (HO^\cdot) sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau. Un des procédés POA les plus fréquemment employés est le procédé électro-Fenton qui est un processus indirecte puisque les radicaux hydroxyles sont générés via le réactif de Fenton (mélange de H_2O_2 et d'ions ferreux) et par la réaction de Fenton en milieu homogène incluant l'électro-génération in situ de H_2O_2 et l'électro-régénération des ions Fe^{2+} qui constituent le réactif de Fenton. H_2O_2 est électro-généré in situ par une réduction à deux électrons de l' O_2 dissous dans un milieu acide (II. 27) en présence d'une quantité catalytique d'ions ferreux (environ 10^{-4}M) (Oturán *et al.*, 2000; Brillas *et al.*, 2003 ; Oturán *et al.*, 2010).



Dans ce procédé les ions ferreux Fe^{2+} sont produits in situ selon la réaction (II. 28).



Le réactif de Fenton est ainsi produit in situ et la réaction de Fenton prend place en milieu homogène pour produire des radicaux hydroxyles, la réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est l'oxydation de l'eau en O_2 (II. 29), cette réaction fournit 75% d'oxygène.



II.3.4. 5. Avantages et Inconvénients

Un processus de traitement puissant comme le procédé d'oxydation avancé a de nombreux avantages, mais il a aussi sa part d'inconvénients (Saaidia S., 2018).

Avantages

- Taux de réaction rapide
- Minéralisation de matières organiques
- Peut traiter presque toutes les matières organiques et peut éliminer certains métaux lourds
- Peut travailler pour la désinfection
- Pas de production de boue contrairement aux processus chimiques ou biologiques
- Ne concentre pas les déchets pour un traitement ultérieur

Inconvénients

- Coûts d'investissement et de fonctionnement / de maintenance relativement élevés
- Chimie complexe adaptée à des contaminants spécifiques
- L'élimination du peroxyde résiduel peut devoir être envisagée

II.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une étude bibliographique sur les différents traitements existants destinés aux eaux résiduaires y compris les eaux industrielles de laiterie. Deux types de traitement ont été présentés, les traitements biologiques en aérobie et anaérobie ainsi que les traitements physico-chimiques. Il existe une panoplie de procédés ; chacun a sa spécificité, son principe, son coût, ses avantages et ses inconvénients. Parmi ces procédés, il a été opté pour les traitements d'électrocoagulation, coagulation chimique, d'adsorption ainsi que les POA notamment l'oxydation chimique et l'électro-oxydation, qui remplissent tous ces conditions. Ces techniques ont été développées en essayant de mettre en relief leurs principes, leurs mécanismes, leurs avantages et inconvénient.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Acevedo, B., Barriocanal, C., Lupul, I., Gryglewicz, G. (2015). Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. *Fuel*, 151, p.83–90.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola A., and Marotta, R. (1999). Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery', *Catalysis Today*, 53, p. 51 – 59.

B

Bansal R. C., Donnet J. B., Stockeli H. F.(1988). Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel; 482p.

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.

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.

Brillas E., Cabot P.L., Casado J. (2003). Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Applications, Marcel Dekker, New York, p.235–304.

Boeglin. J.C. (1999). Pollution industrielle de l'eau : caractérisation, classification, mesure. *Techniques de l'ingénieur. Traité de génie des procédés.* G1210, p.1-12.

Bourneuf S. (2015). Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption /désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduelles industrielles. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 199 p.

C

- Carlos A., Leonilde M., Marco S. L. , Peres J. A. (2019).** Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review, *Water* 11, 205, p.1-29.
- Catonné J.C., (1996).** Techniques de l'Ingénieur; Traitements de surface par voie humide: introduction. M 1428, p.1-16.
- Cenkin E.V., Belevstev N.A. (1985).** Electrochemical treatment of industrial wastewater, *Effluent Water treatment Journal*, 25, p. 243-247.
- Chitour C.E. (2004).** Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires. p87-100.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poulios I., Mantzavinos D. (2008).** Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, p. 769-776.
- Coulson J.M., Richardson J.F. (2019).** Chemical Reactor Design, Biochemical Reaction Engineering Including Computational Techniques and Control. Chemical Engineering Technical Series. 3, 6nd Ed. 871p.
- Crini G., Badot P.M. (2010).** Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon 493 p.

D

- Damien et al., (1992).** Electrocoagulation et electroflocculation, *Revue Générale de l'Electricité (RGE)*, 3, p.24-27.
- Dawoud A.S., Li, Y. (2014).** Wastewater flocculation using a new hybrid copolymer : Modeling and optimization by response surface methodology, *Pol .J. Environ. Stud*, 23, 1, p.43-50.
- Decarreau Al., (1990).** Matériaux argileux : Structure, propriétés et applications. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 586 p.
- Delporte, C. (2007).** Technique de l'ingénieur ; Traitement biologique aérobie des effluents industriels. G 1300, p. 1-15.
- Desjardins R., (1990).** Le traitement des eaux, 2^{ème} Éd. École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 304p.

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.

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.

**E**

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 AH., Bennajah M., Gourich B., Vial C., Azzi M., Delmas H. (2007). Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor—Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study Chemical engineering and processing: Process intensification 47 (8), p. 1211-1223

**F**

Freundlich H.M.F., (1906). Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57: p. 385–471.

**G**

Gadd G.M. (1990). Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experientia (46), p. 834-840.

Gadd G.M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology (84), p. 13-28.

Ghaedi M. (2021). Adsorption: Fundamental Processes and Applications, Volume 33, 1st Edition, Academic Press, 612p.

Glaze W. K., Kang J. W. et Chapin H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Sci. Engng 9, p.335-352.

Guibal E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. Separation and Purification Technology (38), p. 43-74.

Gomella, C., Guerrée, H. (1978). Le traitement des eaux publiques industrielles et privées. Editions Eyrolles. Paris. 262 p.

H

Humphrey J., Keller G. E. (2001). Procédés de séparation, Ed. Dunod, Chapitre 4, Paris, 374p.

Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem. 34 (5), p.451–465.

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.

I

Islam K.M.N., Misbahuzzaman K., Majumder A.K. (2011). Milan Chakrabarty, Efficiency of different coagulants combination for the treatment of tannery effluents: a case study of Bangladesh, African Journal Environmental Science and Technology 5, 6, p. 409–419.

Ives, K.J., Bhole, A.G. (1973). Theory of flocculation for continuous flow system. Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, 99, p.17-34.

J

Jiang J.Q. (2001). Development of coagulation theory and pre-polymerized coagulants for water treatment, Separation and Purification Methods 30, 1, p. 127–141.

K

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.

kemira.kemi A.B., 1990. Handbook on Water Treatment. Helsingborg, Sweden, 140 p.

Khemis M., Leclerc J. P., Tanguy G., Valentin G., Lopicque F. (2006). Treatment of industrial liquide wastes by electrocoagulation : experimrntal investigations and overall interpretation model, Chem. Eng. Sci., 61, p. 3602-3609.

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.

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.

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.

Krishnamoorthy R., Govindan B., Banat F., Sagadevan V., Purushothaman M., Show Pau L. (2019). Date pits activated carbon for divalent lead ions removal, *Journal of Bioscience and Bioengineering* Vol. 128 No. 1, p. 88-97.

L

Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 ,4, p. 1–39.

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 9, p. 1361–1403.

Larpent-Gourgaud, M ; Sanglier, J.J. (1992). *Biotechnologies : principes et méthodes*, Doin Ed., Paris. p. 142- 405.

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.

M

Malik D. S., Jain C. K. , Anuj K . Y. (2017). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review *Applied Water Science* (7), p. 2113–2136.

Masschelein W.J. (1997). *Processus unitaires de traitement de l'eau potable*. Edition Cebedoc Ed. Tec et Doc, Lavoisier 221p.

Metcalf D., Eddy, INC. (1991). *Wastewater engineering. Treatment, Disposal, Reuse*. 3^{ème} Ed. McGraw-Hill Book Company, 1334p.

Mechaels A.S. (1952). Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed ion exchange, engineering and process development. *Ind. Eng. Chem.* 44, 8, p.1922–1930.

Moletta, R., Torrijos, M. (1999). Technique de l'Ingénieur ; impact environnemental de la filière laitière. Article F 1500, p. 1-9.

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

**N**

Neethu P., Chinnamma M.A. (2017). Natural Adsorbents for Agricultural Waste Water Treatment. International Journal of Advanced Engineering, Management and Science (IJAEMS) (3), p.371-373.

Nidhees P.V., Gandhimathi R. (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, Desalination, 299, p. 1–15.

**O**

Oh, W. D.; Dong, Z.; Lim, T.-T. (2016). Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. Appl. Catal. B Environ., 194, p.169–201.

Oliveira T. F. (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.

Oturan M. A., Peirotten J. L., Chartrin P. Acher A. J. (2000). Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, Environ. Sci. Technol., 34, 16 p. 3474–3479.

Oturan N., Panizza M., Oturan M. A. (2009). Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by electro-Fenton process, Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. J. Phys. Chem. A., 113, 41, p. 10988–10993.

Oturan N., Zhou M., Oturan M. A. (2010). Metomyl degradation by electro-Fenton and electro-Fenton like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst, J. Phys. Chem. A., 114, 39, p. 10605–10611.

P

Patermarakis G., Fountoukis E. (1990). Disinfection of water by electrochemical treatment, *Water Resource*, 24, p. 1491-1496.

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

R

Rodrigo M. A., Michaud P. A., Duo I., Panizza M., Cerisola G., Comminellis C. (2001), Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 5, p.60–64.

S

Saaidia S., 2018. Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro-oxydation et leur couplage, Thèse de doctorat, Université de Badji-Mokhtar Annaba, 206p.

Sakr F., Sennaoui A., Elouardi M., Tamimi M., Assabbane A. (2015). Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus. *Journal of Materials and Environmental Science* 6, 2, p. 397-406.

Sivakumar D., Shankar., Janaki Sundaram S. (2016). Treating dairy industry effluent using orange peel powder. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 9, p.1550-1552.

Sire's I., Brillas E., Cerisola G., Panizza M. (2008). Comparative depollution of mecopropaqueous solutions by electrochemical incineration using BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes, *J. Electroanal. Chem.*, 613, p. 151–159.

Slasli M. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel p. 7-22.

Solak M ., Kih M ., Yazic H., Sencan A. (2009). Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials*, 172, p. 345-352.

Surya Praba S. R., Anusha G. (2017). Treatment of Wastewater using Banana and

Lemon Peels as Adsorbents International Journal of Engineering Technology Science and Research IJETSRS 4, p. 1289-1291.

T

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

Tran H.N., You S.J., Bandegharai H., Chao A. H.P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, Water Research, 120, p. 88–116.

Tunay, O., Kabdasli, I., Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci, T. (2010). Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters; IWA Publishing: London, UK, 360p.

V

Vassilis I., Stavros G.P. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Press, Athens, 274p.

W

Weber W. J., Pirbazari M., Long J. B., Barton D. A. (1980). Potential Mechanisms for Removal of Humic Acid from Water by Activated Carbon, Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Ann Arbor Science Publishers , 1, p. 317-336.

Y

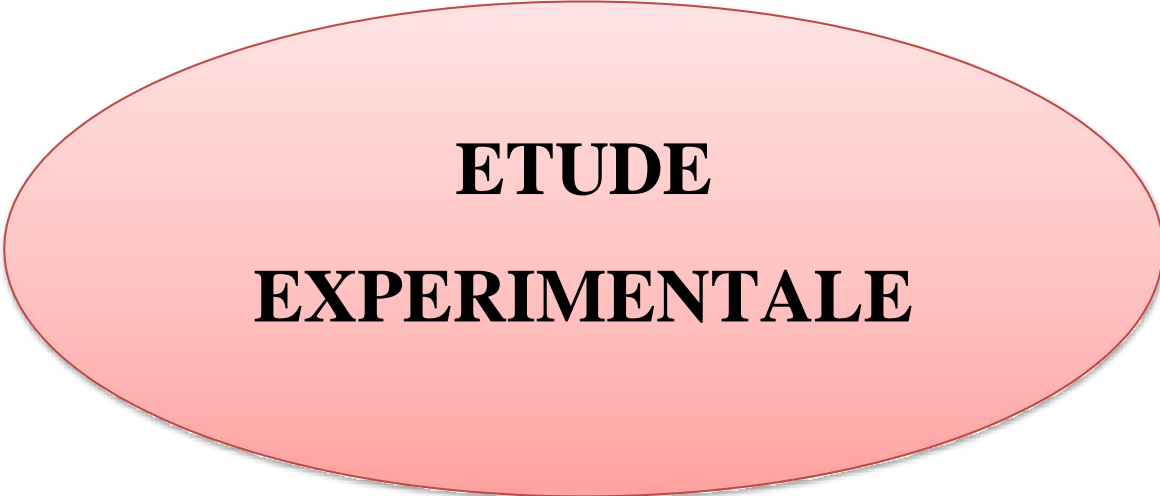
Yildiz Y.S. Koparal A.S., Keskinler B. (2008). Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, Chemical Engineering Journal, 138, 1–3, p. 63-72.

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

Z

Zaviska., F., Drogui., P., Mercier., G., et Blais., J.F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 22,4, p.535-564.

Zongo I., Maïga A., Wéthé J., Valentin G., Paternotte G., Leclerc J-P., Lopicque F. (2009). Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous material*, 169, p.70–76.

A large, horizontally-oriented oval with a light red gradient and a thin dark red border, centered on the page. It contains the text 'ETUDE EXPERIMENTALE' in bold black letters.

**ETUDE
EXPERIMENTALE**

A large, horizontally-oriented oval with a light red gradient and a thin dark red border, centered on the page. It contains the chapter title text.

**CHAPITRE III :
MATERIELS
ET METHODES**

III.1. Echantillonnage et paramètres analysés

L'échantillonnage des eaux usées de la laiterie étudiée, a été réalisé au niveau de son collecteur principal. La cadence et le mode de prélèvement d'eaux résiduaires à des débits élevés et faibles, sont reportés dans les travaux de (Hazourli *et al.*, 2007). Ces eaux sont composées essentiellement de constituants du lait et de ses dérivés mais aussi de résidus de produits de nettoyage et de désinfection des installations de production. L'échantillonnage a été étalé sur une journée de pleine activité des ateliers de production en prélevant un volume moyen de 50 litres d'eau résiduaire. Les analyses en continu (turbidité, DCO) ou ponctuellement (DBO₅, graisses, phosphore), sont réalisés conformément aux méthodes d'analyse standardisées (APHA., 2005). Tous les produits chimiques employés, sont de pureté analytique reconnue (Sigma®-Aldrich, UK). L'eau ultra pure qui a servi à la préparation des solutions est de résistivité 18 MΩcm. La caractérisation des eaux étudiées déjà réalisée par (Hazourli *et al.* 2007) et (Aitbara *et al.*; 2014), a montré une similitude des résultats avec ceux obtenus à savoir des valeurs moyennes en DBO₅ de 1260 mg/L, 460 mg/L en graisses, 45 mg/L de phosphore, 2300 mg/L en DCO, et 1000 NTU en turbidité. Les paramètres de turbidité et de DCO analysés en continu, ont des moyennes d'erreurs relatives de ± 5% et 10% successivement.

III.2. Procédure expérimentale

Afin de traiter la forte charge polluante notamment organique des eaux résiduaires de laiterie, il a été opté pour les techniques physico-chimiques suivantes à savoir, l'EC batch, la coagulation chimique, l'adsorption sur cactus ainsi que l'oxydation chimique et l'électro-oxydation. Les équipements et les procédures expérimentales de chacune de ces techniques, sont résumés dans ce qui suit.

III.2.1. Réacteur d'EC et procédure expérimentale

Tous les essais de traitement par EC des eaux résiduaires de laiterie, ont été réalisés selon le schéma présenté à la figure III .1. Le montage comprend un réacteur batch, en verre cylindrique de capacité 1 litre, thermorégulé et dans lequel sont immergées deux électrodes identiques en Aluminium. Les électrodes plates et parallèles, de surface totale et immergée de 45 cm² et 36 cm² respectivement, sont espacées de 1 cm afin de minimiser la chute ohmique dans le réacteur. La connexion entre les électrodes est du type monopolaire, où est appliquée une densité de courant donnée au moyen d'un potentiostat (Metrix-AX-502). Une

conductivité suffisante (3,2 ms/cm) à l'EC a été assurée par l'addition dans le réacteur de 1,5 g /L de NaCl. Après chaque essai et afin d'éliminer les résidus et les dépôts de sels provenant principalement des eaux résiduaires, les électrodes et le réacteur sont nettoyées à l'eau courante, puis rincées avec HCl (0,1M) et l'eau bidistillée successivement. En fin de nettoyage et rinçage, l'ensemble électrodes réacteur est séché avant d'être réutilisé. L'eau à traiter est mise dans le réacteur sous agitation mécanique à 200t/min pendant un temps de réaction à optimiser. En fin de chaque expérience, l'eau traitée est décanté pendant un minimum de temps de 30 min afin d'aboutir à une bonne clarification. Après décantation, environ 50 mL de surnageant est échantillonné pour mesurer la turbidité et la DCO. L'optimisation de l'EC a nécessité l'étude de l'influence d'un certains nombre de paramètres opératoires importants comme la densité de courant et temps de réaction, la turbidité initiale de l'eau, le pH et la température. Dans le cas de l'influence du pH, la solution d'eau à traiter a été ajustée avec HCl ou NaOH (1 M) avant EC.

Par ailleurs, il est connu que l'EC comme la coagulation chimique ont pour inconvénient majeur, la formation de boue liquide après traitement. Il est donc souhaité de caractériser cette boue. C'est pourquoi la boue liquide sédimentée après au moins 2h de décantation, est récupérée après filtration pour être déshydratée dans une étuve à 80°C pendant 24h. La boue sèche obtenue, a été caractérisée en réalisant le MEB (Zeiss Evo15) couplé à l'EDS (Déecteur EDX 5) mais aussi l'analyse de quelques métaux lourds (Cr, Ni, Cu, Pb, Zn) par la torche à plasma (ICPAES-ModelPanorama 61) sur 200 mg de boue sèche minéralisée à raison de 10 mL de HNO₃ à 65 % et 5 mL H₂O₂ à 20 %.

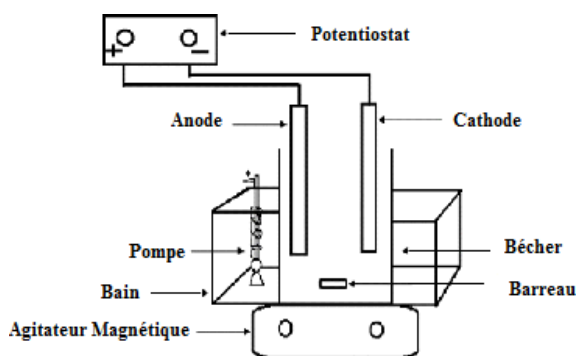


Figure III.1 : Montage d'EC et photo correspondante

III.2.2. Réacteur de Coagulation/Floculation et procédure expérimentale

Le principe de la technique de coagulation-floculation a été expliqué déjà dans le paragraphe (II.3.2). Le protocole expérimental suivi est celui du Jar-test qui est le plus ancien, le moins onéreux, le plus simple et de ce fait le plus utilisé (Bouyer *et al.* 2005). Ce protocole consiste globalement à introduire dans chaque béccher d'un flocculateur, 1 Litre d'eau à traiter avec coagulant à des concentrations croissantes en présence d'un flocculant (figure III.2). Le but de ces essais est de rechercher la dose nécessaire et suffisante de coagulant pour l'obtention d'une décantation ou clarification maximale. A cet effet un coagulant chimique classiquement employé (Sulfate d'aluminium) et un biocoagulant naturel récemment testé (Cactus O puntia), ont été choisis pour être appliqués et comparés pour traiter les eaux résiduaires de laiterie. Le choix du cactus est motivé par le fait qu'il soit un matériau local, abondant en Algérie et dans toute la région méditerranéenne. Ainsi il pourrait remplacer le sulfate d'aluminium qui pose problème de santé publique, s'il se trouvait à des concentrations au-delà de 0,2 mg/L pour les eaux potables. En eaux résiduaires industrielles, l'aluminium est limité à 5 mg/L (JORA 2006). Les essais de coagulation/floculation ont nécessité une optimisation tenant compte des influences d'un certains nombre de paramètres comme la concentration en coagulant (cactus ou sulfate d'aluminium), le pH initial de l'eau à traiter et la turbidité initiale de l'eau. Pour vérifier le taux de clarification de l'eau traitée par cette technique, il a été contrôlé en continu la turbidité finale et la DCO.



Figure III.2 : Photo du flocculateur à 6 postes utilisé (Jar-Test)

III.2.3. Préparation et caractérisation du cactus pour l'adsorption

Les raquettes du figuier de barbarie (*Opuntia Ficus Indica*) collectées dans les champs agricoles locaux de la ville de Tébessa (Algérie), ont été lavées abondamment avec de l'eau bidistillée pour enlever les poussières et impuretés superficielles. Une fois les épines, enlevées, la raquette a été coupée en dé de 1cm² approximativement pour être ensuite séchée à l'étuve à 105°C pendant 72 h pour évaporer toute l'humidité résiduelle. La masse séchée a été broyée, et la fraction de granulométrie inférieure à 1 mm de diamètre a été conservée pour les essais d'adsorption [Figure III.3.a, b](#). Le broyage et le tamisage fins sont rendus possible grâce à un appareil de marque **Janke et KunKel IKA labotechnik**. Une partie de la matière sèche a été destinée pour la caractérisation du matériau qui est nécessaire à l'explication des mécanismes d'adsorption considérée. Ainsi des paramètres de structure et de texture de l'OFIP ont été examinés. La surface spécifique est analysé selon la méthode traditionnelle de Brunauer Emmet et Teller ou BET ([Brunauer et al., 1938](#)), utilisant un appareil (**Thermo Quest Sorptomatic 1990**). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée par la méthode standard au disque de KBr à température ambiante entre 600 et 4000 cm⁻¹, à l'aide d'un spectromètre (**Shimadzu**). Pour visualiser la morphologie du cactus, il a été employé la microscopie électronique à balayage (SEM) utilisant un microscope **Philips XL-3 CP**. La diffraction des rayons X (DRX), a été réalisée sur un diffractomètre à rayons X (**Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, Pays-Bas**) avec un rayonnement CuK α à $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, fonctionnant à 50,0 kV et 200,0 mA. Le point de charge zéro (PZC) de l'OFIP a été réalisé à partir de 50 ml de solutions de NaCl 0,1 M transférées dans une série de béchers de 100 ml contenant des solutions aqueuses ajustées à pH entre 2 et 12 par HCl ou NaOH (0,1M). Une masse de 0,1 g de cactus a été ajoutée à chaque bécher pour agitation de la suspension pendant 24 h à 150 tour/min. Le pH final est mesuré pour déterminer la PZC du cactus en traçant la courbe de pH final-pH initial en fonction du pH initial ([Khelaifia et al, 2016](#)).



Figure III.3. Cactus naturel coupé (a) séché, broyé et tamisé (b)

III.2.4. Procédure expérimentale et équipement d'adsorption sur OFIP

Comme il a été expliqué auparavant, l'adsorbant choisi dans cette étude est le cactus en poudre (OFIP). Les essais d'optimisation de l'adsorption avec ce matériau ont nécessité la prise en compte préalable de la concentration de l'OFIP considérée entre 0,1 à 10 g/L de granulométrie 1mm. Ces concentrations de L'OFIP ont été introduites dans des béchers identiques contenant 50 mL de solution d'eau résiduaire de laiterie à différentes turbidités (100 à 1000 NTU) (figure III4). L'influence d'autres paramètres a été étudiée aussi comme le temps de contact (0 à 90 min), la température (10 à 40°C) et le pH des solutions (2 à 11). Le mélange eau résiduaire avec l'OFIP est agité à 200 tours/minute pendant un temps de contact optimisé ou équilibre d'adsorption. Après ce temps de contact, le mélange a été filtré et la turbidité résiduelle ainsi que la DCO, ont été analysés.

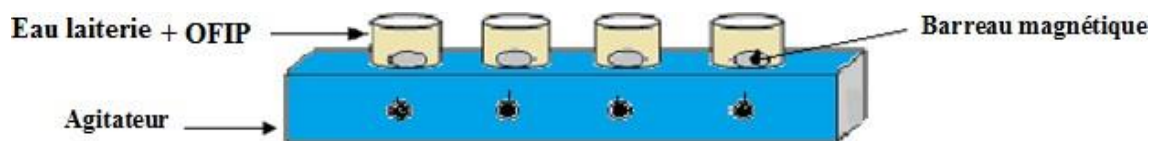


Figure III.4 : Dispositif expérimental d'adsorption multipostes

III.2.5. Expériences d'oxydation avancée

Cette partie a pour objectif d'observer les effets du traitement d'oxydation chimique et électrochimique ou électrofenton et les comparer aux résultats des études d'EC et d'adsorption employées. L'oxydation chimique a été réalisée avec trois oxydants : l'eau oxygénée H_2O_2 (Merck BDH England à 30%) le persulfate ($K_2S_2O_8$ Merck 99,1%) et l'eau de javel (NaOCl). Pour les essais d'oxydation, ils ont été conduits à raison de concentration en oxydant comprise entre 100 à 1000 mg/L. L'effet de la température a été réalisé à température entre 10 et 50 °C. Pour la partie électrochimique ou électrofenton, l'installation employée est celle de l'EC avec l'anode en fer et la cathode en aluminium. Les oxydants cités ont été ajoutés séparément dans le réacteur pour évaluer le taux de traitement de chacun d'eux. Les conditions opératoires sont gardées constantes et semblables à celles utilisées en EC à savoir : une densité de 15mA/cm², KCl à 1,5g/L, une turbidité initiale à 1000 NTU à température ambiante (20°C), pH libre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

AitBara A., Cherifi M., Hazourli S., Leclerc J.P. (2014). Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Desalination and Water Treatment*, p.1–10.

