

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Eau Terre Environnement

DÉCONTAMINATION PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE DES EAUX RÉSIDUAIRES DOMESTIQUES PAR ÉLECTROXYGÉNATION/SUPEROXYDATION (EO-SO)

Par

Mandé Léa Rosine GUITAYA

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Manuel Rodriguez Université Laval
Examineur externe	Gérald Zagury École Polytechnique
Examineur interne	Mario Bergeron INRS - Centre Eau Terre Environnement
Directeur de recherche	Patrick Drogui INRS - Centre Eau Terre Environnement
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS - Centre Eau Terre Environnement



REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse réalisé à INRS-ETE, n'aurait pas été mené à bien sans la proposition d'un sujet intéressant, un encadrement de qualité et un support financier. Pour toutes ces raisons, j'exprime mes vifs remerciements au professeur Patrick Drogui, mon directeur de thèse, pour m'avoir accepté dans son équipe, son aide inestimable, ses conseils, ainsi que le soutien et l'encadrement qu'il m'a accordé de sorte à continuer ce travail jusqu'à son terme.

Je tiens à témoigner aussi toute ma reconnaissance à mon co-directeur de thèse, Professeur Jean-François Blais pour sa disponibilité, ses précieux conseils, son soutien, mais aussi pour l'autonomie et la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces années de thèse.

Toute ma gratitude va à l'endroit de Mr Roger Lacasse, Vice-président Recherche et Développement du Groupe Technologies Environnementales de Premier Tech pour son soutien et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier également Mr Pierre Naidier Fanfan, ingénieur projet, Louise Bussière, préposée laboratoire et André technicien de Premier Tech pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée lors des travaux de pilotage sur site à la Station Expérimentale Bellevue à Rivière-du-Loup.

Je saisis cette occasion pour remercier les membres du jury, les Professeurs Mario Bergeron de l'INRS-ETE, Manuel Rodriguez de l'Université Laval et Gérald Zagury de l'École polytechnique pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du LEEPO et du groupe Assainissement et Valorisation pour leur aide précieuse lors de mes travaux de recherche. Je remercie également celles et ceux qui auront tant fait pour moi: Rimeh Daghri, pour ses grandes qualités, François Zaviska, pour son précieux coup de main, Brahim Seyhi, Nam Tran, Lan Tran, Amine et Jean Robert Gnépé.

Que Charlotte Leyre, Asmaa Errachidi et Jennifer Tardif (stagiaires au laboratoire LEEPO) soient remerciées pour leur sympathie et leur collaboration lors des essais menés au laboratoire.

Mes remerciements vont aux techniciens de l'INRS-ETE Stéphane Prémont, Pauline Fournier Sébastien Duval, Jean-François Dutil et Anissa Bensadoune pour leur disponibilité et leur soutien technique au laboratoire.

Enfin, si j'ai tenu durant ces années d'études, malgré les hauts et les bas, c'est grâce à mes proches, famille, ami(e)s, et anciens professeurs, qui ont été constamment à mes côtés. Mes pensées vont tout particulièrement à Papa et maman, qui, bien qu'à mille lieux d'ici, savaient trouver les mots justes pour me relever lorsque mon moral tombait en dessous de zéro et que j'étais toute perdue.

Un grand Merci à mes frères et sœur, Ferdinand, Emmanuel et Gèneviève, à mes proches et connaissances, Claude, Williams, Eugène, Fiacre, Stéphane, Roselyne, Désiré, Ahmadi, Constant, Ester, Georges, Révérend Paul, Gisèle, Myriam, Estelle et Sandrine, pour leur soutien dans les moments difficiles, leurs conseils, les émotions partagées et leur présence.

Je suis incapable de terminer cette liste de remerciement, sans parler de la personne importante de ma vie, mon époux Denis Dalié, qui est mon soutien quotidien et mon réconfort.

AVANT-PROPOS

Ce travail a pour objectif de concevoir et d'optimiser un procédé d'électrooxygénation-superoxydation (EO-SO) performant capable d'exploiter à la fois les réactions anodiques et cathodiques pour générer *in situ* et simultanément plusieurs espèces oxygénées réactives (EORs) pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques (EUD). Le développement de ce procédé vise principalement la désinfection, l'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) réfractaire et la dégradation simultanée de polluants organiques persistants (POPs) de type pharmaceutique pouvant être encore présents dans les EUD après un traitement secondaire (traitement biologique par biofiltration).

Cette étude se compose de 8 chapitres. Le chapitre 1 est la synthèse des travaux effectués, qui comprend, la revue de littérature correspondant à la problématique des effluents domestiques contenant des microorganismes, des perturbateurs endocriniens (PE) et des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) ainsi que l'application des différents procédés de traitements conventionnels, suivi des hypothèses, des objectifs et l'originalité de l'étude.

Le Chapitre 2 correspond à la démarche méthodologique globale de tous les travaux effectués. Cette section traite de la nature et des caractéristiques des effluents utilisés, du montage et des caractéristiques de la cellule d'EO-SO. La technique expérimentale incluant le fonctionnement de l'unité expérimentale en circuit fermé et en mode continu et la méthodologie du plan d'expérience sont également présentés dans ce Chapitre.

Le Chapitre 3 présente les résultats et discussions de l'étude relative à la production électrolytique des EORs et une première application à la désinfection et au traitement de différents types d'eaux.

Le Chapitre 4 traite en particulier de la dégradation d'un polluant de type pharmaceutique (en l'occurrence la carbamazépine (CBZ)) par le procédé EO-SO et ce, en utilisant la méthodologie de plan d'expérience pour deux types d'électrodes anodiques: Ti/Pt et Ti/PbO₂. Un plan factoriel et plan central composite ont successivement été utilisés pour l'optimisation du processus de dégradation de CBZ par le procédé EO-SO.

Le Chapitre 5 concerne l'application du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire d'un effluent domestique issu d'un système de biofiltration (procédé Ecoflo™) commercialisé par la compagnie Premier Tech, notre partenaire industriel. Cette étude a permis de suivre les effets

des différents paramètres opératoires (Intensité de courant - IC, débit de recirculation - Q_R , injection d' O_2 , type d'électrode anodique) sur l'efficacité d'épuration des EUD.

Le Chapitre 6 présente les résultats obtenus en étudiant la performance du système électrolytique en mode d'opération continue sur des effluents d'EUD prélevées en aval d'un biofiltre Ecoflo™ de la compagnie Premier Tech. Les effets du débit d'alimentation (Q_E), du Q_R , de l'IC et du type d'anode sur l'efficacité épuratoire ont été étudiés.

Les chapitres 7 et 8 sont respectivement les conclusions et les recommandations.

RÉSUMÉ

Depuis quelques décennies, l'explosion démographique et les activités humaines ont entraîné dans l'environnement l'apparition de divers types de polluants réfractaires. Pour mieux contrer cette menace, des normes sévères sont imposées aux collectivités locales en matière d'assainissement. Cependant, les procédés de traitement des eaux usées conventionnels utilisés pour l'épuration d'effluents ne sont pas souvent adéquats pour certains types de polluants réfractaires. Au nombre des composés organiques persistants (POPs) couramment décelés dans les EUD se trouvent des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) tels que les hormones et la carbamazépine. Le risque potentiel associé à la présence de ces produits est actuellement au cœur des débats. Dans l'optique de limiter les risques environnementaux en matière de rejets, les techniques électrolytiques pourraient être une alternative intéressante. Les avantages de ces techniques résident dans leur aspect non polluant, leur facilité d'automatisation et elles ne nécessitent pas forcément l'ajout de réactifs chimiques. Le procédé d'électrooxygénation/superoxydation (EO-SO) proposé est une technique électrolytique d'oxydation avancée qui combine à la fois les effets d'oxydation directe et indirecte du courant électrique pour le traitement des EUD. Il consiste à produire *in situ* le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par réduction cathodique de l'oxygène dissous et de générer simultanément à l'anode d'autres EORs tels que les radicaux hydroxyles ($^{\circ}OH$).

Le développement de ce procédé vise la désinfection et la dégradation de polluants difficilement biodégradables rencontrés dans les EUD. Les premiers travaux ont consisté à évaluer la capacité de production des EORs (ex. H_2O_2 , O_3 , $^{\circ}OH$) du système électrolytique. L'étude de la production des EORs, montre que la concentration du peroxyde d'hydrogène augmente avec l'intensité imposée. Des concentrations de H_2O_2 allant jusqu'à 15 mg/L pouvaient être obtenues. Aussi, d'autres EORs tels que l'ozone (0.008 - 0.13 mg/L) et le radical hydroxyle +ozone (0,9-4,7 mg/L) ont été également mises en évidence lors de l'application du procédé EO-SO. L'efficacité de désinfection et d'oxydation de la matière organique, aussi bien sur des solutions synthétiques que sur des EUD et EUM sont relativement importantes. Les composés organiques (DCO réfractaires) peuvent être éliminés à plus 90 %, alors que 99 % d'abattement des CF peut être atteint. Cette élimination de polluant dissous s'accompagne d'une baisse importante de la turbidité (plus de 90 % d'abattement).

Subséquentement des travaux ont été entrepris pour évaluer l'efficacité épuratoire du système électrolytique en présence d'un polluant persistant de type pharmaceutique, en l'occurrence la

carbamazépine (CBZ). Un plan d'expérience a été appliqué pour déterminer les conditions optimales de dégradation de la CBZ (20 mg/L). Le plan factoriel a démontré que l'anode et le temps sont des paramètres les plus influents lors de la dégradation de la CBZ par le procédé EO-SO. La contribution de l'effet de ces deux paramètres sur la réponse est estimée à environ 90 % alors que les effets de l'intensité, du Q_R et les autres interactions représentent moins de 10 %. Par la suite, un plan central composite a été employé pour définir les conditions optimales de dégradation de CBZ. Le type d'anode et le temps se sont révélés être les paramètres les plus importants dans la dégradation de la CBZ. Ils ont des effets positifs sur la réponse. L'utilisation de l'anode Ti/PbO_2 , à une intensité de 1.0 A pendant 100 min a été retenue comme étant les conditions optimales. Dans ces conditions, 77 % d'abattement de CBZ pour un coût total de 0.34 \$/m³a été obtenu. Les essais de dégradation de la CBZ ont montré que le couplage électrochimique d'une oxydation anodique sur une électrode Ti/PbO_2 et d'une oxydation indirecte en solution est relativement efficace. L'association des effets directs et indirects permet une dégradation plus importante (74 %) que le seul peroxyde (12 %) et l'action seule de l'oxydation anodique (64 %).

L'efficacité épuratoire du procédé EO-SO comme traitement tertiaire a été évaluée pour la désinfection, la dégradation de la DCO réfractaire et l'élimination simultanée de la coloration des eaux domestiques prélevées en aval d'un biofiltre Ecoflo™ de la compagnie Premier Tech. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés, dont l'IC, le type d'électrode anodique, le Q_R et l'injection ou non d'oxygène dans la boucle de recirculation. Les meilleurs résultats ont été enregistrés en utilisant des électrodes de Ti/PbO_2 (anode) et de feutre de carbone (FC) (cathode) fonctionnant à une IC de 2.0 A pendant un temps d'électrolyse de 90 min et un Q_R de 4.0 L/min. Dans ces conditions expérimentales, un taux d'abattement moyen de la DCO de $76 \pm 3\%$, un taux d'élimination de la couleur de $60 \pm 6\%$ et une désinfection totale ont été enregistrés. Aussi, la présence d'un contaminant émergent réfractaire telle que la carbamazépine (CBZ) peut être simultanément éliminé à $65 \pm 1\%$ dans un tel effluent soumis au procédé EO-SO. L'action combinée des effets (effets direct et indirect) du courant électrique permet d'éliminer plus efficacement ces polluants par rapport à l'action du seul peroxyde (effet indirect) ou de l'action directe seule. Le coût énergétique (consommation d'énergie électrique) est estimé à 0.53 ± 0.04 \$/m² d'eau traitée.

Une autre partie de la recherche visait également à évaluer les performances du système électrolytique en mode d'opération continue pendant plusieurs jours de sorte à tester l'efficacité et la robustesse du procédé EO-SO dans ce mode opératoire. L'efficacité épuratoire a été

évaluée pour la désinfection, la dégradation de la DCO réfractaire et l'élimination simultanée de la coloration des eaux. Le Q_E , le Q_R et l'IC ont été étudiés. Trois campagnes de pilotage sur site ont été réalisées. Les meilleurs résultats ont été enregistrés lors de la deuxième et troisième campagne d'essais en imposant les conditions suivantes : $I = 3A$; $Q_r = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_S = 150 \text{ mL/min}$ avec l'anode Ti/BDD. En particulier, l'étude en mode continu réalisée sans interruption 24h/24h pendant une période de quatre semaines a permis de mettre en évidence la stabilité et les performances à long terme du système EO-SO. Une désinfection totale a été enregistrée (soit 3.5 unités d'abattement logarithmique), alors que le taux moyen d'élimination de la couleur se situait autour de $26 \pm 4.7\%$ et l'abattement de la turbidité autour $39 \pm 6.0\%$. Le système EO-SO est également capable d'éliminer une fraction de DCO réfractaire au cours du temps en mode d'opération continue, quoique minime (meilleur taux d'abattement estimé à $27.5 \pm 4.4 \%$) par rapport aux résultats enregistrés (abattement pouvant atteindre $51.4 \pm 3.0 \%$) lors des essais menés au laboratoire en mode batch.

Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés aux conclusions générales et recommandations de l'étude. Les principaux points de l'étude sont successivement et succinctement énumérés. Les perspectives présentées dans ce chapitre sont très précises et indiquent modestement la nécessité d'effectuer une étude complémentaire visant surtout à améliorer le procédé EO-SO pour l'oxydation de la DCO réfractaire en mode d'opération continue et de définir plus nettement les coûts d'implantation et d'exploitation du procédé EO-SO en couplage avec le procédé Ecoflo (système de biofiltration). Ces travaux complémentaires devraient permettre de tracer la voie du développement industriel de ce procédé électrolytique d'oxydation avancée (procédé EO-SO).



TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT-PROPOS	V
RÉSUMÉ	VII
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES ÉQUATIONS	XXIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXVII
PARTIE I REVUE DE LITTÉRATURE HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE.....	1
1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE ET HYPOTHÈSES DE RECHERCHE	3
1.1 Enjeu et contexte de l'étude	3
1.2 Eaux usées domestiques et leur rejet dans l'environnement	7
1.2.1 Origine et caractéristiques des eaux résiduaires domestiques	7
1.2.2 Gestion et traitement des eaux usées domestiques	18
1.2.3 Traitement électrolytique des eaux usées résiduaires par production d'espèces oxydantes.....	35
1.2.4 Traitement électrolytique des eaux résiduaires par génération de EORs.....	52
1.3 Hypothèses de travail et objectifs de recherche	55
1.3.1 Hypothèses de recherche.....	55
1.3.2 Objectifs de recherche.....	58
1.3.3 Originalité de l'étude.....	59
1.3.4 Démarche méthodologique	60
PARTIE II MATÉRIEL ET MÉTHODES	63
2 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE	65
2.1 Nature et caractéristiques des effluents.....	65
2.1.1 Eau synthétique sulfatée (mise en évidences des EORs).....	65
2.1.2 Eaux synthétiques artificiellement contaminées par des bactéries	65
2.1.3 Eaux synthétiques contaminées par un micropolluant de type pharmaceutique	65
2.1.4 Effluent de type municipal issu de la station d'épuration de l'Ange-Gardien	66
2.1.5 Effluent type fosse septique	67
2.2 Montage et caractéristiques de la cellule d'EO-SO.....	68

2.3	Technique expérimentale	69
2.3.1	Fonctionnement de l'unité expérimentale en circuit fermé	69
2.3.2	Fonctionnement de l'unité expérimentale en mode continu	71
2.4	Méthodologie de plan d'expérience	75
2.5	Techniques analytiques	76
2.5.1	Mesures des paramètres opératoires	76
2.5.2	Mesures des solides	76
2.5.3	Mesures de la demande chimique en oxygène	77
2.5.4	Mesures de la couleur	77
2.5.5	Mesures de la carbamazépine (CBZ)	78
2.5.6	Mesure de la concentration résiduelle de CBZ au GC-MS	80
2.5.7	Identification des sous-produits de la CBZ par LC/MS/MS	80
2.5.8	Mesure de la toxicité de la CBZ	81
2.5.9	Dosage du peroxyde d'hydrogène	81
2.5.10	Technique d'analyse des radicaux libres	82
2.5.11	Technique d'analyse de l'ozone	83
2.5.12	Dénombrement des CF	83
2.5.13	Aspect économique	84
PARTIE III RÉSULTATS ET DISCUSSION		85
3	PRODUCTION ÉLECTROLYTIQUE D'ESPÈCES OXYGÉNÉES RÉACTIVES (EOR_s) ET APPLICATION À LA DÉSINFECTION ET AU TRAITEMENT DE DIFFÉRENTS TYPES D'EAUX EN MODE BATCH	87
3.1	Caractérisation de la cellule d'EO-SO en termes de sa capacité de production d'EORs en mode batch	87
3.1.1	Production du peroxyde d'hydrogène	87
3.1.2	Effet du type de feutres	88
3.1.3	Effet de l'épaisseur du feutre de carbone et de l'IC	89
3.1.4	Effet de Q _R	94
3.1.5	Effet de la pression hydrostatique	95
3.1.6	Effet du débit d'injection d'O ₂	96
3.1.7	Génération de radicaux hydroxyles (°OH)	100
3.1.8	Génération d'ozone (O ₃)	104
3.2	Application à la désinfection et au traitement de différents types d'eaux	107
3.2.1	Désinfection d'effluent synthétique artificiellement contaminé par des bactéries	107

3.2.2	Traitement d'effluent de type municipal	108
3.2.3	Traitement d'effluent de type FS.....	113
3.3	Conclusion	117
4	OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CARBAMAZÉPINE EN UTILISANT DES ÉLECTRODES ANODIQUES DE TI/PT ET TI/PBO₂: APPLICATION À LA MÉTHODOLOGIE DU PLAN D'EXPÉRIENCE	119
4.1	Effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation de la CBZ en utilisant la méthodologie du plan factoriel.....	119
4.2	Optimisation de la dégradation de la CBZ en utilisant une méthodologie de surface de réponse: plan central composite (PCC).....	127
4.3	Vérification des performances du procédé EO-SO: mise en évidence de l'effet direct et indirect du courant électrique lors de l'oxydation électrolytique de la CBZ ...	136
4.3.1	Mise en évidence des deux effets simultanés en comparaison avec un essai contrôle	136
4.3.2	Contribution de l'effet indirect à l'oxydation de la CBZ.....	139
4.3.3	Contribution de l'effet direct à l'oxydation de la CBZ.....	140
4.3.4	Évaluation de sous produits de dégradation de la CBZ	143
4.3.5	Analyse de COT.....	145
4.4	Conclusion	148
5	TRAITEMENT TERTIAIRE D'EFFLUENT DE TYPE FOSSE SEPTIQUE PAR LE PROCÉDÉ D'ÉLECTROXYGÉNATION-SUPEROXYDATION	149
5.1	Effets des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'épuration des eaux usées domestiques	149
5.1.1	Effet de l'IC.....	149
5.1.2	Effet de l'injection d'oxygène	152
5.1.3	Effet de Q_R	154
5.2	Répétitivité des conditions optimales et influence du type d'électrode anodique.....	157
5.3	Efficacité du traitement sur l'effluent de type FS en présence de CBZ.....	159
5.4	Contribution de l'effet direct et indirect dans le traitement de l'effluent de type FS.....	162
5.5	Conclusion	168
6	ÉTUDE DE PERFORMANCE DU PROCÉDÉ EO-SO EN MODE D'OPÉRATION CONTINUE POUR LE TRAITEMENT TERTIAIRE D'EFFLUENT DE TYPE FOSSE SEPTIQUE	169
6.1	Première campagne de pilotage sur site	170
6.1.1	Effet du Q_E	170
6.1.2	Effet de l'IC.....	178
6.1.3	Effet du Q_R	183

6.2	Deuxième campagne de pilotage sur site	185
6.2.1	Vérification de la répétitivité des résultats	186
6.2.2	Effet du débit de recirculation Q_R	188
6.2.3	Effet du type d'anodes	190
6.3	Troisième campagne de pilotage sur site	192
6.3.1	Abattement des CF	192
6.3.2	Abattement de la couleur et de la turbidité	193
6.3.3	Abattement de la DCO réfractaire	196
6.4	Aspect économique	198
7	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS	201
8	RECOMMANDATION	205
	BIBLIOGRAPHIE	207
	ANNEXES 1 CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE L'ÉLECTRODE VOLUMIQUE DE FC	225
	ANNEXE 2 IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS D'OXYDATION	227
	ANNEXE 3 TESTS D'ESTIMATION DE LA TOXICITÉ DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE DOPÉE EN CBZ	231
	ANNEXE 4 OPÉRATION EN MODE CONTINU DE L'UNITÉ EXPÉRIMENTALE	233