APHA. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC.

B

Bouyer, D., Escudie, R., and Line, A. (2005). Experimental Analysis of Hydrodynamics in a Jar-test, *Proc., Safety Environmental Protection*, 83, p. 22-30.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, p.309-319.

J

JORA. (2006). Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril. Annexe de valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles. n°26.

H

Hazourli S., Boudiba L., Fedaoui D., Ziati M., (2007). Prétraitement de coagulation floculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industriel e, *Journal de la Société Algérienne de Chimie.*, Vol. 17 (2), p.155-172.

K

Khelaifia Fatma Zohra, Hazourli Sabir, Nouacer Sana, Hachani Rahima, Mounir Ziati, (2016). Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr (VI) adsorption in aqueous solution: Thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *International Biodeterioration & Biodegradation* 114 p.76-86.

A large, light red oval with a thin dark red border, centered on the page. It contains the chapter title text.

**CHAPITRE IV :
RESULTATS
ET DISCUSSION**

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre il est question de présenter les résultats des différents traitements abordés pour la clarification des eaux résiduaires de laiterie à savoir : l'électrocoagulation en mode batch, la coagulation-floculation, l'adsorption ainsi que l'oxydation chimique. Pour chacun des traitements il sera présenté les résultats d'optimisation en tenant compte des différents paramètres opératoires importants pour chacun des procédés cités comme par exemple les influences du $pH_{initiale}$, $turbidité_{initiale}$, $température_{initiale}$ etc. Les mécanismes, les calculs de cout et comparaison d'efficacité seront abordés aussi dans ce chapitre.

IV. 2. Résultats du traitement des eaux de laiterie par électrocoagulation

IV. 2. 1. Résultats d'optimisation du traitement EC

IV. 2. 1.1. Influence de la densité de courant

Il est bien connu que la densité de courant contrôle le processus d'EC en termes de quantité de coagulant distribué en solution, de vitesse et de taille des bulles produites aux électrodes ainsi que de temps d'électrolyse (Aitbara, et al., 2014, Kobya and Demirbas, 2015). L'influence de ce paramètre sur l'efficacité du traitement d'EC a été réalisée à des densités de 3 à 20 mA/cm² tout en gardant constants: le pH libre à 7,03 et la turbidité initiale à environ 1000 NTU (Figure IV.1). On peut remarquer que les efficacités de clarification des eaux et la réduction de la DCO, augmentent avec l'augmentation de la densité de courant. Ainsi, le temps d'électrolyse est d'autant plus court que la densité de courant est élevée. Dans ce cas, il y a plus de coagulant (aluminium) disponible par unité de temps résultant en une efficacité maximale de traitement. Des discussions similaires ont été rapportées par différents auteurs (DalMagroFollmann., 2020 ; Kobya and Demirbas, 2015). Par conséquent, la densité optimale choisie pour les expériences ultérieures est celle de 15 mA/cm² avec un temps de réaction court de 15 min.

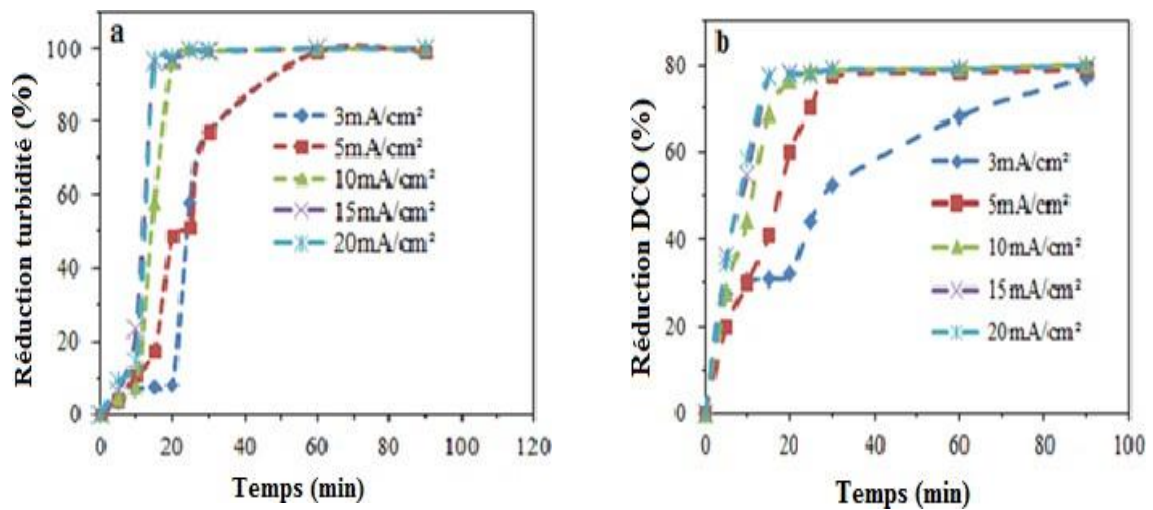


Figure IV.1: Effets de la densité de courant et du temps de réaction sur la réduction de la turbidité (a) et de la DCO (b).

IV. 2. 1.2. Influence du pH

Le pH est un paramètre clé dans l'optimisation de l'EC. Il détermine la spéciation des ions et solutés en solution, la solubilité des produits formés, la formation et la taille des bulles d'hydrogène ainsi que la distribution des ions métalliques lors d'application de potentiel ou de courant en EC (DalMagroFollmann *et al.*, 2020). Ce paramètre important affecte donc la performance globale et l'efficacité de l'EC. Pour les essais effectués, lorsque le pH est compris entre 3 et 11, les ions Al^{3+} et OH^- générés par les électrodes réagissent pour former différentes espèces de monomères qui finissent par se transformer en composés insolubles $Al(OH)_3$ amorphes décantables. Le pH final augmente régulièrement jusqu'à un pH très basique. Cette augmentation du pH est due à la formation d'ions hydroxydes à la cathode à partir de la réaction de réduction de l'eau. Ainsi pour des pH initiaux entre 3, 11 ; les pH finaux observés sont de 6,5 et 8,5 respectivement. Ces valeurs de pH coïncident avec la formation optimale de $Al(OH)_3$. En effet, il a été trouvé, des taux de réduction de la DCO entre 75 et 85 % et pour la turbidité des taux avoisinant les 99 % (Figure IV.2). Ainsi pour tous les essais ultérieurs le pH est gardé libre à valeur proche de la neutralité. Cette valeur de pH est intéressante puisqu'elle évite de réaliser des neutralisations acides ou basiques dans le cas d'eaux traitées ayant un pH très éloignés de la neutralité.

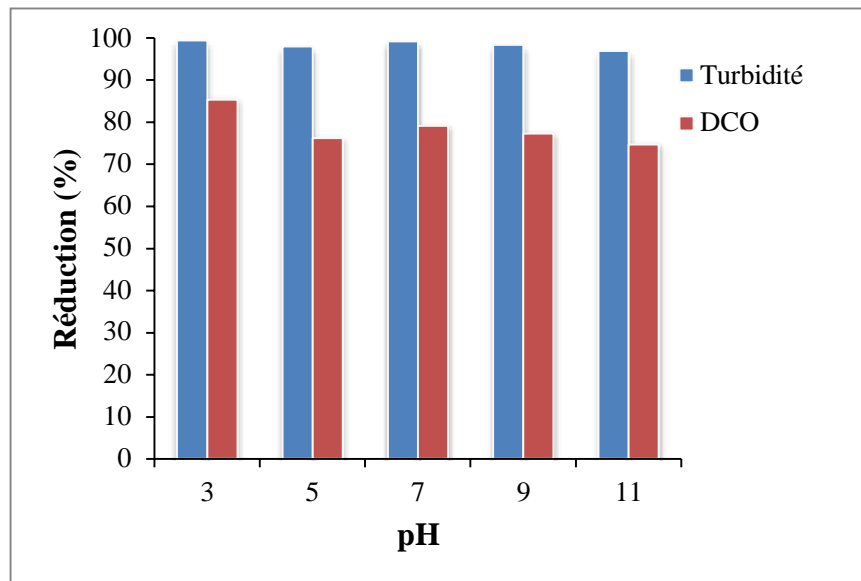


Figure IV.2 : Effet du pH sur l'efficacité de l'EC.

IV. 2. 1.3. Influence de la turbidité initiale

L'eau laitière est connue comme étant une solution colloïdale composée de matière organique, notamment de protéines. L'étude de la dilution de cette eau était nécessaire compte tenu de l'importance de la relation turbidité/quantité de particules colloïdales (Maréchal *et al*, 2001). Cette étude a été réalisée en effectuant, à partir d'eaux usées à 1000 NTU, des dilutions de 100, 300, 500, 700 et 900 NTU. Pour chacune de ces solutions où la densité de courant est de 15 mA/cm², le temps de réaction de 15 min et le pH libre à 7,03, les résultats ont montré (Figure IV.3) de fortes réductions de turbidité (> 95%) quelle que soit la turbidité initiale testée alors que pour la DCO, il est obtenu des taux compris entre 40 et 80 % correspondant à des turbidités initiales entre 100 et 1000NTU. Pour chacune des turbidités testées, le taux d'efficacité de réduction est élevé, il serait lié à la densité de courant appliquée qui est suffisante pour fournir l'aluminium nécessaire à la clarification c'est-à-dire à la formation de floccs d'hydroxydes d'aluminium décantables. Pour l'augmentation du taux de réduction de la DCO, de la faible turbidité à la plus élevée, elle serait attribuée à l'augmentation des matières protéiques dégradables. Ce résultat a également été signalé par (Şengil and Özacar,2006) lors de la réduction de la DCO et des graisses des eaux usées laitières dans un système discontinu.

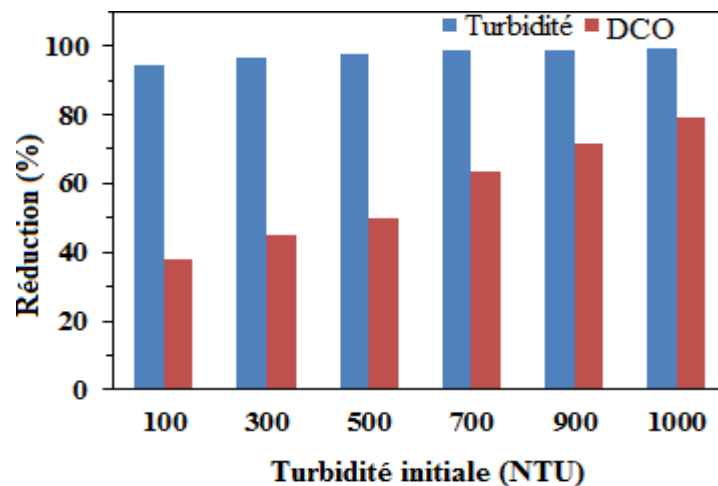


Figure IV.3 : Influence de la variation de la turbidité initiale sur l'efficacité de l'EC.

IV. 2. 1.4. Influence de la température

L'effet de la température sur l'EC est très peu étudié, malgré le fait que ce procédé est connu depuis longtemps et que les installations industrielles se trouvent souvent à l'extérieur à température ambiante ou dans des locaux peu chauffés. Dans cette étude, tous les essais ont été réalisés à température ambiante. Cependant afin d'observer l'effet de la température sur le traitement de l'EC, les températures comprises entre 10 à 40 °C ont été testées en maintenant constants le pH_{libre} de la solution (7,03), une densité de courant à 15 mA/cm², un temps de réaction de 15 min et une turbidité initiale de 1000 NTU. Les résultats (Figure. IV.4) ont montré que le taux le plus élevé de réduction de la turbidité ou de la DCO est obtenu à une température ambiante de 20°C; il est d'environ 95% et 80% successivement. Ceci pourrait être lié à la cinétique de formation des floccs d'hydroxydes d'aluminium ralentis à basse température, rapides et stables à 20 °C, mais mobiles, instables et dissociables au-delà de cette température. Perry *et al.*, (1997) ont indiqué qu'une élévation de la température augmentait la solubilité des précipités d'hydroxyde d'aluminium formés. Des résultats similaires ont été observés dans un traitement en continu des eaux usées de laiterie (Ait-Bara *et al.*, 2014).

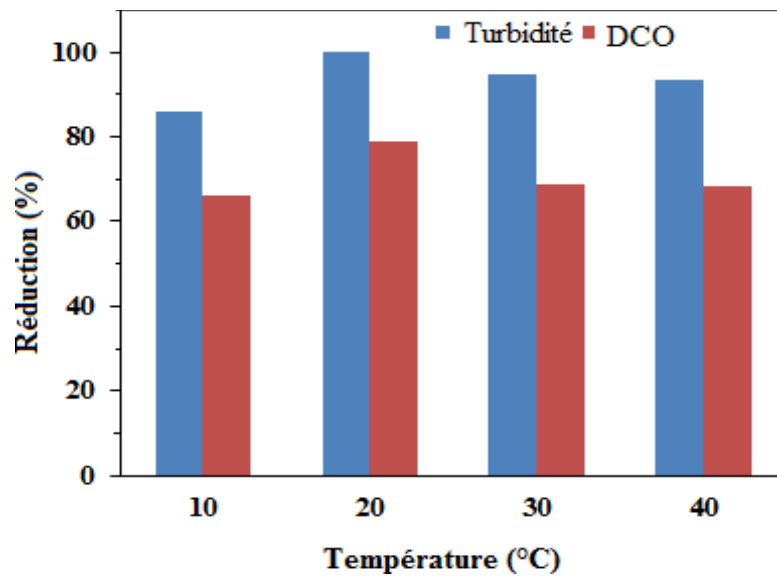


Figure IV.4 : Influence de la variation de la température initiale sur l'efficacité de l'EC.

IV. 2. 2. Pertes de masse aux électrodes et caractérisation de la boue formée

L'un des inconvénients majeurs de l'EC est la perte de masse aux électrodes ([Tchamango and Darchen, 2018](#)). Cette perte de masse est proportionnelle à la densité de courant et au temps de réaction ou d'électrolyse appliqués; elle est d'autant plus grande que le courant ou la tension imposé aux électrodes est élevé ([Holt et al., 2005](#)). La perte de masse est plus importante à l'anode (appelé aussi anode sacrificielle) en raison de l'oxydation de celle-ci ([Equation II.3](#)). Pour cette étude employant les électrodes d'aluminium à densités de courant comprises entre 3 et 20 mA/cm², temps de réaction entre 5 et 60 min, turbidité initiale de l'eau à traiter 1000 NTU, les pertes de masses ([Figure. IV.5](#)) sont comprises entre 70 et 400 mg. Ces résultats sont en complète harmonie avec la théorie de l'oxydation anodique des métaux (Al ou Fer) en EC ([Holt et al., 2005](#); [Tchamango and Darchen, 2018](#) ; [Chafi et al., 2011](#)). Pendant tous ces essais les pertes de masse à la cathode sont constantes et négligeables à environ 1 mg.

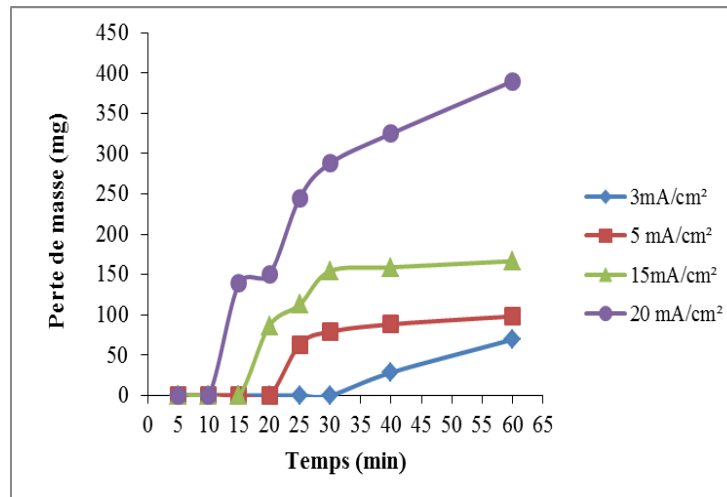


Figure. IV.5 : Perte de masse à l'anode sacrificielle

Pour la boue formée après EC dans les conditions opératoires optimisées précédemment, son volume est compris entre 130 et 270 mL de boue liquide/Litre d'eau traitée après un minimum de décantation de 30 min. Les volumes de boue liquide obtenus ne dépassent pas le gramme en masse sèche après étuvage de 48h à 80°C. Sur la boue sèche obtenue, la morphologie et la composition élémentaire ont été étudiées en utilisant respectivement MEB (Zeiss Evo15) et EDS (détecteur EDX 5). Quelques métaux lourds préconisés par la commission Européenne (OJ, 1986) comme le Chrome, Cuivre, Plomb, Nickel et Zinc ont d'abord été extraits de 200 mg de boue sèche par minéralisation oxydante (10 ml de HNO₃ à 65 % et 5 mL de H₂O₂ à 20 %) sur micro-ondes (Ethos1 Millestone). La suspension récupérée est filtrée sur membrane millipore à 0,45 µm puis ajustée à 50 ml avec de l'eau ultra pure de 18,2 MΩ.cm. Ces métaux cités, ont été analysés par la torche à plasma à émission atomique (ICPAES-Model Panorama 61). Toutes les mesures ont été reproduites sur au moins deux échantillons identiques de boue liquide ou sèche. Les résultats de l'imagerie MEB avec EDS (Figure. IV.6), ont montré des amas granulaires de floccs particulaires (hydroxydes d'aluminium/matières organiques) qui peuvent servir d'adsorbant. En effet Sassi et al.2010, ont utilisé des boues de laiterie comme adsorbant pour éliminer par adsorption du pb et Cd à 100 ppm en solution synthétique. D'autre part, la composition élémentaire de la boue exprimée en fraction pondérale du poids total des atomes dans l'échantillon (% en poids) (Figure. IV.6b), a montré que le carbone et l'oxygène représentaient les proportions majoritaires par rapport aux autres éléments. La présence de silicium a été attribuée à la fente de verre utilisée pour l'analyse EDS de l'échantillon. Les concentrations appréciables de calcium et d'aluminium sont attribuées

successivement au lactosérum riche en calcium déversé dans les eaux résiduaires et aux électrodes d'aluminium utilisées pour l'EC. Seul l'aluminium serait problématique dans le cas de l'utilisation des boues dans le secteur alimentaire; un traitement supplémentaire des boues est donc nécessaire. Par exemple, [Cherifi et al. \(2015\)](#) ont traité des boues textiles contenant de l'aluminium et du chrome par un traitement électrocinétique ou électromigration. Néanmoins, en amendement des sols, la présence d'aluminium dans les boues, peut avoir des effets plutôt bénéfiques. En effet une étude récente d'incubation à long termes, ont montré que l'aluminium a un pouvoir sequestrant sur le phosphore réactif et n'a pas d'effet négatif sur le phosphore disponible pour la plante ([Flynn et al., 2018](#)). L'aluminium peut également avoir un effet positif sur la réduction de la volatilisation de l'ammoniac et des pertes de phosphore par ruissellement sans augmentation du ruissellement et de la disponibilité d'Al dans les sols ou de l'absorption d'aluminium par les plantes ([Moore et al. 1998](#)). Pour l'analyse des métaux lourds dans les boues étudiées, les résultats ont montré des valeurs de concentration très faibles en Chrome, Cuivre, Plomb, Nickel et Zinc à 6,1, 39,2, 4,9, 3,8, 325 mg/Kg successivement. Le cuivre et le zinc sont majoritaires mais peuvent constituer des micronutriments nécessaires aux plantes ([Ashkuzzaman et al., 2019](#)). Toutes les valeurs de métaux lourds restent nettement inférieures à celles recommandées pour une qualité acceptable de compost dérivé de biodéchets ([European Commission, 2008](#)).

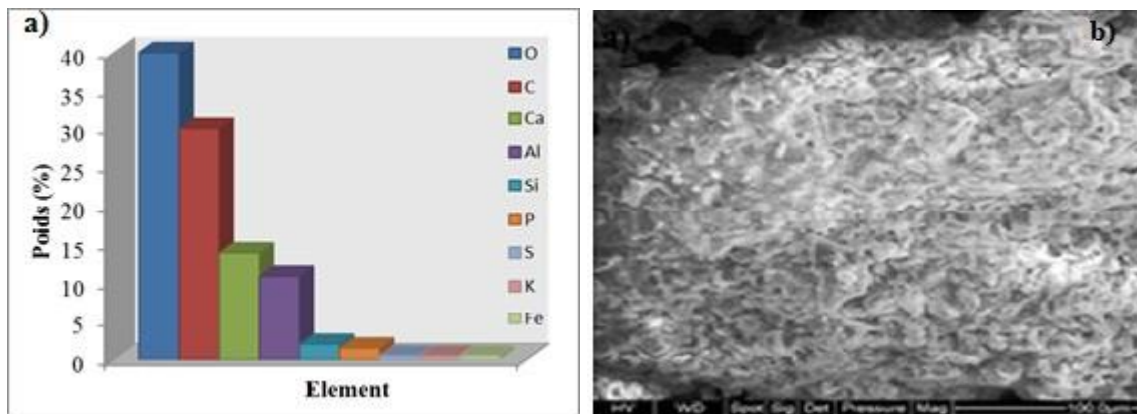


Figure. IV.6: MEB/EDS de la boue après EC

IV.2.3. Mécanisme

En raison de la multiplicité des paramètres impliqués dans le traitement d'EC, il est difficile de proposer un mécanisme qui prend en compte tous les phénomènes impliqués dans le traitement. Cependant, les mécanismes proposés (Figure VI.7) pour le traitement EC, ils prennent en compte les principaux constituants de l'eau de laiterie avec les réactions aux électrodes d'aluminium. Les eaux résiduaires de laiterie sont constitués principalement de protéines (caséine colloïdale et protéines solubles : albumine, globuline) et du sucre principal (lactose soluble) (Agabriel *et al.* 2001). Les interactions sont possibles entre les espèces réactives et formées aux électrodes en aluminium avec les particules colloïdales (CM) et organiques (OM) spécifiées successivement par la caseine insoluble et le lactose soluble. Selon le diagramme de Pourbaix, des espèces complexes d'aluminium ($AlOH^{2+}$, $Al(OH)_4^-$) peuvent résider en fonction du pH du milieu ; la formation de l'espèce floculante $Al(OH)_3$, se trouve à pH compris entre 6 et 7,5 (Cánizares *et al.*, 2009). A l'optimum de clarification, les espèces $Al(OH)_3$ et Aluminium résiduel deviennent majoritaires. Plusieurs mécanismes peuvent coexister ensemble ou séparément tels que le piégeage de (CM) dans les amas de floes d'hydroxyde d'aluminium amorphes formés en excès (Figure VI.7A), par l'adsorption des (CM) et (OM) sur $Al(OH)_3$ amorphe formé (Figure VI.7B), une déstabilisation de (CM) par neutralisation de la surface colloïdale par des espèces d'aluminium positives existantes (Figure VI.7C) ou par la complexation et la précipitation d'Al-OM qui peut être éliminé par séparation (Figure VI.7D). Ce mécanisme est analogue à celui de Eulmi *et al.*, (2019) pour la même eau traitée mais pour des conditions opératoires différentes et mode de circulation continu de l'effluent.

| Traitement des eaux résiduaires de laiterie | Réactions / espèces actives | Mécanismes possibles |
|---|--|---|
| <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">EC</div> | $Al(s) \longrightarrow Al(aq)^{3+} + 3e^-$ | CM (Caséine insoluble) - $Al(OH)_3(am)$ (A) |
| | $2H_2O + 3e^- \longrightarrow 3/2 H_2(g) + 3OH^-$ | OM (lactose soluble) - $Al(OH)_3(am)$ (B) |
| | $Al(aq)^{3+} + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+(aq)^+$ | CM-Al (C) |
| | $Al^{3+}, AlOH^{2+}, Al(OH)_4^-, Al(OH)_3(am)$ | OM-Al, OM(am)-Al (D) |

Figure IV.7: Mécanismes possibles d'EC des eaux résiduaires de laiterie

IV.2.4. Comparaison des résultats d'électrocoagulation avec d'autres travaux récents

Afin de déduire si notre étude d'EC des eaux de laiterie est efficace et applicable, il a été nécessaire de réaliser une recherche bibliographique orientée vers le même traitement et des conditions de traitement relativement proches de notre étude. A cet effet, le **tableau IV.1**, présente quelques travaux récents où l'on peut observer que quel que soit l'étude proposée, les conditions opératoires de traitement sont différentes dans l'ensemble, ce qui influe sur l'efficacité de traitement notamment la réduction de la DCO de l'eau traitée. En effet les taux de réduction sont disparates, néanmoins notre étude présente le meilleur taux de réduction soit 80%. Ces résultats permettent de conclure que la comparaison avec d'autres études n'est pas évidente à priori. Ainsi, selon que l'eau soit synthétique ou réelle ; traitée dans des conditions opératoires définies par le type de réacteur, d'électrodes, jouerait un rôle très important dans l'efficacité du traitement.

Tableau IV.1: Etude comparative d'efficacité de traitement d'EC d'eaux de laiterie

| Conditions opératoires | Réduction turbidité (%) | Réduction DCO (%) | Référence |
|--|-------------------------|-------------------|---|
| Eau laiterie Synthétique Courant 20A, tension 30V, pH=7,7 ; Réacteur cylindrique 4L(électrodes Al/Al) | 100 | 55 | Chezeau, et al., 2019 |
| EaulaiterieSynthétique Courant 0,2A , Réacteur cylindrique 500mL,pH=6,77 (électrodes Al/Al) | 99,9 | 63,78 | Tchamango et al.,2020 |
| Eaulaiterieréelle Réacteur cylindrique 1L densité de courant 2,4 A/dm ² ,pH=6,5 (électrodes Al/Al) | 99 | 53 | Chakchouk et al.2017 |
| Eau laiterie Synthétique, Réacteur cylindrique 1L, densité de courant14,3 mA/ cm ² ,pH=7 (électrodes Al/Al) | 98 | 58 | Aitbara, A., et al.2021 |
| Eau laiterie réelle Réacteur cylindrique 1L densité de courant de15 mA/ cm ² ,pH=7,03 (électrodes Al/Al) | 99 | 80 | Cette étude |

IV. 2. 5. Calcul du coût opérationnel

Compte tenu des résultats intéressants de la réduction de la pollution initiale des eaux de la laiterie étudiée, il est judicieux de les compléter par une analyse économique. Le coût de fonctionnement ou opérationnel est un paramètre élémentaire de toute méthode de traitement car il détermine l'applicabilité de cette méthode (Ozyonar and Karagozolu, 2011). Le calcul de cout opérationnel inclus principalement les coûts de l'électricité, matériaux (électrodes), des produits chimiques et d'autres prix fixes ou ratios constants (Koby et al, 2009). Le cout opérationnel est donc la somme des consommations énergétiques et d'aluminium développées dans les équations suivantes (Eqs. IV.1, 2,3).

La consommation d'énergie spécifique (CE en kWh/m³) est calculée selon l'EqIV.1

$$EC = \frac{U \times I \times \tau_{\text{react}}}{V \times 0.001} \quad (\text{IV.1})$$

Où :

U est la tension (V),

I est le courant électrique (A),

τ_{react} est le temps d'électrolyse (h),

V est le volume d'eau à traiter (L),

La consommation d'électrode en Al (C_{Al} en kg Al/m³) est calculée selon l'Eq IV.2

$$C_A = \frac{I \times M \times \tau_{\text{react}}}{Z \times F} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

I est le courant électrique (A),

τ_{react} est le temps d'électrolyse (s),

M est la masse moléculaire d'Aluminium $M_{Al} = 26,98$ (g/mol),

Z est le nombre d'électrons,

F est la constante de Faraday $F = 96\,485$ C.mol⁻¹.

Le calcul du cout opérationnel (CO en DZD /m³) est formulé selon l'EqIV.3

$$CO = a CE (EC) + b C_{Al} (EC) \quad (\text{IV.3})$$

Où

E est l'énergie consommée pour EC (kWh/m³),

C_{Al} est la consommation d'électrode pour EC (kg/m³).

Pour **a, b** ils correspondent à des ratios sur l'énergie électrique et les électrodes d'Al. Pour le marché Algérien (année 2011), ils sont successivement de 4 DZD/kWh et 240 DZD/kg d'aluminium. Ces ratios sont proches de ceux du marché international. Etant donné que la densité de courant joue un rôle très important dans la faisabilité économique du procédé d'EC autrement dit sur le coût du procédé (Hashim et al., 2017), il a été nécessaire de réaliser les calculs de consommations énergétique et d'aluminium sur la base de ce paramètre. Les résultats de calcul (Figure IV.8) montrent une similitude dans l'évolution des consommations énergétique et d'aluminium en fonction de la densité de courant. Effectivement, la variation de la densité de courant de 3 à 20mA/cm² pour un temps optimal de réaction de 30 min, montre une augmentation progressive des consommations d'énergie et d'aluminium en passant de la valeur de faible densité à la plus forte. Ainsi pour un temps optimal de 30 min et des densités appliquées de 3 à 20 mA/cm², les consommations d'énergie et d'aluminium sont respectivement de 0,1 à 2 kWh/m³ et 0,2 à 1,2 Kg/m³ (Figure IV.8a,b). Ces évolutions de consommations énergétique et d'aluminium avec la variation de densité de courant, vont dans le même sens que le coût opérationnel. Il est observé que pour un temps optimal de 30 min et les densités testées, le cout opérationnel est compris entre 0,5 à 8 DZD/m³ (Figure.IV.8c).

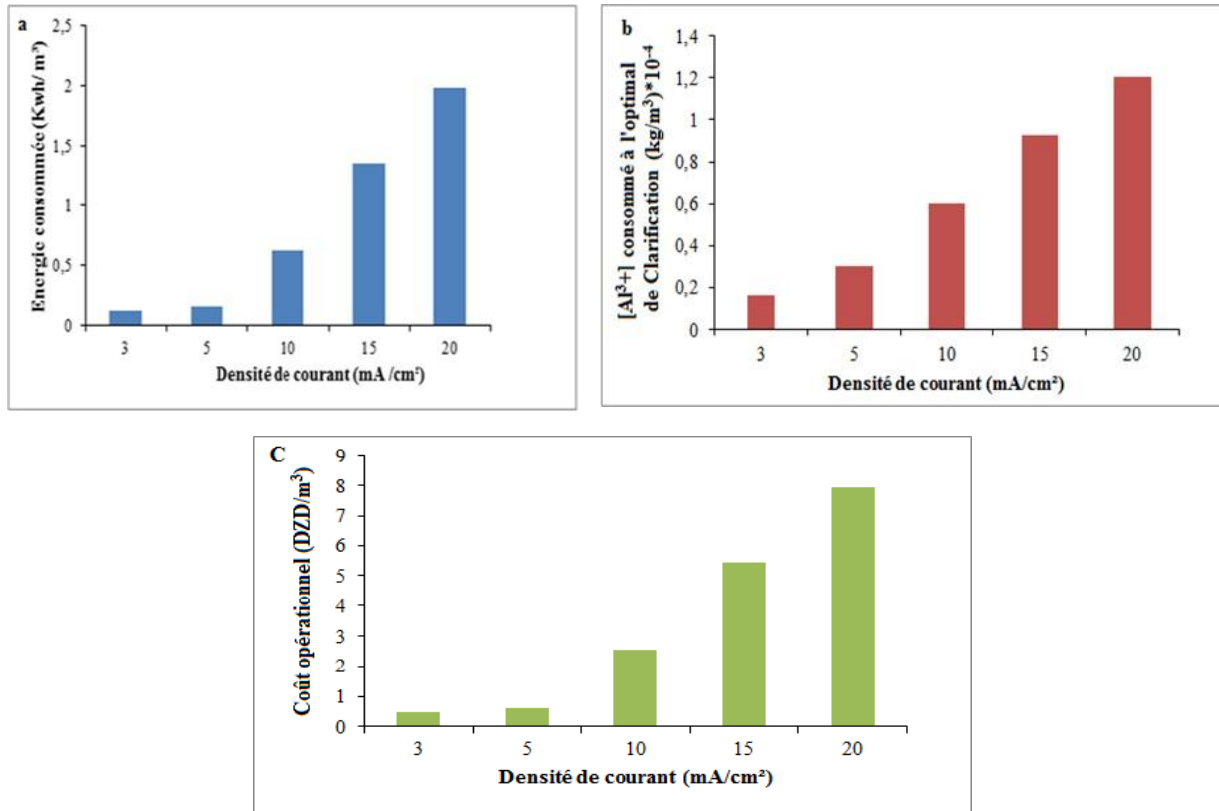


Figure IV.8: Effets de la densité de courant (a) Consommation d'énergie (b) Consommation d'électrode d'Al (c) Coût opérationnel

IV.3. Résultats du traitement des eaux de laiterie par coagulation/floculation

IV.3. 1. Résultats d'optimisation

IV.3. 1.1. Influence de la concentration du coagulant

La technique de coagulation-floculation nécessite obligatoirement la présence de sels métalliques tels les sels d'aluminium ou de fer pour neutraliser les charges colloïdales (Gregory and Duan 2001) représentées dans cette étude par la caséine élément essentiel des eaux de laiterie et du lait d'une manière générale. Dans cette partie de l'étude, il est choisi d'une part d'utiliser cette technique pour clarifier les eaux de laiterie en présence de sulfate d'aluminium et d'autre part d'observer les points communs et de divergences avec les autres traitements adoptés. A cet effet, il a été employé le protocole du Jar-test dont le principe a été décrit déjà dans la partie méthodologie (paragraphe III.22). Pour les manipulations, il a été fixé une masse constante de floculant (1ppm de polyélectrolyte SP6) ajoutée dans tous les béchers contenant 1L d'eau de laiterie à traiter. Dans le même temps, différentes

concentrations de coagulant ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) comprises entre 0,1 et 0,5 g/L, ont été ajoutées dans les mêmes béchers. Les mélanges sont agités d'abord pendant 5 min à une vitesse de l'ordre de 120 tr/min. Ensuite, la vitesse a été réduite à 45 tr/min dans l'objectif d'agglomérer les floccs formés et d'éviter de les désintégrer. Après un temps de décantation de 30 min, nécessaire à la bonne précipitation des floccs formés, il a été procédé à la mesure de la turbidité finale des différents béchers pour déterminer le taux de clarification. Les résultats obtenus à pH libre de l'eau de laiterie, 1000 NTU de turbidité initiale, 2300 mg/L en DCO initiale, montrent (**Figure IV.9**) que la concentration de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nécessaire et suffisante pour une clarification maximale est de 300 mg/L. Cette valeur de concentration a donc été retenue comme étant une valeur optimale pour la clarification des eaux de laiterie. Une mesure ponctuelle de DCO résiduelle à clarification optimal, a donné un taux de réduction de 75%, proche du taux obtenu par EC.

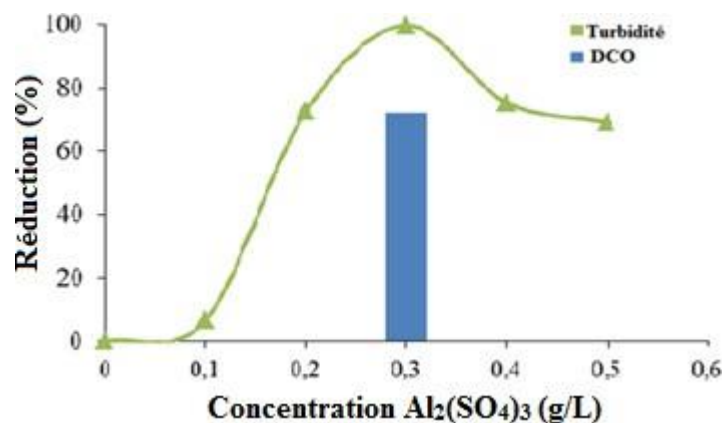


Figure IV.9: Effets de la concentration de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sur la clarification et la réduction de la DCO des eaux résiduaires de laiterie

IV.3. 1.2. Influence de la turbidité initiale

Quel que soit le traitement à adopter, la concentration des substances composant l'eau est importante. Pour le cas de l'eau étudiée, la turbidité est un paramètre significatif dans la clarification en raison de la nature colloïdale des eaux de laiterie, c'est pourquoi, elle a été testée entre 100 et 1000 NTU. Afin de réaliser cette influence, les essais ont été conduits comme précédemment où l'on a ajouté dans les différents béchers du flocculateur 1ppm de flocculant SP6 mais avec une concentration constante à 300 mg/L en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à pH libre et

pour une DCO initiale de 2300mg/L. Les résultats (**Figure IV.10**) montrent que, quel que soit la turbidité initiale testée, le taux de clarification obtenu est satisfaisant ; la turbidité résiduelle finale des eaux est convenable à ~ 5 NTU. Pour la DCO, mesurée ponctuellement en fin de traitement de coagulation-floculation, il est constaté que la réduction de ce paramètre croît avec la valeur initiale de la turbidité. En effet pour les deux turbidités initiales testées à 200 et 1000 NTU, le taux de réduction de la DCO est de 30 et 75 % successivement. Cette évolution du taux de réduction de la DCO avec l'augmentation de la turbidité initiale, serait attribuée au gradient de concentration des particules organiques colloïdales de caséines à turbidité élevée qui donnerait une dégradation plus importante. Ce résultat a été discuté d'une manière similaire par **Eulmi et al., 2019** pour le traitement de la même eau de laiterie mais en mode de d'EC en continu.

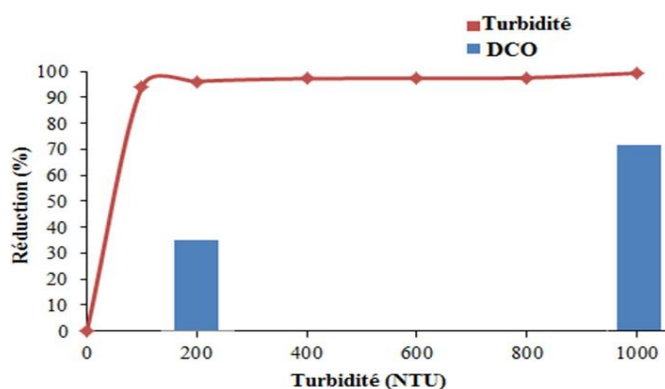


Figure IV.10: Influence de la variation de la turbidité initiale sur les réductions de la turbidité et DCO des eaux de laiterie

IV.3. 1.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre important dans les traitements de clarification des eaux par coagulation/floculation mais aussi en électrocoagulation. Aussi il est nécessaire d'étudier son influence par rapport aux espèces d'aluminium en solution, qui font la clarification ou pas des eaux de laiterie étudiées. Ces espèces d'aluminium en solution générées par l'ajout de sulfate d'aluminium employé comme coagulant, varient selon la valeur du pH. En effet au vu du diagramme de pourbaix (**Chapitre II, Figure II.3**), la présence en solution d'espèces d'aluminium solubles, insolubles complexes ou amorphes, est fixée par la valeur du pH. L'étude de l'influence du pH initiale des eaux de laiterie a été réalisée entre 2 et 11 en ajustant les solutions initiales soit avec NaOH ou HCL (1M). Tous les autres paramètres ont été gardés

constants à 1000 NTU de turbidité initiale, 2300mg/L en DCO, 1 ppm de flocculant SP6 et 300 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Les résultats (Figure IV.11) montrent que la clarification maximale est obtenue à pH proche de la neutralité où la réduction est de 100 % pour la turbidité et 75 % pour la DCO. Selon le diagramme de Pourbaix, ce pH est approprié et n'est pas fortuit puisque les espèces prédominantes et flocculantes d'hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) décantables provoquant la clarification de l'eau se trouvent dans un domaine de pH plus large que la neutralité (entre 6 et 8). Au-dessus du pH 8, il y a un excès de présence de OH^- formant des espèces complexes solubles comme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ d'où la diminution du taux de clarification (Figure IV.11). A pH inférieur à 6 plus précisément en dessous de pH 4, l'espèce soluble Al^{3+} est prédominante d'où la diminution de la clarification (Figure IV.11). Ce résultat a été rapporté par différents travaux sur la coagulation/floculation utilisant comme coagulant le sulfate d'aluminium (Edzwald and Van Benschoten 1990; Zoubilis and Traskas 2005).

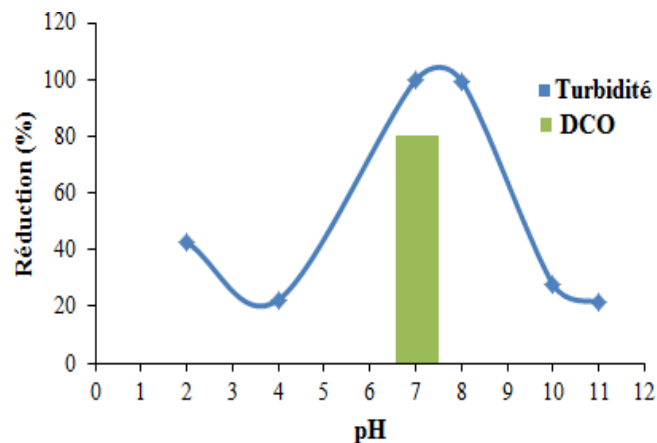


Figure IV.11 : Effet du pH sur la clarification des eaux de laiterie

IV.3. 2. Boue formée après clarification

Comme pour l'EC, la formation de boue par coagulation-floculation est inévitable quelle que soit l'eau à traiter (Balik and Aydin, 2015). Tous les travaux sur ces deux techniques précisent que cet inconvénient de formation de boue est plus remarqué en coagulation-floculation en raison des volumes importants de boue formés en fin de traitement (Smoczynski et al. 2019). En effet dans les conditions opératoires optimisées à 1000 NTU de turbidité initiale, 2300 mg/L en DCO, 1 ppm de flocculant SP6 et 300 mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, le volume de boue liquide moyen est d'environ 250 mL/ litre d'eau traitée. En EC, ce volume de boue liquide à l'optimal est moins important ; il est compris entre 130 et 170 mL/litre d'eau

traitée. Dans tous les cas ces volumes de boue liquide ne représentent que 1g de boue sèche/litre d'eau traitée. Il est à noter que les analyses MEB/EDS n'ont pas été réalisées pour ce type de traitement, nous supposons que les constituants de l'eau n'ont pas changés et que l'aluminium se retrouverait sans doute dans la boue comme pour le traitement d'EC. Cet inconvénient majeur serait remédié par d'autres techniques comme par exemple le traitement électrocinétique proposé déjà en EC ([Cherifi et al., 2015](#)).

IV.3. 3. Mécanisme

Comme il a été dit précédemment, la matière à flocculer est composée essentiellement de particules colloïdales (MC) et organiques (MO) spécifiées successivement par la caseine insoluble et le lactose soluble : sucre essentiel du lait transformé en lactate et acide lactique par voie biochimique. Ces particules sont de charge négatives par convention ([Glab and Boratyński, 2017](#)). Les mécanismes de coagulation-floculation sont similaires à ceux d'EC. A pH libre (pH=7,03) et selon le diagramme de Pourbaix, l'espèce flocculante $\text{Al}(\text{OH})_3$ est majoritaire. A ce pH libre, les particules de charges négatives : (MC) et (MO) de l'eau à traiter, sont mélangées au sulfate d'aluminium (apport cationique ou charges positives) pour former des floccs précipitants $\text{Al}(\text{MO})$ et $\text{Al}(\text{MC})$ ([Figure IV.12](#)). Comme pour l'EC, plusieurs mécanismes peuvent coexister ensemble ou séparément tels que le piégeage de (MC) dans les amas de floccs d'hydroxyde d'aluminium amorphes formés en excès, par l'adsorption des (MC) et (MO) sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe formé, une déstabilisation de (MC) par neutralisation de la surface colloïdale par des espèces d'aluminium positives existantes ou par la complexation et la précipitation d' Al-OM qui peut être éliminé par séparation.

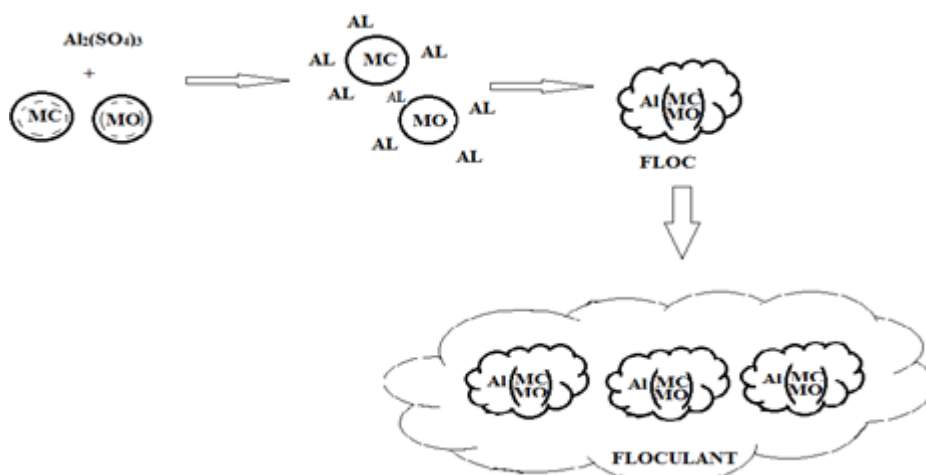


Figure IV.12 : Mécanismes possibles de coagulation chimique des eaux résiduaires de laiterie

IV.3.4. Comparaison des résultats de coagulation avec d'autres travaux

Afin de déduire si notre étude de coagulation des eaux de laiterie est efficace et applicable, il a été nécessaire de réaliser une recherche bibliographique orientée vers le même traitement et des conditions de traitement relativement proches de notre étude. A cet effet, le **tableau IV.2**, présente quelques travaux les plus récents, où l'on peut observer que les conditions de travail conditionnent l'efficacité du traitement notamment de la DCO. En effet ces travaux sont tous réalisés en eau synthétique comparativement au notre. Globalement les résultats montrent que les réductions de la turbidité sont importantes pour l'ensemble des travaux excepté pour la DCO où l'efficacité diffère selon la turbidité initiale à traiter. Pour notre étude la réduction de la DCO est relativement intéressante mais différente de celle de [Aitbara et al., 2013](#) où il a obtenu une réduction de DCO plus importante. Ceci peut être attribué à la nature initiale de l'eau à traiter : eau synthétique plus efficace que celle réelle.

Tableau IV.2: Etude comparative d'efficacité de traitement de coagulation d'eaux de laiterie

| Conditions opératoires | Réduction turbidité (%) | Réduction DCO (%) | Référence |
|--|-------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Eau laiterie Synthétique Becher 1L T= 144 NTU Concentration de $Al_2(SO_4)_3=6mg/L$, pH=7 | 78 | 49 | Louasté et al., 2013 |
| EaulaiterieSynthétique Becher 1L T=1000NTU Concentration de $Al_2(SO_4)_3=1000mg/L$, pH=7 | 95 | 68 | Loloei et al.2014 |
| Eau laiterieSynthétique (ajout poudre) Becher 1L Concentration de $Al_2(SO_4)_3=87mg/L$ pH=7,03, T=1000NTU | 99 | 90 | Aitbara et al.2013 |
| Eau laiterie réelle Becher 1L Concentration de $Al_2(SO_4)_3=300mg/L$, pH=7,03 ,T=1000NTU | 99 | 75 | Cette étude |

IV.3.5. Calcul de cout opérationnel

Le calcul du coût opérationnel repose normalement comme pour l'EC, sur les consommations énergétiques et d'aluminium servant à la floculation. Cependant pour la coagulation floculation on peut négliger la consommation énergétique et ne prendre en compte que la consommation de produits à savoir le sulfate d'aluminium ou coagulant. [Aitbara et al. \(2013\)](#) a justifié son non intégration de la consommation d'énergie dans le calcul du cout opérationnel, par le fait que la clarification avec ce type de coagulant ne dépasse pas les 60 min et que l'énergie des pales ou hélices d'agitation pendant ce temps de traitement est négligeable. Ainsi le calcul opérationnel (DZD/m³) peut être calculé dans ce cas, par l'équation l'**EqIV.4**

$$CO = a C_{Al_2(SO_4)_3} \text{(IV.4)}$$

Où(a) est le ratio pour le calcul du prix moyen sur le marché international pour le sulfate d'aluminium
Pour l'année 2021 : ~ 26 DZD/Kg

$C_{Al_2(SO_4)_3}$ est la consommation de sulfate d'aluminium à l'optimum de clarification. Sachant que la concentration optimale de clarification est de 0,3Kg/m³ et que le ratio (a) à : ~ 26 DZD /Kg, le coût opérationnel est donc estimé à ~7 DZD/m³. Ce coût est raisonnable par rapport à l'objectif visé qui est la clarification de l'eau. Pour une eau de laiterie synthétique (poudre) à turbidité initiale semblable à la nôtre à savoir 1000 NTU, [Aitbara et al., 2013](#) ont trouvé un coût plus élevé correspondant à 70 DZD/m³.

IV.4. Résultats de traitement des eaux de laiterie par adsorption

IV.4. 1. Caractérisation de l'OFIP

La caractérisation de structure et texture d'un matériau est nécessaire avant toute étude d'adsorption. Cela aiderait à mieux comprendre le phénomène à l'interface adsorbant/adsorbat. La structure de surface et morphologie des poudres de l'OFIP ont été révélées par MEB. La **Figure IV.13.a**, montre une structure avec des couches stratifiées, d'aspect ferme et rigide en présence de cavités de tailles variées favorables à l'adsorption. On peut également observer **Figure IV.13.b**, des microcristallites disposées de manière désordonnée. Selon **Melainine et al, 2003**, ces cristallites de tailles millimétriques et de formes étoilées et épineuses sont des oxalates de calcium ou whewellite. L'analyse par diffraction des rayons X (**Figure IV.14**), indique que l'OFIP, contient ces microcristallites de whewellite ou complexe polymorphe de cristal hydraté. L'intensité du signal produit est négligeable comparé à un métal.