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Composition moyenne d'une eau domestique (De Cuyper et Loutz, 1992)	7
Tableau 1.2	Composition moyenne (mg/L) d'une eau domestique (Mercoiret et al., 2010)	7
Tableau 1.3	Moyenne de volumes (L) et concentrations de polluants (mg/L) par usage pour différents appareils (Almeida et al., 1999; Butler et Gatt, 1996; Butler et Graham, 1995)	8
Tableau 1.4	Concentrations de bactéries indicatrices retrouvées dans l'eau grise non traitée (Birks et al., 2004; FBR, 2005; Gardner, 2003; Lazarova et al., 2003; Ottoson et Stenstrom, 2003)	10
Tableau 1.5	Normes de rejet: Effluent du système de traitement (MDDEP, 2008)	14
Tableau 1.6	Concentrations de certains PE dans les eaux de rivière (Auriol et al., 2006; Bennie, 1999; Environnement Canada, 2000; Filali-Meknassi et al., 2004)	17
Tableau 1.7	Enlèvement des PE lors des procédés de traitement dans les stations d'épuration d'après la littérature (Auriol et al., 2006)	18
Tableau 1.8	Surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode à 1 A m ⁻² en milieu acide (Weiss 2007)	38
Tableau 1.9	Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	50
Tableau 1.10	Quelques caractéristiques de différents systèmes redox oxygénés (Drogui et al., 2001)	53
Tableau 2.1	Caractéristiques physicochimique de la CBZ	66
Tableau 2.2	Principales caractéristiques initiales des effluents testés	67
Tableau 2.3	Caractéristiques physicochimiques des électrodes cathodiques de feutre de carbone et de graphite	68
Tableau 2.4	Conditions opératoires imposées lors des essais en mode d'opération continue à la station expérimentale Bellevue	74
Tableau 3.1	Pourcentage d'abattement: effluent de type municipal	113
Tableau 3.2	Pourcentage d'abattement: effluent type FS	117
Tableau 4.1	Données pour les opérations d'optimisation: domaine expérimental et niveaux des variables indépendants lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ	120
Tableau 4.2	Plan factoriel, plan d'expérimentation et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ ...	126
Tableau 4.3	Plan central composite et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ	129

Tableau 4.4	Résultats d'ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour l'élimination de la DCO et pour la consommation d'énergie électrique ...	131
Tableau 4.5	Comparaison des réponses théoriques et expérimentales enregistrées lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ.....	134
Tableau 4.6	Concentrations résiduelles de carbamazépine et de composés pharmaceutiques dans l'effluent non traité et dans l'effluent traité mesurées lorsque les conditions optimales sont appliquées (Anode = Ti/PbO ₂ ; IC = 1.0 A; temps d'électrolyse = 100 min; Q _R = 4.0 L/min).....	135
Tableau 4.7	Identification des sous-produits de la carbamazépine dans une solution synthétique électrolysée au cours du temps (Anode = Ti/PbO ₂ ; Cathode Ti IC = 1.0 A et 3 A; temps d'électrolyse = 100 min; Q _R = 4.0 L/min).....	145
Tableau 5.1	Essais réalisés en triplicata lors de l'application du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire des eaux usées de type FS.....	158
Tableau 5.2	Essais réalisés en triplicata lors de l'application du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire des eaux usées de type FS dopé avec la CBZ.....	161
Tableau 5.3	Constantes cinétiques de l'effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur l'abattement de la DCO et la couleur.....	167
Tableau 6.1	Première série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min; Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min.....	171
Tableau 6.2	Deuxième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min; Q _E = 300 mL/min; TRH _M = 17 min et TRH _R = 7 min.....	174
Tableau 6.3	Troisième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 450 mL/min; TRH _M = 11 min et TRH _R = 4 min.....	175
Tableau 6.4	Quatrième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min.....	179
Tableau 6.5	Cinquième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 300 mL/min; TRH _M = 17 min et TRH _R = 7 min.....	180
Tableau 6.6	Sixième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 450 mL/min; TRH _M = 11 min et TRH _R = 4 min.....	181
Tableau 6.7	Septième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: I = 3.0 A; Q _R = 2.0 L/min et Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min.....	184
Tableau 6.8	2 ^{ème} campagne d'essais en mode d'opération continue.....	186
Tableau 6.9	Huitième série d'essais (2 ^{ème} campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/PbO ₂ ; I = 2.5 A; Q _R = 4.0 L/min; Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min.....	187

Tableau 6.10	Neuvième série d'essais (deuxième campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/PbO ₂ ; I = 3.0 A; Q _R = 8.0 L/min; Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min	189
Tableau 6.11	Dixième série d'essais (deuxième campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/BDD; I = 3.0 A; Q _R = 8.0 L/min; Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min	191
Tableau 6.12	Troisième campagne en mode d'opération continue durant 1 mois pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/BDD; I = 3.0 A; Q _R = 8.0 L/min; Q _E = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min.....	198
Tableau 6.13	Coûts totaux d'exploitation de procédé EO-SO	200
Tableau A.1	Utilisation des feutres de carbone (Vignes et al., 1997; Gray 1997; Laperrousaz 1997; Pettit Moussaly et al., 2002, Pimentel 2008)	226
Tableau A.2	Concentrations en HMA-HHT (mg/L) mesurées avant et après traitement par un laboratoire accrédité par le Ministère de l'Environnement (EXOVA)....	228
Tableau A.3	Concentrations en composés phénoliques (mg/L) mesurées avant et après traitement par un laboratoire accrédité par le Ministère de l'Environnement (EXOVA).....	229
Tableau A.4	Concentrations de paramètres liés à la matière organiques et mesures de toxicité avant et après traitement	232
Tableau A.5	Première série d'essais: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 150 mL/min	234
Tableau A.6	Deuxième série d'essais: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 300 mL/min.....	235
Tableau A.7	Troisième série d'essais: I = 3.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 450 mL/min	236
Tableau A.8	Quatrième série d'essais: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 150 mL/min	237
Tableau A.9	Cinquième série d'essais: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 300 mL/min.....	238
Tableau A.10	Sixième série d'essais: I = 2.0 A; Q _R = 4.0 L/min et Q _E = 450 mL/min; Q _s = 450 mL/min.....	239
Tableau A.11	Septième série d'essais: I = sélectionné; Q _E = sélectionné et Q _R = 2 L/min	240
Tableau A.12	Concentrations (mg/L) en fer, azote, chlore et phosphore mesurées avant et après traitement.....	241
Tableau A.13	Composition du tartre avant et après traitement.....	243
Tableau A.14	Traitement d'effluent après biofiltre par UV en mode continu	243



LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Filière d'assainissement individuel	22
Figure 1.2	Schémas de procédés de biofiltration aérobie à lit fixe: a) biofiltre Biodrof; b) Biofiltre Biodrof (Bihan et Lessard, 2000) et c) Biofiltre Biostyr (Herbert, 1995 cité par Blais 2010)	25
Figure 1.3	Principe de fonctionnement: Infiltration-percolation étanchée et drainée (Agences de l'Eau, 1993).....	27
Figure 1.4	Coupe d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical (Liénard et <i>al.</i> , 2004 modifié)	28
Figure 1.5	Coupe transversale d'un filtre planté de roseaux à écoulement horizontal (Liénard et <i>al.</i> , 2004 modifié).....	29
Figure 1.6	Schéma de lagunage naturel (Lamiot, 2005).....	30
Figure 1.7	Filières de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: prétraitement par des sels de fer ou d'aluminium.....	32
Figure 1.8	Filière de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: post-précipitation	33
Figure 1.9	Filière de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: Couplage d'une unité de biofiltration et d'une unité d'électrocoagulation (Yu et <i>al.</i> , 2005 modifié).....	34
Figure 1.10	Mécanisme d'électro-oxydation a) directe, b) indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel (Rajeshwar et Ibanez, 1997 modifié).....	36
Figure 1.11	Mécanisme de réaction de l'ozone (Hoigne et Bader, 1976)	48
Figure 1.12	Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989)	51
Figure 1.13	Structure schématique de la méthodologie expérimentale	61
Figure 2.1	Cellule cylindrique à électrodes circulaires.....	69
Figure 2.2	Montage expérimental du procédé d'EO-SO.....	70
Figure 2.3	Structure schématique de l'unité de pilotage en mode d'opération continue	72
Figure 2.4	Structure schématique de l'unité de pilotage en mode d'opération continue modifié pour la seconde campagne	73
Figure 2.5	Conditions opératoires imposées lors des essais en mode d'opération continue à la station expérimentale Bellevue	79
Figure 2.6	Absorbance relative de la CBZ en fonction de la concentration à 286 nm (droite d'étalonnage).....	80

Figure 2.7	Colonies de CF sur milieu de culture mFC-Agar	84
Figure 3.1	Influence du type de feutre lors de la production électrolytique de H ₂ O ₂ (I = 3.0 A; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	89
Figure 3.2	Influence de l'épaisseur du feutre de carbone lors de la production électrolytique de H ₂ O ₂ (I = 1.0-4.0 A; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 0.6-1.8 cm).....	90
Figure 3.3	Concentration de H ₂ O ₂ en fonction de l'intensité imposée et du temps; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm.....	91
Figure 3.4	Vitesse de production en fonction de l'intensité imposée; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm	92
Figure 3.5	Rendement faradique en fonction de l'IC; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm	93
Figure 3.6	Influence du Q _R de l'eau; I = 3.0 A; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm.....	95
Figure 3.7	Influence de la pression hydrostatique; I = 3.0 A; Q _R = 2 L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm.....	96
Figure 3.8	Influence l'injection d'oxygène; I = 3.0 A; Q _R = 2 L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm.....	97
Figure 3.9	Concentration d'oxygène dissous en absence de pression; I = 3.0 A; Q _R = 2 L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm.....	98
Figure 3.10	Concentration Influence l'injection d'air comprimé (I = 3.0 A; Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	99
Figure 3.11	Réaction de P-nitrosodimethylaniline et du radical hydroxyle	100
Figure 3.12	Absorbance de RNO en fonction de la concentration, courbe d'étalonnage (a); Évolution du spectre d'une solution de RNO au cours de l'électrolyse (b).....	102
Figure 3.13	Dégradation RNO en fonction du temps (a); Production de radicaux hydroxyles + ozone en fonction du temps (b).....	103
Figure 3.14	Absorbance de l'indigo en fonction de la concentration en ozone, courbe d'étalonnage (a); Concentration de O ₃ en fonction du temps (b); Cinétique de production d'ozone (c).....	106
Figure 3.15	Évolution de l'abattement des CF (Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	108
Figure 3.16	Évolution de l'abattement des CF (Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	109
Figure 3.17	Concentration de H ₂ O ₂ résiduel (Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	110
Figure 3.18	Mesure de la DCO (Q _R = 2 L/min; P _{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	111

Figure 3.19	Évolution de la turbidité à différents intensités ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	112
Figure 3.20	Évolution de l'abattement des CF ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm).....	114
Figure 3.21	Évolution de l'abattement de la DCO ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm) mode batch.....	115
Figure 3.22	Évolution de la turbidité à différents intensités ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm); mode batch.....	116
Figure 3.23	Photographie montrant l'effluent brut (gauche) et l'effluent traité (droite).....	116
Figure 4.1	Effet par ordre décroissant des différents paramètres et interactions sur la dégradation de la CBZ.....	123
Figure 4.2	Effet par ordre décroissant des différents paramètres et interactions sur la consommation énergétique.....	123
Figure 4.3	Interaction b14 entre l'IC et le type d'anode.....	125
Figure 4.4	Courbe tridimensionnelle de l'effet du temps d'électrolyse et de l'IC sur la consommation énergétique.....	132
Figure 4.5	Courbe isoréponse de l'effet de l'intensité et du temps sur la dégradation de la carbamazépine.....	134
Figure 4.6	Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$).....	137
Figure 4.7	Concentration de H_2O_2 en absence et en présence de CBZ ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$).....	139
Figure 4.8	Dégradation de CBZ par effet indirect (H_2O_2) au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$).....	140
Figure 4.9	Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $Ct/C_0=f(t)$	141
Figure 4.10	Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $[CBZ]=f(t)$	142
Figure 4.11	Dégradation de CBZ par les trois différents effets (au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $Ct/C_0=f(t)$	143
Figure 4.12	Abattement du COT par effets direct au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Anode Ti/PbO_2 ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $[CBZ]=f(t)$	146
Figure 4.13	Dégradation de CBZ par les trois différents effets (au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $[CBZ]=f(t)$	147

Figure 5.1	Effet de l'intensité sur l'efficacité d'abattement des coliformes (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H ₂ O ₂ (d).....	151
Figure 5.2	Effet de l'injection d'oxygène sur l'efficacité d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H ₂ O ₂ (d).....	153
Figure 5.3	Effet du Q _R sur l'efficacité d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H ₂ O ₂ (d) (I = 1.0 A; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/Pt).....	156
Figure 5.4	Effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la turbidité (d) (Q _R = 4 L/min; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO ₂).....	163
Figure 5.5	Cinétique de l'effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur d'abattement de la DCO (a), sur l'évolution de la couleur (b).....	166
Figure 6.1	Photographie montrant l'entartrage des électrodes lors des essais.....	173
Figure 6.2	Effet du débit entrant Q _E sur l'abattement des CF (a), sur l'élimination de la couleur (b).....	177
Figure 6.3	Effet de l'IC électrique imposé sur l'abattement des coliformes (a), sur l'élimination de la couleur (b) (Q _R = 4 L/min; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO ₂).....	182
Figure 6.4	Évolution de l'abattement des coliformes (Q _R = 8 L/min; Q _E = Q _S = 150 mL/min; I _c = 3A; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu).....	193
Figure 6.5	Évolution de l'abattement de la couleur (Q _R = 8 L/min; Q _E = Q _S = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu).....	194
Figure 6.6	Évolution de l'abattement de la turbidité (Q _R = 8 L/min; Q _E = Q _S = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu).....	195
Figure 6.7	Évolution de la concentration résiduelle de peroxyde d'hydrogène (Q _R = 8 L/min; Q _E = Q _S = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu).....	196
Figure 6.8	Évolution de l'abattement de la DCO (Q _R = 8 L/min; Q _E = Q _S = 150 mL/min; TRH _M = 33 min et TRH _R = 11 min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu).....	197
Figure A.1	Feutre de carbone.....	225
Figure A.2	Photographie montrant l'entartrage des électrodes lors des essais en continue pendant 1 mois.....	242

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1	$FeCl_3 + NaH_2PO_4 \rightarrow FePO_4 + NaCl + 2HCl$	31
Équation 2	$FeSO_4Cl + NaH_2PO_4 \rightarrow FePO_4 + NaCl + H_2SO_4$	31
Équation 3	$Al_2(SO_4)_3 + 2NaH_2PO_4 \rightarrow 2AlPO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$	31
Équation 4	$3HPO_4^{2-} + 5Ca^{2+} + 4OH^- \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 3H_2O$	31
Équation 5	$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	33
Équation 6	$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	34
Équation 7	$Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4$	34
Équation 8	$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$	34
Équation 9	$M + H_2O \rightarrow M(HO^*) + H^+ + e^-$	37
Équation 10	$M(HO^*) \rightarrow MO + H^+ + e^-$	37
Équation 11	$MO + R \rightarrow M + RO$	37
Équation 12	$MO \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2$	37
Équation 13	$R_{(aq)} + xM(HO^*)_{ads} \rightarrow xM + Mineralization (products) + yH^+ + ye^-$	37
Équation 14	$M(HO^*)_{ads} \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-$	38
Équation 15	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (à la cathode)	40
Équation 16	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (à l'anode)	40
Équation 17	$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^+Cl^-$ (en milieu acide)	40
Équation 18	$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$ (en milieu basique)	40
Équation 19	$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$ pKa = 7.3	40
Équation 20	$Cl^- + H_2O - 2e^- \rightleftharpoons HClO + H^+$	40
Équation 21	$H_2O - 2e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$	40
Équation 22	$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$	41

Équation 23	$2Br^- + Cl_2 \rightarrow 2Cl^- + Br_2$	41
Équation 24	$Br_2 + 2H_2O \leftrightarrow HOBr + H_3O^+ + Br^-$ (en milieu acide).....	41
Équation 25	$HOBr + 2H_2O \leftrightarrow OBr^- + H_3O^+$	41
Équation 26	$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^- + H^+$ ($K = 2.4 \times 10^{12}M$).....	42
Équation 27	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (en milieu acide).....	42
Équation 28	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow OH^- + HO_2^-$ (en milieu alcalin).....	42
Équation 29	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (en milieu acide).....	42
Équation 30	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (en milieu basique).....	42
Équation 31	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ$ (initiation).....	44
Équation 32	$H_2O_2 + OH^\circ \rightarrow H_2O + HO_2^\circ$ (propagation)	44
Équation 33	$Fe^{2+} + OH^\circ \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (terminaison)	44
Équation 34	$Fe^{2+} + HO_2^\circ \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^-$	44
Équation 35	$Fe^{3+} + HO_2^\circ + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H_3O^+$	44
Équation 36	$Fe^{3+} + H_2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\circ + H_3O^+$	44
Équation 37	$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + OH^- + OH^\circ$	44
Équation 38	$H_2O_2 \rightarrow OH^\circ + OH^\circ$	45
Équation 39	$H_2O_2 + OH^\circ \rightarrow H_2O + HO_2^\circ$	45
Équation 40	$OH^\circ + HO_2^\circ \rightarrow H_2O + O_2$	45
Équation 41	$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ (à l'anode)	45
Équation 42	$S_2O_8^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S_2O_8$ (en solution).....	45
Équation 43	$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+ + \frac{1}{2}O_2$	46
Équation 44	$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + SO_4^{2-} + 2H^+$	46
Équation 45	$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + SO_4^{2-} + 2H^+$	46
Équation 46	$2H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-$	46
Équation 47	$(H_2O)_{ads} \rightarrow (\cdot OH)_{ads} + H^+ + e^-$	46
Équation 48	$(\cdot OH)_{ads} \rightarrow (\cdot OH)_{aq}$	46
Équation 49	$(\cdot OH)_{ads} \rightarrow (O\cdot)_{ads} + H^+ + e^-$	46

Équation 50	$2(O^{\bullet})_{ads} \rightarrow (O_2)_{ads} \rightarrow (O_2)_{aq}$	46
Équation 51	$(O^{\bullet})_{ads} + (O_2)_{ads} \rightarrow (O_3)_{ads} \rightarrow (O_3)_{aq}$	46
Équation 52	$(O^{\bullet})_{ads} \rightarrow (O^{\bullet})_{aq}$	46
Équation 53	$(O^{\bullet})_{aq} + (O_2)_{aq} \rightarrow (O_3)_{aq}$	46
Équation 54	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	48
Équation 55	$O_3 + OH^- \rightarrow {}^{\circ}O_2^- + HO_2^{\circ}$	49
Équation 56	$HO_2^{\circ} \Leftrightarrow H^+ + {}^{\circ}O_2^-$	49
Équation 57	$O_3 + {}^{\circ}O_2^- \rightarrow {}^{\circ}O_3^- + O_2$	49
Équation 58	${}^{\circ}O_3^- + H_2O \rightarrow {}^{\circ}OH + OH^- + O_2$	49
Équation 59	$O_3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + OH^{\circ} + O_2^{\circ-}$	50
Équation 60	$R + OH^{\circ} \rightarrow R(OH^{\circ}) \rightarrow \text{produits hydroxylés}$	51
Équation 61	$RH_2 + OH^{\circ} \rightarrow (RH^{\circ}) + H_2O \rightarrow \text{produits oxydés}$	51
Équation 62	$I_{eff} = k_d \cdot m \cdot S / V$	57
Équation 63	$2Ce^{4+} + H_2O_2 \Leftrightarrow 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+$	82
Équation 64	$\begin{array}{ccc} [Fe(O-phen)_3]^{2+} + Ce^{4+} & \Leftrightarrow & [Fe(O-phen)_3]^{3+} + Ce^{3+} \\ \text{Rouge} & & \text{Bleu} \end{array}$	82
Équation 65	$C_{H_2O_2} (mg/L) = \frac{C_{ce} \cdot V_{Ce}}{V}$	82
Équation 66	$UFC/100 \text{ ml} = \frac{\text{nombre de colonies de coliformes}}{\text{Volume d'échantillon analysé en mL}}$	84
Équation 67	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ (Anode)	87
Équation 68	$O_{2(anode)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O_2$ (Cathode)	87
Équation 69	$O_{2(dissous)} + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O_2$ (Cathode)	87
Équation 70	$C_{H_2O_2} = K_p \cdot I$	91
Équation 71	$V_P = K_P$	91
Équation 72	$V_P = \alpha \cdot I$ avec $\alpha = 0.017 \text{ mg/L/min/A}$	92
Équation 73	$C_{H_2O_2}^{th} = K_m \cdot I$	92

Équation 74	$K_{th} = \frac{I.M_{H_2O_2}}{2.F.V}$	92
Équation 75	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	94
Équation 76	$H_2O_2 \Leftrightarrow H_2O + 1/2O_2$	94
Équation 77	$H_2O_2 \Leftrightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	94
Équation 78	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	99
Équation 79	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$	99
Équation 80	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	99
Équation 81	$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$	99
Équation 82	$V_{(EOR)} = \frac{d[RNO]}{dt} = -k_R \cdot [RNO]$	104
Équation 83	$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4$ $+ b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4$	120
Équation 84	$Y = 49.55 + 4.33X_1 + 10.99X_2 + 3.86X_3 + 18.86X_4$ $- 2.49X_1X_3 + 3.56X_1X_4 + 2.13X_2X_4$	121
Équation 85	$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100$ ($i \neq 0$)	122
Équation 86	$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} X_i X_j$	127
Équation 87	$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$	128
Équation 88	$X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$	128
Équation 89	$Y_1 = 46.55 + 5.74X_1 + 12.38X_2 + 3.14X_3 + 18.39X_4 - 0.69X_1X_2 - 2.49X_1X_3$ $+ 3.5X_1X_4 + 1.07X_2X_3 + 2.42X_2X_4 - 1.19X_3X_4$	130
Équation 90	Ti/Pt: $Y_{Ti/Pt}^1 = -18.03 + 8.23U_1 + 0.29U_2 + 8.84U_3 - 2.48U_1U_3$	130
Équation 91	Ti/PbO2: $Y_{Ti/PbO_2}^1 = -4.47 + 15.35U_1 + 0.44U_2 + 8.84U_3 - 2.49U_1U_3$	130
Équation 92	$Y_2 = 6.31 + 4.55X_1 + 2.68X_2 + 0.17X_3 + 0.58X_4 + 1.93X_1X_2$ $+ 0.12X_1X_3 + 0.18X_1X_4 + 0.024X_2X_3 + 0.13X_2X_4$ $+ 0.032X_3X_4 + 0.52X_1^2 - 0.14X_2^2 - 0.17X_3^2$	131