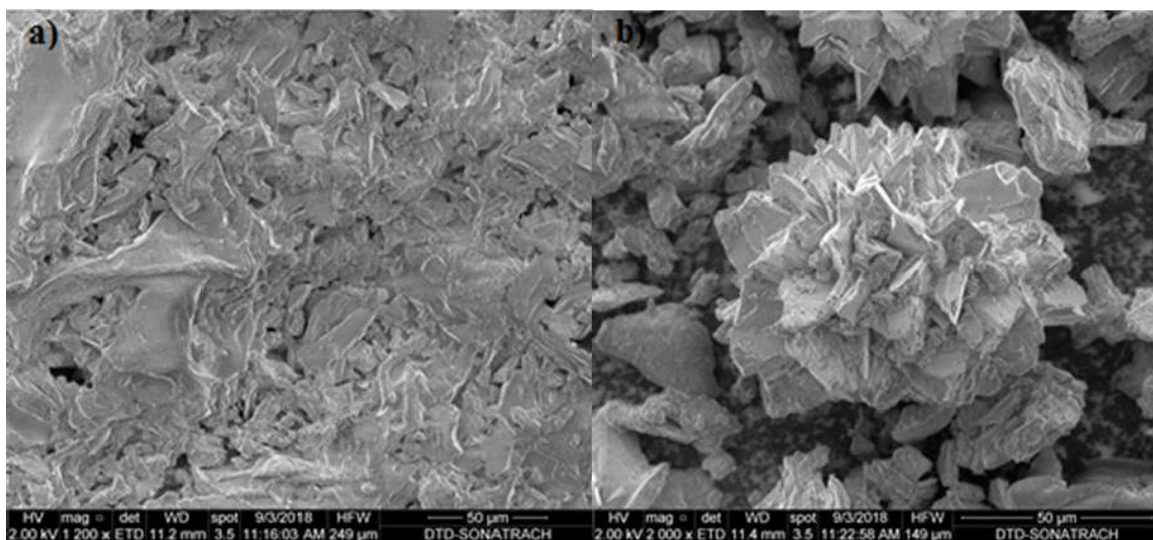


Figure IV.13: Images MEB de l'OFIP (a) aggrandissement 1200x ; (b) aggrandissement 2000x.

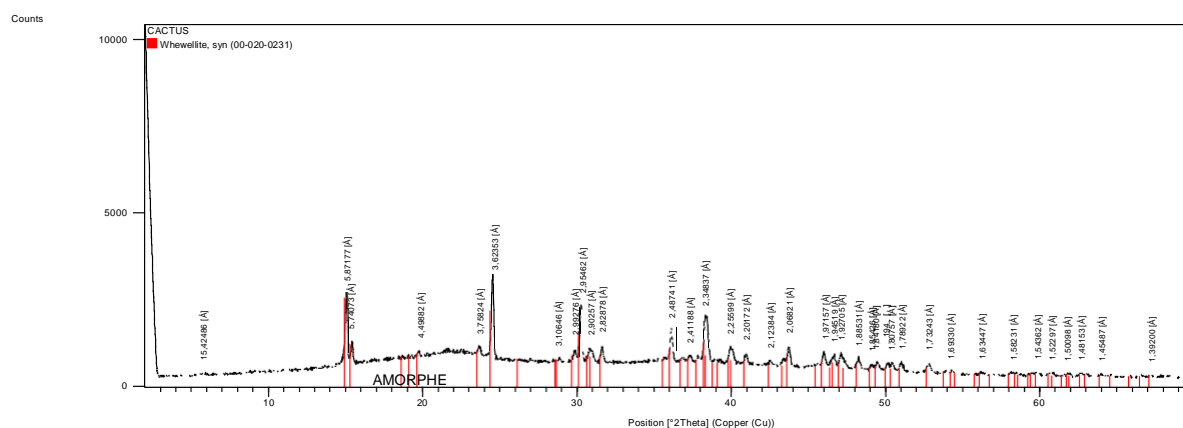


Figure.VI.14: Diffraction des rayons X de l'OFIP

L'OFIP étudiée a une surface spécifique (BET) de 0,41 m²/g. Cette valeur de surface est proche de celle d'une OFIP du Maroc trouvée à 0,53 m²/g (Barka *et al.*, 2008). Cette petite surface n'exclut pas le pouvoir adsorbant de l'OFIP compte tenu de la présence à sa surface de fonctions ou sites confirmés par le spectre IR (FigureVI.15). En effet, ce spectre montre que la surface du matériau est tapissée d'une variété de groupements fonctionnels organiques. Plusieurs bandes sont observées; la plus large est comprise entre 3200-3600 cm⁻¹ (**conformation 3**) correspondant à l'élongation des liaisons O–H. Les bandes de 2846,7 cm⁻¹ à 2923,8 cm⁻¹ (**conformation 4**) sont dues respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du CH₂ et à l'élongation symétrique de -CH₃ des acides aliphatiques. La bande étroite et intense à 1700 cm⁻¹ (**conformation 5**) est due aux vibrations des liaisons : C—O. La bande à 1500 cm⁻¹ (**conformation 6**) est due à la vibration d'élongation des groupements carboxyliques. La bande observée à 1370,45 cm⁻¹(**conformation 7**) reflète des vibrations de valence symétrique ou asymétrique des groupements carboxyliques des pectines. La bande étroite à 1319,2 cm⁻¹ (**conformation 8**) provient de la vibration d'élongation des groupements -OH des composés phénoliques. La bande à 1026 cm⁻¹ (**conformation 9**) pourrait être due à la vibration des groupements C-O-C ou -OH et des polysaccharides. Les bandes d'absorption dans la région de nombres d'ondes inférieures à 800 cm⁻¹ (**conformation 10 et conformation 11**) peuvent être attribués aux bioligands azotés. Le point de charge zéro (PZC), de l'OFIP est obtenu à pH 5,6 (FigureVI.16). Au-dessus de cette valeur de pH, la surface du matériau est négative mais au-dessous, sa surface est positive. La valeur du PZC est en accord avec le pH libre de la solution d'OFIP qui est de 4,7.

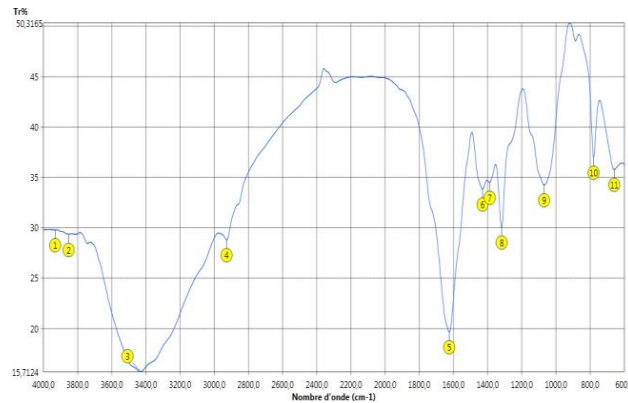


Figure.VI.15: Spectre IR de l'OFIP

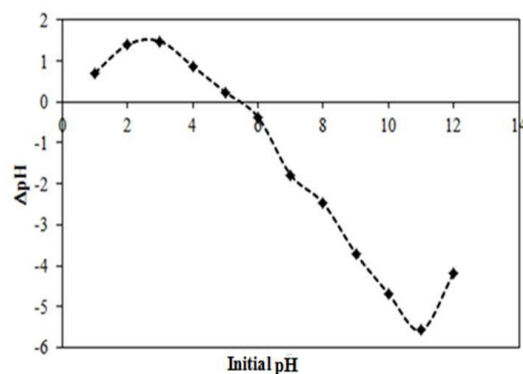


Figure.VI.16: Point de charge nulle de l'OFIP.

IV.4.2. Résultats d'optimisation de l'adsorption

IV.4. 2.1. Influence de la concentration de l'OFIP

Les essais sont effectués à des concentrations comprises entre 0,1 et 2 g/L en OFIP tout en gardant les paramètres suivants constants: une turbidité initiale à 1000 NTU, un pH libre à 7,03, une température ambiante à environ 21 °C, un temps de contact optimal à 30 min et une granulométrie du matériau à 1 mm. Les résultats présentés en [FigureVI.17](#), montrent que la concentration optimale d'OFIP est de 1 g/L pour un taux d'efficacité de 55 % pour la turbidité et de 50 % pour la DCO. En dessous de cette concentration d'adsorbant, le rendement est d'environ 50 % pour la turbidité et 40 % pour la DCO. Ce comportement est souvent associé à une augmentation du nombre de sites de surface disponibles avec l'augmentation du biosorbant ([Barka et al., 2011](#)). En revanche, au-delà de la concentration optimale d'adsorbant, une diminution du rendement d'au moins 5% est observée, que ce soit pour la turbidité ou la DCO. Cela serait la conséquence d'une agrégation partielle de particules

organiques peu dissociées, ce qui se traduit par une réduction de la surface spécifique disponible pour l'adsorption. Divers auteurs ont également signalé cette diminution de l'adsorption après optimisation de la concentration d'adsorbant (Barka *et al.*, 2008).

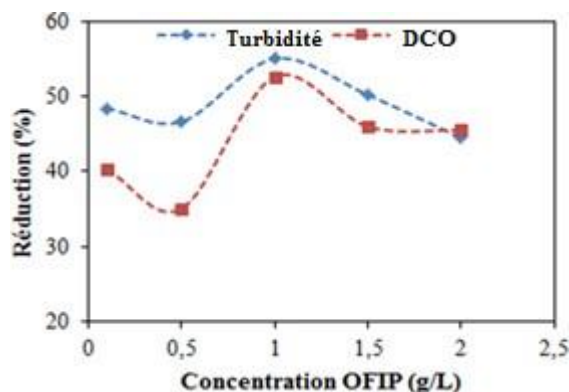
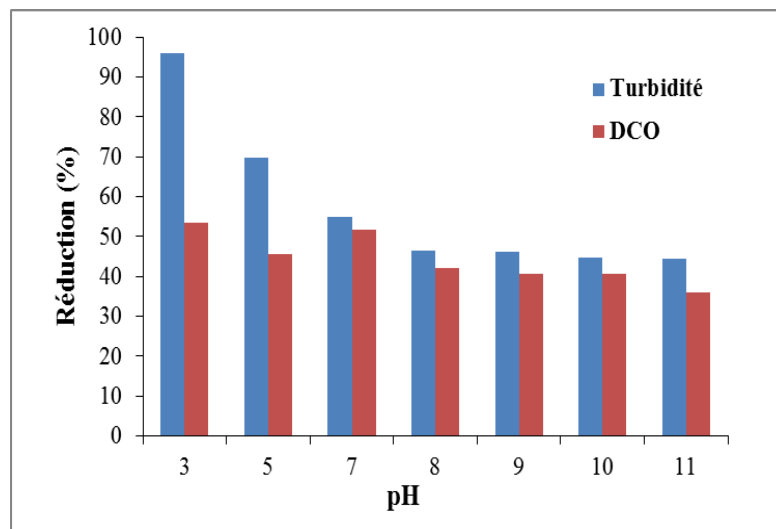


Figure VI.17 : Effet de la concentration en OFIP sur l'efficacité du traitement de la turbidité et de la DCO

IV.4. 2.2. Influence du pH et mécanismes d'adsorption

La charge de surface d'un adsorbant et la dissociation des groupes fonctionnels sur ses sites actifs, le degré d'ionisation et les changements structuraux des molécules peuvent être influencés par le pH de la solution (Wang *et al.*, 2010). Dans de nombreuses études, il a été trouvé que le pH initial de la solution est un facteur d'impact important qui influe sur le processus d'adsorption (Almeida *et al.*, 2009 ; Al-Ghouti *et al.*, 2009 ; Künceck and Sener, 2010). Ainsi, l'effet du pH initial de la solution à traiter sur son adsorption sur OFIP a été étudié en faisant varier le pH de 3 à 11 en gardant les autres paramètres de fonctionnement constants (concentration initiale de la solution 1000 NTU, température 20 °C, temps de contact 30 min et concentration de l'adsorbant 1 g/L). Les résultats de cet effet de pH, (figure VI.18) montrent que l'acidité du milieu favoriserait plutôt la réduction de la turbidité que la DCO. La réduction de turbidité obtenue à pH 3 et 5 serait liée à la précipitation et la dénaturation de la caséine à son point isoélectrique d'environ 4,7. A pH 7 et basique, la réduction serait attribuée plutôt au point de charge nulle (pH_{pcz}) du biosorbant qui est de 5,6, les sites de surface de l'OFIP ainsi que les constituants majeurs de l'eau à traiter à savoir la matière colloïdale (MC) (caséine essentiellement) et la matière organique (MO) (lactose, acide lactique, lactate essentiellement). En effet à ce pH neutre et basique, la surface de l'OFIP est chargée négativement ce qui favoriserait l'adsorption de cations en solution, le lactose soluble et d'autres formes de composés organiques chargés positivement comme les

caseinates sodiques ou autres. Au dessus de la valeur du pH_{pcz} , une attraction électrostatique significative existe entre les MO et MC et la surface chargée de l'OFIP du fait de l'ionisation des groupes fonctionnels de l'adsorbant (Ezechi *et al.*, 2015). Ainsi et d'une manière globale, les mécanismes de réduction de la turbidité ou la DCO, seraient attribués aux sites de surface et non aux faibles porosité et surface spécifique de l'OFIP. Ainsi, l'adsorption physique dipôle-dipôle via l'hydroxyle de la molécule de lactose (MO), les amines de caséine (MC) avec les formes carboxyliques de l'OFIP, serait privilégiée (figureVI.19). Une approche similaire a été décrite par Pathak *et al.*, (2016) mais pour l'adsorption d'eaux résiduaires par la cosse de riz.



FigureVI.18 :Effet du pH sur la clarification des eaux de laiterie

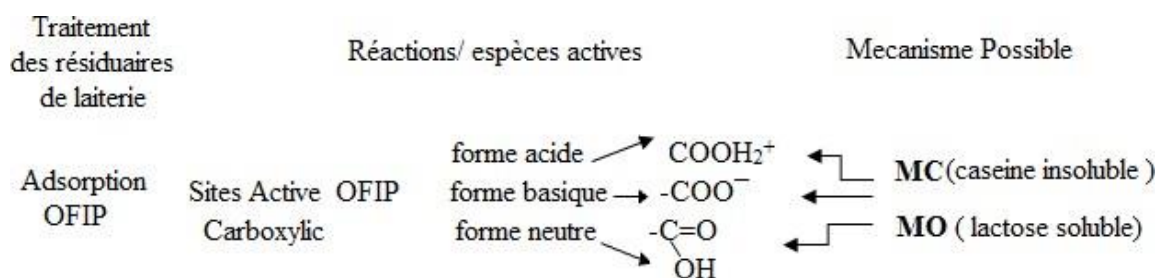
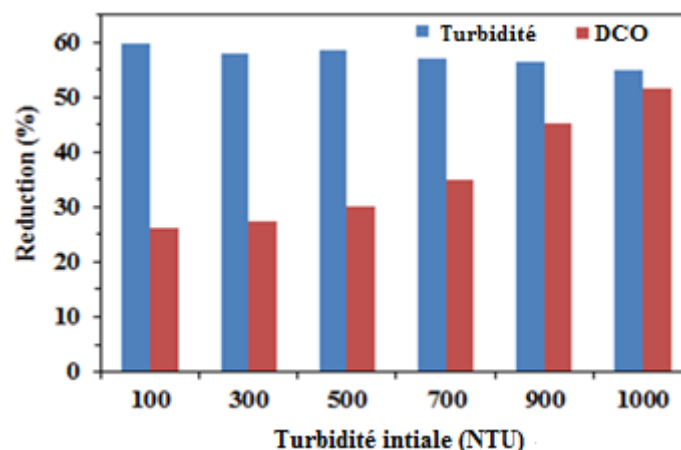


Figure IV.19: Mécanismes possibles d'adsorption sur OFIP des eaux résiduaires de laiterie

IV.4. 2.3. Influence de la turbidité initiale

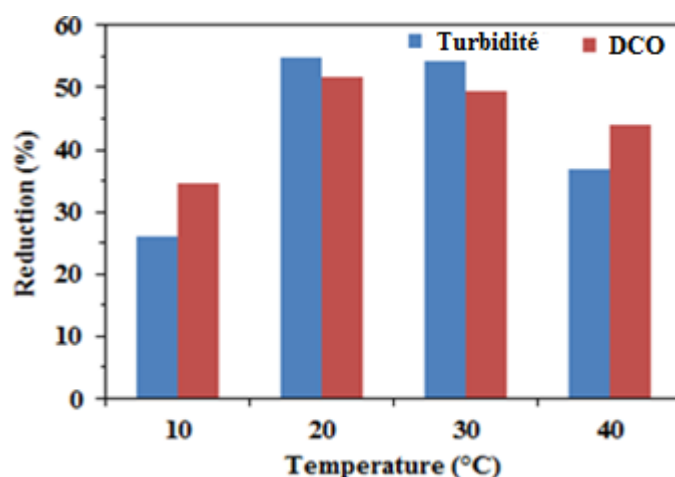
L'effet de la turbidité initiale a été testé entre 100 et 1000 NTU correspondant à une DCO comprise entre 259,4 et 2300 mg/L, un pH libre à 7,03, une température ambiante à ~ 21 °C et un temps optimal d'adsorption de 30 min en présence de 1g/L d'OFIP. Les résultats ([figureVI.20](#)), montrent que le taux d'adsorption de la turbidité est compris entre 55 et 60 % accusant une diminution de 5% entre les valeurs extrêmes de turbidité. Pour la DCO, le taux de réduction augmente avec l'augmentation de la turbidité initiale ; ce taux de réduction double aux valeurs extrêmes de turbidités ; soit 25 % pour la turbidité initiale de 100 NTU et 50 % pour 1000 NTU. Pour la turbidité, la diminution de l'efficacité d'adsorption à forte turbidité (1000 NTU) et son augmentation à faible turbidité (100NTU) pourraient s'expliquer de la même manière que pour l'effet de la concentration du biosorbant. À faible turbidité, il y aurait une augmentation du nombre de sites de surface disponibles et à forte turbidité un effet d'agrégation partielle de particules organiques peu dissociées et une réduction de la surface spécifique disponible pour l'adsorption ([Barka et al., 2008, 2011](#)). Pour l'augmentation progressive de l'efficacité de la DCO avec l'augmentation de la turbidité initiale, elle serait liée au fort gradient de particules organiques chargées négativement conduisant à leur attraction de la solution aqueuse vers les sites de surface de l'OFIP. Un comportement d'adsorption similaire pour les eaux usées de laiterie a été signalé par [Eulmi et al. \(2019\)](#) mais pour le charbon actif commercial en mode de circulation dynamique.



FigureVI.20 : Effet de la variation de la turbidité initiale sur l'efficacité du traitement de la turbidité et de la DCO

IV.4. 2.4. Influence de la température

L'effet de la température initiale a été testé entre 10 et 40 °C, pour une turbidité initiale à 1000 NTU correspondant à une DCO d'environ 2300 mg/L, un pH libre à 7,03, un temps d'adsorption optimal de 30 min, en présence de 1g/L d'OFIP. Les résultats [FigureVI.21](#), montrent qu'à basse (10 °C) et haute (40 °C) températures, les taux de réduction de la turbidité et de la DCO diminuent. Les taux de réduction optimaux sont obtenus à température ambiante proche de 21 °C; 55 % pour la turbidité et près de 50 % pour la DCO. A haute température (40 °C), la réduction des forces d'attraction de l'adsorbant pour les particules organiques en solution aqueuse (faible viscosité, grande mobilité) favoriserait plutôt la répulsion. À basse température (10 °C), la viscosité de l'eau est plus élevée, limitant ainsi l'interaction entre les particules organiques et l'OFIP. [Pathak et al.,2016](#) ont rapporté une discussion similaire sur des eaux de laiterie avec les cosses de riz comme adsorbant ; de même [Chakraborty et al., 2011](#)) pour éliminer un colorant sur l'écosse de riz modifié.



FigureVI.21 : Effet de la variation de la température de l'eau sur l'efficacité du traitement de la turbidité et la DCO

IV.4.3. Comparaison des résultats d'adsorption sur d'autres biomatériaux

Les performances d'adsorption de l'OFIP, sont comparées à d'autres matériaux utilisant l'eau de laiterie soit synthétique ou réelle comme celle que nous avons considérée. Le **tableau IV.3**, présente les résultats de taux de réduction de la turbidité et de la DCO. Il est à noter que le paramètre turbidité, n'a pas été systématiquement expérimenté pour l'ensemble de ces travaux. A partir des résultats de ce tableau, il peut être constaté que les conditions expérimentales utilisées dans ces études sont différentes les unes des autres; par conséquent, une comparaison pour évaluer la meilleure performance n'est pas tout à fait objective a priori. Par exemple, les masses optimales de matériaux et les temps de contact matériau/eau de laiterie sont différents ; ceci impacte l'efficacité du traitement nécessairement. En effet ces deux paramètres sont importants dans l'évaluation de l'adsorption ; ils sont entamés en premier pour toute étude d'adsorption ([Tharaneedhar et al., 2017](#)). Il peut être déduit néanmoins que notre étude est la plus adéquate étant donné qu'elle traite des effluents réels de laiterie.

Tableau IV.3: Comparaison de l'efficacité de l'OFIP avec d'autres biomatériaux pour le traitement des eaux résiduaires de laiterie

| Conditions Opératoires | Réduction turbidité (%) | Réduction DCO (%) | Référence |
|---|-------------------------|-------------------|--|
| Noyaux de tamarin Dose optimale = 4g/L Temps de contact= 35 min pH= 7,8 | 57 | 68 | Shoba et al., 2015 |
| Jacinthe d'eau Dose optimale = 0,3 g/L Temps de contact= 10 min pH= 8 | 94 | 84 | Falahati et al.,2018 |
| Nanotube de carbone à parois multiples. Dose optimale = 4 g/L Temps de contact= 15 min pH= 6,5-7,1 | - | 40 | Moradi and Maleki, 2013 |
| Boues activées séchées modifiées Dose optimale = 7 g/L Temps de contact= 60 min pH= 6 | - | 75 | Bazrafshana et al., 2015 |
| Boues activées séchées modifiées Dose optimal= 7 g/L Temps de contact= 60 min pH= 6 | 90 | 75 | Geetha et al. 2012 |
| OFIP Dose optimal= 1 g/L Temps de contact= 30 min pH= 7,3 | 55 | 50 | Cette étude |

IV.5. Résultats du traitement des eaux de laiterie par oxydation chimique et électro-oxydation

IV.5.1. Résultats du traitement par oxydation chimique

Avant d'entamer l'effet des oxydants chimiques sur l'efficacité de l'EC des eaux résiduaires de laiterie, il a été judicieux de réaliser d'abord, leurs actions directement sur les eaux étudiées. A cet effet, trois oxydants forts à savoir : H_2O_2 , $K_2S_2O_8$ et $NaClO$ ont été testés pour des concentrations entre 0,1 à 1g/L. Chacune des solutions contenant un oxydant donné, a été mise dans le réacteur de 1 litre contenant l'eau résiduaire à 1000 NTU correspondant à ~2300 mg/l en DCO pendant un temps d'oxydation chimique de 30 min, le tout à température ambiante (~21°C). Les résultats (Figure VI.22a, b), ont montré qu'à priori, l'oxydant $NaClO$ à concentration de 500 mg/L donne les meilleurs taux de réduction de la turbidité ou de la DCO ; ~45 % pour la turbidité et ~ 30% pour la DCO. Cependant ces taux ne sont pas spectaculaires pour suggérer un traitement d'oxydation chimique par l'un ou l'autre des oxydants testés. Ces résultats sont similaires à ceux de [Eulmi, 2019](#) sur la même eau mais en mode dynamique.

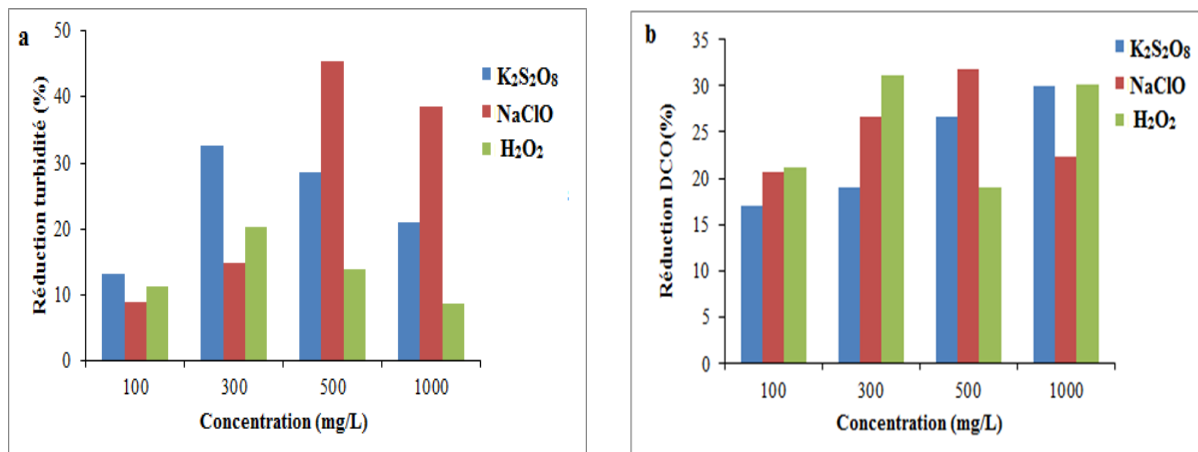


Figure IV.22 : Influence de la concentration des oxydants chimiques testés sur la réduction de la turbidité (a) et la DCO (b).

IV.5.1.1 Effet de l'électrolyte support (KCl) sur l'oxydation chimique en présence de NaClO

Dans le but de rendre compte de l'effet de l'électrolyte support sur l'oxydation chimique avec le meilleur oxydant obtenu ou NaClO, et par la suite dans le traitement d'EC où la présence de cet électrolyte est nécessaire pour la conduction et le passage du courant aux bornes des électrodes, il a été réalisé alors cet essai en présence et absence de KCl à concentration 1,5g/L. Cette concentration de l'électrolyte a été optimisée déjà lors des essais d'EC. Les résultats ([Figure VI.23](#)), montrent que la présence de l'électrolyte support, augmente sensiblement la réduction de la DCO en raison de l'augmentation de la force ionique qui augmente l'action de l'oxydant sur la matière organique contenue dans les eaux de laiterie. En effet la présence de l'électrolyte support est nécessaire pour l'oxydo-réduction de l'eau et de composés minéraux et de composés organiques ([Aquino et al., 2012](#)).