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AC	Assainissement collectif
AFC	Avec feutre de carbone
ANC	Assainissement non collectif
AP	Alkylphénols
BDD	Boron-doped diamond (électrode de diamant dopé au bore)
BPA	Bisphénol-A
CBZ	Carbamazépine
CF	Coliformes fécaux
C _{O2}	Concentration d'oxygène (mg/L)
Conc	Concentration
CONT	Essai contrôle
CONT-1	Essai contrôle sans feutre de carbone
CONT-2	Essai contrôle avec feutre de carbone
COR	Composé organique réfractaire
CPP	Comité de la prévention et de la précaution
CVR	Carbone vitreux réticulé
CT	Coliformes totaux
DBO	Demande biochimique en oxygène (mg O ₂ /L)
DBO	Demande biochimique en oxygène (mg/L)
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène (5 jours) (mg O ₂ /L)
DCO	Demande chimique en oxygène (mg O ₂ /L)
DCOs	DCO soluble (mg/L)
DCOt	DCO totale (mg/L)
E1	Estrone
E2	17β-estradiol
E3	17β-estriol
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EE2	17α-éthynylestradiol (EE2)
EH	Équivalent-habitant
EORs	Espèces oxygénées réactives
EO-SO	Electrooxygénation-superoxydation
EUD	Eau usée domestique
EUM	Eau usée municipale
EUR	Eau usée résiduaire
F	Constante de Faraday (96500 Ceq)
FC	Feutre de carbone
FG	Feutre de graphite
FS	Fosse septique
IC	Intensité de courant (A)
Iappl	IC appliquée
Ilim	IC limite de diffusion des espèces électro-actives soumises à l'électro-oxydation

Kd	Constante de dissociation
LD	Limite de détection
MDDEP	Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs du Québec
MES	Matière en suspension (mg/L)
MVS	Matière volatile en suspension (mg/L)
NGL	Azote global
N-NH ₄	Azote ammoniacal
N-NO ₃	Nitrate
NP	Nonylphénol
NP1E0	Nonylphenol monoethoxylate
NTK	Azote total Kjeldahl (mg/L)
Ntot	Azote total (NTK + NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻) (mg/L)
OD	Oxygène dissous(mg/L)
OP	Octylphénols
OPE	Octylphénols ethoxylates
PCC	Plan central composite
PE	Perturbateurs endocriniens
PF	Plan factoriel
P _{Hyd}	Pressions hydrostatiques
POA	Procédé d'oxydation avancée
P-PO ₄	Phosphate
PPSP	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
P _{tot}	Phosphore total (mg/L)
Q _E	Débit d'entrée
Q _{O2}	Débit d'oxygène formé pendant un essai à blanc
Q _R	Débit de recirculation
Q _S	Débit de sortie
R _F	Rendement faradique
RNO	p-nitrosodiméthylaniline
SFC	Sans feutre de carbone
STEP	Station d'épuration
SV	Solide volatil
TRH	Temps de rétention hydraulique
UCV	Unité de couleur vraie
UFC	Unité formant des colonies
UTN	Unité de turbidité néphélométrique
WC	Toilette
α	Taux de recirculation

PARTIE I

REVUE DE LITTÉRATURE HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE



1 REVUE DE LA DOCUMENTATION SCIENTIFIQUE ET HYPOTHÈSES DE RECHERCHE

Cette thèse est divisée en trois parties principales. La **partie I** traite des points suivants: 1) le contexte de la présente étude, 2) les origines et les caractéristiques des eaux usées domestiques, 3) les techniques conventionnelles de gestion et de traitement des eaux usées domestiques, 4) les techniques électrolytiques de traitement des eaux résiduaires par production *in situ* d'espèces oxydantes, 5) les hypothèses et les objectifs spécifiques de l'étude, et 6) la démarche méthodologique globale. La **partie II** de cette thèse expose la méthodologie de recherche utilisée, alors que les Chapitres trois à six, constituant la **partie III**, présentent les résultats et les discussions relatives à ceux-ci. Les conclusions générales et les recommandations de ces travaux sont présentées à la fin du manuscrit.

1.1 Enjeu et contexte de l'étude

L'augmentation croissante des zones d'habitations dispersées et des agglomérations à population variable (lotissement de résidences secondaires, terrains de camping, hôtels, stations touristiques, villages vacances, centres commerciaux, etc.) non connectées à des systèmes centralisés de traitement dans les pays industrialisés (comme le Canada) obligent les gestionnaires et les scientifiques à mettre en place de petites installations d'assainissement des eaux usées adaptées aux petites et moyennes collectivités. Au Canada, les petites installations d'épuration des eaux usées et d'assainissement autonome d'habitats contribuent à produire 20 % de la quantité totale des eaux usées (Crites et Tchobanoglous, 1998; Mortula, 2006). Selon les directives canadiennes, les agglomérations de 600 à 2 000 équivalents-habitants (EH) sont considérées comme étant des petites collectivités (Laughton *et al.*, 1990), alors que la politique environnementale de l'Union Européenne considère les petites collectivités comme étant des agglomérations de moins de 2 000 EH (Racault et Vachon, 1990). Ces petites installations de traitement des eaux résiduaires sont souvent caractérisées par le manque d'infrastructures appropriées pour atteindre de manière optimale les normes de rejets qui évoluent vers une sévérité croissante (Mortula, 2006). Des procédés physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques sont étudiés et leur couplage est souvent envisagé (Wabner et Grambow, 1985; Mann, 1996; Myung et Yu, 2003; Nowack, 2003). Les procédés de décontaminations biologiques sont les plus couramment utilisés en assainissement

décentralisé. En effet, ces procédés où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Leur efficacité pour l'élimination des polluants plus difficilement biodégradables peut être améliorée par utilisation de micro-organismes spécifiques et par fixation de ceux-ci sur des supports, ce qui leur permet de mieux supporter les chocs toxiques et les débits très variables. C'est dans ce contexte que s'inscrivent les efforts conduits depuis plusieurs années par la compagnie Premier Tech Technologies Ltée. En effet, cette compagnie œuvre depuis plus de 20 ans au développement et à la commercialisation de procédés biologiques d'épuration (ex. procédés Ecoflo, Bioseg, Ecoflex, et Rotofix, etc) éprouvés et adaptés au traitement des eaux usées résiduelles (EUR) des petites et moyennes collectivités, ainsi qu'à l'assainissement autonome d'habitats et de bâtiments qui ne sont pas desservis par des équipements communautaires pour la collecte et le traitement d'effluents. Le principe de ces procédés est de localiser sur des surfaces réduites et d'intensifier les phénomènes de transformation et de destruction de polluants. Ces procédés biologiques sont efficaces lorsque l'effluent contient des composés biodégradables et non toxiques. En revanche, certains composés potentiellement toxiques ou réfractaires peuvent être retrouvés dans les eaux usées domestiques et perturber le fonctionnement de ces installations biologiques. Au nombre des composés organiques réfractaires (COR) couramment identifiés dans les eaux usées domestiques se trouvent des composés perturbateurs endocriniens (PE) et des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) (17 α -éthynyl-estradiol, nonylphénol, bisphénol, ibuprofène, carbamazépine) (Ternes *et al.*, 2002; Crittenden *et al.*, 2005; Falconer *et al.*, 2006; Auriol *et al.*, 2007). Ces substances ont la capacité d'altérer le bon fonctionnement du système hormonal humain ou animal (USEPA, 1997; Jügens *et al.*, 2002). Elles sont à l'origine des nombreuses perturbations de la faune aquatique (féminisation des populations et disparition de la faune aquatique, etc.) et constituent également un risque pour la santé humaine (naissance prématurée, malformation des organes génitaux, baisse du quotient intellectuel, etc.) (Auriol *et al.*, 2007; Yoon *et al.*, 2007). Des concentrations allant jusqu'à 100 ng/L peuvent être décelées dans les EUR (Servos *et al.*, 2005; Auriol *et al.*, 2007), alors que des concentrations aussi faibles que 0.1 ng/L peuvent entraîner des effets œstrogéniques chez les organismes aquatiques (Auriol *et al.*, 2007).

La carbamazépine, le produit d'intérêt de notre étude, est un antiépileptique, régulant l'humeur, utilisée dans les affections bipolaires. Elle a aussi un effet antalgique dans certaines douleurs. Pour le traitement de l'épilepsie, la dose initiale recommandée est de 400 mg/jour chez l'adulte et l'adolescent, de 200 mg/jour chez l'enfant de plus de 6 ans ou 100 mg/jour chez l'enfant de

moins de 6 ans (Bazard, 2011). Contrairement à certains médicaments, la CBZ est consommée au court d'une longue période. Cependant, l'excrétion sous forme inchangée de la CBZ s'étend de 1 à 40 % (Daughton et Ternes, 1999; Khan et Ongerth, 2004; Ort, 2007) et de 0 à 30 % sous forme conjuguée (Ternes et Joss, 2006) possédant un potentiel écotoxicologique identique à la substance-mère (Ort, 2007). Malheureusement La carbamazépine n'est pas significativement éliminée par les traitements en STEP (moins de 10 % d'après Ternes, 1998). La plupart des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer. En général, les systèmes à boues activées donnent de meilleurs résultats que les lits bactériens; plus le temps de séjour dans l'usine est important, meilleure est l'élimination (Montiel, 2006). Cependant, la carbamazépine ne l'est pas, ou est très mal, retenue par des massifs filtrants et est retrouvée jusqu'à des concentrations de 1 µg/L dans des effluents de STEP (Andreozzi et al., 2003) mais également dans des eaux de surface la carbamazépine est retrouvée entre 1 ng/L (Lissemor et al., 2006) et 1 µg/L (Heberer, 2002), et dans les eaux souterraines, une concentration moyenne de 0,17 ng/L à 1.21 µg/L a été retrouvée (Ternes, 2001b; Godfrey et al., 2007) à des forages situés entre 5 et 20 m de profondeur. Dans l'eau potable définie comme une eau propre à la consommation humaine, une concentration de 30 ng/L de CBZ a été détectée (Ternes, 2001b). Le temps de demi-vie de 100 jours observé par Andreozzi et al. (2003) indique que la CBZ persiste dans le milieu aquatique. Aussi, divers instruments moléculaires et biochimiques ont été mis au point pour étudier les effets biologiques de la CBZ sur le cyprin doré. Chez les cyprins dorés exposés à la CBZ, les concentrations sanguines d'hormones de croissance ont augmenté. Ces données démontrent que les médicaments peuvent altérer l'équilibre hormonal et perturber la fonction cellulaire chez les poissons (Metcalf, 2008).

En plus d'être susceptibles de contenir des polluants organiques réfractaires, ces effluents de type domestique peuvent abriter et transporter de nombreux micro-organismes (virus, bactéries, levures, protozoaires ou encore des helminthes, etc.) dont certains peuvent être pathogènes pour l'homme lorsque ces effluents sont rejetés dans les zones sensibles de baignades (Thomas, 1995). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants (organiques, inorganiques et microbiens) dans l'environnement, les filières d'épuration des eaux usées développées par la compagnie Premier Tech Technologies Ltée devraient s'adapter pour fournir une eau traitée respectant en continu les normes de rejet dans l'environnement qui deviennent de plus en plus strictes. Pour ce faire, les techniques électrolytiques combinant à la fois les effets direct et indirect du courant électrique, pourront être mises à profit afin de soumettre ces effluents résiduels à des traitements plus poussés avant tout rejet dans le

milieu récepteur. L'intérêt de ces techniques réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation (Bernard et Rumeau, 1998; Marinez-Huitle et Ferro, 2006). Les traitements électrochimiques constituent également l'une des méthodes visant à réduire l'emploi des réactifs chimiques qui conduisent très souvent à une augmentation de la salinité de l'effluent traité ou à une augmentation du volume de boues générées (Mollah *et al.*, 2004). De plus, ces procédés de purification électrolytiques se prêtent bien à l'utilisation conjointe avec des procédés biologiques (Seigneur *et al.*, 1992; Gandini *et al.*, 1998; Mollah *et al.*, 2004).

L'approche technologique du procédé d'électroxygénation-superoxydation (EO-SO) proposée dans le cadre de cette étude est un procédé électrolytique capable de générer *in situ* des EORs qui sont des dérivés de l'oxygène (ex. peroxyde (H_2O_2), ozone (O_3), le radical hydroxyle (OH°), le radical hydroperoxyde (HO_2°), etc.) par réduction cathodique de l'oxygène dissous, ou encore, à partir de la décomposition anodique de la molécule d'eau. La présente recherche vise donc à développer spécifiquement un procédé électrolytique d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées domestiques qui ne sont pas connectées à des réseaux d'égouts municipaux. Le développement de ce procédé d'EO-SO vise la désinfection et la dégradation de micropolluants réfractaires (ex. PE et PPSP) des EUR domestiques. Il est notamment prévu de l'utiliser comme traitement tertiaire, c'est à dire l'utiliser en aval des systèmes biologiques développés par la compagnie Premier Tech.

1.2 Eaux usées domestiques et leur rejet dans l'environnement

1.2.1 Origine et caractéristiques des eaux résiduaires domestiques

On distingue généralement différents types d'eaux résiduaires domestiques en fonction de leur origine ou de leur mode de collecte qui influence fortement leur composition et leurs caractéristiques. Dans une résidence ou une habitation, les eaux résiduaires peuvent être regroupées en deux grands groupes: les eaux de vannes issues d'installation sanitaires et les eaux ménagères constituées des eaux de cuisines, des eaux de lessives/vaisselle, des eaux issues des salles de bains, des eaux de nettoyages des planchers, etc. Le Tableau 1.1 présente la composition moyenne d'une eau dite domestique qui n'existe qu'à proximité immédiate de logement: maisons isolées, lotissements ou immeubles d'habitations (De Cuyper et Loutz, 1992).

Tableau 1.1 Composition moyenne d'une eau domestique (De Cuyper et Loutz, 1992)

Origine	Volume (%)	DCO (%)	MES (%)	Bactéries (UFC/100 mL)	Références
Eaux ménagères					Blanic <i>et al.</i> (1989) Rouhart (1986)
Cuisines	13.8	19.3	7.1	-	
Lessives, vaisselles	31.2	34.3	26.2	-	
Bains	31.4	12.6	11.7	-	
Eaux vannes	23.6	33.8	55	10 ⁸ à 10 ¹⁰	Blanic <i>et al.</i> (1989) De Cuyper et Loutz (1992)

Mécroirait *et al.* (2010) du Cemagref ont collecté des données. Les analyses effectuées lors de bilans de 24 h ont été intégratives grâce à un échantillonnage étalé sur une journée sur la qualité des eaux usées domestiques en entrée de station. Les concentrations moyennes pour les principaux paramètres caractérisant les eaux usées brutes sont présentées au Tableau 1.2.

Tableau 1.2 Composition moyenne (mg/L) d'une eau domestique (Mercoiret *et al.*, 2010)

Paramètres	DBO ₅	DCO	MES	NTK	N-NH ₄	NGL	P _{tot}
Moyenne	265	646	288	67.3	54.9	72.6	9.4

Selon De Cuyper et Loutz (1992), les eaux de vanne sont de loin les eaux les plus contaminées en termes de polluants microbiens et de teneur en matière en suspension. Elles sont responsables à 95 % des cas de contamination bactérienne, à 55 % responsables de la contamination par les matières en suspension et à 30 % à l'origine de la contamination par les matières organiques des eaux usées domestiques, viennent ensuite, les eaux de lessives/vaisselle. Ces eaux représentent en moyenne 35 % du volume total alors que les eaux de vanne représentent pour 20 % du volume totale des eaux domestiques. Les eaux ménagères issues des salles de bains sont les eaux les moins chargées en termes de matières organiques et de matière en suspensions. Butler et Graham (1995) et Butler et Gatt (1996) ont utilisé les données d'enquêtes pour évaluer la charge de pollution liée à l'utilisation moyenne journalière du bain, du lavabo, de la douche, de l'évier, de la cuisine et de la machine à laver. Puisque la contribution de WC s'est avérée influente sur la charge de pollution des eaux domestiques et son mode d'utilisation très variable, une enquête additionnelle a été faite sur l'utilisation domestique de WC. Les résultats obtenus sont récapitulés au Tableau 1.3 (Butler et Graham, 1995; Butler et Gatt, 1996; Almeida *et al.*, 1999). Les données ont été calculées à partir de modèles journaliers d'utilisation (sous forme de nombre d'utilisation par 100 personnes en 10 min pendant 24 h) en fonction d'une moyenne de charge polluante par usage (Almeida *et al.*, 1999).

Tableau 1.3 Moyenne de volumes (L) et concentrations de polluants (mg/L) par usage pour différents appareils (Butler et Graham, 1995; Butler et Gatt, 1996; Almeida *et al.*, 1999)

Paramètres	Bain	Lavabo	Douche	Évier de cuisine	Machine à laver	WC
Volume	61.4	1.8	42.3	11.6	95.2	31.5
DCO _t	210	298	501	1079	1815	1534
DCO _s	184	221	221	644	164	
N-NH ₄	1.1	0.3	1.2	0.3	2.0	72
N-NO ₃	4.2	6.0	6.3	5.8	2.0	0.4
P-PO ₄	5.3	13.3	19.2	26.0	21.0	170
MES	54	181	200	235	165	169.5
MVS	9	72	153	196	97	

Les eaux de cuisine véhiculent un certain nombre de résidus alimentaires en réseau d'assainissement. Parmi ces résidus alimentaires, figurent les déchets gras, correspondant aux graisses animales (beurre, margarine, etc.) et huiles végétales (Mauvieux, 2001). Les déchets gras ont une composition très hétérogène. Ils sont principalement

constitués de matières organiques biodégradables (corps gras), de matières non biodégradables (débris divers), de matières dissoutes, d'eau et d'autres polluants présents en faible quantité tels que les hydrocarbures (Maillet, 1997). La consommation domestique des graisses peut atteindre une moyenne de 16 kg/ (hab.an) pour ce qui est des corps gras animaux et végétaux. Les concentrations en huiles et graisses mesurées par Wilkie *et al.* (1996) dans les eaux domestiques se situaient entre 0.1 et 47 mg/L. Selon ces auteurs, cette concentration peut atteindre jusqu'à 59 mg/L à l'entrée de certaines stations d'épuration. La présence d'hydrocarbures est unanimement reconnue dans les déchets graisseux (Barranco *et al.*, 2004; Moret et Conte, 2000). Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les concentrations en hydrocarbures des eaux usées domestiques en sortie d'habitation puisque la plupart des études se focalisent sur les eaux usées à l'entrée de station d'épuration (STEP) (Paxéus, 1996a, 1996b; Pham et Proulx, 1997; Jiries *et al.*, 2000; Blanchard *et al.*, 2001; Marttinen *et al.*, 2003). Les puits utilisés pour les eaux usées domestiques (les systèmes septiques, puisards, puits de drainage pour l'écoulement de précipitations exceptionnelles, puits de recharge d'eaux souterraines) évacuent des bactéries, des virus, des nitrates, de produits chimiques ménagers tels que les détergents synthétiques, les dissolvants, les huiles, les médicaments, les désinfectants et les produits chimiques de piscine.

Certains auteurs classent les eaux usées domestiques en deux catégories: les eaux grises et les eaux - vannes ou eaux noires. Les *eaux grises* domestiques peuvent comprendre les eaux usées provenant des baignoires, des douches, des lavabos et des machines à laver, mais non les eaux usées des toilettes (Asano, 1998). Ces eaux ne comprennent habituellement pas les eaux usées provenant des évier de cuisine ou des lave-vaisselles, car celles-ci sont hautement contaminées par des matières grasses et des déchets alimentaires. Les concentrations de bactéries indicatrices retrouvées dans les eaux grises non traitées sont représentées au Tableau 1.4 (Gardner, 2003; Lazarova *et al.*, 2003; Ottoson et Stenstrom, 2003; Birks *et al.*, 2004; FBR, 2005). Les *eaux-vannes* sont constituées de mélange d'urines, de fèces, d'eau de chasse ou de matériaux secs (papier de toilette). Sa concentration en matières organiques et en agents pathogènes est très élevée. Le terme *eaux d'égout* désigne toutes les eaux usées produites par les habitations comprenant les eaux usées des toilettes et celles provenant des évier de cuisine. Même si les eaux grises contiennent moins de matières fécales que les eaux d'égout, elles peuvent, tout comme ces dernières, renfermer un vaste éventail de produits chimiques et de micro-organismes pathogènes qui constituent des risques pour la santé humaine.

Ces différentes catégories d'eaux usées exigent des niveaux de traitement comparables. Le type et l'utilisation des appareils électroménagers, le nombre et l'âge des occupants, leurs habitudes personnelles et l'importance de leur consommation d'eau sont autant de facteurs qui influencent la composition finale de l'effluent non traité (Santé Canada, 2010).

Tableau 1.4 Concentrations de bactéries indicatrices retrouvées dans l'eau grise non traitée (Gardner, 2003; Lazarova *et al.*, 2003; Ottoson et Stenstrom, 2003; Birks *et al.*, 2004; FBR, 2005)

Types d'eaux ^(b)	Concentrations (UFC/100 mL)			
	Coliformes totaux	Coliformes thermotolérants	<i>Escherichia coli</i>	Entérocoques fécaux
Lavabos	2.4×10^2 - $>2.4 \times 10^6$	n.d. ^(a)	$0 - 2.4 \times 10^6$	$0 - 2.0 \times 10^4$
Baignoires et douches	n.d.	n.d. ^(a)	n.d. ^(a)	6.3×10^4
Baignoires, douches et lavabos	2.5×10^2 - 1.8×10^8	$0 - 5.0 \times 10^3$	1.0×10^6	1.0×10^6
Machines à laver, éviers de cuisine	7.0×10^5	7.3×10^2	n.d. ^(a)	n.d. ^(a)

(a) Non disponible.

(b) Usées domestiques de toutes sources, à l'exception des toilettes et des éviers de cuisine.

Bien que la présence de CF témoigne habituellement d'une contamination d'origine fécale, plusieurs CF ne sont pas d'origine fécale, provenant plutôt d'eaux enrichies en matière organique (Barthe *et al.*, 1998; OMS, 2000). C'est la raison pour laquelle, dans le Tableau 1.4, le terme générique « coliformes thermotolérants » est utilisé plutôt que celui de « CF ». L'intérêt de la détection de ces coliformes, à titre d'organismes indicateurs, réside dans le fait que leur survie dans l'environnement est généralement équivalente à celle des bactéries pathogènes et que leur densité est généralement proportionnelle au degré de pollution produite par les matières fécales (CEAEQ, 2000).

Les microorganismes pathogènes sont à l'origine de maladies prenant en général l'appellation d'infections d'origine hydrique. Ces microorganismes peuvent être de trois types: les virus (entérovirus, rotavirus, etc.), les bactéries (salmonelles, shigelles, vibrions, etc.) et les parasites (helminthes, protozoaires). Les défaillances dans le système de traitement des eaux et des effluents ont entraîné des cas d'épidémies (Froese et Kindzierski, 1998). Ces épidémies causées par la contamination microbienne dans l'eau ont fait en sorte que l'intérêt général quant aux risques pour la santé s'en est trouvé accru (Rice *et al.*, 1999). Par exemple, en 2000

à Walkerton en Ontario, après un système de chloration, suite à une contamination à la source, une épidémie s'est déclarée, affectant 2 300 personnes dont six décès (Balbus *et al.*, 2002).

On distingue deux types de bactéries à transmission hydrique: les bactéries pathogènes et toxiques et les bactéries indicatrices de pollution fécale. Les bactéries pathogènes et toxiques telles que les *Salmonella* forment un groupe taxonomique très diversifié. Ceux adaptés à l'homme sont (*S. typhi*; *S. paratyphi*; *S. sendai*) responsables de la fièvre typhoïde exclusivement humaine. Le genre *Shigella* est divisé en quatre espèces, regroupant plus d'une trentaine de sérotypes. Les *Shigella* sont capables de provoquer la maladie par leur aptitude à coloniser le gros intestin, à pénétrer et à se diviser dans les cellules intestinales. En Suisse, une épidémie au *Campylobacter* et *Shigella* a affecté environ 1 800 individus (Hafliger *et al.*, 2000). *Escherichia coli*, hôte commun de l'intestin de l'Homme et des animaux, est recherché souvent comme germe indicateur de la contamination fécale, dans l'eau et les aliments. Cependant, il existe à l'intérieur de cette espèce quelques pathotypes responsables d'infections intestinales. Ces pathotypes sont responsables de gastro-entérites, diarrhées et d'infections du tractus urinaire (Rice *et al.*, 1992). Aux États-Unis, une épidémie reliée aux bactéries *E. coli* même après un traitement au chlore a fait 243 individus infectés et quatre décès mettant en cause la souche O157:H7, s'est produite dans une petite municipalité du Missouri (3 000 habitants); l'origine a été attribuée à l'infiltration d'eau contaminée dans le système d'aqueduc (Swerdlow *et al.*, 1992).

Quant aux bactéries indicatrices de pollution, leur présence dans les eaux ne constitue pas en elle même un risque sur la santé des populations, mais indique l'importance de la pollution biologique des eaux, entre autres les CF (*Citrobacter*, *Levinea*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter cloacae*, etc.) rencontrées dans les matières fécales humaines ou animales, les eaux usées et les eaux de surface polluées et les coliformes non fécaux qui proviennent uniquement des eaux d'alimentation et des sols. Les streptocoques fécaux (*Enterococcus faecalis*, *Streptococcus bovis*) possèdent les propriétés qui leurs permettent de se multiplier dans des conditions hostiles de croissance. Au niveau des infections virales, seules les hépatites A et E sont à transmission hydrique par voie digestive. Les groupes des rotavirus, particules de 70 nm, causent la grande majorité des épidémies de gastro-entérites de la petite enfance. Au Québec, il n'existe pas de suivi systématique des infections à rotavirus, mais une étude portant sur les hospitalisations entre 1985 et 1998, a mis en lumière que chaque année

1 353 à 1 849 enfants étaient hospitalisés pour une infection due à ce virus durant la période étudiée (Buigues *et al.*, 2002).

Les helminthes sont des parasites métazoaires (animaux pluricellulaires) responsables de plusieurs infections à transmission hydrique. Les protozoaires sont des animaux unicellulaires qui se présentent sous formes végétatives et/ou formes kystiques. Les protozoaires du péril fécal les plus répandus sont: les *Giardia*, les amibes et les *Cryptosporidium*.

1.2.1.1 Évolution des eaux usées résiduaires domestiques

Une eau résiduaire domestique est un milieu évolutif dans la mesure où elle contient de nombreux constituants, résidus de l'activité humaine. Parmi ces résidus, certains ont la particularité d'être très instables du fait de leur nature et de leur transformation susceptible de se produire au cours du transfert entre le lieu de production (ex. habitation) et la station d'épuration. Les mécanismes de transformation mettent en jeu des réactions chimiques (acido-basique, oxydoréduction, complexation, etc.) ou biochimiques (action des micro-organismes) (Thomas, 1995). Les caractéristiques des effluents domestiques varient d'un endroit à un autre, selon les quartiers domiciliaires et industriels d'où ces eaux émanent, l'utilisation qui est faite des terres, les niveaux d'eaux souterraines, et le degré de séparation entre les eaux pluviales. Dans le cas de l'assainissement collectif, les eaux usées sont collectées à un réseau reliant les habitations au lieu de traitement. Ce réseau de canalisations peut être de deux types: *i*) unitaire (composé d'un seul collecteur) lorsque les eaux pluviales (eaux du ruissellement sur les sols et les toits) transitent dans les mêmes canalisations que les eaux usées (vannes et ménagères); et *ii*) séparatif (composé de deux collecteurs) lorsque les eaux pluviales sont raccordées sur un deuxième réseau et dirigées très souvent sans traitement, directement dans le milieu naturel. L'ensemble des réseaux (unitaires et séparatifs pour les eaux usées domestiques seules) converge vers la station d'épuration (STEP). Ces stations étant construites à proximité d'un cours d'eau. L'objectif d'une STEP est d'épurer l'eau afin de rejeter une eau dont la qualité ne perturbe pas le milieu récepteur (rivières, lacs, fleuves, etc.) dans lequel elle est rejetée.

1.2.1.2 Impact des eaux usées domestiques sur le milieu récepteur

Une eau résiduaire domestique peut engendrer suivant la nature et la concentration des constituants, un certain nombre d'effet sur le milieu récepteur. Les matières en suspension résiduelles, même en concentration faible sont susceptibles de réduire la transparence du

milieu dans le cas d'un rejet en lac ou en mer. La présence de matière organique dans l'effluent et son assimilation ont pour conséquence un accroissement de la biomasse et une consommation corrélative de l'oxygène dissous. Ces matières organiques peuvent entraîner de graves perturbations dans les cycles biologiques et de profondes modifications du milieu récepteur. Le phosphore contenu dans les eaux usées d'origine domestique constitue un élément nutritif susceptible d'entraîner une croissance excessive d'organismes végétaux (algues, plantes aquatiques). La présence de nitrate (et de phosphore) et l'effet précité des matières organiques peuvent ainsi accélérer le processus naturel d'eutrophisation des milieux récepteurs fermés (Bernier, 2001). Des concentrations d'oxygène trop basses peuvent entraîner chez les organismes aquatiques une vulnérabilité accrue à la maladie, une gêne dans les mouvements, des anomalies dans le comportement alimentaire, migratoire ou reproducteur voire la mort. De fortes concentrations de MES, représentant la matière organique ou inorganique dans les effluents d'eau, perturbent les écosystèmes. De plus, beaucoup de substrats se lient aux matières solides entraînant une accumulation de composés toxiques dans l'environnement (CCME, 2006). Outre les contaminants courants, on note également la présence des contaminants émergents jugés très préoccupants, car persistants, bioaccumulables et toxiques.

1.2.1.3 Réglementation sur les eaux usées domestiques

Selon le règlement québécois sur l'évacuation et le traitement des eaux usées des résidences isolées, Q-2, r.8 (MDDEP, 2009), les eaux usées, les eaux ménagères et les eaux de cabinet d'aisances doivent être acheminées vers un système de traitement primaire, un système de traitement secondaire, un système de traitement secondaire avancé ou un système de traitement tertiaire. L'effluent du système de traitement primaire doit être acheminé vers un élément épurateur, et/ou selon les exigences (en fonction des caractéristiques du site) un système de traitement secondaire, et/ou un filtre à sable classique, et/ou un système de traitement secondaire avancé et/ou un système de traitement tertiaire. L'effluent d'un filtre à sable classique ou d'un système de traitement secondaire avancé doit être acheminé vers un système de traitement tertiaire ou un champ de polissage si les normes l'exigent. Les systèmes de traitement tertiaire sont des systèmes incluant soit une déphosphatation, soit une désinfection ou soit une déphosphatation et une désinfection combinée. L'effluent issu du système de traitements doit respecter les normes maximales de rejet (NORME NQ 3680-910, BNQ, 2012) décrites au Tableau 1.5.

Tableau 1.5 Normes de rejet: Effluent du système de traitement (MDDEP, 2008)

Catégorie de performance	Concentration maximale dans l'effluent			
	MES (mg/L)	DBO ₅ (mg/L)	CF (UFC/100 mL) ^(b)	P _{tot} (mg/L)
Trait. primaire	100	-	-	-
Trait. secondaire	30	25	-	-
Trait. secondaire avancé	15	15	50 000	-
Trait. tertiaire avec déphosphatation(a)	15	15	50 000	1
Trait. tertiaire avec désinfection	15	15	200	-
Trait. tertiaire avec déphosphatation et désinfection	15	15	200	1

(a) Pour que la performance soit considérée comme atteinte, pas plus de 20% des résultats sur une période de 12 mois, pour un paramètre donné, ne doit excéder la performance visée. Si moins de 10 résultats sont disponibles, un seul dépassement sera toléré.

(b) Les concentrations maximales en CF s'appliquent après réactivation, le cas échéant.

1.2.1.4 Dispositions vis-à-vis des polluants réfractaires toxiques

Auparavant, les pollutions liées à la présence de PE dans les eaux de surfaces étaient masquées par les pollutions primaires, secondaires ou tertiaires, c'est-à-dire essentiellement des macros déchets et des composés organiques. Bien que les micropolluants ne soient, pour la plupart d'entre eux, utilisés en grand nombre et en grande quantité que depuis quelques dizaines d'années, on peut déjà considérer que les pollutions quaternaires (tous les germes pathogènes et les micropolluants tels que les pesticides, métaux lourds, détergents, hormones, médicaments) sont potentiellement perturbatrices des écosystèmes. La question des PE est à l'ordre du jour depuis 1991. En fait, dès 1991, le groupe de Wingspread, aux États Unis attirait l'attention des décideurs et des spécialistes sur la gravité de la question des PE et réclamait de la part de l'industrie chimique une réévaluation de ses procédures de mise sur le marché soulignant les atteintes subies par l'homme et les animaux du fait de l'exposition aux produits chimiques qui interfèrent avec les hormones.

En prenant note d'un contexte international des réflexions et des actions ont été engagées, le Comité de la prévention et de la précaution (CPP) recommande que les efforts de recherche français soient plus fortement intégrés à la dynamique internationale. Il s'agit notamment de tenir compte des conclusions des scientifiques réunis en 1996 lors de l'atelier européen qui s'est tenu à Weybridge (Royaume-Uni), de celles du programme européen SCALE (Science Children, Awareness Legal instrument Evaluation) affichant l'importance de l'étude des

nouveau-nés et des enfants, ou du projet EDEN (Emerging Diseases in a changing European Environnement) pour la production de connaissances sur les effets combinés et les expositions aux faibles doses. Il faut aussi tenir compte de la participation de la Communauté Européenne à la Task force sur les tests et les évaluations des PE (ex. hormones très peu biodégradables), et instaurer également une sorte de collaboration entre la Commission Européenne et l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (USEPA) afin d'échanger des informations sur les molécules primordiales et sur les activités de recherche ou développer et faire reconnaître des nouveaux protocoles et tests complémentaires en ce qui concernent les PE. Le CPP tient néanmoins à émettre des recommandations plus spécifiques sur plusieurs points. Il recommande le renforcement de criblage sur les produits, la surveillance des milieux de travail et une priorité au sein de la recherche sur les effets combinés des expositions et sur les populations de femmes et d'enfants. Dans une logique de prévention, le CPP rappelle qu'il n'est pas nécessaire d'attendre la confirmation de la toxicité des produits suspectés pour évaluer la difficulté de leur réduction. Plusieurs pays ont aussi lancé des programmes de recherche nationaux sur les PE (par exemple l'Autriche, l'Allemagne, le Japon, les Pays Bas, le Royaume-Uni, le Canada). Ces programmes de recherche couvrent l'analyse de l'exposition, diverses investigations éco-toxicologiques et toxicologiques, l'évaluation du risque et la gestion du risque (PRN, 2001). En Suisse, la nécessité d'une approche transdisciplinaire et coordonnée aux problèmes de l'environnement et de la santé publique, causés par les PE, est maintenant largement reconnue. En Allemagne, une période de recherche de cinq ans du Programme National de recherche (PNR) permettra une investigation complète des risques et dangers. Les résultats seront examinés par rapport aux données produites par les programmes de recherche internationaux concordants et les conclusions et recommandations formeront une base pour les prises de décision futures (PRN, 2001). De son côté, dès juillet 2002, la Royal Society (Académie des Sciences britannique) réclamait la diminution de l'exposition humaine aux PE et appelait fermement les femmes enceintes à éviter tout contact avec les plastifiants et les insecticides (Bouguera et al., 2004). En 2002, Environnement Canada et Santé Canada ont organisé un atelier multilatéral qui traitait du thème suivant « Évaluation et gestion des produits pharmaceutiques et des produits d'hygiène et de beauté dans l'environnement canadien » et visait à définir les principaux besoins en matière de recherche et de gestion des risques. Cet atelier a permis de définir une première série de priorités de recherche ainsi que de nouvelles orientations politiques, notamment la mise en œuvre d'un « Programme scientifique national » axé sur les problèmes émergents posés par les PPSP dans l'environnement. Les

recommandations de cet atelier portaient essentiellement sur la nécessité de renforcer les partenariats nationaux et internationaux et d'améliorer le transfert des connaissances dans son ensemble. En 2004, il y a eu un second atelier multilatéral organisé par Environnement Canada, Santé Canada, le Ministère de l'Environnement de l'Ontario, Agriculture et Agroalimentaire Canada et le Réseau canadien de l'eau. Cet atelier intitulé « Vers un réseau de surveillance: Atelier technique sur les PPSP dans l'environnement » a permis d'examiner de manière approfondie trois domaines de recherche sur les PPSP (les méthodes d'analyse, les échantillons et les effets) et de recommander des stratégies permettant de mettre en œuvre le programme de recherche. L'exposition chronique aux médicaments rejetés par les STEP pourrait modifier la physiologie, le comportement ou la capacité reproductrice des organismes aquatiques. Les principaux objectifs de ce projet d'une durée d'un an étaient de déterminer si l'on trouvait des médicaments de prescription et en vente libre dans le milieu aquatique au Canada, et si ces médicaments pouvaient avoir des effets biologiques chez les poissons.

L'étude des effluents des STEP de 14 villes canadiennes a ainsi permis de détecter la présence d'analgésiques et d'anti-inflammatoires de prescription (comme l'ibuprofène), de produits de décomposition de l'aspirine (acide acétylsalicylique) et de plusieurs autres médicaments de prescription ayant des concentrations de l'ordre de plusieurs µg/L. Les concentrations de médicaments relevées dans les effluents issus des STEP étaient généralement supérieures à celles observées en Europe. Certains médicaments, comme la carbamazépine (antiépileptique), semble très résistant à la dégradation dans les STEP. Un échantillonnage a été réalisé au cours de l'été et de l'automne 2000 dans des zones d'eau libre des lacs Ontario et Érié ainsi qu'en divers endroits situés à proximité des STEP dans les villes de Windsor et de Burlington/Hamilton. Dans la rivière Little à Windsor, ils ont décelé de fortes concentrations de médicaments jusqu'à 600 m en aval de la STEP (Metcalf, 2002).

Les scientifiques canadiens comptent parmi les chefs de file mondiaux en ce qui concerne l'étude des effets sur la reproduction et le développement des populations fauniques. Les alkyl phénols (AP) ont été classés parmi les 33 substances prioritaires de la Directive Eau de l'Union Européenne en 2001. Un projet de norme ISO/DIS 18857-1 sur l'étude du 4-nonylphénol et du 4-*tert*-octylphénol a été validé par un essai inter-laboratoire regroupant 18 laboratoires internationaux (Becue et Nguyen, 2005). Depuis lors, le NP a été classé dans le cadre de la Directive Eau de l'Union Européenne comme « substance dangereuse prioritaire », de telle sorte qu'une action de prévention de ses rejets dans l'eau sur 20 ans soit requise dans les pays

membres. Une décision sur la priorisation des octylphénols (OP) et des octylphénols ethoxylates (OPE) est toujours en discussion. L'Union Européenne consacre certains moyens à l'étude de cette problématique comme le prouve la publication en septembre 2003, des objectifs du projet COMPREHEND (Programme de Recherche de l'Union Européenne sur les Hormones d'Environnement et les PE). Ce programme représente une approche complète, limité à l'environnement aquatique, et fortement focalisé sur les produits chimiques œstrogènes et sur les poissons. Les buts du projet sont les suivants:

Établir une vue générale en Europe des effets provoqués par les œstrogènes provenant des eaux usées sur les poissons;

Identifier les composés responsables de ces effets;

Déterminer l'impact de particules en suspension sur l'activité de composés œstrogènes sur les poissons;

Mener des recherches sur l'activité endocrinienne des eaux usées et de composés choisis, et rassembler les données du domaine concernant les influences endocriniennes possibles sur les organismes aquatiques;

Développer des méthodes de tests rapides des activités œstrogènes et androgènes dans les produits chimiques et les identifier dans les échantillons de l'environnement.

Le Tableau 1.6 indique la concentration de certains PE dans une eau de surface.

Tableau 1.6 Concentrations de certains PE dans les eaux de rivière (Bennie, 1999; Environnement Canada, 2000; Filali-Meknassi *et al.*, 2004; Auriol *et al.*, 2006;).

Pays	Concentrations						
	E1 (ng/L)	E2 (ng/L)	E3 (ng/L)	EE2 (ng/L)	NP (µg/L)	NP1E0 (µg/L)	OP (µg/L)
Canada	-	-	-	-	0.8-15	-	0.17-1.7
USA	-	0.05-0.8	-	<0.05-0.07	<0.011-37	-	<0.002-0.673
France	1.1-3.0	1.4-3.2	1.0-2.5	1.1-2.9	-	-	-
Hollande	<0.1-3.4	<0.3-5.5	-	<0.1-4.3	-	-	-
Angleterre	0.2-10	<0.03-7.1	<0.06-3.1	<0.05	-	-	-
Allemagne	<0.5	<0.5	-	<0.5	0.025-0.77	-	0.002-0.673
Italie	1.5	0.11	0.33	0.04	-	-	-
Espagne	4.3	6.3	8	-	6-289	-	-
Japon	0.2-6.6	0.6-10	-	-	0.08-1.24	0.21-2.96	0.02-0.48

Lors du traitement biologique, ces PE semblent, à priori, assez mal dégradés. Auriol *et al.* (2006) ont énuméré les performances des stations de traitement municipales et domestiques vis-à-vis de l'élimination des PE (Tableau 1.7).

Tableau 1.7 Enlèvement des PE lors des procédés de traitement dans les stations d'épuration d'après la littérature (Auriol *et al.*, 2006)

Composés	Concentration		Enlèvement (%)	Procédé de traitement	Type de matrice
	Affluent	Effluent			
17 β -estradiol	11 ng/L	1.6 ng/L	86	2	STEP ^(a) municipale
	9.69 ng/L	4 ng/L	59	2	STEP domestique
	28.1 ng/L	1.2 ng/L	96	2	STEP domestique
Estrone	44 ng/L	17 ng/L	61	2	STEP municipale
	31 ng/L	24 ng/L	23	2	STEP domestique
	43.1 ng/L	12.3 ng/L	69	2	STEP domestique
Estriol	72 ng/L	2.3 ng/L	97	2	STEP municipale
	57.3 ng/L	11.7 ng/L	80	2	STEP domestique
	382 ng/L	5.6 ng/L	99	2	STEP domestique
17 α -éthynyl-estradiol	4.84 ng/L	1.40 ng/L	71	2	STEP domestique
NP1E0	140 mg/L	1.99 mg/L	99	4	STEP domestique + indus.
NP	1.5 mg/L	6.6 mg/L	-	3	STEP municipale + tannerie
	57.6 mg/L	0.65 mg/L	99	4	STEP domestique + indus.
	10 mg/L	1 mg/L	90	2	STEP domestique
	73 mg/L	47.5 mg/L	35	5	STEP industriel
4-NP	2.37 mg/L	0.95 mg/L	60	6	STEP municipal
4-t-OP	0.88 mg/L	0.32 mg/L	64	6	STEP municipal
BPA	2.5 mg/L	n.d.	-	3	STEP municipal
	1.78 mg/L	0.21 mg/L	88	6	STEP municipal
	0.55 mg/L	0.14 mg/L	75	2	STEP domestique

(a) STEP: Station d'épuration.