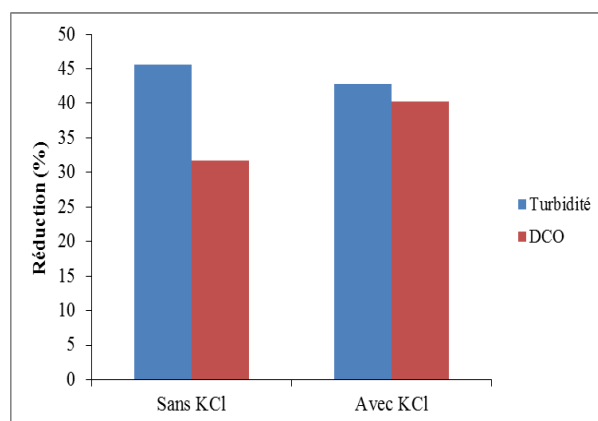


Figure IV.23: Effet de l'électrolyte support sur l'oxydant chimique en présence de NaClO

IV.5.1.2 Effet de la température sur l'oxydation chimique par NaClO

La température est un paramètre important dans la cinétique d'oxydation de composés minéraux ou organiques ([De Weert et al., 2014](#)) c'est pourquoi il a été initié cet essai de température. Les essais ont été conduits à températures initiales des eaux de laiterie entre 10 et 50°C ; un temps de contact oxydant NaClO/ eau de laiterie de 30 min, une turbidité initiale de l'eau à 1000 NTU correspondant à une DCO de 2300 mg/L. Les résultats ([Figure IV.24](#)), montrent que l'augmentation de la température d'oxydation de 10 à 50 °C, n'a pas apportée des résultats significativement importants à signaler comparativement à l'essai à température ambiante ([Figures IV.24](#)). L'oxydation chimique des eaux de laiterie en présence de NaClO, n'a pas donné les résultats escomptés en termes de réduction de la turbidité ou de la DCO et

ce malgré l'augmentation de la température qui normalement augmenterait la cinétique de dégradation de la matière organique (Huling *et al.*, 2006; Tsitonaki *et al.*, 2010). Les raisons sont multiples ; elles seraient dues à la décomposition rapide des oxydants dans le temps et qui pourraient se comporter comme des réducteurs (Lemaire, 2011). D'autre part, du point de vu purement analytique, l'oxydant utilisé pourrait entrer en compétition avec le dichromate de potassium employé lors de la mesure de la DCO et par conséquent se comporter comme un réducteur. L'emploi de catalyseurs métalliques augmenterait l'efficacité de l'oxydation par la dégradation de plus matière organique.

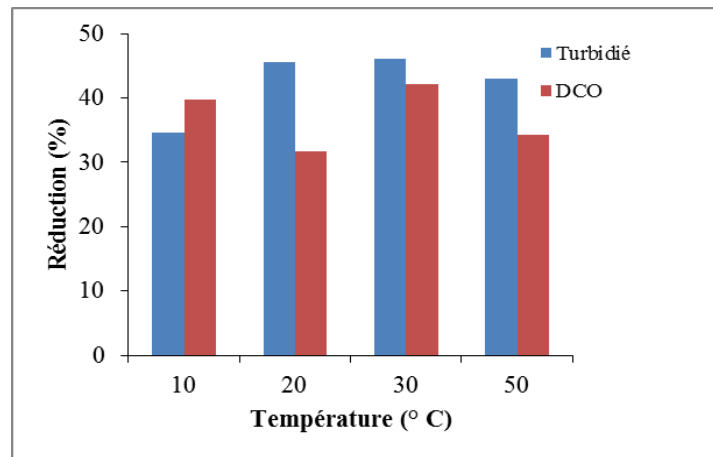


Figure IV.24 : Effet de la température sur l'oxydation des eaux de laiterie par NaClO.

IV.5.13 Effet de la turbidité initiale sur l'oxydation chimique en présence de NaClO

La turbidité d'une eau a une influence sur son oxydation en présence d'oxydants chimiques. [Villota et al., 2018](#), ont montré qu'il existe une relation étroite entre la valeur de turbidité et son oxydation et la valeur de l'oxygène dissous. Pour mettre en relief ce paramètre de turbidité, il a été réalisé des essais sur des turbidités initiales entre 100 et 1000 NTU, en présence de 500mg de NaClO, à température ambiante et un temps de contact de 30 min. Les résultats ([FigureIV.25](#)), montrent que la réduction de la turbidité ou de la DCO augmentait avec l'augmentation de la turbidité initiale. Ceci était prévisible étant donné qu'avec l'augmentation de la turbidité, augmente la teneur en colloïdes et matières organiques représentées par la caséine contenue dans les eaux essentiellement.

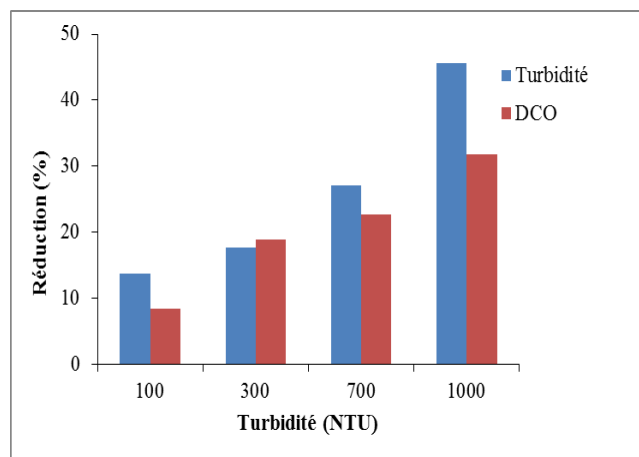


Figure IV.25 : Effet de la turbidité initiale sur l'oxydation des eaux de laiterie par NaClO.

IV.5.2. Résultats du traitement d'EC en présence de NaClO

Etant donné que l'oxydation chimique des eaux de laiterie en présence de NaClO à 500mg/L donnait plus de réduction en turbidité et DCO que leurs concurrents H₂O₂ et K₂S₂O₈, il est testé alors en EC. A cet effet, NaClO à 500mg/L est introduit dans le réacteur de 1 litre contenant l'eau de laiterie à turbidité entre 100 et 1000 NTU ainsi que des essais de température entre 10 et 50°C. Le temps d'électrolyse et le pH sont gardés constants à 30 min et 7,03 respectivement. Les résultats d'EC en présence de NaClO à turbidité variables, (**Figure IV.26a**), montrent que la présence de NaClO, n'a pas donné les résultats attendus, étant donné que les taux de réduction de la turbidité ou DCO sont en dessous de ceux de l'EC en absence de ce cet oxydant. L'effet de la température sur l'action de l'oxydant, n'a pas amélioré le taux de traitement que ce soit de la turbidité ou de la DCO (**Figure IV.26b**). Ces faibles taux de traitement, pourraient s'expliquer par la chimie du chlore (**Jolley and Carpenter, 1981**) et la forte électrodissolution du NaClO, dès application du potentiel au niveau du réacteur au pH neutre pratiqué. Le chlore (Cl₂), chlorure (Cl⁻), chlorate (ClO⁻) seraient alors les principaux acteurs de l'oxydation de la matière organique moins efficaces que la fraction active oxydante (HOCl). D'autre part, comme il a été précisé précédemment, l'oxydant utilisé pourrait entrer en compétition avec le dichromate de potassium employé lors de la mesure de la DCO et par conséquent se comporter comme un réducteur (**Lemaire, 2011**). Aussi, l'oxydation des eaux résiduares de laiterie avec NaClO n'est pas complète et de nombreuses dégradations de composés organiques pourraient se produire et former en solution des sous produits organo-chlorés toxiques (**Pizzolato et al., 2002**).

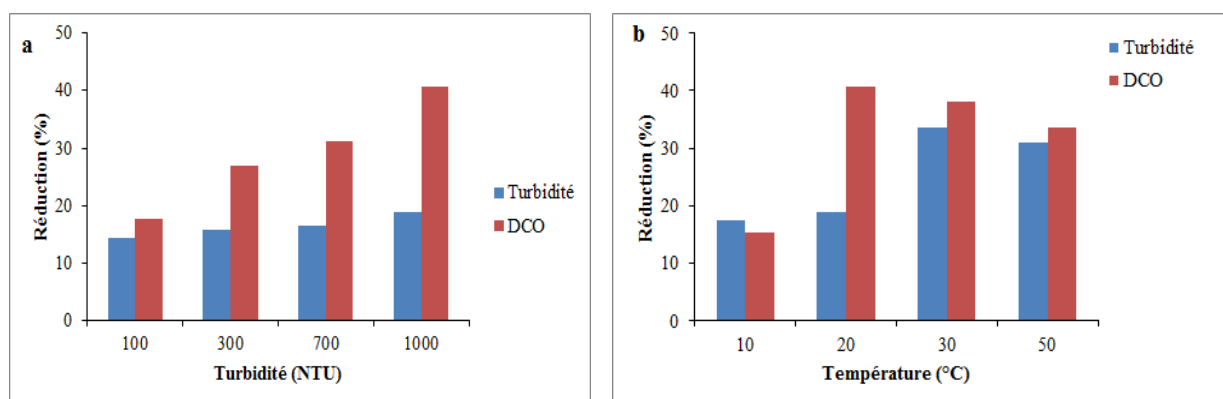


Figure IV.26 : Effets de la turbidité initiale (a) et de la température (b) sur le traitement d'EC en présence de NaClO

IV.5.3. Résultats du traitement d'EC/Fenton

Cette étude a été réalisée dans le même réacteur de 1 litre utilisée pour les essais d'EC. Deux électrodes Fe/Fe sont immergées dans ce réacteur contenant l'eau de laiterie à traiter. La valeur du pH est l'un des principaux facteurs qui affectent les performances dans un système de Fenton ; le milieu acide est préféré car le pH basique affecte négativement l'efficacité globale du traitement (Jung *et al.*, 2009). A cet effet, le pH de la solution à traiter est ajusté à pH=2. Afin de comparer les taux de réduction de la turbidité et de la DCO avec ceux utilisant les électrodes d'aluminium en présence de NaClO (500mg/L), deux essais sur les effets de la turbidité (100 à 1000 NTU) et la température (10 à 50°C), ont été effectués. Tous les autres paramètres de densité de courant, température et temps de réaction, ont été gardés constants à 15 mA/cm², 30 min respectivement. Les résultats des essais de variation de turbidité initiale ou température, montrent (Figure IV.27) que les taux de réduction de la turbidité sont similaires à ceux obtenus par EC avec les électrodes en aluminium. Eulmi, (2019), a trouvé sur des mêmes eaux de laiterie en mode dynamique, des résultats semblables que ce soit par EC avec électrodes d'aluminium ou EC/fenton. Pour la DCO, les taux de réduction obtenus, sont plus faibles pour les raisons évoquées auparavant à savoir l'électro dissolution de NaClO et son effet réducteur en présence d'analyte comme le bichromate de potassium. Dans ce cas aussi, l'oxydation des eaux résiduaires de laiterie avec NaClO n'est pas complète et de nombreuses dégradations de composés organiques pourraient se produire et former en solution des sous produits organo-chlorés.

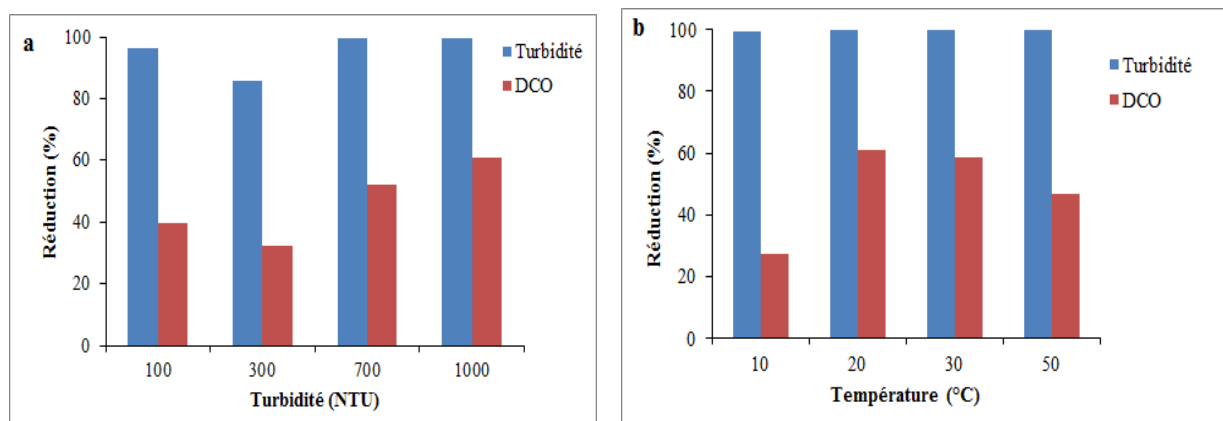


Figure IV.27 : Effets de la turbidité initiale (a) et de la température (b) sur le traitement d'EC/Fenton en présence de NaClO

IV.6. Etude comparative des différents traitements étudiés

Dans cette partie de l'étude, il est question de comparer les différents traitements initiés pour la clarification et la réduction de la DCO des eaux résiduaires de laiterie. L'étude comparative concerne les traitements d'EC, coagulation/Floculation (CC), d'adsorption sur OFIP (Ad), d'oxydation chimique (OC) et électrochimique (EC et EC/Fenton en présence d'oxydant NaClO). D'après la **Figure IV.28**, on peut constater que parmi les traitements testés, seuls l'EC et la CC émergent comme étant des procédés ou l'efficacité en termes de réduction de turbidité ou DCO, est la plus intéressante pour une application éventuelle. Si l'on décidait de choisir l'une ou l'autre de ces deux techniques, on opterait pour l'EC en raison du faible volume de boue produit en fin de traitement et de son faible coût opérationnel (**Tableau IV.4**). Cependant l'adsorption sur OFIP, pourrait être une alternative intéressante de traitement même si l'efficacité de traitement dans cette étude est plus faible que les traitements évoqués ci-dessus. L'adsorbant "OFIP" serait à l'origine de cet intéressement étant donné que c'est un produit abondant en Algérie et peut être employé en adsorption à faible coût. Pour l'oxydation chimique ou électrochimique en présence de NaOCl, les résultats ne sont pas spectaculaires en plus des réactions secondaires toxiques qui pourraient être produites par cet oxydant (**Bruch, 2006**).

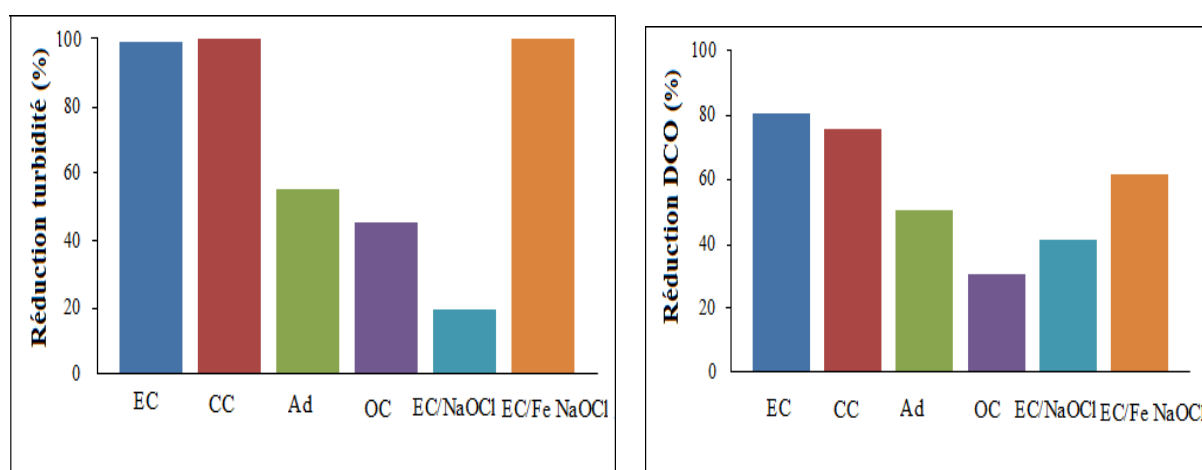


Figure IV.28 : Comparaison d'efficacité des différents traitements testés

Tableau IV.4: Paramètres opératoires de comparaison des différents traitements testés

| | EC | CC | Ad | OC | EC/NaOCl | EC/Fe NaOCl |
|--|-----------------|---------------------|------|-------|-------------|-------------|
| Densité de courant mA/cm ² | 15 | / | / | / | 15 | 15 |
| Volume d'eau traitée (L) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temps de contact (min) | 15 | 45 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Matériaux | Electrode Al/Al | Al(OH) ₃ | OFIP | NaOCl | Al/NaOCl | Fe/NaOCl |
| Volume de boue produite (mL/L) | 170 | 250 | / | / | négligeable | 187 |
| Coût opérationnel(DZD/m ³) | ~6,0 | 7 | | | | ~ 5,4 |

IV.7. Conclusion

Ce chapitre a abordé différents traitements à savoir l'EC, la coagulation/Floculation (CC), l'adsorption sur OFIP (Ad), l'oxydation chimique (OC) et électrochimique (EC et EC/Fenton en présence d'oxydant NaClO. L'expérimentation avec optimisation de chacune de ces techniques a montré que l'EC et la coagulation chimique présentaient les meilleurs taux de réduction de la turbidité et de la DCO. Cependant l'adsorption sur OFIP pourrait être une autre alternative de traitement intéressante à explorer en étudiant d'autres conditions opératoires car l'OFIP est un matériau abondant en Algérie et pourrait être employé à faible coût. Les autres techniques utilisés en présence d'oxydant NaOCl pose problème d'efficacité et de l'emploi de cet oxydant. En effet l'utilisation de produits chlorés dans le traitement de ces effluents doit normalement être évitée. Comme alternative à un processus d'oxydation chimique, d'autres oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène activé et l'ozone, pourraient être utilisés mais dans d'autres conditions opératoires que celles utilisées dans cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Agabriel C ,Coulon JB, Journal C, De Rancourt B. (2001). Composition chimique du lait et systèmes de production dans les exploitations du Massif central (Chemical composition of milk and production systems in farms in the Massif Central), INRA Prod. Anim., 2, p.119-128.

Aitbara A, Hazourli S, Boumaza S, Touahria S, Cherifi M.(2013). Etude comparative d'efficacité de prétraitement des effluents d'une laiterie industrielle par coagulation-floculation et électrocoagulation en dynamique Rev. Sci. Technol., Synthèse 26, p.103-111.

Aitbara A, Cherifi M, Hazourli S, Leclerc J-P. (2014). Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes, Desalination and Water Treatment, p.1-10.

Aitbara A, Khelalfa, A., Bendaia , M., Abrane , R., Amrane,A., Hazourli, S.(2021). Treatment of dairy wastewater by electrocoagulation using A- U4G (2017- Al) alloy and pure aluminum as electrode material Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration p.6-19

Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S., (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study. J. Hazard. Mater. 165 (1-3), p.589-598.

Aquino, J. M., Rodrigo, M. A., Rocha-Filho, R. C., Sáez, C., Cañizares, P. (2012). Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes. Chemical Engineering Journal, 184, p. 221-227.

Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downs A.J., Cottet L., Mello C.A.D., (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. J. Colloid Interface Sci. 332 (1), p.46-53.

Ashkuzzaman,S.M., Forrestal, P., Richards K. Fenton,O. (2019). Dairy industry derived wastewater treatment sludge: Generation, type and characterization of nutrients and metals for agricultural reuse, Journal of Cleaner Production. 230, p.1266-1275

B

Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, Y. (2011). Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *J. Saudi Chem. Soc.* 15 p.263-267

Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., Ait-Ichou, Y. (2008). Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite, *J. Environ. Sci.* 20 p.1268-1272.

Balik, Ö. Y., Aydin, S. (2015). Coagulation/flocculation optimization and sludge production for pre-treatment of paint industry wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57(27), p.12692-12699

Bazrafshana, E., Mostafapoura, F.K., Alizadeha M., Farzadkiab, M. (2015). Dairy wastewater treatment by chemical coagulation and adsorption on modified dried activated sludge: a pilot-plant study, *Desalin. Water Treatici.* p.1-11.

Bruch, M. K. (2006). Toxicity and Safety of Topical Sodium Hypochlorite. *Disinfection by Sodium Hypochlorite: Dialysis Applications*, p.24-38.

C

Cãñizares P, JiménezC ,Martínez F, Rodrigo MA, 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.158-64.

Chakraborty S, Chowdhury S, Das P. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 4, p. 1533-1541.

Chafi, M., Gourich, B., Essadki, A. H., Vial, C., Fabregat, A. (2011). Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. *Desalination*, 281, p. 285-292.

Chezeau, B., Boudriche, L., Vial, C., Boudjemaa, A. (2019). Treatment of dairy wastewater by electrocoagulation process: Advantages of combined iron/aluminum electrodes. *Separation Science and Technology*, p.1-18.

Cherifi, M. Hazourli, S., Pontvianne, S. Lopicque F., Leclerc, J.P.(2015). Electrokinetic Removal of Aluminum and Chromium from Industrial Wastewater Electrocoagulation Treatment Sludge. *Desalin. Water. Treat.* 57, p.1-16.

Chakchouk, I., Elloumi, N., Belaid, C., Mseddi, S., Chaari, I., Etkallel, M. (2017). Un traitement combiné électrocoagulation-électrooxydation des eaux usées laitières. *Journal brésilien de génie chimique*, 34 (1), p. 109-117.

D

Dal MagroFollman, HV., Souza E., Aguiar Battistelli A., Rubens Lapolli F., Lobo-Recio MA. (2020). Determination of the optimal electrocoagulation operational conditions for pollutant removal and filterability Improvement during the treatment of municipal Wastewater, *journal of water process engineering*, 36, p.1-10.

De Weert, J. P. A., Keijzer, T. J. S., Van Gaans, P. F. M. (2014). Lowering temperature to increase chemical oxidation efficiency: The effect of temperature on permanganate oxidation rates of five types of well defined organic matter, two natural soils, and three pure phase products. *Chemosphere*, 117, p.94-103.

E

Edzwaldj .k., Van benschoten J.E. (1990). Aluminium coagulation of natural organic matter. *chemical water and wastewater treatment*. hahn and klute, new york, springer-verlag, p.341-359.

Eulmi A, Hazourli S, Abrane R, Bendaia M, Aitbara A, Touahria S, Chérifi M, .(2019). Evaluation of Electrocoagulation and Activated Carbon Adsorption Techniques Used Separately or Coupled to Treat Wastewater from Industrial Dairy, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*; p.1-12.

Ezechi E.H., Kutty S.R.M., Malakahmad A., Isa M.H., (2015). Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. *Process Saf. Environ. Prot.* 98, p.16-32.

F

Falahati, F. Baghdadi M., Aminzadeh. B., (2018). Treatment of dairy wastewater by graphene oxide nanoadsorbent and sludge separation, using In Situ Sludge Magnetic Impregnation (ISSMI) Pollution. 4(1) p.29-41.

Flynn, O. Fenton,C.J. Wall,O. Brennan,D. McLaughlin R.B., Healy, M.J .(2018). Influence of soil phosphorus status, texture, pH and metal content on the efficacy of amendments to pig slurry in reducing phosphorus losses, Soil Use Manag. 34, p.1-8.

G

Geetha Devi, M., Dumaran J.J., Feroz S., (2012). Dairy Wastewater Treatment Using Low Molecular Weight Crab Shell Chitosan, J. Inst. Eng. India Ser. E. 93(1) p.9-14.

Głąb, T. K., Boratyński, J. (2017). Potential of Casein as a Carrier for Biologically Active Agents.Topics in CurrentChemistry, 375(71), p.1-20.

Gregory J, Duan J, (2001).Hydrolyzing metal salts as coagulants,Pure Appl. Chem., Vol. 73, 12, p. 2017-2026.

H

Hashim K.S., Shaw A., Al Khaddar R., Pedrola M.O., Phipps D. (2017). Iron removal, energy consumption and operating cost ofelectrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor.Journal of Environmental Management. 189, p.98-108.

Huling S .G., Bruce E. Pivetz. (2006). In-Situ Chemical Oxidation. Cincinnati, Ohio:United States Environmental Protection Agency.issue, EPA/600/R-06/072.

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.

J

Jolley, R.L. Carpenter J.H., (1981). A review of the chemistry and environmental fate of reactive oxidant species in chlorinated water, *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Volume 4, Book 1, Chemistry and Water Treatment, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, p.3-47.

Jung, Y. S., Lim, W. T., Park, J., Kim, Y. (2009). Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environmental Technology*, 30(2), p.183-190.

K

Künceç I., Sener S. (2010). Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 17 (1), p.250-257.

Kobyas, M., Demirbas, E., Akyol, A., (2009). Electrochemical treatment and operating cost analysis of textile wastewater using sacrificial iron electrodes. *Water Sci. Technol.* 60, p.2261-2270.

Kobyas M, Demirbas E., (2015). Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation, *J. Water Process Eng.* 8, p.64-74.

L

Louasté B., Boudine L., Allali A., Chaouch M., (2013). Physico-chemical and biological treatment of a dairy liquid effluent. *Journal of Applied Science and Environmental Studies* Jases. 1(2) p.45-52.

Loloei M., Alidadi H., Nekonam G., Kor Y., (2014). Study of the coagulation process in wastewater treatment of dairy industrie. *Int J Env Health Eng* p.3-12.

Lemaire J. (2011). Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques .Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine, 226 p.

M

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.