(b) (1) biodégradation / sédimentation + traitement additionnel au charbon actif; (2) boues activées; (3) traitement physicochimique + procédé biologique; (4) prétraitement + clarificateur primaire + tank d'aération + clarificateur secondaire; (5) prétraitement + décantation primaire + biofiltres; (6) clarificateur primaire + boues activées + étape d'enlèvement biologique d'azote + étape d'enlèvement biologique de phosphore.

1.2.2 Gestion et traitement des eaux usées domestiques

L'assainissement des eaux usées domestiques peut être réalisé suivant deux voies: l'assainissement collectif (AC) et l'assainissement non collectif (ANC). Lorsque l'habitation est reliée à un réseau de collecte d'eaux usées, il s'agit de l'AC. En revanche, lorsque l'habitation n'est pas reliée à un réseau de collecte d'eaux usées, il s'agit de l'ANC ou individuel et

autonome. Dans le cas de l'assainissement collectif, les eaux usées sont collectées à un réseau reliant les habitations au lieu de traitement. Ce réseau de canalisations peut être de deux types:

Le réseau unitaire (composé d'un seul collecteur) lorsque les eaux pluviales (eaux du ruissellement sur les sols et les toits) transitent dans les mêmes canalisations que les eaux usées (vannes et ménagères);

Le réseau séparatif (composé de deux collecteurs) lorsque les eaux pluviales sont raccordées sur un deuxième réseau et dirigées, très souvent sans traitement, directement dans le milieu naturel.

L'ensemble des réseaux (unitaires et séparatifs pour les eaux usées domestiques seules) converge vers la STEP. Ces stations sont construites à proximité d'un cours d'eau dans lequel sera rejetée l'eau épurée. Cependant elles sont soumises à des contraintes en terme de superficie et de distance soit à 100 m au moins d'une habitation (Gao *et al.*, 2007). Tandis que dans le cas de l'assainissement individuel, les habitants devront épurer eux-mêmes leurs eaux usées domestiques rejetées en équipant leur habitation d'un système d'épuration individuelle.

Il existe trois types de système d'épuration individuelle, l'unité d'épuration individuelle pour traiter une charge polluante inférieure ou égale à 20 EH (équivalent-habitants), l'installation d'épuration individuelle pour traiter une charge polluante comprise entre 20 et 100 EH et la station d'épuration individuelle pour traiter une charge polluante supérieure ou égale à 100 EH (Pirard, 2002; Q-2, r.8 (MDDEP, 2009). Dans le but de quantifier la pollution à traiter et de dimensionner au mieux les installations destinées à l'épuration des eaux, on est arrivé à définir la notion d'Équivalent-Habitants (EH) qui correspond à la charge polluante moyenne contenue dans les eaux usées rejetées quotidiennement par un habitant. Pour les maisons unifamiliales, le nombre d'EH est égal au nombre d'occupants de l'habitation avec un minimum de 5 EH (Pirard, 2002). L'EH, est aussi une charge polluante de 180 L d'eaux usées avec une teneur en MES de 500 mg/L, une DBO₅ de 300 mg/L, une DCO de 750 mg/L, et une teneur en NTK de 55 mg/L (De Cuyper et Loutz, 1992).

1.2.2.1 Assainissement individuel et autonome

Le but de l'assainissement individuel qui ne vise que des zones où un traitement collectif n'est pas possible, pour des raisons soit techniques (empêchant la création d'un réseau ou le raccordement d'un bâtiment, le relief, le faible nombre d'habitants) soit économiques (le coût

trop élevé des équipements, du fonctionnement et de l'entretien d'un système collectif dans les zones où l'habitat est dispersé). L'ensemble des eaux usées domestiques est d'épuré de telle façon que leur rejet ne présente plus de charge polluante inadmissible pour le milieu naturel. Les filières de traitement des eaux usées domestiques desservant les maisons d'habitation sont constituées d'un dispositif de prétraitement (traitement préalable) suivi d'un dispositif assurant l'épuration proprement dite.

Fosse septique: Dans une filière classique, le dispositif de prétraitement est la FS. La fosse septique combine deux actions essentielles: une action physique de décantation et une action biologique qui est la digestion par les micro-organismes de la charge polluante biodégradable contenue dans l'eau. Sa conception, son fonctionnement et son dimensionnement dépendent du nombre de personnes habitant la résidence isolée. À titre d'exemple, on peut rappeler qu'une fosse prévue pour une habitation de 4 personnes doit avoir une capacité de 2 000 à 3 000 L et être vidangée tous les 2 à 3 ans. D'autres dispositifs tels qu'un bac dégraisseur ou un débourbeur peuvent éventuellement se placer en amont de la FS. Il est conseillé de placer un débourbeur sur les eaux usées ménagères dans le cas d'installations susceptibles de recevoir des eaux riches en sables par exemple. Un dégraisseur peut également être prévu, surtout lorsque la FS vers laquelle sont acheminées les eaux ménagères se trouve à plus de 15-20 m de l'habitation, et lorsqu'il y a une cuisine collective. Le dégraisseur est alors placé le plus près possible de l'habitation (De Cuyper et Loutz, 1992). La fosse n'assure qu'une fonction de prétraitement; seulement 30 % de la pollution carbonée est détruite. Le traitement proprement dit est le plus souvent assuré par le sol, au moyen de tranchées d'épandage (Figure 1.1).

Traitement: Les eaux usées partiellement traitées par la FS se déversent dans le champ d'épuration. Le champ d'épuration est un filtre aménagé à même le sol qui traite l'effluent de la FS à l'aide de processus naturels. Il est parfois appelé un champ d'épandage, un lit filtrant ou un tertre d'infiltration. Le champ d'épuration se compose généralement d'un réseau de drains de distribution en plastique déposés dans des tranchées de gravier par-dessus une couche de sol (au moins 0.7 à 1.2 m au-dessus de la surface de la nappe phréatique). Une pellicule biologique constituée de bactéries, qu'on appelle le lit bactérien, se forme au fond et sur les parois de chaque tranchée de distribution. C'est dans cette pellicule qu'une large part du traitement se produit. Les bactéries présentes dans le lit bactérien et dans le sol environnant se nourrissent de la matière organique qui se trouve dans les eaux usées et transforment l'azote

ammoniacal. Les bactéries et virus dangereux sont pour la plupart éliminés dans le champ d'épuration par filtration, par prédation (consommés par d'autres microbes) et par exposition à l'environnement.

Il arrive souvent qu'un terrain ne se prête pas à la mise en place d'une installation septique ordinaire à cause, par exemple, du niveau élevé de la nappe phréatique, d'un sous-sol rocheux, de piètres conditions de sol (composé d'argile, de limon non stratifiés ou till) ou de l'impossibilité de respecter les normes concernant les marges de reculement relativement aux eaux superficielles, à un puits ou aux limites de la propriété. Dans ces cas, on a souvent recours à une technique de traitement aérobie. Les techniques de traitement aérobie ont trois éléments en commun: un bassin de décantation (qui peut être plus petit qu'une FS ordinaire), un dispositif de traitement aérobie, qui retire la majeure partie des matières organiques présentes dans les eaux usées, et un système de dispersion, qui prend souvent la forme d'un petit champ d'épuration. Les techniques de traitement aérobie misent toutes sur les micro-organismes aérobies pour décomposer les matières organiques dans l'effluent.

Traitement combiné: Les résidences non-raccordées à un système de collecte des eaux d'égout doivent habituellement être dotées d'unités individuelles (ou pour de petites communautés) de traitement des eaux usées. Les eaux usées qui sortent de la FS aboutissent dans un champ d'épuration. Il s'agit d'un réseau de tuyaux perforés enfouis dans des tranchées de gravier aménagées dans un terre de sol non saturé d'au moins 0.9 m (3 pi) d'épaisseur. Les eaux usées s'infiltrant dans le sol où les microbes qui s'y trouvent éliminent le reste des bactéries, des virus et des nutriments indésirables avant que l'effluent traité atteigne les eaux souterraines. Dans les cas où le sol non saturé a une épaisseur de plus de 0.9 m par rapport à la nappe phréatique ou au substratum rocheux, on emploie une installation traditionnelle, c'est-à-dire dont le réseau de tuyaux perforés est placé soit directement dans le sol en place, soit dans du sable importé si le sol en place ne convient pas au traitement. Lorsque la nappe phréatique ou le substratum rocheux se trouvent près de la surface, le champ d'épuration doit être surélevé de 0.9 m au-dessus de la nappe ou du roc. C'est ce qu'on appelle une installation à terre hors sol (Crites et Tchobanoglous, 1998)

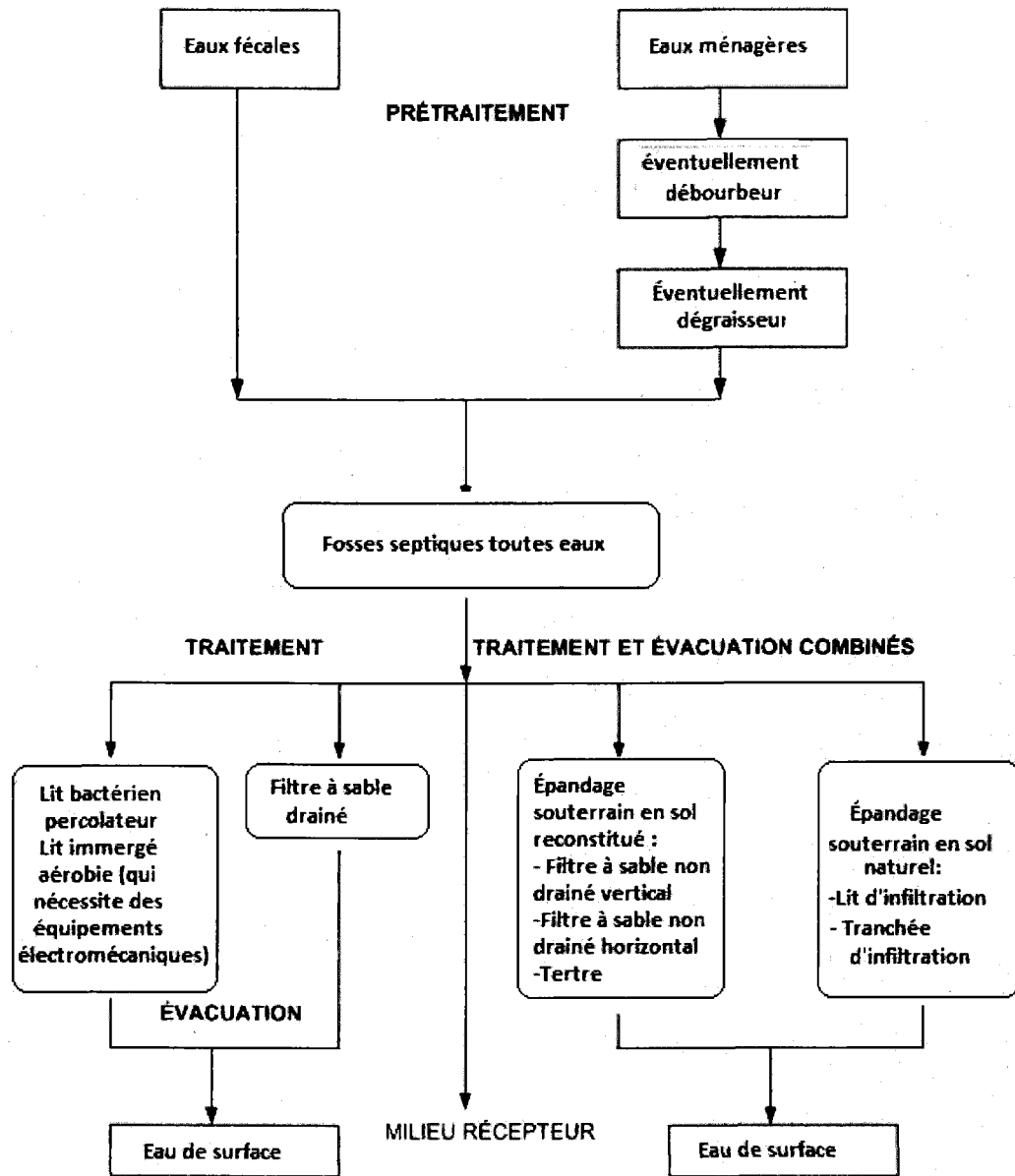


Figure 1.1 Filière d'assainissement individuel

1.2.2.2 Assainissement des petites et moyennes collectivités

La taille de l'agglomération est importante dans le dimensionnement des ouvrages, mais aussi et avant tout dans le choix de la filière. En effet, certains procédés fonctionnent très bien pour des populations importantes mais sont moins adaptés aux très petites collectivités pour lesquelles on préférera des techniques issues de l'assainissement non collectif. Le domaine d'application central est l'épuration des eaux usées des collectivités de 50 à 3 000 EH. Normalement, en deçà de la limite basse de cette fourchette, les techniques de l'assainissement non collectif devraient être naturellement adoptées. Au delà de 3 000 EH, dans un avenir que l'on peut espérer proche, les conditions économiques permettront d'avoir recours à une technicité et une permanence de l'exploitation autorisant, à des coûts supportables, le recours sans état d'âme aux techniques d'épuration les plus pointues pour atteindre les objectifs fixés localement (Alexandre *et al.*, 1998). Selon les directives canadiennes, les agglomérations de 600 à 2 000 EH sont considérées comme étant des petites collectivités (Perera et Baudot, 2001), alors que la politique environnementale de l'Union Européenne considère les petites collectivités comme étant des agglomérations de moins de 2 000 EH (Perera et Baudot, 2001).

Traitement primaire

Un traitement primaire par décantation est systématiquement placé à l'amont de la plupart des filières de type "cultures fixées" sensibles au colmatage, l'ouvrage contribue à en réduire le risque, en minimisant l'apport de MES, c'est notamment le cas des cultures fixées sur supports fins. Dans le cas des cultures fixées sur supports grossiers, à garnissage ordonné, les risques de colmatage des supports sont moindres. Toutefois, une rétention de MES est pourtant souvent nécessaire afin d'éviter les bouchages des systèmes de distribution (tourniquets ou "sprinklers") pour les lits bactériens et l'accumulation de dépôts dans les auges des disques biologiques. Le passage par un décanteur primaire entraîne une réduction non négligeable de 30 % du volume (pour les lits bactériens) ou de la surface (pour les disques biologiques) des matériaux servant de supports à la culture bactérienne puisque ces procédés sont dimensionnés par rapport à la charge organique (Alexandre *et al.*, 1998). Dans certains cas, le décanteur-digester seul est suffisant pour assurer un traitement primaire compatible avec les objectifs de qualité imposés à des milieux naturels peu fragiles et offrant une importante dilution permanente. Le plus souvent, il est associé à une filière de traitement biologique. Pour les petites collectivités, des "décanteurs-digesteurs de forme horizontale" sont proposés sur le

marché. Dans la plupart des cas, les bases de dimensionnement n'apparaissent pas clairement. De plus, les deux zones de décantation et de digestion ne sont pas toujours physiquement indépendantes. Dans ces conditions, la nature de l'effluent est forcément transformée sous l'influence de la digestion anaérobie des boues (Alexandre *et al.*, 1998).

Techniques intensives: Les techniques les plus développées pour l'assainissement des eaux usées petites et moyennes collectivités sont les procédés biologiques intensifs. Le principe de ces procédés est de localiser sur des surfaces réduites et d'intensifier les phénomènes de transformation et de destruction des matières organiques. On distingue trois grands types des procédés: a) les lits bactériens et disques biologiques, b) les boues activées, et c) les techniques de biofiltration.

Le principe de fonctionnement d'un lit bactérien consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries) épurateurs. Une aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée. Il s'agit d'apporter l'oxygène nécessaire au maintien des bactéries aérobies en bon état de fonctionnement. Les matières polluantes contenues dans l'eau et l'oxygène de l'air diffusent, à contre courant, à travers le film biologique jusqu'aux micro-organismes assimilateurs (Martin-Lagardette, 2001; Perera et Baudot, 2001). Une autre technique faisant appel aux cultures fixées est constituée par les disques biologiques tournants. Les micro-organismes se développent et forment un film biologique épurateur à la surface des disques. Les disques étant semi-immergés, leur rotation permet l'oxygénation de la biomasse fixée. Il convient, sur ce type d'installation, de s'assurer: i) de la fiabilité mécanique de l'armature (entraînement à démarrage progressif, bonne fixation du support sur l'axe); ii) du dimensionnement de la surface des disques (celui-ci doit être réalisé avec des marges de sécurité importantes).

Le principe des boues activées réside dans une intensification des processus d'autoépuration que l'on rencontre dans les milieux naturels. Le procédé "boues activées" consiste à mélanger et à agiter des eaux usées brutes avec des boues activées liquides, bactériologiquement très actives. La dégradation aérobie de la pollution s'effectue par mélange intime des micro-organismes épurateurs et de l'effluent à traiter. Ensuite, les phases "eaux épurées" et "boues épuratrices" sont séparées (Agences de l'Eau, 1999; Jardé 2002, Canler, 2005). Une installation de ce type comprend les étapes suivantes: i) les traitements préliminaire et, éventuellement, primaire; ii) le bassin d'activation (ou bassin d'aération); iii) le décanteur

secondaire avec reprise d'une partie des boues; iv) l'évacuation des eaux traitées; v) les digesteurs des boues en excès provenant des décanteurs; et vi) Une boue activée aération prolongée permet d'éliminer 95 % de la DBO₅.

La biofiltration aérobie se distingue essentiellement par les éléments suivants: la biomasse se développe sur un support granulaire fin (2 à 6 mm). L'eau à traiter est littéralement filtrée à travers le lit et entre en contact avec la microflore fixée. Contrairement aux lits bactériens, le biofilm ne se détache pas par lui-même, un lavage hydropneumatique du milieu filtrant doit être effectué régulièrement. L'écoulement de l'eau en biofiltration est en mode gravitaire (Figure 1.2). Il peut être descendant (Procédés Biocarbonés et Biodrof) ou ascendant (Procédé Ecoflo; Procédé Biofor). Les biofiltres fonctionnent soit en milieu ruisselant (Procédé Biodrof) ou submergé (Procédés Biocarbone et Biofor). L'aération du système peut être à co-courant de l'écoulement de l'eau (Procédés Biofor et Biodrof) ou à contre-courant (Procédé Biocarbone). Dans le biofiltre à lit fixe, l'eau usée issue des clarificateurs primaires est uniformément distribuée sur la surface du biofiltre en utilisant des buses perforées. L'eau usée s'écoule alors goutte à goutte en bas du support granulaire, et est ensuite purifiée par l'activité microbienne et l'action physique (filtration partielle des MES) de ce support. L'aération de la biomasse bactérienne aérobie est assurée par la pression négative créée à l'aide d'une pompe sous vide installée au fond. De cette façon, le vide crée un chemin co-courant d'écoulement d'eau-air descendant (Blais, 2010; Verma *et al.*, 2006).

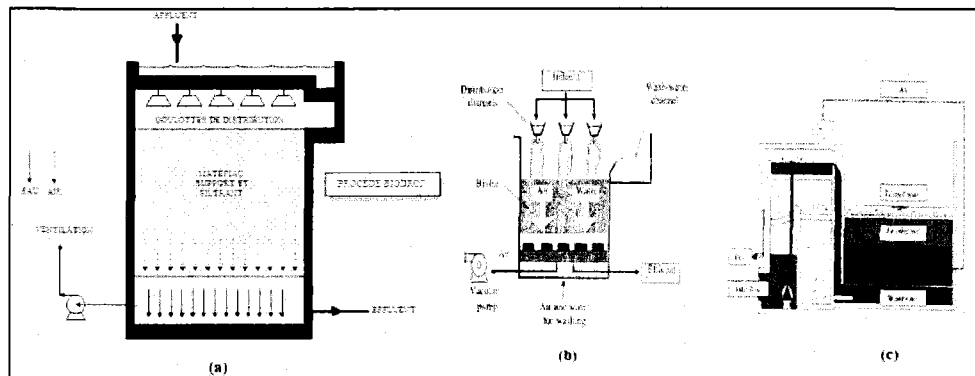


Figure 1.2 Schémas de procédés de biofiltration aérobie à lit fixe: a) biofiltre Biodrof; b) Biofiltre Biodrof (Bihan et Lessard, 2000) et c) Biofiltre Biostyr (Herbert, 1995 cité par Blais 2010)

Techniques extensives: Les techniques dites extensives sont des procédés qui réalisent l'épuration à l'aide de cultures fixées sur support fin ou encore à l'aide de cultures libres mais utilisant l'énergie solaire pour produire l'oxygène par photosynthèse. Ces techniques se distinguent des techniques intensives évoquées précédemment de par leurs faibles charges surfaciques. Parmi les procédés à cultures fixées, on peut citer l'infiltration-percolation sur sable, les filtres plantés à écoulement vertical et les filtres plantés de roseaux. Parmi les procédés à cultures libres, on peut citer le lagunage naturel et le lagunage aéré. Ces techniques ont été développées dans différents pays, notamment pour des collectivités, en général inférieur à 500 EH (Berland et *al.*, 2001; Perera et Baudot, 2001).