Malainine, M.E., Dufresne A., Dupeyre, D., Mahrouz, M., Vuong, R., Vignon, M.R., (2013). Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterization, Carbohydrate Polymers 51 p.77-83.

Moore, P.A. Daniel, T.C., Edwards, D.R. (1998). Reducing phosphorus runoff and improving poultry production with alum, Poultry Sci. 78, p.692-698.

Moradi, O., Maleki, M.S. (2013). Removal of COD from Dairy Wastewater by MWCNTs: Adsorption Isotherm Modeling, Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 21, p.836-848.

O

OJ .(1986). Council Directive on the protection of the environment and in particular of the soil when sewage sludge is used in agriculture. Official Journal of the European Union.181, p.6-12

Ozyonar F., Karagozoglu B., (2011). Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes. Pol. J. Environ. Stud 20.p173-179.

P

Pathak U, Das P, Banerjee P, Datta S. (2016). Treatment of Wastewater from a Dairy Industry Using Rice Husk as Adsorbent: Treatment Efficiency, Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics Modelling, Journal of Thermodynamics, p1-7.

Perry, Robert H., Green, Don W.(1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Edition, Published by McGraw-Hill Professional Publishing New York, 2640 p.

Pizzolato T.M., Carissimi E., Machado E.L., Schneider I.A.H .(2002). Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil, Int. J. Miner. Process. 65, p.203-211.

S

Sassi, M., Bestani, B., Hadj Said, A., Benderdouche, N., Guibal, E. (2010). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant, *Desalination*. 262, p.243–250

Şengill, A., Özacar M. (2006). Treatment of Dairy Wastewaters by Electrocoagulation Using Mild Steel Electrodes.”*Journal of Hazardous Materials*, 137, p.1197-205.

Shoba, B., Sakthiganesh R., Raju, S. (2015). Treatment of Dairy Wastewater Using Tamarind Kernel Adsorbent, *Int.J. Innovative Res Eng and Manage.* 3, p.221-223.

Smoczynski, L., Kalinowski, S., Cretescu, I., Smoczynski, M., Ratnaweera, H.,

Trifescu, M., Kosobucka, M. (2019). Study of Sludge Particles Formed during Coagulation of Synthetic and Municipal Wastewater for Increasing the Sludge Dewatering Efficiency. *Water*, 11(1), p.1-15

T

Tchamango, S. R., Darchen, A. (2018). Investigation and optimization of a new electrocoagulation reactor with horizontal bipolar electrodes: Effect of electrode structure on the reactor performances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), p.4546-4554.

Tchamango, SR, WandjiNgayo, K., BelibiBelibi, PD, Nkouam, F., Ngassoum, MB (2020). Treatment of a dairy effluent by classical electrocoagulation and indirect electrocoagulation with aluminum. *Separation Science and Technology*, p.1-12.

Tharaneedhar, V., SenthilKumar, P., Saravanan, A., Ravikumar, C., Jaikumar, V. (2017). Prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted corncob activated carbon. *Sustainable Materials and Technologies*, 11, p.1-11.

Tsitonaki A., Benjamin P., Michelle C., Hans M., Robert L. S., Poul L. B. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (40), 1, p. 55-91.

V

Villota N, Lomas J.M, Camarero L.M, (2018).Changes of turbidity during the oxidation of dihydroxylated benzenes by Fenton reagent and effect on dissolved oxygen, *Desalination and water Treatment*, 127, p.2-7.

W

Wang L., Zhang J., Zhao R., Li C., Li Y., Zhang C., (2010). Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 254 (1–3), p.68-74.

Z

Zoubilis A.I., Traskas., G. (2005).comparable evaluation of various commercially available aluminium-based coagulants for treatment of surface water and for the post-treatment of urban wastewater., *J. chem. technol. and biotech.*,80,10, p.1136-1147.

A large, horizontally-oriented oval with a light red gradient and a thin dark red border. The text is centered within this oval.

**CONCLUSION
GENERALE**

La laiterie industrielle locale étudiée, présente une pollution importante liée à sa forte charge organique des eaux déversées représentées essentiellement par les matières protéiques, glucidiques, lipidiques ainsi que des produits de nettoyage et de désinfection des appareils de production. Beaucoup d'auteurs préconisent de traiter ce type d'eaux par des traitements biologiques. Dans cette étude, il a été proposé un traitement physico-chimique adapté aux moyens et intérêts des petites entreprises à savoir le coût et la facilité d'emploi. Les techniques de traitement employées dans cette étude sont : l'électrocoagulation en mode batch, la coagulation-floculation, l'adsorption sur OFIP, l'oxydation chimique en présence de plusieurs oxydants (H_2O_2 , $K_2S_2O_8$, $NaOCl$) ainsi que l'EC/Fenton en présence du meilleur oxydant. L'optimisation de chacun de ces traitements par l'étude des effets de paramètres importants comme le pH, la concentration de substrat, température etc., a donné des résultats mitigés selon le type de traitement et la réduction de la turbidité ou de la DCO de l'eau à traiter. Pour l'EC avec des électrodes en aluminium, les conditions optimales sont obtenues pour une densité de courant de 15 mA/cm^2 , un pH libre à 7,03, une turbidité initiale de l'eau à 1000 NTU et une DCO de 2300 mg/L. Les taux de réduction de la turbidité et de la DCO sont de 99% et 80 % successivement. Comparativement à d'autres travaux la réduction de la DCO est quantitativement importante. Pour la boue formée après EC dans les conditions opératoires dictées précédemment, son volume est compris entre 130 et 270 mL de boue liquide/Litre d'eau traitée après un minimum de décantation de 30 min. Les volumes de boue liquide obtenus ne dépassent pas le gramme en masse sèche après étuvage de 48h à 80°C . L'analyse MEB avec EDS, a montré que la boue formée ne contient pas de composés toxiques ; elle pourrait être réutilisée en alimentation avicole ou autre étant donné sa richesse en éléments nutritifs. Cependant la présence d'aluminium en concentration appréciable dans la boue, nécessite un traitement complémentaire. Pour les mécanismes mises en jeu, des interactions complexes sont possibles entre les espèces réactives et formées aux électrodes en aluminium avec les particules colloïdales et organiques contenus dans les eaux résiduaires. Pour le coût opérationnel de la technique, il est approximativement de 8 DZD/m^3 d'eau traitée. Pour la technique de coagulation-floculation, les résultats obtenus à pH libre de l'eau de laiterie, 1000 NTU de turbidité initiale, 2300 mg/L en DCO initiale, ont montré que la dose de $Al_2(SO_4)_3$ nécessaire et suffisante pour une clarification maximale est de 300 mg/L. Dans ces conditions, les taux de réduction de la turbidité et de la DCO sont de 99% et 75 % successivement. Le coût opérationnel de la technique est approximativement de 7 DZD/m^3 d'eau traitée. Les mécanismes d'interaction observés dans ce procédé ont des similitudes à ceux discutés en EC.

La technique d'adsorption sur OFIP, a montré après caractérisation de l'adsorbant, l'aptitude de ce matériau à traiter les eaux de laiterie en dépit des faibles résultats de réduction de la turbidité et de la DCO. Dans les conditions optimales (1 g/L en OFIP, turbidité initiale 1000 NTU, DCO initiale de 2300 mg/L, pH libre à 7,03, une température ambiante à 21 °C), les taux de réduction de la turbidité et de la DCO sont de 55 % et 50 % successivement. Néanmoins cette technique d'adsorption sur OFIP comparée à d'autres études, semble être convenir étant donné qu'elle traite des effluents réels de laiterie. Les mécanismes de réduction de la turbidité ou la DCO, seraient attribués aux sites de surface et non à la porosité et la surface spécifique de l'OFIP qui sont faibles. Les autres techniques d'oxydation et d'électro-oxydation utilisés en présence d'oxydant NaOCl posent des problèmes d'efficacité et d'emploi de cet oxydant. Au regard de l'ensemble des résultats obtenus par chacune des techniques étudiées, l'EC et la coagulation chimique présentaient les meilleurs taux de réduction de la turbidité et de la DCO. Cependant l'adsorption sur OFIP pourrait être une autre alternative de traitement intéressante à explorer en étudiant d'autres conditions opératoires, car l'OFIP est un matériau abondant en Algérie et pourrait être employé à faible coût. En fin, il serait intéressant d'aborder autrement les techniques d'oxydation chimique et électrochimique en choisissant d'autres conditions opératoires et résoudre la problématique de l'aluminium dans les boues formées après EC et coagulation floculation.



RESUMES

Résumé

Cette étude a abordé différentes techniques de traitements des eaux résiduaires d'une laiterie locale à savoir l'électrocoagulation (EC), la coagulation/Floculation (CC), l'adsorption sur OFIP (Ad), l'oxydation chimique (OC) et électrochimique (EC et EC/Fenton) en présence d'oxydants chimiques. L'expérimentation avec optimisation de chacune de ces techniques a montré que l'EC et la coagulation chimique présentaient les meilleurs taux de réduction de la turbidité (99% et 95 %) et de la DCO (80% à 75%) successivement. Néanmoins, l'EC présente un coût opérationnel 10 fois plus élevé que celui de la CC. Pour le procédé d'adsorption sur OFIP, il pourrait être une autre alternative de traitement intéressante à explorer en étudiant d'autres conditions opératoires, car l'OFIP est un matériau abondant en Algérie et pourrait être employé à faible coût. Les autres techniques d'oxydation et électrooxydation utilisées en présence du meilleur oxydant (NaOCl), elles posent problème d'efficacité et de l'emploi de cet oxydant. Compte tenu des avantages et des inconvénients de chaque technique, le choix de l'application de l'un ou l'autre procédé, nécessite de faire un compromis en relation avec les objectifs recherchés.

Mots Clés: Traitement, Electrocoagulation, Coagulation/Floculation, Adsorption, POA, Comparative, Eaux résiduaires, OFIP, Laiterie.

Abstract

This study addressed different techniques for treating wastewater from a local dairy, namely electrocoagulation (EC), coagulation / Flocculation (CC), adsorption on OFIP (Ad), chemical oxidation (OC) and electrochemical (EC and EC/Fenton) in the presence of chemical oxidants. Experimentation with optimization of each of these techniques has shown that EC and chemical coagulation have the best reduction rates in turbidity (95-99%) and COD (75-80%). However, EC has an operational cost 10 times higher than that of CC. For the OFIP adsorption process, it could be another interesting treatment alternative to explore by studying other operating conditions, because OFIP is an abundant material in Algeria and could be used at low cost. The other oxidation and electro-oxidation techniques used in the presence of the best oxidant (NaOCl), they pose a problem of efficiency and the use of this oxidant. Taking into account the advantages and disadvantages of each technique, the choice of the application of one or the other process, requires to make a compromise in relation to the desired objectives.

Keywords: Treatment, Electrocoagulation, Coagulation/Flocculation, Adsorption, POA, Comparative, Wastewater, OFIP, Dairy.

ملخص

تناولنا في هذه الدراسة تقنيات مختلفة لمعالجة مياه الصرف المصنعية لمنتجات الألبان المحلية ، مثل التخليخ الكهربائي (EC) ، التخليخ / التكتل (CC) ، الادمصاص باستعمال OFIP ، الأكسدة الكيمائية (OC) والكهروكيمائية (EC و EC / Fenton) في وجود العديد من المؤكسدات الكيمائية. حيث أظهرت نتائج هذه التجارب مع مختلف الشروط التجريبية أن تقنية EC والتخليخ الكيمائي CC قدموا أفضل معدلات لتقليل التعكر (99% و 95%) و COD من 80% إلى 75% على التوالي. ومع ذلك ، فإن EC لديها تكلفة تشغيلية أعلى بعشر مرات من تكلفة CC.

اما بالنسبة لعملية الامتزاز OFIP ، يمكن أن يكون بديلاً علاجياً مثيراً للاهتمام لاستكشافه من خلال دراسة ظروف تجريبية اخرى وهذا راجع لأن مادة OFIP وفيرة في الجزائر ويمكن استخدامها بتكلفة منخفضة. اما بالنسبة لتقنيات الأكسدة والأكسدة الكهربية الأخرى المستخدمة في وجود أفضل مادة مؤكسدة (NaOCl) ، فإنها تشكل مشكلة في الكفاءة واستخدام هذا العامل المؤكسد. مع الأخذ في عين الاعتبار مزايا وعيوب كل تقنية ، و لكي يتم اختيار كل عملية يتطلب تقديم شروط تجريبية لكل تقنية مستعملة للوصول لنتائج مرضية ولتتم استعمالها فيما يتعلق بالأهداف المرجوة.

الكلمات المفتاحية: العلاج ، التخليخ الكهربائي ، التخليخ / التكتل ، الادمصاص ، POA ، المقارنة ، مياه الصرف المصنعية ، OFIP ، منتجات الألبان.



PUBLICATION

Comparative study between electrocoagulation and adsorption on the *Opuntia ficus indica* powder for industrial dairy wastewater treatment

Rahma Abrane*, Sabir Hazourli, Amina Eulmi

Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Badji-Mokhtar University, B.P. 12, Annaba 23000, Algeria, Tel. +213671525982; email: rahmaabrane148@gmail.com (R. Abrane), Tel. +213699287981; email: hazourlisab@yahoo.fr (S. Hazourli), Tel. +213776511362; email: eulmi94@gmail.com (A. Eulmi)

Received 23 November 2020; Accepted 9 April 2021

ABSTRACT

Dairy wastewater constitutes an essentially organic polluting load. Considering the environmental nuisances generated, treatment is essential. In the present study, two treatment techniques recognized for their easy and inexpensive applications have been optimized on real water from a local dairy industry namely electrocoagulation (EC) and adsorption on *Opuntia ficus-indica* powder: OFIP. The application of the cactus species for water treatment is relatively recent, even less for the adsorption process. The characteristic of this biomaterial, with high potential for recovery and available in many countries all year round, lies in the fact that it has considerable adsorbing power on its surface sites. Whether in EC or adsorption on OFIP, the results of monitoring the parameters continuously (chemical oxygen demand (COD), turbidity) and punctual (biochemical oxygen demand (BOD₅), Kjeldahl nitrogen, phosphorus, fat) are satisfactory. All the parameters measured after these treatments have values that meet the local standardization requirements for industrial aqueous residues. For comparison purposes, the EC gives turbidity (99%) and COD (80%) reduction rates higher than those of adsorption on OFIP but an operational cost 10 times more. However, given the advantages and disadvantages of each technique, the choice of the application of one or the other process requires a compromise to be made in relation to the objectives sought.

Keywords: Electrocoagulation; Cacti; Adsorption; Dairy wastewater; Treatment

1. Introduction

Milk and its derivatives (yogurt, cheese, etc.) have a privileged place in the dietary balance. The world demographic growth increases the need for these materials with high nutritional qualities. Animal production is no longer enough, especially in countries affected by a draught; this is why many dairy industries have been developed to reconstitute milk based on powder [1]. However, significant milk production requires high water consumption for the manufacturing, cleaning, and disinfection of production devices [2]. Unfortunately, a considerable volume of water in the form of wastewater is often not reused with an organic

load essentially [3]. This organic load would be a vital nutritional supplement to the bacterial biomass conventionally present in this type of water [4], which can cause a biological degradation of the aqueous medium or even its possible eutrophication [5]. In a general way, this wastewater has a considerable negative impact on aquatic flora and fauna [6]; hence the need to treat it, to remedy this organic load problem. Many authors offer aerobic or anaerobic biological treatments [7,8]. Despite their effectiveness; these types of treatment are often excluded by many countries with modest means of investment. To meet this economic requirement while keeping the quality criteria of the treated water, physicochemical clarification processes are chosen. To this end,

* Corresponding author.

it is decided to clarify the wastewater from a local dairy, by two techniques: electrocoagulation (EC) and adsorption in the presence of a potential and promising adsorbent namely powder of *Opuntia ficus-indica* (OFIP), also known as prickly pear. The OFIP has been used for a long time because of its medicinal properties [9] and as a food intake [10]. The application of cactus species for water treatment is relatively recent, even less for the adsorption process [11–13].

Particular attention is paid to this natural biomaterial instead of traditional sorbents, because of its abundance in the world, especially in the Mediterranean region; at its low possible operating cost, and above all respectful of the environment.

Despite their use in dairy water treatment, the two techniques chosen for this study were not carried out under the conditions chosen in real water, and especially in the presence of OFIP for adsorption. Despite their seniority, they are still sought after in many industrial, medical, and other fields [14]. The reasons for the renewed attention and high uses are: efficiency, speed of treatment, easy application, as well as reduce the environmental nuisance in comparison with other techniques [15]. The EC is based on the principle of the soluble anode (Al or Fe). The application of a suitable current density in an aqueous medium generates an agglomeration of the cations formed (Al^{3+} or Fe^{3+}) with the organic matter resulting in decantation in two phases: clarified water plus mud [3]. For adsorption, it is a process of separation or filtration of adsorbate (organic or metallic materials) by an adsorbent (conventional material or biomaterial). The choice of adsorbent conditions the effectiveness of the treatment. This is why knowledge of the physico-chemical characteristics, structure, and texture of the material is necessary for any adsorption study [16]. The optimization of each of the two techniques was carried out on the basis of tests of the influences of a certain number of important operating parameters in[on] the treatment. For batch EC with two aluminum electrodes, the influences of the current density, temperature, and initial turbidity of the effluent were studied. For batch adsorption in the presence of OFIP, the mass of material, temperature, and initial turbidity are tested. The variation of pH has not been studied, to remain at free pH and close to neutrality and also avoid treating water at acid pH values causing phenomena of chemical precipitation of colloidal matter and not adsorption. For each of the chosen processes, the effectiveness of the treatment is measured by the parameters of turbidity and chemical oxygen demand (COD). Other parameters such as biochemical oxygen demand (BOD_5), phosphorus, fat, etc., are measured before and at the end of each treatment. In addition to the comparative efficacy results, mechanisms and operational cost calculations are discussed.

2. Materials and methods

2.1. Wastewater: sampling, parameters, and analytical methods

The wastewater sampling from the dairy studied is carried out at the main collector. The rhythm and the method of sampling wastewater at high and low flow rates are reported in the work of Hazourli et al. [17]. These waters are mainly composed of constituents of milk and its

derivatives, but also residues of cleaning and disinfecting products from production installations. The sampling of an average volume of 50 L of wastewater spanned a full day of activity in the production workshops. The measurements of turbidity, COD, BOD_5 , phosphorus, Kjeldahl nitrogen, and fats, are carried out according to standardized analysis methods [18]. All the used chemicals are of recognized analytical purity (Sigma-Aldrich®, UK). The ultra-pure water which is used to prepare the solutions has a resistivity of 18 M Ω cm. The characterization of the waters studied by Hazourli et al. [17] and Aitbara et al. [19] showed a similarity of the results with those obtained (Table 1). The turbidity and COD parameters analyzed continuously, have relative error averages of $\pm 5\%$ and 10% successively. The turbidity is carried out using a UV-visible spectrophotometer (Jenway 7315), whereas COD has carried out the method of chemical digestion of water (APHA, 2005). Whether in EC or adsorption on OFIP, the calculation of the pollution reduction rate of a given parameter X, expressed as a percentage TX(%), is based on the following equation:

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

where $C_i X$ and $C_f X$: values of a parameter before and after treatment successively.

Whether in adsorption on aluminum hydroxides (in EC) or in adsorption on cactus, the amount of adsorbed material is calculated according to Eq. (2):

$$q_t = \frac{(T_0 - T_f)V}{m} \quad (2)$$

where T_0 and T_f are the initial and equilibrium turbidity or COD measurement values respectively, V is the volume of water to be treated, m is the weight of OFIP (in adsorption), and weight of electrode dissolved (in EC), estimated according to Faraday's Law [Eq. (3)].

$$C_{\text{Al}} = \frac{M_w \times I \times t_{\text{react}}}{n \times F \times V} \quad (3)$$

where M_w is the molecular mass of electrode ($M_{w,\text{Al}} = 0.02698 \text{ kg mol}^{-1}$), t_{react} is operating time (s), n is the number of electrons transferred ($n_{\text{Al}} = 3$), and F is Faraday's constant ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$).

Table 1
Dairy wastewater properties

| Average values | Wastewater before treatment |
|---|-----------------------------|
| COD ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 2,300 |
| Turbidity (NTU) | 1,000 |
| BOD_5 ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) | 1,260 |
| Phosphorus (mg L^{-1}) | 45 |
| Kjeldahl nitrogen | 138 |
| Total fat (mg L^{-1}) | 64 |

On the other hand, in EC, the consumed energy by the unit of treated wastewater volume is given by Eq. (4). [19,20].

$$E \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} = \frac{U \times I \times t_{\text{react}}}{V} \quad (4)$$

where U is cell voltage (V), i is current (A), t_{react} is operating time (h), and v is the volume (m^3) of the wastewater.

2.2. Preparation and characterization of OFIP for adsorption

The prickly pear snowshoes collected from local agricultural fields in the city of Tébessa (Algeria) were washed thoroughly with double-distilled water to remove dust and surface impurities. Once the thorns were removed, the racket was cut into approximately 1 cm^2 dice and then dried in an oven at 105°C for 72 h to evaporate all the residual moisture. The dried mass was ground and the particle size fraction less than 1 mm in diameter was kept for the adsorption tests (Figs. 1a and b). Fine grinding and sieving are made possible thanks to a JanKe and KunKel IKA labortechnik brand device. Part of the dry matter was intended for the characterization of the material, which is necessary to explain the adsorption mechanisms. Thus, the structure and texture parameters of OFIP were examined. The parameters tested are the specific surface analyzed according to the traditional method of Brunauer, Emmet, and Teller (BET) [21], using a device (Thermo Quest Sorptomatic 1990, Italy). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed by the standard method with KBr disk, at room temperature between 600 and $4,000 \text{ cm}^{-1}$, using a Shimadzu spectrometer (Japan). To visualize the morphology of OFIP, scanning electron microscopy (SEM) was used using a Philips XL-3 CP microscope (Belgium). X-ray diffraction (XRD) was performed on an X-ray diffractometer (Philips X'PERT PANalytical, Almelo, Netherlands) with $\text{CuK}\alpha$ radiation at $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, operating at 50.0 kV and 200.0 mA. The point of zero charges of OFIP (PZC) was carried out from 50 mL of 0.1 M NaCl solutions transferred to a series of 100 mL beakers containing aqueous solutions adjusted to pH between 2 and 12 with HCl or NaOH (0.1 M). A mass of 0.1 g of OFIP was added to each beaker for stirring the suspension for 24 h at 150 rpm. The final pH is measured to determine the PZC of OFIP by plotting the curve of final pH-initial pH as a function of the initial pH [22].



Fig. 1. Prickly pear racket (a) dried, crushed, and sieved (b).

2.3. EC equipment and experimental procedure

All the EC treatment tests for dairy wastewater were carried out in the batch reactor presented in Fig. 2. The choice of this equipment (dimensions of the electrodes and the reactor, methods of connecting the electrodes, and circulating the water to be treated) was motivated by the fact that it is already used successfully in our laboratory. It has shown its ability to remove food coloring [23] and to clarify industrial mining wastewater [24]. The assembly comprises a cylindrical glass reactor of 1 L capacity, thermoregulated, and in which two identical aluminum electrodes are immersed. The flat and parallel electrodes, of the total submerged surface of 45 and 36 cm^2 , respectively, are spaced 1 cm apart in order to minimize the ohmic drop in the reactor. The connection between the electrodes is of monopolar type, where a given current density is applied by means of a potentiostat (Metrix-AX-502). Sufficient conductivity (3.2 ms cm^{-1}) of the solution to be treated was ensured by the addition of 1.5 g L^{-1} of NaCl in the reactor. After each test and in order to remove the residues and salt deposits mainly coming from the wastewater, the electrodes and the reactor are cleaned and then rinsed with HCl (0.1 M) and the double-distilled water successively. The reactor assembly and electrodes are then dried before being reused. The water to be treated is placed in the reactor with mechanical stirring at 200 rpm for a reaction time to be optimized.

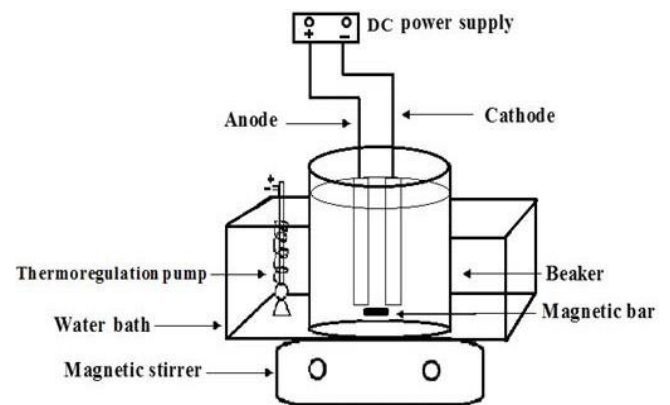


Fig. 2. Equipment used in EC.

At the end of each experiment, the treated water is decanted for 30 min minimum, in order to achieve good clarification. After decantation, approximately 50 mL of supernatant is sampled to measure the turbidity and the COD or the other chosen parameters for this study. Optimizing the EC required studying the influence of a number of important operating parameters such as current density and reaction time, initial water turbidity, and temperature.

2.4. Recovery and analysis of the mud formed after EC treatment

At the end of each EC test and after minimum decantation of 30 min of the treated water, the mud is measured in the reactor. This volume of liquid sludge is converted into dry sludge by introducing the liquid sludge in an oven at 80°C for 24 h until reaches a constant weight. On the dry mud obtained, the morphology and the elemental composition were studied using SEM (Zeiss Evo15) and EDS (EDX 5 detector), respectively. Some heavy metals recommended by the European Commission [25] such as chromium, copper, lead, nickel, and zinc were first extracted from 200 mg of dry sludge by oxidative mineralization (10 mL of 65% HNO₃ and 5 mL of H₂O₂ at 20%) on microwave (Ethos Milestone). The recovered suspension is filtered at 0.45 μm then adjusted to 50 mL with ultra-pure water of 18.2 MΩ cm. These mineralized elements were analyzed by the atomic emission plasma torch (ICPAES-Model Panorama 61). All measurements were reproduced on at least two identical samples of liquid or dry mud.

2.5. Adsorption equipment on OFIP and experimental procedure

This batch adsorption part required optimization tests where the particle size of the OFIP and the contact or equilibrium time were optimized beforehand and kept constant at 1 mm and 60 min successively for all subsequent tests of adsorption. Also, the pH of the solutions is not varied (pH_{free} = 7.03) to keep it within a pH range of natural waters in general, but also for comparison purposes with the EC treatment which is at its optimum efficiency at this pH. The tests concerned with the optimization are the influences of OFIP concentration, initial turbidity, and temperature. For the influence OFIP concentration, the

masses tested are between 0.005 and 0.1 g; for the influence of the initial turbidity, the waters tested have turbidities of between 100 and 1,000 NTU; whereas for the temperature it is between 10°C and 40°C. For each of these influences, 50 mL of wastewater containing OFIP is stirred at 200 rpm for a contact time of 60 min. After this time, the mixture was filtered to analyze in the filtrate: turbidity, COD, etc. The calculation of the reduction rate for each of the parameters considered is expressed according to Eq. (1). While their quantities are fixed on the adsorbent by Eq. (2).

3. Results and discussion

3.1. Results of EC treatment of dairy wastewater

3.1.1. Influence of current density

It is well-known that the current density controls the EC process in terms of the quantity of coagulant distributed in solution, the speed and the size of the bubbles produced at the electrodes as well as the electrolysis time [19,20]. The influence of this parameter on the efficiency of the EC treatment was carried out at densities of 3–20 mA cm⁻² while keeping constant: the free pH at 7.03 and the initial turbidity at around 1,000 NTU (Fig. 3). It can be noted that the efficiencies of water clarification and the reduction of COD increase with increasing current density. Thus, the electrolysis time is shorter the higher the current density. In this case, there is more coagulant (aluminum) available per unit of time resulting in maximum treatment efficiency. Consequently, the optimal density chosen for the subsequent experiments is that of 15 mA cm⁻² with a short reaction time of 15 min.

3.1.2. Influence of initial turbidity

Dairy water is recognized as a colloidal solution composed of organic matter, especially protein. The study of the dilution of this water was necessary given the importance of the turbidity/quantity of colloidal particles relationship [26]. This study was carried out by carrying out, from wastewater at 1,000 NTU, dilutions of 100, 300, 500, 700, and 900 NTU. For each of these solutions, at a current density of 15 mA cm⁻², a reaction time of 15 min, and a free pH at 7.03, the results of the EC tests (Fig. 4), showed strong

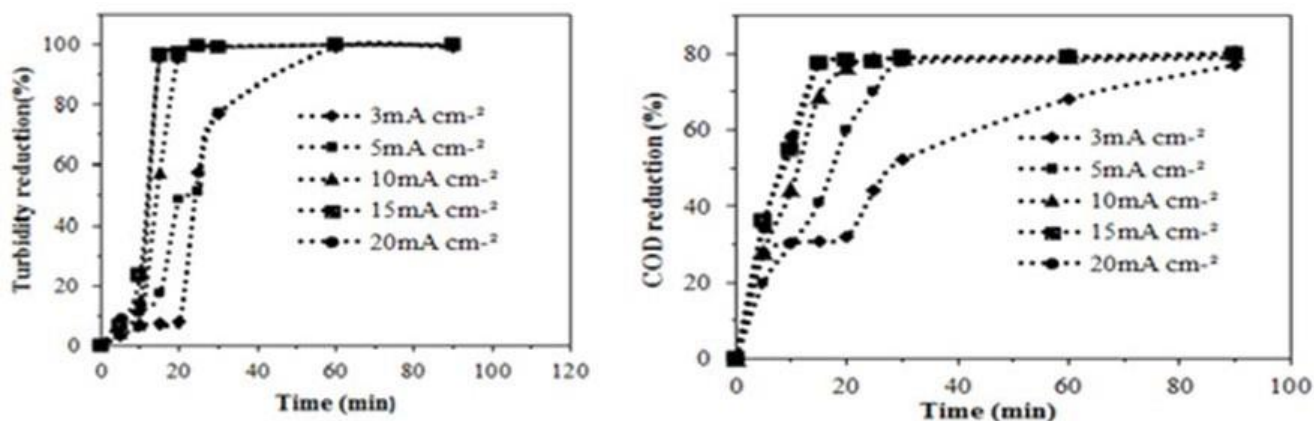


Fig. 3. Effects of current density and reaction time on the reduction of turbidity (a) and COD (b).

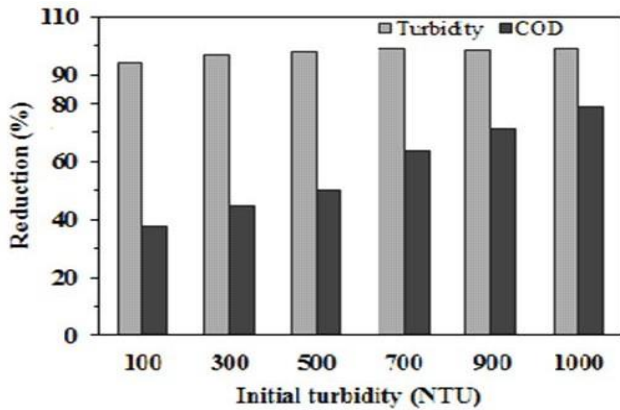


Fig. 4. Influence of the variation of the initial turbidity on the efficiency of the EC.

reductions in turbidity regardless of the turbidity tested (>95%) and a marked improvement in the efficiency of COD removal from the least turbid to the most turbid solution (from 40% for 100 NTU to 80% for 1,000 NTU). For each of the turbidities tested, the reduction efficiency rate was high; it would be linked to the applied current density which is sufficient to supply the aluminum necessary for clarification, that is to say, the formation of flocs decantable aluminum hydroxides. For COD, the increasing reduction rate from low turbidity to highest would be attributed to the increase in degradable protein materials. This result was also reported by Şengilli and Özacar [27] when reducing COD and fats from dairy wastewater in a batch system.

3.1.3. Influence of the initial temperature

The effect of temperature on the EC is very little studied, despite the fact that this process has been known for a long time and that industrial installations are often outside at room temperature or in premises with low heating. In this study, all the tests were carried out at room temperature. However, in order to observe the effect of the temperature on the treatment of EC, the temperatures ranging between 10°C and 40°C were tested by keeping constant the free pH of the solution (7.03), a current density at 15 mA cm⁻², a reaction time of 15 min, and initial turbidity of 1,000 NTU. The results compared to room temperature (Fig. 5) show an efficiency reduction of around 10% for turbidity and around 15% for COD corresponding to temperatures of 10°C, 20°C, and 40°C. This could be linked to the kinetics of formation of the flocks of aluminum hydroxides slowed down at low temperature, fast and stable at 20°C, but mobile, unstable, and dissociable beyond this temperature [28]. Reported that a temperature rise increased the solubility of the formed aluminum hydroxide precipitates. Similar results have been observed in a continuous treatment of dairy wastewater [19].

3.2. Data on the mud formed after EC treatment

One of the disadvantages of the CE technique is the production of sludge [14]. This production is closely related to the applied current density and the particles in the solution

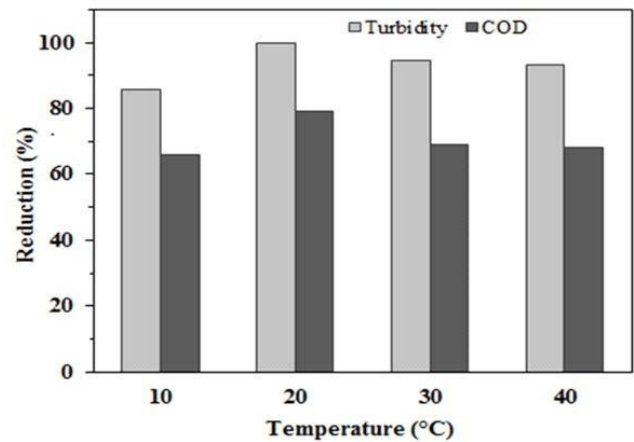


Fig. 5. Influence of the variation of the initial temperature on the efficiency of the EC.

[29]. The tests (Fig. 6) showed that the volume of liquid mud formed at the end of EC treatment is proportional to the applied density. At optimum density, the volume of mud is between 200 and 250 mL L⁻¹ of treated water, which corresponds to approximately 1 g of dry sludge per liter of treated water. This result is similar to that obtained by Aitbara et al. [19] to treat the same dairy water in EC at continuous mode. Despite the low mass of mud obtained, its recovery remains possible. This type of mud has long been valued; for example in poultry feed [30]. Characterization of the sludge formed after EC is necessary to assess the possibility of its reuse or treatment. For this, the mud recovered under optimal conditions of treatment efficiency by EC was analyzed by SEM, and the elemental composition by EDS as well as some heavy metals often sought in the sludge. The SEM image and the elemental composition of the sludge analyzed by EDS are shown in Fig. 7. The SEM image (Fig. 7a) showed granular clusters of particulate flocs (aluminum hydroxides/organic materials) which can serve as an adsorbent. Indeed Sassi et al. [31] have used dairy sludge as an adsorbent to eliminate by adsorption of Pb and Cd at 100 ppm in synthetic solution. On the other hand, the elemental composition of the sludge expressed as a weight fraction of the total weight of atoms in the sample (% by weight) (Fig. 7b) showed that carbon and oxygen represented the majority proportion compared to other elements. The presence of silicon was attributed to the glass slit used for the EDS analysis of the sample. The appreciable concentrations of calcium and aluminum are attributed successively to the calcium-rich whey discharged in the wastewater and to the aluminum electrodes used for the EC. Only aluminum would be problematic in the case of the use of sludge in the food sector; additional treatment of the sludge is therefore necessary. For example [32], treated textile sludge containing aluminum and chromium by electrokinetic or electromigration treatment. Nevertheless, in soil amendment, the presence of aluminum in the sludge can have rather beneficial effects. Indeed, a recent long-term incubation study has shown that aluminum has a sequestering power on reactive phosphorus and did not negatively affect plant-available phosphorus [33]. Aluminum can also have a positive effect

on reducing ammonia volatilization and phosphorus losses through runoff without increased runoff and Al availability in soils or aluminum uptake by plants [34]. For the analysis of heavy metals in the sludge studied, the results showed very low concentration values of chromium, copper, lead, nickel, and zinc at 6.1, 39.2, 4.9, 3.8, and 325 mg kg⁻¹ successively. Copper and zinc are in the majority but can constitute micronutrients necessary for plants [35]. All heavy metal values remain significantly lower than those recommended for an acceptable quality of compost derived from bio-waste ([36]: the best reference in the absence of a more specific norm).

4. Results of the adsorption treatment of dairy wastewater by OFIP

4.1. Characterization of OFIP

The characterization of the structure and texture of a material is necessary before any adsorption study.

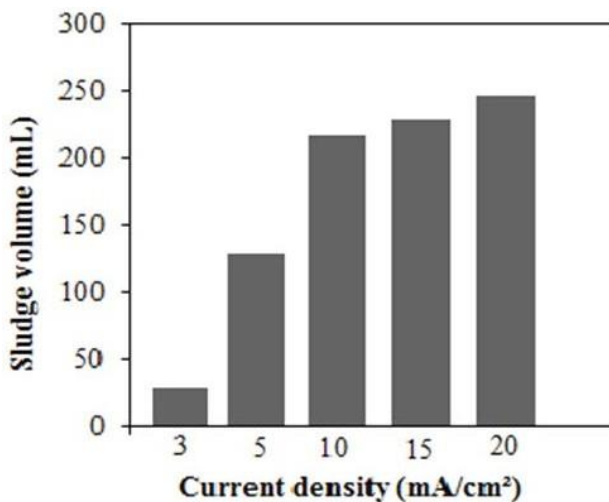


Fig. 6. Effect of current density on mud production after EC.

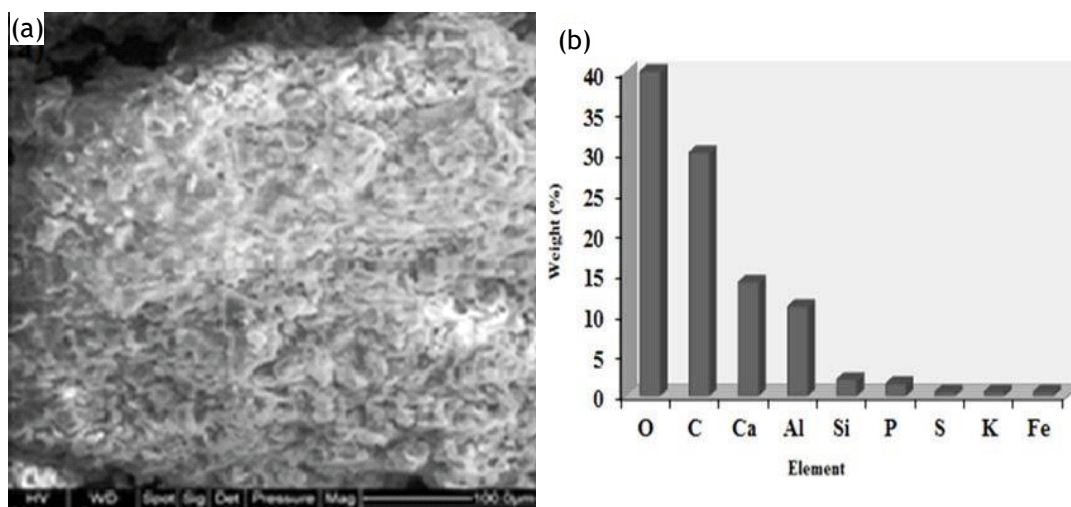


Fig. 7. SEM image (a) and the weight composition of mud formed after EC (b).

This would help better understand the phenomenon at the adsorbent/adsorbate interface. The surface structure and morphology of OFIP powders were revealed by SEM (Fig. 8a), shows a structure with firm and rigid-looking laminated layers in the presence of cavities of disparate sizes favorable to adsorption. Microcrystallites arranged in a disordered manner can also be observed (Fig. 8b). According to Malainine et al. [37], these crystallites of millimetric sizes and star-shaped and spiny forms, are calcium oxalates or whewellite. XRD analysis (Fig. 9) indicates that OFIP contains these whewellite microcrystallites or complex polymorphous hydrated crystals. The signal intensity produced is negligible compared to metal. The OFIP has a specific surface (BET) of 0.41 m² g⁻¹. This surface value is close to that of an OFIP of Morocco found at 0.53 m² g⁻¹ [38]. This small surface does not exclude the adsorbing power of OFIP given the presence on its surface of functions or sites confirmed by the IR spectrum. This IR spectrum (Fig. 10) shows that the surface of the material is lined with a variety of organic functional groups. Several bands are observed; the widest is between 3,200 and 3,600 cm⁻¹ (conformation 3) corresponding to the elongation of the O–H bonds. The bands from 2,846.7 to 2,923.8 cm⁻¹ (conformation 4) are due, respectively, to the asymmetric elongation vibrations of CH₂ and the symmetrical elongation of –CH₃ of aliphatic acids. The narrow and intense band at 1,700 cm⁻¹ (conformation 5) is due to the vibrations of the bonds: C–O. The band at 1,500 cm⁻¹ (conformation 6) is due to the vibration of elongation of the carboxylic groups. The band observed at 1,370.45 cm⁻¹ (conformation 7) reflects vibrations of the symmetrical or asymmetric valence of the carboxylic groups of pectins. The narrowband at 1,319.2 cm⁻¹ (conformation 8) comes from the vibration of elongation of the –OH groups of the phenolic compounds. The band at 1,026 cm⁻¹ (conformation 9) could be due to the vibration of the C–O–C or –OH groups and of the polysaccharides. Absorption bands in the region of wave numbers less than 800 cm⁻¹ (conformation 10 and 11) can be attributed to nitrogen bioligands. The point of zero charge (PZC) of OFIP is obtained at pH 5.6 (Fig. 11). Above this pH value, the surface of the material is negative

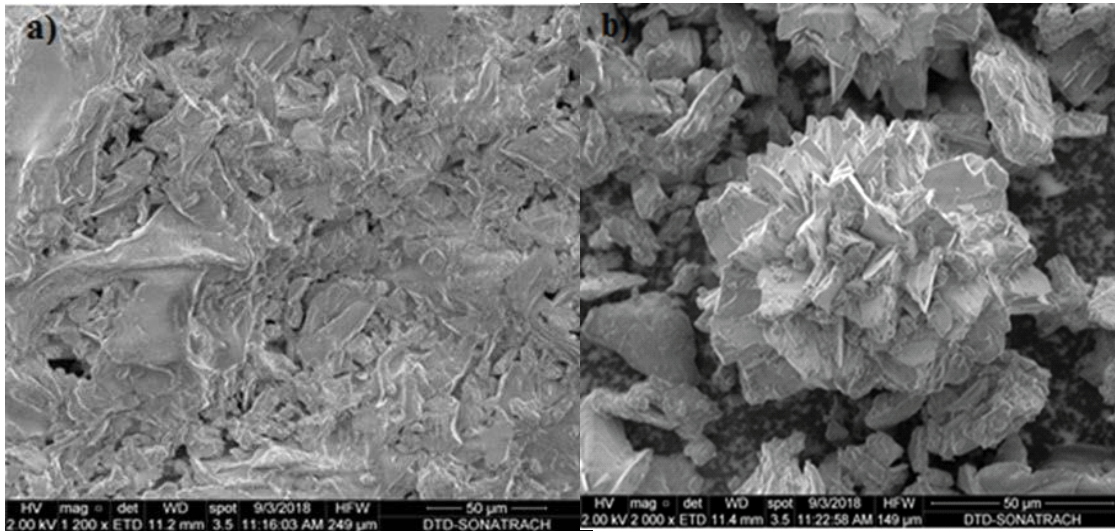


Fig. 8. SEM images of OFIP (a) at 1,200× magnification and (b) at 2,000× magnification.

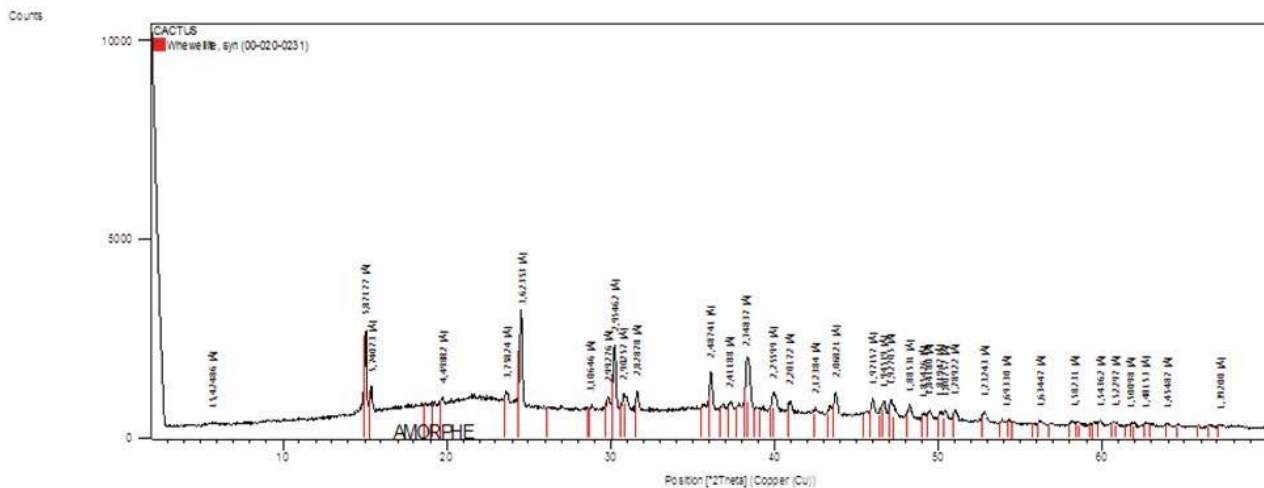


Fig. 9. Diffractogram of the OFIP.

but below, its surface is positive. The PZC value is in agreement with the free pH of the OFIP solution which is 4.7.

4.2. Optimization of operating parameters

4.2.1. Influence of OFIP concentration

The tests are carried out at concentrations between 0.1 and 2 g L⁻¹ in OFIP while keeping the following parameters constant: initial turbidity at 1,000 NTU, a free pH at 7.03, an ambient temperature at around 21°C, an optimal contact time at 30 min, and a particle size of the material at 1 mm. The results presented in Fig. 12 show that the optimal OFIP concentration is 1 g L⁻¹ for an efficiency rate of 55% for turbidity and 50% for COD; which corresponds to 544 NTU g⁻¹ and 1,188.16 mg COD g⁻¹ successively. Below this adsorbent concentration, the yield is approximately 50% for turbidity and 40% for COD. This behavior is often associated with an

increase in the number of surface sites available with the increase in the biosorbent [39]. On the other hand, beyond the optimal concentration of adsorbent, a reduction in the yield of at least 5% is observed, whether for turbidity or COD. This would be the consequence of a partial aggregation of little dissociated organic particles, which results in a reduction in the specific surface available for adsorption. Various authors have also reported this decrease in adsorption after optimization of the adsorbent concentration [38].

4.2.2. Influence of initial turbidity

The effect of the initial turbidity was tested between 100 and 1,000 NTU corresponding to a COD of between 259.4 and 2,300 mg L⁻¹, a free pH at 7.03, an ambient temperature at around 21°C and an optimal time 30 min adsorption in the presence of 1 g L⁻¹ of OFIP. The results

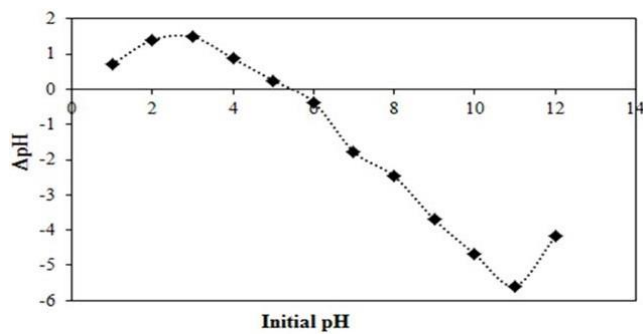
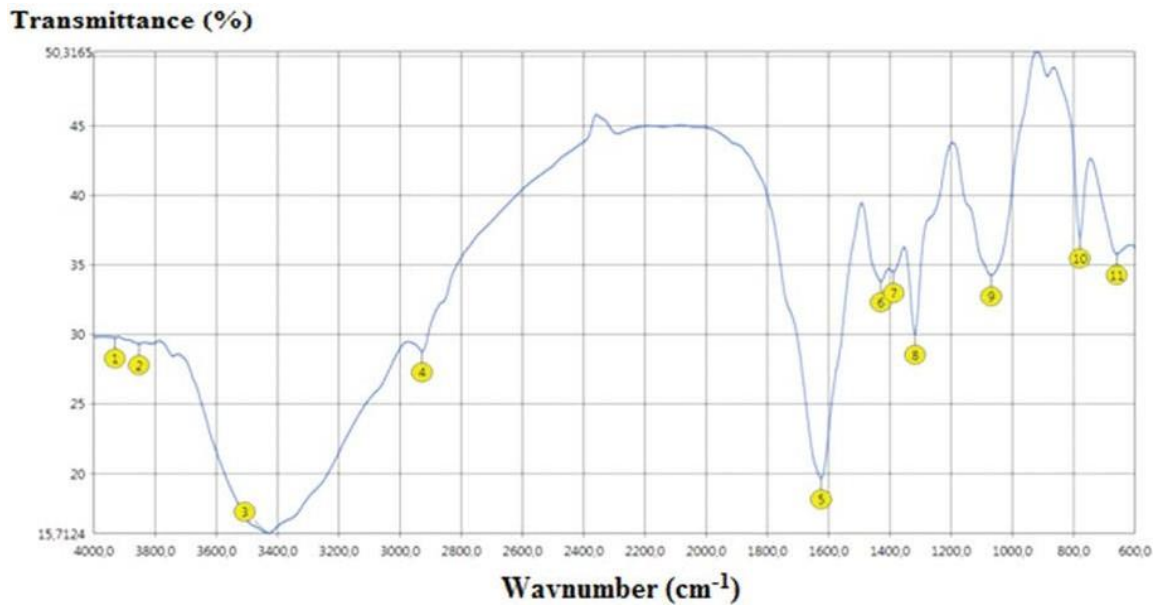


Fig. 11. Point of zero charges of OFIP.

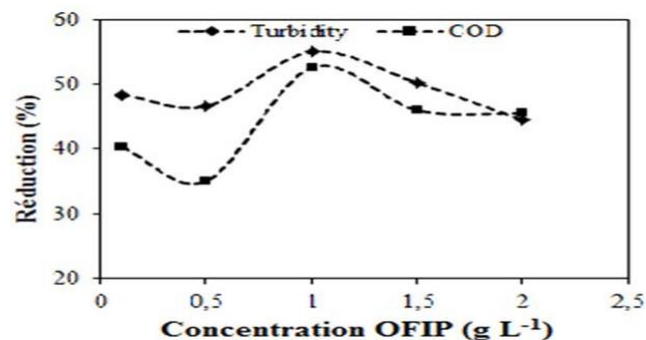


Fig. 12. Effect of OFIP concentration on the effectiveness treatment of turbidity and COD.