Infiltration-percolation sur sable: L'infiltration-percolation d'eaux usées est un procédé d'épuration par filtration biologique aérobie sur un milieu granulaire fin (Figure 1.3). L'eau est successivement distribuée sur plusieurs unités d'infiltration. Les charges hydrauliques sont de plusieurs centaines de litres par mètre carré de massif filtrant et par jour. L'eau à traiter est uniformément répartie à la surface du filtre qui n'est pas recouvert. La plage de distribution des eaux est maintenue à l'air libre et visible. Une autre variante intéressante de l'épuration par le sol est constituée par les filtres à sable horizontaux ou verticaux enterrés. Ces techniques utilisées, avant tout, pour les situations relevant de l'assainissement autonome restent intéressantes pour l'assainissement autonome regroupé concernant quelques centaines d'équivalents-habitants. Pour un filtre à sable vertical enterré, un dimensionnement de 3.5 m²/hab est nécessaire et une alimentation basse pression recommandée. Une station, dans laquelle l'infiltration-percolation constitue le moyen principal de traitement des eaux usées, doit comporter: un prétraitement, un ouvrage de décantation (pour les agglomérations de quelques centaines de EH, une grande FS toutes eaux peut être utilisée), un stockage, un système de répartition entre les bassins, un dispositif d'alimentation, les massifs filtrants et la restitution à la nappe ou le rejet.

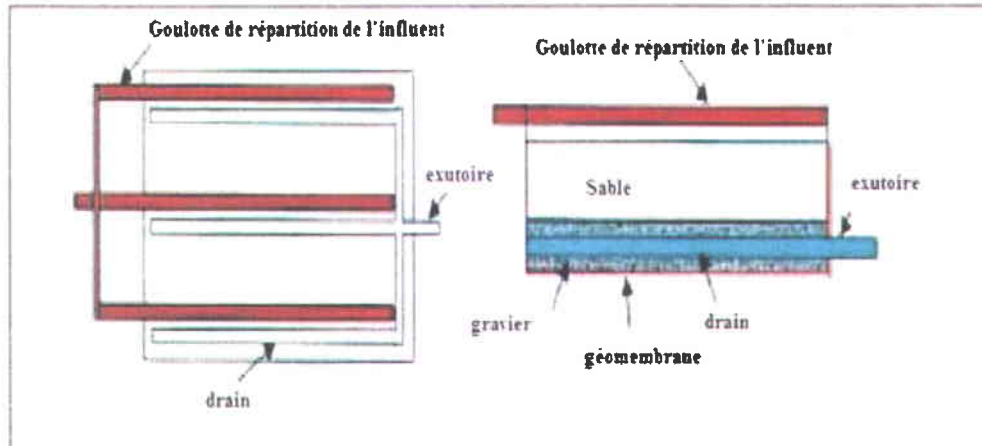


Figure 1.3 Principe de fonctionnement: Infiltration-percolation étanchée et drainée (Agences de l'Eau, 1993)

Filtres plantés à écoulement vertical: Les filtres sont des excavations, étanchées du sol, remplies de couches successives de gravier ou de sable de granulométrie variable selon la qualité des eaux usées à traiter (Figure 1.4). Le principe épuratoire repose sur le développement d'une biomasse aérobie fixée sur un sol reconstitué. L'oxygène est apporté par convection et diffusion. L'apport d'oxygène par les racelles des plantes est, ici, négligeable par rapport aux besoins (Armstrong, 1979). La filière se compose d'un dégrillage, d'un premier étage de filtres verticaux et d'un second étage de filtres verticaux.

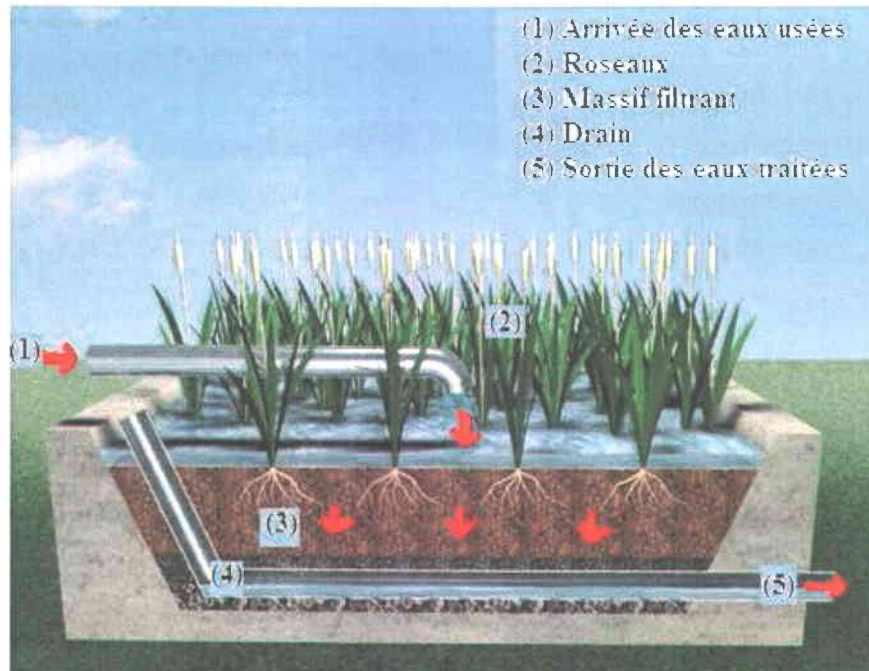


Figure 1.4 Coupe d'un filtre planté de roseaux à écoulement vertical (Liénard et *al.*, 2004 modifié)

Filtres plantés de roseaux à écoulement horizontal: Dans les filtres à écoulement horizontal le massif filtrant est quasi-totalement saturé en eau (Figure 1.5). L'effluent est réparti sur toute la largeur et la hauteur du lit par un système répartiteur situé à une extrémité du bassin; il s'écoule ensuite dans un sens principalement horizontal au travers du substrat. La plupart du temps, l'alimentation s'effectue en continu car la charge organique apportée est faible. L'évacuation se fait par un drain placé à l'extrémité opposée du lit, au fond et enterré dans une tranchée de pierres drainantes. L'augmentation de la conductivité hydraulique grâce au développement racinaire est compensée en partie par l'accumulation de MES et de matière organique (Cooper, 1996). Il est donc important que le support choisi dispose d'une perméabilité de $1 \text{ à } 3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. La plupart des sols sont donc à exclure.

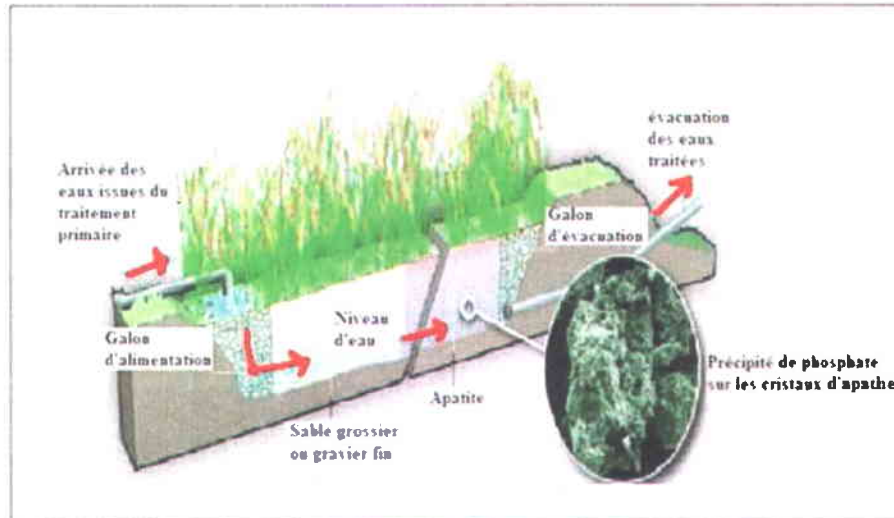


Figure 1.5 Coupe transversale d'un filtre planté de roseaux à écoulement horizontal (Liénard et al., 2004 modifié)

Lagunage naturel: Le mécanisme de base sur lequel repose le lagunage naturel est la photosynthèse (Figure 1.6). La tranche d'eau supérieure des bassins est exposée à la lumière. Ceci permet l'existence d'algues qui produisent l'oxygène nécessaire au développement et maintien des bactéries aérobies. Ces bactéries sont responsables de la dégradation de la matière organique. Le gaz carbonique formé par les bactéries, ainsi que les sels minéraux contenus dans les eaux usées, permettent aux algues de se multiplier. Il y a ainsi prolifération de deux populations interdépendantes: les bactéries et les algues planctoniques, également dénommées "microphytes". Ce cycle s'auto-entretient tant que le système reçoit de l'énergie solaire et de la matière organique (Perera et Baudot, 2001). Dans le fond du bassin, où la lumière ne pénètre pas, ce sont des bactéries anaérobies qui dégradent les sédiments issus de la décantation de la matière organique. Un dégagement de gaz carbonique et de méthane se produit à ce niveau. Un lagunage naturel est composé, le plus souvent, de plusieurs bassins étanches ou "lagunes à microphytes", fonctionnant en série. L'installation de trois lagunes est fréquente et permet d'assurer un bon niveau de fiabilité de fonctionnement pour l'élimination de la matière organique. Les performances les plus élevées, en ce qui concerne la désinfection, ne sont atteintes qu'avec une compartimentation plus grande (jusqu'à six lagunes en série). Le rôle respectif des différents bassins est le suivant:

Le premier permet, avant tout, l'abattement de la charge polluante carbonée;

Le second permet l'abattement de l'azote et du phosphore;

Le troisième affine le traitement et fiabilise le système, en cas de dysfonctionnement d'un bassin amont ou lors d'une opération d'entretien.

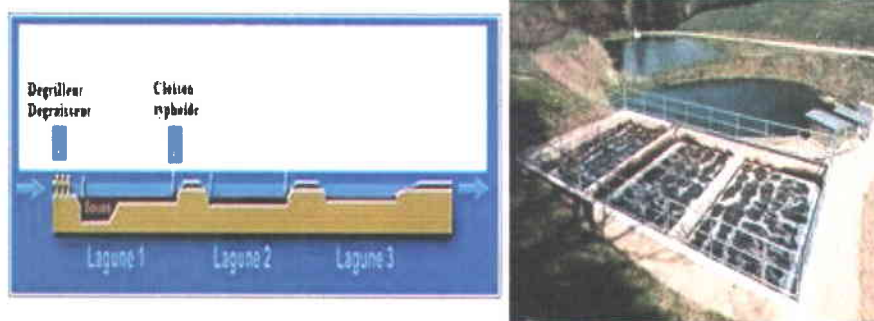
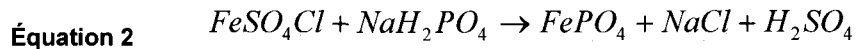
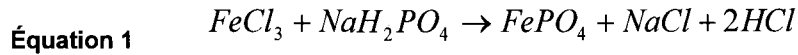


Figure 1.6 Schéma de lagunage naturel (Lamiot, 2005)

Traitement physico-chimique

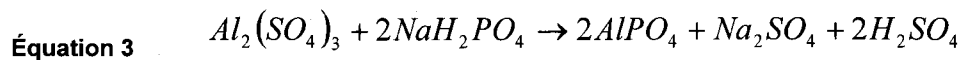
Le traitement physico-chimique appliqué dans l'assainissement décentralisé est notamment utilisé pour piéger le phosphore sous forme particulaire. Ce changement de phase a lieu au contact de cations (ions calcium, magnésium et ferriques apportées soit par les eaux usées (précipitation naturelle), soit par ajout de réactifs à base de fer, d'aluminium ou de chaux (précipitation forcée). Les principaux mécanismes intervenant sont au nombre de trois (Daumer, 2007): i) précipitation chimique de complexes hydroxo-métalliques; ii) adsorption sélective d'espèces phosphorées dissoutes sur la surface de complexes déjà précipités; iii) floculation et co-précipitation de matière colloïdale finement dispersée. Ces trois mécanismes ont normalement lieu simultanément, et leur action combinée est responsable des hautes performances de déphosphatation généralement atteintes lors du traitement chimique.

Traitement à partir de réactifs à base de fer: Les réactions chimiques dominantes entre les ions ferriques et les phosphates sont:



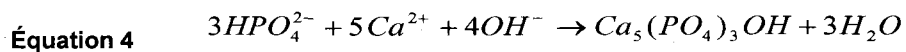
La solubilité du précipité obtenu $FePO_4$ (strengite) est fonction du pH. Le pH optimal se situe dans la gamme de 5-6 (Deronzier et Choubert, 2004).

Traitement à partir de réactifs à base d'aluminium: L'ion aluminium utilisé pour la précipitation du phosphore est combiné avec les ions sulfates, sodium, chlorure ou hydroxyde au sein des réactifs comme le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$), l'aluminate de sodium ($Na_2OAl_2O_3$), les polychlorures d'aluminium ($Al(OH)xCl_y$), les polymères d'aluminium et les polyhydrochlorures mixtes d'aluminium et de fer. Le sulfate d'aluminium se présente sous forme liquide. L'aluminium contenu dans la solution représente, en poids, de l'ordre de 4-5 %. La réaction chimique dominante entre les ions aluminium et les phosphates est:



La solubilité du précipité obtenue, $AlPO_4$ (variscite) est fonction du pH. L'efficacité optimale du traitement chimique se situe pour des pH compris entre 5.5 et 6.5 (Deronzier et Choubert, 2004).

Traitement à partir de réactifs à base de calcium: On citera l'utilisation dans de très rares cas de la chaux seule (CaO) comme réactif de précipitation du phosphore. L'addition de chaux dans une eau résiduaire précipite les orthophosphates principalement sous forme d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ de rapport molaire théorique Ca/P est 1.67.



La solubilité de l'hydroxyapatite diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH. À pH supérieur à 9.5, l'essentiel de l'hydroxyapatite

est insoluble. Lors de la précipitation « naturelle » (précipitation des phosphates hors ajout de réactifs), les principaux composés phosphatés précipités se trouvent également sous forme d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, de struvite, MgNH_4PO_4 et de vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Dans le cas d'une déphosphatation par voie biologique, ces précipités se forment dans le bassin d'anaérobiose car c'est le lieu où les concentrations en ions calcium, magnésium sont les plus importantes (Cook et Foree, 1974; Graham, 1981; Diamadopoulos, 1994).

Traitement combiné de biofiltration et de coagulation chimique: Ce traitement physico-chimique est souvent utilisé en amont (prétraitement) ou en aval (traitement tertiaire) des systèmes de traitement à boues activées dans les petites installations pour éliminer efficacement le phosphore. Le réactif est introduit (sels de fer ou d'aluminium) en amont de la décantation primaire lorsque le traitement physico-chimique est utilisé comme prétraitement (Figure 1.7). Dans ce cas, la déphosphatation primaire présente l'avantage de ne pas nécessiter de transformations importantes lorsque la station comporte un décanteur primaire.

Pré-précipitation: L'abattement obtenu sur la DBO est élevé (pouvant atteindre 70 %) ce qui soulage l'étage biologique en aval. Cette technique comporte deux inconvénients principaux: d'une part, les matières en suspension et les matières colloïdales de l'eau brute sont concernées par la réaction de précipitation (ce qui induit une consommation importante de réactifs et la formation de boues légères sur l'étage biologique en aval et d'autre part l'effluent parvenant à l'étage biologique peut être carencé en P si le traitement primaire est trop poussé bien que les polyphosphates ne soient pas piégés à ce stade.

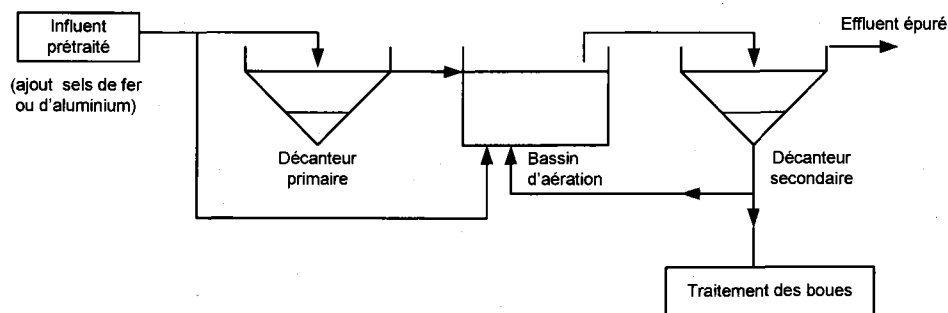


Figure 1.7 Filières de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: prétraitement par des sels de fer ou d'aluminium

Post-précipitation: La post-précipitation nécessite l'ajout d'un décanteur supplémentaire (Figure 1.8). Les doses de réactifs à ajouter sont supérieures à la stœchiométrie.

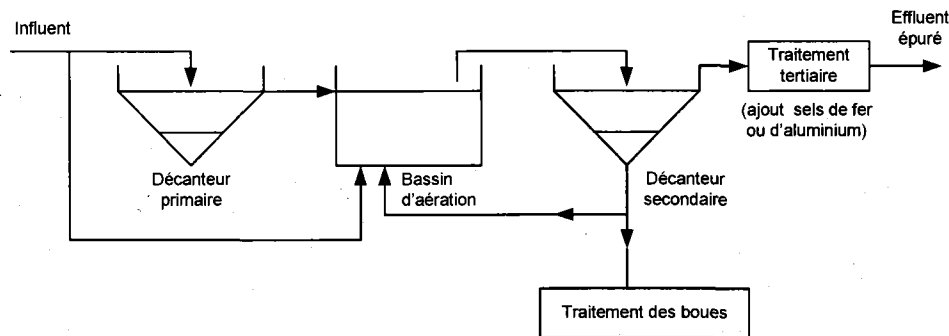
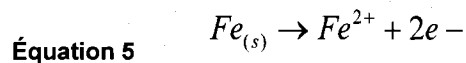
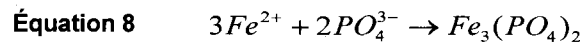
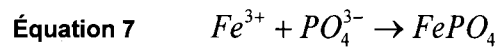
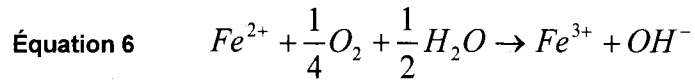


Figure 1.8 Filière de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: post-précipitation

Traitement combiné de bio filtration et d'électrocoagulation: D'autres filières de traitement consistent à coupler les procédés électrochimique et biologique. Yu *et al.* (2005) ont étudié en particulier le couplage d'une unité de biofiltration et d'une unité d'électrocoagulation pour l'élimination du phosphore dans les filières de traitement des petites installations (Figure 1.9). La cellule d'électrocoagulation a été utilisée en amont de l'unité de biofiltration (Yu *et al.*, 2005). La cellule d'électrocoagulation est composée d'électrodes de fer. L'agent coagulant (Fe^{2+}) est obtenu par dissolution anodique de l'électrode de fer suivant l'Équation 5.



Les ions ferreux se forment à l'anode, suivie de l'oxydation des ions ferreux en fer ferrique en présence d'oxygène. Les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} réagissent les ions phosphates pour former les composés $FePO_4$ et/ou $Fe_3(PO_4)_2$.



L'effluent électrocoagulé est acheminé dans un décanteur pour la séparation solide/liquide. L'effluent décanté est par la suite acheminé vers l'unité de biofiltration pour l'abattement de la DBO₅ et la DCO.

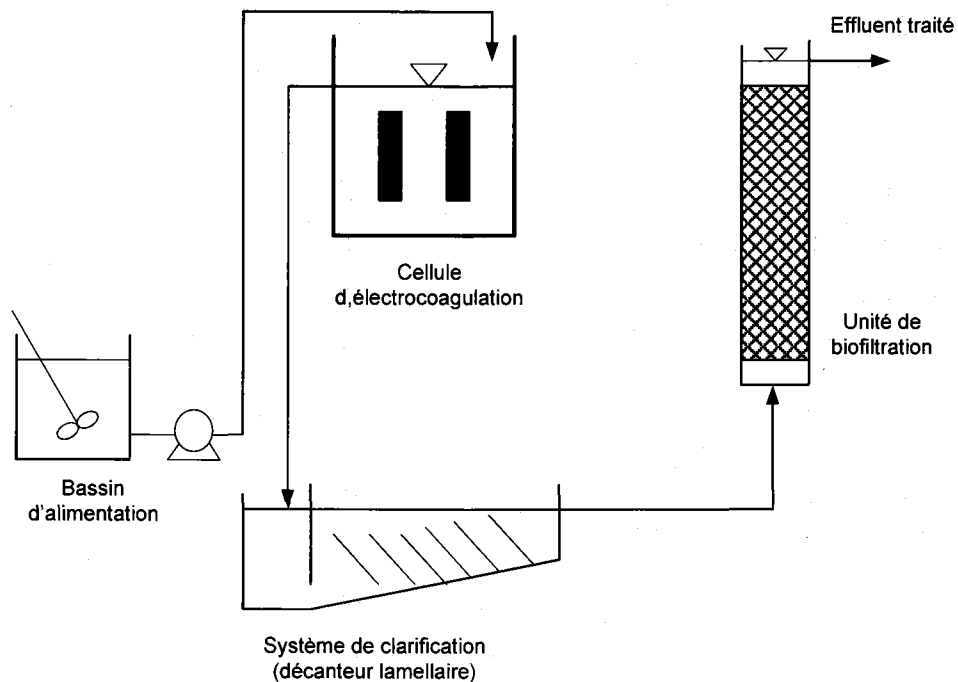


Figure 1.9 Filière de traitement physico-chimique des petites installations pour l'enlèvement du phosphore: Couplage d'une unité de biofiltration et d'une unité d'électrocoagulation (Yu et al., 2005 modifié)

Ces procédés biologiques sont en général efficaces lorsque l'effluent contient des composés biodégradables et non toxiques. En revanche, certains composés potentiellement toxiques ou

réfractaires (des hormones et dérivés hormonaux, des antibiotiques, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, etc.) peuvent être retrouvés dans les eaux usées domestiques et perturber le fonctionnement de ces installations biologiques. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants organiques dans l'environnement, les filières d'épuration des eaux usées (domestique ou municipale) devraient s'adapter pour fournir une eau traitée respectant en continu les normes de rejet dans l'environnement qui deviennent de plus en plus strictes. Pour ce faire, les techniques électrolytiques combinant à la fois les effets d'oxydation directe et indirecte du courant électrique, pourront être mises à profit afin de soumettre ces effluents résiduels à des traitements plus poussés avant tout rejet dans le milieu récepteur.

1.2.3 Traitement électrolytique des eaux usées résiduelles par production d'espèces oxydantes

L'aspect non polluant de l'électricité, la facilité d'automatisation et la réduction du volume d'équipements sont autant de paramètres qui contribuent au développement des techniques électrolytiques dans le domaine de l'assainissement des eaux. Les électrotechnologies se prêtent bien pour des installations compactes et moins encombrantes, lesquels critères sont souvent requis dans l'assainissement décentralisé des eaux domestiques. Cette section présente quelques procédés de traitement des eaux utilisant l'électrolyse qui permet de réaliser l'oxydation ou des réductions directes ou indirectes sans utilisation de produits chimiques.

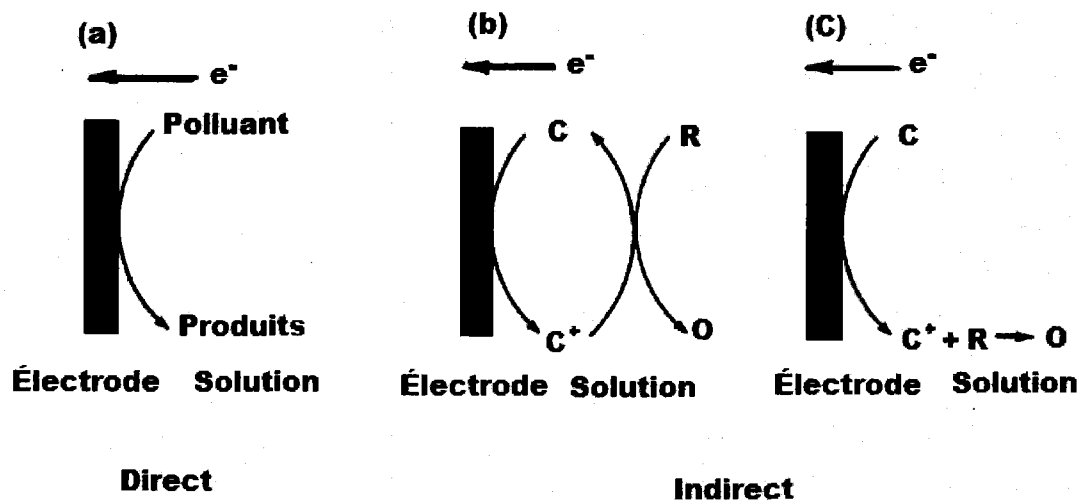
1.2.3.1 Mode d'action des techniques électrolytiques

Les effets de l'électrolyse sur les espèces en solution (matières organiques, microorganismes, etc.) peuvent être directs avec la production de radicaux hydroxyles par oxydation de la molécule d'eau à la surface des électrodes anodiques ou indirects avec la production de radicaux hydroxyles libres en solution, obtenue soit par rupture homolytique soit par recombinaison de différentes espèces réactives présentes dans la solution (ex : O_3 et H_2O_2). Par effet indirect anodique ou cathodique, certaines espèces telles que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène respectivement peuvent être générées électrochimiquement.

Le radical hydroxyle ($^{\circ}OH$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également

partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992a,b). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et hautement réactif, par conséquent, il devient très réactif vis à vis de nombreux composés organiques (aromatique et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Les mécanismes électrochimiques d'oxydation anodiques des composés organiques présents dans des effluents peuvent être directs ou indirects selon que la réaction d'oxydation de l'espèce organique a lieu respectivement à la surface de l'électrode ou par l'intermédiaire d'espèces actives produites à l'électrode. Dans le cas de réaction indirecte, le réactif d'oxydoréduction, agissant comme un intermédiaire transporteur d'électrons entre l'électrode et le polluant à oxyder, peut être généré électrochimiquement par un processus réversible ou irréversible (Rajeshwar et Ibanez, 1997; Warnier, 2007). La figure 1.10 montre les différents mécanismes.



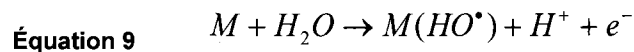
C^+ : espèce électro-active intermédiaire ; R : polluant à oxyder ; O : produit de l'oxydation de R)

Figure 1.10 Mécanisme d'électro-oxydation a) directe, b) indirecte avec processus d'électrogénération réversible de l'intermédiaire réactionnel et c) indirecte avec processus d'électrogénération irréversible de l'intermédiaire réactionnel (Rajeshwar et Ibanez, 1997 modifié)

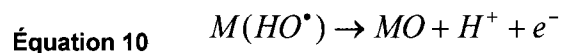
Électrolyse directe

Le type d'électrode anodique influence fortement la sélectivité et l'efficacité du processus d'oxydation direct. En se basant sur le modèle de Comninellis (1994), on peut distinguer deux types d'électrodes: des électrodes dites *actives* et des électrodes dites *non-actives*. Dans les deux cas, la première Équation (Équation 9) intervenant dans le processus d'oxydation directe

est l'oxydation de la molécule d'eau conduisant à la formation de radical hydroxyle adsorbé (HO[•]) suivant la réaction suivante:

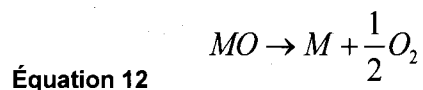


Avec des électrodes dites actives, il existe une forte interaction entre l'électrode (M) et le radical hydroxyle (HO[•]). Le radical hydroxyle peut interagir avec l'électrode anodique, formant ainsi une couche d'oxyde (MO) sur l'électrode (Équation 10).

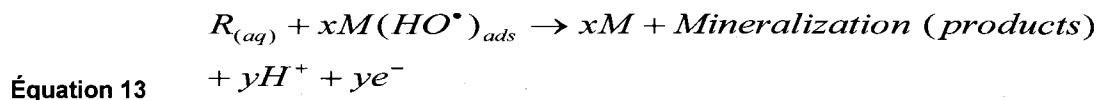


En utilisant de telles électrodes, le couple redox MO/M agit comme un médiateur dans l'oxydation des polluant R (de type organique) en solution aqueuse (Équation 11).

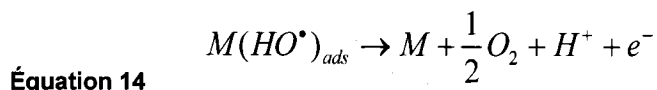
L'Équation 11 est en compétition avec l'Équation conduisant au dégagement de l'oxygène moléculaire (Équation 12) résultant de la décomposition chimique de l'oxyde MO.



Il est important de noter que la réaction impliquant le couple redox MO/M (Équation 11) est beaucoup plus sélective que celle impliquant le radical hydroxyle (Équation 10) (Martínez-Huitle et Ferro, 2006; Martínez-Huitle et Brillas, 2008). Par comparaison, avec des électrodes non-actives, il existe une faible interaction entre le radical hydroxyle et la surface des électrodes si bien que le processus d'oxydation est directement attribué aux radicaux hydroxyles pouvant ainsi conduire à l'oxydation complète des composés organiques suivant l'Équation 13.



Où x et y sont des coefficients stœchiométriques. L'Équation 13 est en compétition avec celle de la décomposition des radicaux libres en oxygène moléculaire (Équation 14).



Plusieurs auteurs soutiennent qu'avec par exemple une électrode anodique de Ti/IrO₂, le processus d'oxydation directe est due à la formation d'une couche d'oxyde M-O_{x+1} sur les sites actifs de l'électrode (plutôt qu'aux radicaux hydroxyles) à cause de la forte énergie d'adsorption de M-OH (Kapalka *et al.*, 2008; Martínez-Huitle et Brillas, 2008; Martínez-Huitle et Ferro, 2006).

Le Tableau 1.8 indique la surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode. Les matériaux anodiques tels que Pt et Pd peuvent augmenter la cinétique d'oxydation électrochimique des composés organiques. Cependant, avec un potentiel anodique en dessous de celui du dégagement de l'oxygène, les liaisons carbone oxygène ainsi formées peuvent rester adsorbées sur les sites actifs de l'électrode, ralentissant la poursuite du processus d'oxydation des molécules organiques, suite à l'empoisonnement de la surface anodique (Comninellis 1994; Rajeshwar et Ibanez, 1997; Weiss, 2007; Warnier, 2007). Cet empoisonnement est généralement provoqué par la polymérisation, à la surface de l'électrode de certains composés. Les matériaux les plus efficaces sont ceux qui possèdent des fortes surtensions de dégagement d'oxygène (PbO₂, SnO₂, BDD). Ce sont les électrodes sur lesquelles l'oxygène se dégage le moins possible et la surtension au dégagement d'O₂ augmente avec la diminution de la force d'adsorption des radicaux hydroxyles sur l'électrode. Ainsi plus l'interaction est faible, plus la réaction d'oxydation directe des composés organiques est importante. Ce type de matériau permet l'oxydation des espèces empoisonnantes, régénérant ainsi la surface anodique durant l'oxydation (Weiss, 2007; Warnier, 2007)

Tableau 1.8 Surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode à 1 A m⁻² en milieu acide (Weiss 2007)

Matériau d'anode	Pt	PbO ₂	SnO ₂	DDB
Surtension (V)	0,27	0,50	0,67	1,27

Le traitement des eaux usées résiduelles par oxydation directe sur ce type d'électrodes permettrait une oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans l'effluent. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique peuvent être l'acide carbonique, l'eau, l'ammoniaque et d'autres produits (Warnier, 2007). Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables (Comninellis et Pulgarin, 1993; Comninellis, 1994; Gandini *et al.*, 1998; Polcaro, 1999; Foti *et al.*, 1999; Warnier, 2007). Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Xekoukoulotakis *et al.* (2008) ont montré que l'électrolyse de suspensions de coliformes totaux sur des électrodes catalytiques de BDD, entraînait une désactivation des bactéries.

Électrolyse indirecte

L'électrolyse indirecte consiste à générer électrochimiquement un oxydant qui réagira en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par réduction de l'oxygène dissous, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 . L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est utilisée en désinfection des eaux, plus sous la forme moléculaire que la forme ionique. Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO^- et BrO^- (Bunce, 1990).

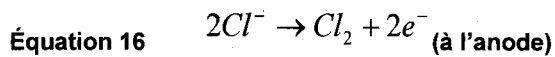
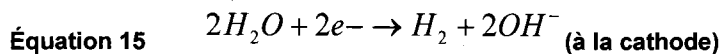
Une étude Jeong *et al.* (2006) a montré que les EORs (OH , O_3 , H_2O_2 et O_2^-), qui sont produits par l'oxydation de l'eau sont caractérisés par leur grande activité de désinfection électrochimique comparée à celle de l'électrochloration dans la solution saline. De plus, plusieurs autres espèces oxydantes tels que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ et $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ peuvent être générés à partir de l'oxydation de SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and PO_4^{3-} , respectivement, lorsqu'une électrode spécifique comme le BDD est utilisé (Canizares *et al.*, 2005; Furuta *et al.*, 2004). La génération de tels oxydants forts dépend de plusieurs paramètres de réactions clés, incluant les électrodes, au pH, à la température et au type d'électrolyte (Jeong *et al.*, 2008; Martinez-Huitle et Brillas, 2008). Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées (Drogui *et al.*, 2001).

1.2.3.2 Génération électrolytique d'espèces oxydantes

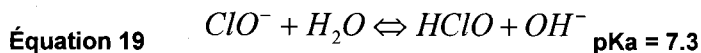
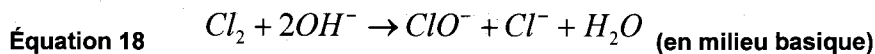
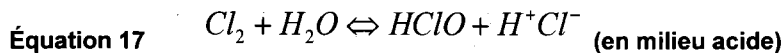
Génération *in situ* d'oxydants à partir d'ions halogénures

Électrochloration: L'électrochloration consiste à générer un agent bactéricide (acide hypochloreux ou l'ion hypochlorite) par électrolyse de chlorures (FNDAE, 1986) à partir des Équations principales suivantes:

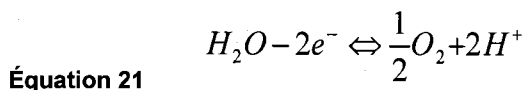
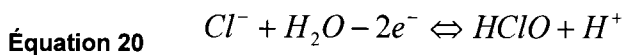
Réactions électrochimiques



Réactions chimiques



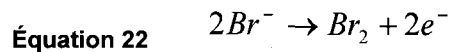
En général sur des électrodes classiques, comme le platine, l'oxydation des chlorures se fait à un potentiel voisin de celui de l'oxydation de l'eau. Il y a alors une concurrence entre la formation de l'acide hypochloreux et celle de l'oxygène (en milieu neutre).



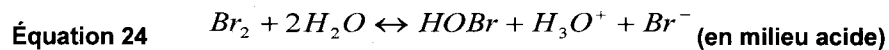
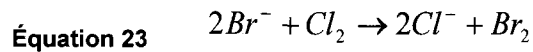
Dans ces conditions, il serait alors théoriquement nécessaire de travailler à des concentrations importantes en chlorure. Pour limiter la formation d'oxygène et augmenter les rendements de

formation de chlore, il est possible d'utiliser des électrodes à fortes surtension en oxygènes et/ou à effet catalytiques vis-à-vis de l'oxydation des chlorures; de cette façon, l'oxydation des chlorures se produit avant l'oxydation de l'eau. On utilise le plus souvent des électrodes de titane recouvertes d'oxyde de métaux précieux, en particulier l'oxyde de ruthénium (Ti/RuO₂) ou l'oxyde d'iridium (Ti/IrO₂)

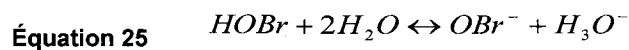
Électrobromation: L'électrobromation tout comme l'électrochloration consiste à générer un agent désinfectant (acide hypobromeux (HBrO) ou l'ion hypobromite (BrO)). La formation du brome se fait par électrolyse à l'anode d'une solution contenant des ions bromures selon l'Équation suivante:



En présence de solution chlorée, les ions bromure réagissent et forme du brome.



L'acide hypobromeux se décompose dans l'eau et il y a formation d'ions hypobromite (BrO):

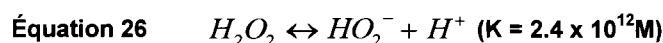


L'acide hypobromeux (HBrO) et l'ion hypobromite (BrO) ont tous les deux un pouvoir oxydant élevé. Cependant c'est l'acide hypobromeux (HBrO) qui présente l'activité désinfectante la plus importante. Le taux de dissociation dépend du pH et, dans une moindre mesure, de la température. L'effet du pH sur l'équilibre est cependant moins marqué que pour l'équilibre entre l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite (Burlion, 2004). Une fois que l'acide hypobromeux a détruit les bactéries, les algues et autres germes ou si lui-même a été détruit par le rayonnement solaire, il se retrouve sous la forme d'ions bromures. L'ajout d'un oxydant fort

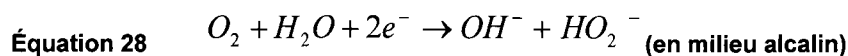
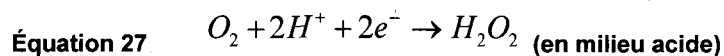
(hypochlorite ou ozone) peut oxyder les bromures et permettre la régénération de l'acide hypobromeux.

Génération par voie électrolytique d'EORs

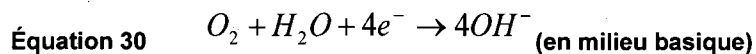
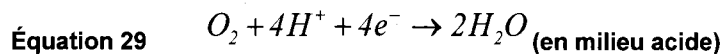
Génération in situ de peroxyde d'hydrogène: Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode par réduction de l'oxygène injecté dans le compartiment cathodique sous forme d'air ou d'oxygène pur. Sa forme active majoritaire est H_2O_2 ou HO_2^- selon que le pH est acide ou basique. L'équilibre de la dissociation du peroxyde est exprimé par l'Équation 26 (Rajeshwar et Ibanez, 1997; Polcaro, 1999):



Des procédés de production du réactif par réduction cathodique de l'oxygène ont été développés suivant les réactions suivantes (Équations 27 et 28), selon que le milieu est acide ou basique (Pulgarin et Kiwi, 1996; Cossu et Polcaro, 1998).



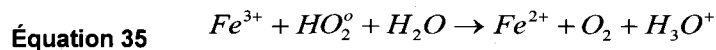
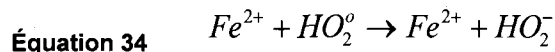
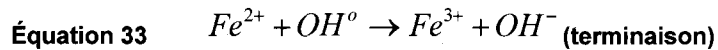
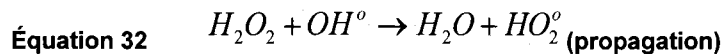
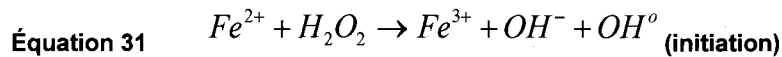
Ces réactions ont lieu avec des rendements assez élevés à la surface de certaines électrodes, parmi lesquelles se trouvent les électrodes de mercure et en carbone. En effet, avec d'autres matériaux, ce sont les Équations 29 et 30 qui prédominent (Belhadj et Savall 1999; Inesta *et al.*, 2001):



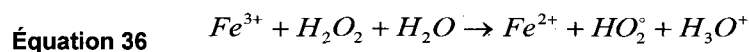
Dans ces processus, selon la nature des électrodes, la réduction de l'oxygène implique le transfert de deux ou quatre électrons. En fait, quelque soit la nature de l'électrode, les

molécules d'oxygène sont adsorbées à leur surface selon un processus d'adsorption dissociative (lorsque les molécules d'oxygène sont fortement liées à la surface de l'électrode leurs liaisons internes sont affaiblies et l'énergie d'activation nécessaire à leur rupture nettement diminuée). Si la vitesse de transfert d'électrons est plus rapide que la vitesse de dissociation de l'O₂ adsorbé sous forme d'atomes d'oxygène, le peroxyde d'hydrogène sera produit comme intermédiaire réactionnel stable; l'O₂ est réduit par le transfert de deux électrons. Si la vitesse de dissociation est plus grande que celle du transfert d'électrons, le peroxyde d'hydrogène ne sera pas formé et l'O₂ sera directement réduit en H₂O par le transfert de 4 électrons. Des études de laboratoire ont toutefois démontré que des procédés électrochimiques développés sur la base d'électrodes tridimensionnelles à grande surface (électrodes poreuses) comme le carbone vitreux réticulé (CVR) ou de cathode à diffusion gazeuse, un polymère perfluoré constitué principalement de deux couches superposées de polytétrafluoroéthylène (PTFE ou teflon). Dans le cas où deux couches de carbone-PTFE sont utilisées, l'une de ces couches est mise en contact avec l'O₂ qui est introduit directement à l'intérieur de l'électrode sous pression atmosphérique et cela permet de fournir l'oxygène à l'autre couche qui est la couche réactive en contact avec la solution. Ces deux électrodes permettent d'accroître par un facteur 100 à 1000, la cinétique de production du peroxyde d'hydrogène (Warnier, 2007).

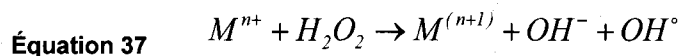
L'électrooxydation indirecte à la cathode avec du feutre de carbone, par H₂O₂ électrogénéré a été testée avec succès sur la dégradation de différents composés organiques, tels que le bisphénol A (Kuramitza *et al.*, 2004) et le phénol (Pimentel *et al.*, 2008). Selon Kuramitza *et al.* (2004), l'élimination efficace de ces composés n'est pas due à l'adsorption hydrophobique des composés à la surface du feutre de carbone, mais le résultat de la formation d'un film polymérisé anodique sur la surface de l'électrode. Certains auteurs ont étudié l'effet de la production électrochimique de H₂O₂ en utilisant des électrodes cathodiques en graphite (Do et Yeh, 1996; Amadelli *et al.*, 2000; Qiang *et al.*, 2002), en platine (Chou et Chen, 1996; Chen et Liang, 2008) et en carbone-PTFE (Brillas *et al.*, 2000; Agladze *et al.*, 2007). L'activation consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par les sels métalliques (en particulier des métaux de transition) contenus dans une eau à traiter. Le système le plus connu est le réactif de Fenton découvert en 1894 (Fenton, 1894). Ce réactif est une combinaison en milieu acide, du peroxyde d'hydrogène et des ions Fe²⁺. La décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux a été initialement proposée par Haber et Weiss (1934). La réaction est du type radicalaire:



Pour de faibles rapports H_2O_2/Fe^{2+} et en milieu suffisamment acide ($0 < pH < 3$), les réactions d'initiation (Équation 31) et de terminaison (Équation 33) sont prédominantes. L'augmentation du rapport H_2O_2/Fe^{2+} favorise, par contre, la réaction de propagation (Équation 32) et la formation de radical HO_2° capable de réduire ensuite le fer(III) en fer(II) et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction:

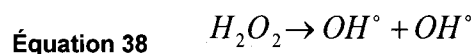


Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Colobert *et al.*, 1962; Maestre, 1991). Les ions métalliques qui interviennent dans la réaction de Fenton sont présents dans le milieu biologique, sous forme libre ou le plus souvent complexés. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium (Barb, 1951).