(Fig. 13) show that the absorption rate of turbidity decreases slightly but remains between 55% and 60%. For COD, the reduction rate increases with increasing initial turbidity; the reduction rate doubles at the extreme values

of turbidity; 25% for the initial turbidity 100 NTU and 50%

for 1,000 NTU. For turbidity, the decrease in adsorption efficiency at high turbidity (1,000 NTU) and its increase at low turbidity (100 NTU) could be explained in a similar way as for the effect of the concentration of the biosorbent. At low turbidity, there would be an increase in the number of surface sites available, and at high turbidity, an effect of partial aggregation of little dissociated organic particles and reduction of the specific surface available for adsorption [38,39]. For the gradual increase in the efficiency of the COD with the increase in the initial turbidity, it would be linked to the strong gradient of negatively charged organic particles leading to their attractions from the aqueous solution to the surface sites of OFIP. Similar adsorption behavior for dairy wastewater has been reported by [29] but for commercial activated carbon.

4.2.3. Influence of the initial temperature

The effect of the initial temperature was tested between 10°C and 40°C, for initial turbidity at 1,000 NTU corresponding to a COD of approximately 2,300 mg L⁻¹, a free pH at 7.03, an optimal adsorption time of 30 min, in the presence of 1 g L⁻¹ of OFIP. The results (Fig. 14) show that at low (10°C) and high (30°C and 40°C) temperatures, the reduction rates of turbidity and COD decrease. The optimal reduction rates are obtained at room temperature close to 20°C; 55% for turbidity and close to 50% for COD. At high temperatures (30°C and 40°C), the reduction in the attraction forces of the adsorbent for organic particles in an aqueous solution (low viscosity, high mobility) would rather favor repulsion. At low temperatures (10°C), the viscosity of water is higher, thus limiting the interaction between organic particles and OFIP. Pathak et al. [40] reported a similar discussion on dairy waters with rice husk as an adsorbent. Similarly, Chakraborty et al. [41] remove a dye from modified rice husk.

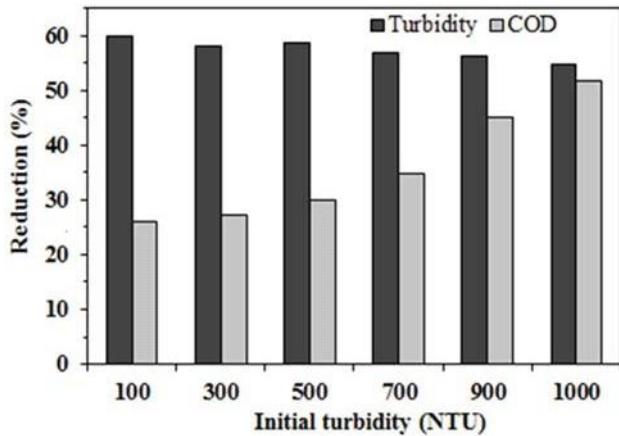


Fig. 13. Effect of variation of initial turbidity on the treatment effectiveness of turbidity and COD.

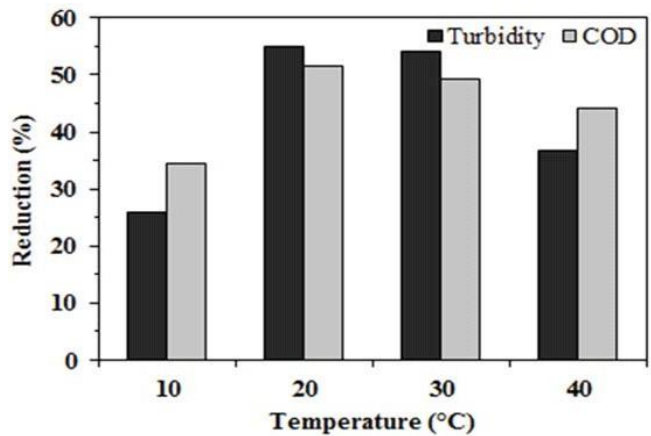


Fig. 14. Effect of variation in water temperature on the treatment effectiveness of turbidity and COD.

4.3. Comparative results of EC treatments of adsorption and mechanisms

4.3.1. Comparative efficacy of EC and adsorption treatments on OFIP

The quantitative analysis of the turbidity parameters, COD, BOD₅, phosphorus, Kjeldahl nitrogen, and total fat, is essential and often carried in the search of quality control of dairy wastewater [3,29,42]. The analysis results of the water studied (Table 2) show a very significant reduction in the initial pollution for all the parameters considered; whether for EC treatment or for adsorption on OFIP. The residual values of the parameters at the end of each treatment are for the majority, lower than the country's industrial rejection standards [43]. This treated water could be reused for agricultural needs or discharged into rivers without major risks for the environment. With regard to the choice of OFIP for the adsorption of dairy water, for the parameters and operating conditions considered, Table 3 shows that OFIP could be used as a potential adsorbent all the more since it is abundant and environmentally friendly.

4.3.2. Comparative study of energy consumption and cost of EC and adsorption treatments on OFIP

This comparative study of energy consumption and cost of the two treatment processes studied under optimal

conditions of efficiency took into account the consumption of aluminum for the EC and energy consumption essentially. In EC or adsorption, the prices of the agitators were not taken into account in this economic evaluation. They are included in the fixed ratios. Thus, the equations for calculating operational costs are represented by Eq. (5) for the EC (sum of Eqs. (3) and (4) and the energy consumed by the agitator) and Eq. (6) for adsorption on OFIP.

$$OC = a \cdot E + a \cdot E_{Stirrer} + b \cdot C_{Al^{3+}} \tag{5}$$

$$OC = a \cdot E_{Stirrer} + c \cdot \text{Quantity}_{(OFIP)} \tag{6}$$

where (a) and (b) are ratios for the calculation of international market prices for energy and chemicals for the year 2011. They are successively 0.05 US \$ kWh⁻¹, or ~ 4 DZD kWh⁻¹, and 3.08 \$ kg⁻¹, or ~ 240 DZD kg⁻¹ of aluminum. The c.Quantity_(OFIP) part of Eq. (6) may be overlooked since OFIP is not currently considered a marketable product and therefore the ratio (c) is zero. The operational cost for adsorption on OFIP is then represented by Eq. (7).

$$OC = a \cdot E_{Stirrer} \tag{7}$$

where E_{Stirrer} is the energy consumed by the agitator for optimal agitation time; the power of the agitator used is that

Table 2 Dairy wastewater analyzes before and after a treatment EC or adsorption on OFIP

| Parameters | Wastewater before treatment | Reduction (%) after EC treatment | Reduction (%) after adsorption treatment | Standard norms in Algeria: maximum concentration allowed For industrial wastewater discharge |
|--|-----------------------------|----------------------------------|--|--|
| COD (mgO ₂ L ⁻¹) | 2,300 ± 230 | 80 | 50 | 120 |
| Turbidity (NTU) | 1,000 ± 50 | 99 | 55 | – |
| BOD ₅ (mgO ₂ L ⁻¹) | 1,260 ± 126 | 98 | 60 | 35 |
| Phosphorus (mg L ⁻¹) | 44.5 ± 2.2 | 80 | 70 | 10 |
| Kjeldahl nitrogen | 138 ± 6.9 | 84 | 65 | 30 |
| Total fat (mg L ⁻¹) | 460 ± 23 | 97 | 48 | 20 |

in heating therefore overestimated (380 W). The results (Table 4) show that, despite a moderate reduction in pollution, adsorption on OFIP has a negligible operational cost compared to treatment with EC. In this study, the EC process has an operational cost of around 10 times more, compared to other work on dairy waters but with different compositions [45,46,17]. This difference in cost would be linked to the presence of fats in the water studied (500 mg L^{-1}) which would increase the resistance in the EC reactor, therefore the voltage and the current and the energy consumption. Thus the choice of treatment by adsorption on OFIP or EC would be a compromise to be made in relation to the objectives targeted by the use of the first or second treatment.

4.4. Mechanisms

Due to the multiplicity of parameters involved in the treatment of EC or adsorption on OFIP, it is difficult to propose a mechanism that takes into account all of the phenomena involved in the first or second treatment. However, the mechanisms proposed (Fig. 15) for each of the studied treatments are different, they take into account the main constituents of dairy water, reactions with aluminum electrodes for EC, the structure and texture for adsorption on OFIP. Dairy wastewater mainly consists of proteins (colloidal casein and soluble proteins: albumin, and globulin) and milk sugar (soluble lactose) [47]. For the OFIP, despite a low specific surface of $0.41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, nevertheless, according to the IF analysis (Fig. 10), it has a surface filled with surface sites which allows it to have an interesting adsorption power. Many studies have shown the presence of complex sugars in OFIP such as l-arabinose, d-galactose,

l-rhamnose, dxylose, and galacturonicacid [48]. According to Nharingo et al. [49], Galacturonicacid is one of the main agents involved in adsorption; it showed that Pb and Cd adsorb on the polysaccharide chains serving as a “bridge” on which the particles adsorb. The OFIP zero charge point curve (Fig. 11) confirms its adsorption power since it can adsorb anionic or cationic substances depending on the pH of the medium. For the EC, the mechanisms are explained in a similar way as those of a study carried out in our laboratory on dairy waters but in dynamic mode [29]. Interactions are possible between the reactive and formed species at the aluminum electrodes with the colloidal (CM) and organic (OM) particles successively specified by the insoluble casein and the soluble lactose (Fig. 5, Eqs. (9)–(11)). According to the Pourbaix diagram, complex aluminum species (Al(OH)^{2+} , Al(OH)_4^-) can reside depending on the pH of the medium; the formation of the flocculating species Al(OH)_3 is found at a pH between 6 and 7.5 [50]. At the optimum of clarification, the Al(OH)_3 and residual aluminum species become the majority. Several mechanisms can coexist together or separately such as the trapping of (CM) (Fig. 15A), the adsorption of (CM) and (OM) on the amorphous Al(OH)_3 formed (Fig. 15B), the destabilization of (CM) by neutralization of the colloidal surface by existing positive aluminum species (Fig. 15C) or by the complexation and precipitation of Al-OM which can be removed by separation (Fig. 15D). For the adsorption part on OFIP, the turbidity reduction mechanisms or COD would be attributed to surface sites and not to the low porosity and specific surface of OFIP. Thus, the physical adsorption dipole–dipole via the hydroxyl of the lactose molecule (OM), the amines of casein (CM) with the carboxylic forms of OFIP, would be privileged (Fig. 15E).

Table 3

Comparison of the effectiveness of OFIP with other biomaterials for the treatment of dairy wastewater

| Adsorbant | Operating conditions adsorbent dose (g L^{-1})/pH/ contact time (min) | Reduction (%) | | | | | References |
|------------------------------------|--|---|--|--------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------|
| | | COD ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$) | BOD ₅ ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$) | Turbidity (NTU) | Phosphorus (mg L^{-1}) | KN (mg L^{-1}) | |
| Tamarind kernel | 4/7.8/35 | 68 | – | 57 | – | – | [40] |
| Water hyacinth | 0.3/8.0/10 | 84 | – | 94 | 80 | 90 | [41] |
| Multi-walled carbon nanotube | 4/6.5–7.1/15 | 40 | – | – | – | – | [42] |
| Modified dried activated sludge | 7/6/60 | 75 | 65 | – | 65 | 90 | [43] |
| Crab shell chitosan | 0.15/5/50 | 75 | – | 90 | – | – | [44] |
| OFIP | 1/7.03/30 | 50 | 60 | 55 | 70 | 65 | This study |

Table 4

Comparative study of the operational cost between the EC and the adsorption on OFIP

| Parameter | CAI_3^+ (kg m^{-3}) | EC | | Adsorption OFIP | | |
|------------------------|---|----------------------------|---|---------------------------|---|---------------------------|
| | | E (kW m^{-3}) | E_{Stirrer} (kW m^{-3}) | OC ($\text{\$ m}^{-3}$) | E_{Stirrer} (kW m^{-3}) | OC ($\text{\$ m}^{-3}$) |
| Turbidity or COD | 0.030 | 421.308 | 0.190 | 21.1 | 0.380 | 0.019 |

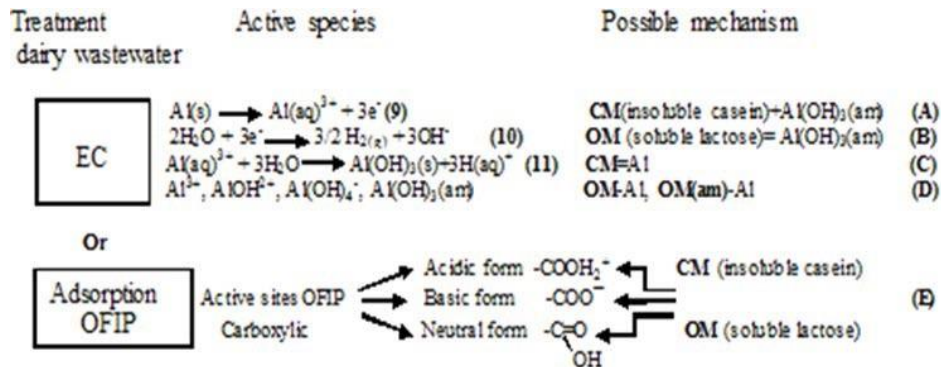


Fig. 15. (A–E) Possible mechanisms of EC and adsorption on OFIP of dairy wastewater.

A similar approach has been described by Pathak et al. [40] but for the adsorption of wastewater by the husk of rice.

5. Conclusion

Dairy wastewater has essentially organic pollutant which can harm the environment, particularly the aquatic environment when it is discharged without prior treatment. This water deserves special attention due to a level of pollution that sometimes exceeds that of domestic wastewater. Each technical treatment used (EC or adsorption) has been optimized based on important operating parameters. The results showed a reduction in the initial pollution of the parameters analyzed continuously (turbidity, COD) and punctual (BOD₅, phosphorus, Kjeldahl nitrogen, and fat). Whether for EC or adsorption on OFIP, all the measurements carried out after treatment meet local standards for industrial aqueous discharges. However, the EC has higher turbidity and COD treatment efficiencies than those of adsorption on OFIP but an operational cost 10 times more, and the disadvantage of the mud formed after EC to be taken into account for removing aluminum. Also, the use of OFIP in adsorption is advantageous for more than one reason; it is a material that has shown adsorption of organic pollutants due to its composition and specific texture, inexpensive, abundant in many countries in large quantities throughout the year, respectful of the environment. In conclusion, the use of EC or adsorption on OFIP could be recommended as a treatment for organic pollution. However, given the advantages and disadvantages of each technique, the choice of the application of one of the methods requires a compromise to be made with the objectives sought.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support of the Ministry of Higher Education and Scientific Research (Algeria) (Project of research No. E01120140052).

References

- [1] S.T. Chamango, C.P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, D. Hadjiev, A. Darchen, Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes, *Sci. Total Environ.*, 408 (2010) 947–952.
- [2] F.K. Mostafapour, E. Bazrafshan, D. Balarak, M.J. Tahsini, Survey efficiency of dairy wastewater treatment by combined chemical coagulation and Fenton oxidation process, *Sci. J. Environ.*, 4 (2015) 159–166.
- [3] A. Hamdani, M. Chennaoui, O. Assobhei, M. Mountadar, Characterization and treatment of a dairy effluent by coagulation and decantation, *Dairy Sci. Technol.*, 184 (2004) 317–328.
- [4] S. Garcha, N. Verma, S.K. Brar, Isolation, characterization and identification of microorganisms from unorganized dairy sector wastewater and sludge samples and evaluation of their biodegradability, *Water Resour. Ind.*, 16 (2016) 19–28.
- [5] B.V. Raghunath, A. Punnagaiarasi, G. Rajarajan, A. Irshad, A. Elango, G. Mahesh kumar, Impact of dairy effluent on environment—A review, M. Prashanthi, R. Sundaram, Eds., *Integrated Waste Management in India*, Environmental Science and Engineering, Springer, Cham, 2016, pp. 239–249.
- [6] I. Kabdaşlı, I. Arslan-Alaton, T. Ölmez-Hancıand, O. Tünyay, Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review, *Environ. Technol. Rev.*, 1 (2012) 2–45.
- [7] B. Demirel, O. Yenigun, T.T. Onay, Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review, *Process. Biochem.*, 40 (2005) 2583–2595.
- [8] H. Yahi, N. Madiand, K. Midoune, Contribution to biological treatment of dairy effluent by sequencing batch reactor (SBR), *Desal. Water Treat.*, 52 (2014) 2315–2321.
- [9] E.S.S. Abdel-Hameed, M.A. Nagaty, M.S. Salman, Bazaïd phytochemicals: nutritional and antioxidant properties of two prickly pear *Cactus cultivars (Opuntia ficus-indica Mill)* growing in Taif, *KSA Food Chem.*, 160 (2014) 31–38.
- [10] P.I. Angulo-Bejarano, O. Martínez-Cruzand, O. Paredes-Lopez, Phytochemical content: nutraceutical potential and biotechnological applications of an ancient Mexican plant: Nopal (*Opuntia ficus-indica*), *Curr. Nutr. Food Sci.*, 10 (2014) 196–217.
- [11] T. Nharingoand, M. Moyo, Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters: a critical review, *J. Environ. Manage.*, 166 (2016) 55–72.
- [12] N. Adjeroud, F. Dahmoune, B. Merzouk, J.P. Leclercand, K. Madani, Improvement of electrocoagulation–electroflotation treatment of effluent by addition of *Opuntia ficus-indica* pad juice, *Sep. Purif. Technol.*, 144 (2015) 168–176.
- [13] A.A. Pelaez-Cid, I. Velazquez-Ugalde, A.M. Herrera-Gonzalez, J. García-Serrano, Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization, *J. Environ. Manage.*, 130 (2013) 90–97.
- [14] P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere*, 59 (2005) 355–367.
- [15] A. Dermouchi, M. Bencheikh-lehocine, S. Arris, V. Nedeffand, N. Barsan, Aspects regarding the electrocoagulation applications in the water and wastewater treatment, *J. Eng. Stud. Res.*, 210 (2015) 26–33.
- [16] E.H. Ezechi, S.R. Kutty, A. Malakahmad, M.H. Isa, Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: equilibrium, kinetics and

- thermodynamic study, *Process Saf. Environ. Prot.*, 9 (2015) 16–32.
- [17] S. Hazourli, L. Boudiba, D. Fedaoui, M. Ziati, Prétraitement de coagulation floculation d'eaux résiduaires d'une laiterie industrielle, *J. Soc. Alg. Chim.*, 17 (2007) 155–172.
- [18] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC, 2005.
- [19] A. Aitbara, M. Cherifi, S. Hazourli, J.P. Leclerc, Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminum electrodes, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 3395–3404.
- [20] M. Kobya, E. Demirbas, Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation, *J. Water Process Eng.*, 8 (2015) 64–74.
- [21] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309–319.
- [22] F.Z. Khelaifia, S. Hazourli, S. Nouacer, R. Hachani, M. Ziati, Valorization of raw biomaterial waste-date stones-for Cr(VI) adsorption in aqueous solution: thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 114(2016) 76–86.
- [23] M. Bendaia, S. Hazourli, A. Aitbara, N. Nait Merzoug, Performance of electrocoagulation for food azo dyes treatment in aqueous solution: optimization, kinetics, isotherms, thermodynamic study and mechanisms, *Sep. Sci. Technol.*, 55 (2020) 1–17, doi: 10.1080/01496395.2020.1806883.
- [24] S. Touahria, S. Hazourli, K.H. Touahria, A. Eulmi, A. Aitbara, Clarification of industrial mining wastewater using electrocoagulation, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 5710–5723.
- [25] Official Journal, Council directive on the protection of the environment and in particular of the soil when sewage sludge is used in agriculture, *Off. J. Eur. Union*, 181 (1986) 6–12.
- [26] A. Maréchal, M. Aumondand, G. Ruban, Mise en œuvre de la turbidimétrie pour évaluer la pollution des eaux résiduaires, *Houille Blanche*, 5 (2001) 81–86.
- [27] A. Şengill, M. Özacar, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1197–1205.
- [28] H. Perry Robert, W. Green Don, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill Professional Publishing, New York, NY, 1997, p. 2640.
- [29] A. Eulmi, S. Hazourli, R. Abrane, M. Bendaia, A. Aitbara, S. Touahri, M. Chérifi, Evaluation of electrocoagulation and activated carbon adsorption techniques used separately or coupled to treat wastewater from industrial dairy, *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 17 (2019) 1–12.
- [30] International Dairy Federation, Disposal and utilization of dairy sludge, *Bull. Int. Dairy Fed.*, 356 (2000) 3–34.
- [31] M. Sassi, B. Bestani, A. Hadj Said, N. Benderdouche, E. Guibal, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbant, *Desalination*, 262 (2010) 243–250.
- [32] M. Cherifi, S. Hazourli, S. Pontvianne, F. Lapique, J.P. Leclerc, Electrokinetic removal of aluminum and chromium from industrial wastewater electrocoagulation treatment sludge, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 18500–18515.
- [33] O. Flynn, C.J. Fenton, O. Wall, D. Brennan, R.B. McLaughlin, M.J. Healy, Influence of soil phosphorus status, texture, pH and metal content on the efficacy of amendments to pig slurry in reducing phosphorus losses, *Soil Use Manage.*, 34 (2018) 1–8.
- [34] P.A. Moore, T.C. Daniel, D.R. Edwards, Reducing phosphorus runoff and improving poultry production with alum, *Poultry Sci.*, 78 (1998) 692–698.
- [35] S.M. Ashekuzzaman, P. Forrestal, K. Richards, O. Fenton, Dairy industry derived wastewater treatment sludge: generation, type and characterization of nutrients and metals for agricultural reuse, *J. Cleaner Prod.*, 230 (2019) 1266–1275.
- [36] European Commission, Compliance With Limits Required for Compost from Source Separated Bio-Waste Only, 2008, p. 34.
- [37] M.E. Malainine, A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Mahrouz, R. Vuong, M.R. Vignon, Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*, cellulose extraction and characterization, *Carbohydr. Polym.*, 51 (2003) 77–83.
- [38] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite, *J. Environ. Sci.*, 20 (2008) 1268–1272.
- [39] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *J. Saudi Chem. Soc.*, 15 (2011) 263–267.
- [40] U. Pathak, P. Das, P. Banerjee, S. Datta, Treatment of wastewater from a dairy industry using rice husk as adsorbent: treatment efficiency, isotherm, thermodynamics, and kinetics modelling, *J. Thermodyn.*, 2016 (2016) 1–7.
- [41] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P. Das, Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydr. Polym.*, 86 (2011) 1533–1541.
- [42] J. Hambly, Environmental – ecological impact of the dairy sector (literature review on dairy products for an inventory of key issues – list of environmental initiatives and influences on the dairy sector), *Int. J. Dairy Technol.*, 164 (2011) 145–146.
- [43] JORA Journal Officiel de la République Algérienne du 23 Avril, Annexe des Valeurs Limites Maximales des Paramètres de Rejet des Installations de Déversements Industrielles, n° 26, 2006.
- [44] B. Shoba, R. Sakthiganesh, S. Raju, Treatment of dairy wastewater using tamarind kernel adsorbent, *Int. J. Innovative Res. Eng. Manage.*, 3 (2015) 221–223.
- [45] F. Falahati, M. Baghdadi, B. Aminzadeh, Treatment of dairy wastewater by graphene oxide nanoadsorbent and sludge separation, using *in situ* sludge magnetic impregnation (ISSMI) pollution, 4 (2018) 29–41.
- [46] O. Moradi, M.S. Maleki, Removal of COD from dairy wastewater by MWCNTs: adsorption isotherm modeling, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, 21 (2013) 836–848.
- [47] E. Bazrafshan, F.K. Mostafapour, M. Alizadeh, M. Farzadkia, Dairy wastewater treatment by chemical coagulation and adsorption on modified dried activated sludge: a pilot-plant study, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 8183–8193.
- [48] M. Geetha Devi, J.J. Dumarán, S. Feroz, Dairy waste water treatment using low molecular weight crab shell chitosan, *J. Inst. Eng. (India) Environ. Eng. Div.*, 93 (2012) 9–14.
- [49] H.C.L. Geraldino, J.I. Simionato, T.K.F. Souza Freitas, J.C. Garcia, O. Carvalho Júnior, C.J. Correr, Efficiency and operating cost of electrocoagulation system applied to the treatment of dairy industry wastewater, *Acta Sci. Technol.*, 37 (2015) 401–408.
- [50] G.F. Silva Valente, R.C.S. Mendonça, J.A.M. Pereira, The efficiency of electrocoagulation using aluminum electrodes in treating wastewater from a dairy industry, *Ciênc. Rural*, 45 (2015) 1713–1719.
- [51] C. Agabriel, J. Coulon, B. De Rancourt, Composition chimique du lait et systèmes de production dans les exploitations du Massif, *INRA Prod. Anim.*, 2 (2001) 119–128.
- [52] G. Vijayaragharan, T. Sivakumar, K. Vimal, Application of plant based coagulant for waste water treatment, *Int. J. Adv. Eng. Res. Stud.*, 1 (2011) 89–93.
- [53] T. Nharingo, M.T. Zivurawa, U. Guyo, Exploring the use of cactus *Opuntia ficus-indica* in the biocoagulation–floculation of Pb(II) ions from wastewaters, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 12 (2015) 3791–3802.
- [54] P. Cãnzares, C. Jiménez, F. Martínez, M.A. Rodrigo, C. Sáez, The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters, *J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 158–164.