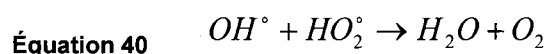
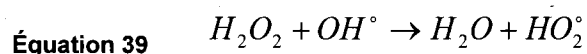


Dans cette Équation, n représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc....

En l'absence de catalyseur, une élévation de la température (100 à 250°C) peut provoquer une décomposition de H₂O₂ par rupture homolytique (Ishigure *et al.*, 1985; Striolo, 1992):

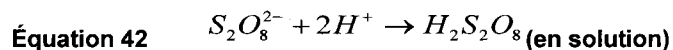
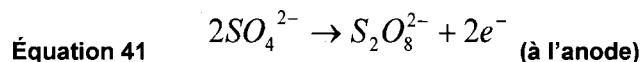


Cette réaction est suivie d'une attaque rapide des radicaux formés sur le peroxyde:

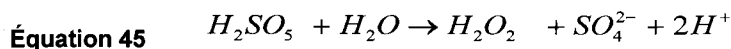
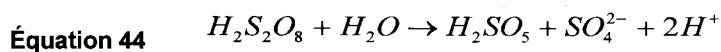
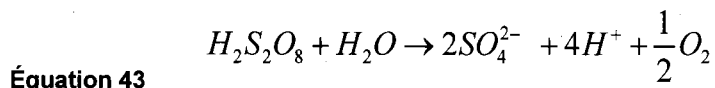


En présence de catalyseur métallique, la température contribue à accélérer les réactions de décomposition de H₂O₂ (Ishigure *et al.*, 1985).

Génération in situ de peroxydisulfate: L'oxydation anodique des ions sulfates conduit à la formation d'acide persulfurique (H₂S₂O₈) suivant les réactions:

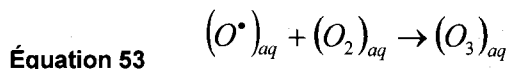
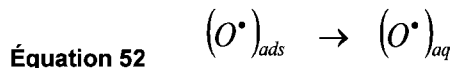
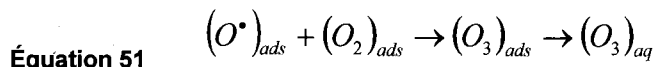
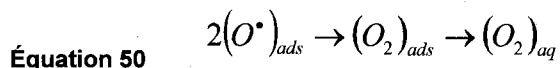
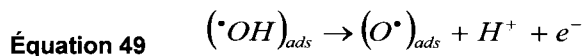
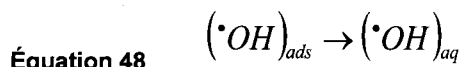
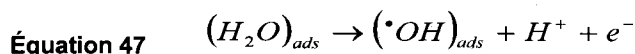
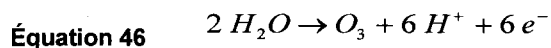


L'oxydation anodique des ions sulfates est obtenue à l'aide d'électrodes spécifiques catalytiques, telles que du titane recouvert de diamant dopé en bore (Ti/DDB). L'oxydation anodique des ions sulfates peut être suivie de l'hydrolyse de l'acide persulfurique formé et conduit à la formation d'oxygène moléculaire (O₂), ou d'acide mono-persulfurique (H₂SO₅) ou encore de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), lesquels réactifs sont notamment formés à des températures supérieures à 60°C. On peut schématiser les réactions de décomposition de l'acide persulfurique selon les réactions suivantes:



Si l'on compare le pouvoir bactéricide des oxydants ($H_2S_2O_8$, O_2 , H_2SO_5 et H_2O_2) formés lors de l'électrolyse d'une solution ou d'un effluent contenant des ions sulfates, l'acide persulfurique est l'oxydant le plus efficace, viennent ensuite l'acide mono-persulfurique et le peroxyde d'hydrogène, lesquels sont plus oxydants que l'oxygène moléculaire.

Génération in situ d'ozone: L'ozone (O_3), peut être produit par oxydation de l'eau à la surface d'une anode suivant la réaction (Stucki, 1991):



Comme la production par électrolyse de l'ozone est moins aisée thermodynamiquement que celle de l'oxygène gazeux, il est indispensable, pour arriver à le produire avec une efficacité de courant acceptable, de choisir une anode à très forte surtension de dégagement d'oxygène, par

exemple sur une électrode de PbO_2 (Onda *et al.*, 2005; Kraft *et al.*, 2006), de SnO_2 (Cheng et Chan, 2004; Wang *et al.*, 2005) ou carbone vitreux (Foller et Kelsall, 1993). Ces dernières années de nouvelles électrodes enduites de diamant ont été développées et étudiées (Fujishima *et al.*, 2005; Panizza et Cerisola, 2005). Elles se distinguent par leur surtension particulièrement élevée en oxygène qui permet une production très efficace de radicale $\cdot\text{OH}$ (Marselli *et al.*, 2003). Ce phénomène a été exploité pour la destruction de polluants organiques tels que l'acide formique et oxalique (Marselli *et al.*, 2003), alcool benzylique (Kraft *et al.*, 2006) dans différents types d'eaux (Tröster *et al.*, 2002). D'autre part, l'efficacité électrochimique de la production de l'ozone rapportée à ce jour, en ce qui concerne l'anode de diamant est relativement basse comparée à celle des anodes de PbO_2 . (Katsuki *et al.*, 1998; Michaud *et al.*, 2003; Kraft *et al.* 2006; Arihara *et al.*, 2007;) ont utilisé une nouvelle technologie pour la production électrolytique d'électrode assemblées dans une configuration simple sous forme de sandwich: anode de diamant/solid polymère électrolyte (SPE)/cathode. En utilisant un tel dispositif diamant-SPE ou un autre semblable dans l'eau distillée, l'ozone peut être produit avec une efficacité plus importante. Ces dispositifs peuvent facilement être insérés dans des conduites d'eau ou des réservoirs pour produire la quantité exigée de l'ozone directement à partir de l'eau à traiter. La membrane d'échange ionique de Nafion peut être utilisée comme matériel de SPE. Lorsque l'anode recouverte de diamant est remplacée par une anode de Pt ou de IrO_2 , la production d'ozone mesurée diminue. Pour la désinfection électrochimique des eaux de très basse conductivité (telle que l'eau de pluie), la production électrochimique de l'ozone avec des électrodes sous forme de sandwich diamant-SPE est la méthode de choix (Kraft, 2008). Un autre procédé développé par Murphy et Duncan (1999) consiste en une cellule électrolytique composée de deux électrodes (anode et la cathode) séparées par une membrane ionique. La cathode est recouverte d'une couche catalytique et d'une couche de diffusion de gaz. La couche de diffusion de gaz comprend deux parties: une partie hydrophobe (en fibres de carbone) et une partie hydrophile (en polytétrafluoroéthylène). L'oxygène est transféré à travers la couche de diffusion hydrophobe. L'oxydation anodique de l'eau induit la formation de l'ozone et des protons H^+ . Les protons H^+ sont par la suite transférés à la cathode où se produit la réduction l'oxygène en peroxyde d'hydrogène. Ces divers procédés d'oxydation anodique indirecte réversibles ou non peuvent permettre de maintenir la concentration en espèces électrochimiquement actives à un niveau constant et suffisamment élevé (Warnier, 2007). Deux mécanismes d'oxydation du polluant organique par l'ozone O_3 sont à considérer. Le premier

mécanisme, le composé est oxydé directement par l'ozone, ce dernier étant réduit alors avec production d'oxygène selon la réaction suivante (Comninellis, 1994):

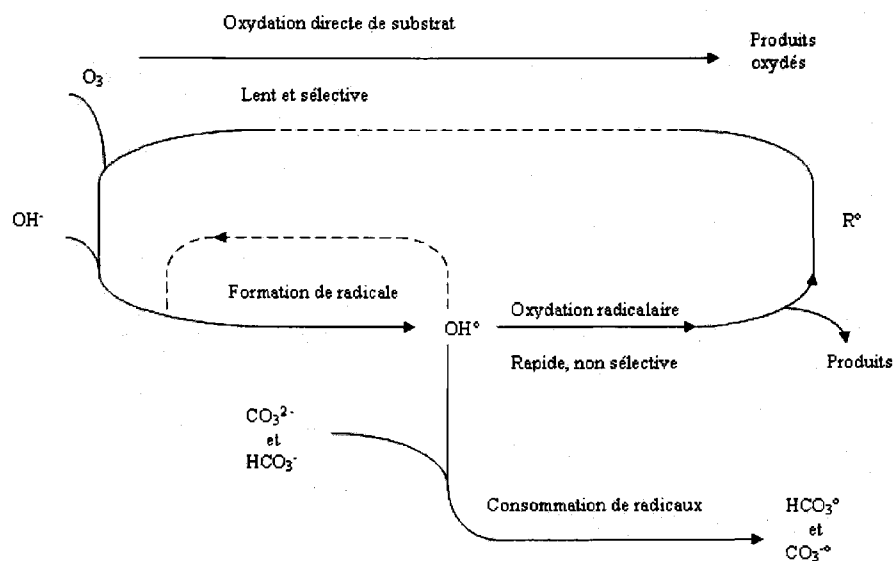
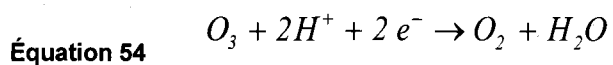
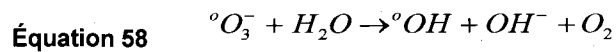
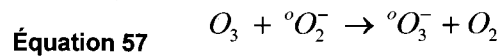
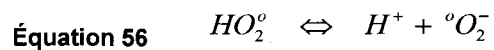
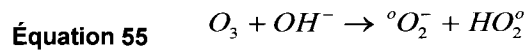


Figure 1.11 Mécanisme de réaction de l'ozone (Hoigne et Bader, 1976)

L'ozone est un oxydant qui peut agir suivant deux modes d'action, soit par oxydation directe sur les polluants ou encore par une voie radicalaire (oxydation indirect) (Staelin et Hoigné, 1982). Les principaux modes d'action de l'ozone sont décrits à la Figure 1.11 et par les Équations 55 à 58.



Pour des substances organiques, l'oxydation à l'ozone est efficace pour les composés aromatiques et pour les substances contenant des groupes amines (H₂N), ou des doubles liaisons (Siddiqui *et al.*, 1997). L'ozone permet aussi la transformation des composés non biodégradables en produits biodégradables. Les grosses molécules organiques sont fragmentées en petites molécules (Siddiqui *et al.*, 1997).

Les radicaux libres, peuvent être également générés par réaction indirecte en solution par l'action combinée de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène. Ce couplage permet de produire le radical hydroxyle (OH[°]). En générale radical hydroxyle (OH[°]) est hautement réactif, avec un potentiel normal d'oxydoréduction de 2.81 V (Tableau 1.9) et est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puisse être utilisé en traitement des eaux. Il est performant pour éliminer les micropolluants toxiques réfractaires (composés pharmaceutiques, les pesticides, les hydrocarbures etc.) présents dans les eaux résiduaires (Chramostat *et al.*, 1993).

Tableau 1.9 Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH) 25°C	Références
Cl ₂ /Cl ⁻	$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1.36	Doré (1989)
Br ₂ /Br ⁻	$Br_2(l) + 2e \rightarrow 2Br^-$	1.06	Doré (1989)
I ₂ /I ⁻	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0.53	Doré (1989)
OH [°] /H ₂ O	$OH^\circ + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2.81	Schaller (1996)
O ₃ /O ₂	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07	Guivarch (2004)
H ₂ O ₂ /H ₂ O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	1.77	Doré (1989)
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	Doré (1989)
HClO/Cl ⁻	$HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49	Doré (1989)
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$ClO_2 + e \rightarrow ClO_2^-$	0.95	Doré (1989)
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.05	Doré (1989)

Le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles. Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO₂⁻; pK_a= 11.6) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH[°], HO₂[°]) selon la réaction suivante (Paillard *et al.*, 1988):



Une fois libérés lors de la réaction de HO₂⁻ avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (Figure 1.12). Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par Paillard *et al.* (1988), le pH est alors de 7.7 et le rapport H₂O₂/O₃ est égal à 0.5.

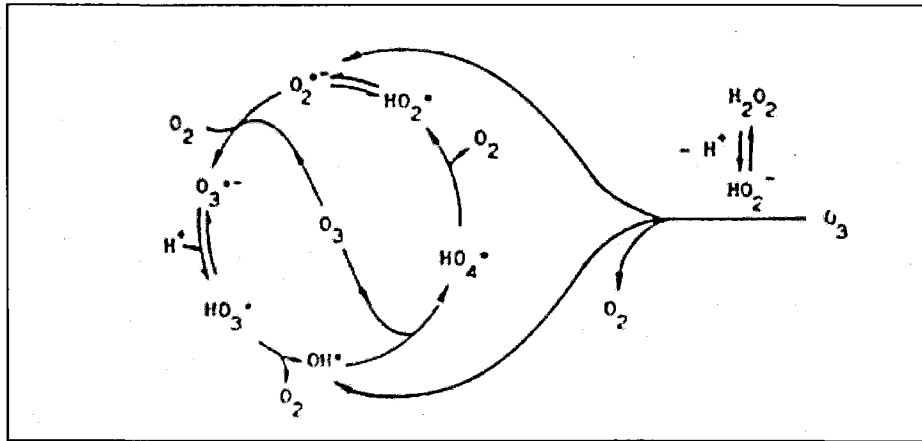
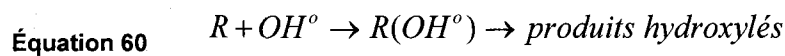


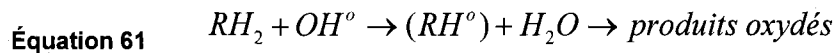
Figure 1.12 Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone (DORÉ, 1989)

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène (Doré, 1989). Les Équations 60 et 61 ont été proposées par Striolo (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction:

1^{er} cas: Addition du radical OH^\bullet sur le composé organique R



2^{ème} cas: Élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire

conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes *d'initiation*, de *propagation* et de *termination*.

La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO_2° , O_2^{2-} , O° , etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles (Bielski *et al.*, 1985).

1.2.4 Traitement électrolytiques des eaux résiduaires par génération de EORs

Les traitements électrochimiques directs des eaux et sans ajout préalable de produits chimiques permettent d'obtenir des technologies "propres" que l'on pourrait en première approximation comparer à celles qui utilisent comme oxydant des dérivés de l'oxygène. Au nombre de ces oxydants, se trouvent le superoxyde (O_2°), le peroxyde (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'oxygène atomique (O°), le radical hydroxyle (OH°), le radical hydroperoxyde (HO_2°), l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), l'oxygène moléculaire (O_2), etc. Un très grand nombre de ces oxydants peut être obtenu par électrolyse de l'eau, en jouant sur les cinétiques de réactions, sur différentes électrodes et les conditions hydrodynamiques des électrolyseurs.

1.2.4.1 Spécificité du procédé d'électroxygénation/ superoxydation

L'action directe du courant électrique permet d'oxyder ou de réduire une espèce exclusivement sur l'électrode, alors que l'action indirecte consiste à générer électrochimiquement un oxydant qui réagira ensuite sur les espèces en solution. Ces oxydants peuvent être des dérivés de l'oxygène (ex. HO_2 , O_3 et H_2O_2), lesquels peuvent être générés électrochimiquement par réduction cathodique de l'oxygène ou par décomposition anodique de la molécule d'eau (Marinez-Huitle et Ferro, 2006; Panizza *et al.*, 2006). L'atome d'oxygène peut entrer dans différentes combinaisons et posséder différents degrés d'oxydation. Il peut par conséquent présenter différentes réactions d'oxydo-réduction avec des potentiels redox variés (Tableau 1.9). Plusieurs de ces composés sont instables ou métastables avec une forte énergie d'activation (Kinoshita, 2001). Par exemple, les radicaux libres (OH°) sont les oxydants les plus forts que l'on puisse utiliser pour le traitement des eaux. Ils sont très réactifs et instables et ils doivent être générés *in situ* (Cantrell *et al.*, 1995; Chen, 2004). Ces radicaux peuvent être générés par décharge anodique de la molécule d'eau sur des électrodes catalytiques dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) (Cantrell *et al.*, 1995;

Gandini *et al.*, 1998; Rajkumar *et al.*, 2003). Lors de la formation électrochimique des radicaux libres, de nombreux produits intermédiaires naissent simultanément. Par exemple sur une électrode de PbO₂, l'oxygène singulet (¹O₂) et de l'ozone ont pu être identifiés, alors que sur une électrode en platine (Pt), le radical hydroperoxyde (HO₂[•]) et l'oxygène singulet apparaissent (Wabner et Grambow, 1985; Murphy et Duncan, 1999; Kim et Korshin, 2008). D'autres approches peuvent être employées pour générer, *in situ*, des radicaux libres à partir de différents composés oxygénés eux-mêmes générés par électrolyse: couplage ozone/peroxyde (Svrcek et Smith, 2004; Kim *et al.*, 2006).

1.2.4.2 Caractéristiques et stratégie de productions des espèces EORs

De tous les composés oxygénés que l'on peut former par électrolyse (Tableau 1.10), seuls les peroxydes (H₂O₂ et HO₂[•]) peuvent assurer un effet bactériostatique et bactéricide rémanent (Crémieux et Freney, 1995; Qiang *et al.*, 2002; Rajkumar et Palanivelu, 2003; Panizza *et al.*, 2006).

Tableau 1.10 Quelques caractéristiques de différents systèmes redox oxygénés (Droguet *et al.*, 2001)

Degré d'oxydation	Formule	Composés	Remarque	Couple Redox	E _h ⁰ (v)
0	O ₃	Ozone	Gaz généré par arc électrique	O ₃ /O ₂	2.07
0	O ₂	Oxygène moléculaire	Oxygène de l'air	O ₂ /H ₂ O	1.23
0	O [•]	Oxygène atomique	Très réactif et instable	O [•] /H ₂ O	2.42
-1/2	O ₂ ^{•-}	Superoxyde	Très réactif et instable	O ₂ ^{•-} /H ₂ O ₂	0.89
-1	O ₂ ²⁻	Peroxyde	métastable	H ₂ O ₂ /H ₂ O	1.77
-1	OH [•]	Radical hydroxyle	très réactif et instable	OH [•] /H ₂ O	2.72
-2	O ²⁻	Oxyde	Très stable	O ₂ /O ₂ ⁻	- 0.33

Cet effet bactériostatique et bactéricide était jusqu'alors réservé au chlore, que l'on peut d'ailleurs produire par électrochloration après ajout de chlorure, mais celui-ci a l'inconvénient de produire de nombreux composés d'oxydation dérivés qui peuvent générer des goûts et des odeurs désagréables (Wigle, 1998). La génération du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à partir de l'électrolyse de l'eau a été étudiée par plusieurs auteurs, mais ce type de production utilise pour la plupart un électrolyte support (KOH, NaOH, KHSO₄ ou NH₄HSO₄) ou fait souvent appel à un montage à trois électrodes et l'utilisation de potentiostat trop coûteux (Oloman et Watkinson,

1979; McIntyre, 1995; Oturan, 1999; Fockedey et Van Lierde, 2002; Brillas *et al.*, 2003). Le brevet français (FR2784979) (Bernard et Rumeau 1998) est le seul brevet répertorié dans la littérature qui s'apparente plus ou moins à notre procédé. Ce brevet décrit un procédé de désinfection électrochimique axé principalement sur la production d'un seul oxydant bactéricide (H_2O_2) sur l'électrode cathodique constituée de feutre de carbone ou de grain de carbone, alors que l'anode est constituée d'une grille de titane recouvert de platine ou d'oxyde d'iridium. L'approche technologique proposée dans le présent projet de recherche se distingue en particulier de ce brevet et des techniques usuelles de génération électrochimique des peroxydes de par sa capacité à exploiter à la fois les réactions anodiques et cathodiques pour produire simultanément plusieurs EORs sans apport d'électrolyte. Ceci se fera par régulation du courant électrique en jouant sur le bilan électronique et en contrôlant également les conditions hydrodynamiques à l'intérieur de la cellule électrolytique.

1.3 Hypothèses de travail et objectifs de recherche

1.3.1 Hypothèses de recherche

Les effluents issus des petites installations d'assainissement des eaux usées contiennent encore des quantités non négligeables de polluants organiques, inorganiques et bactériens. Ces rejets sont notamment problématiques par leur apport dans l'environnement de composés réfractaires (hormones et dérivés hormonaux, détergents, antibiotiques, organochlorés, produits cosmétiques, etc.). Dans l'optique de protéger le milieu récepteur, les services environnementaux du Gouvernement du Québec et de l'État canadien imposent à certaines collectivités et aux résidences isolées des niveaux de rejets plus poussés (sections 1.2.1.3 et 1.2.14). Pour répondre à ces nouvelles contraintes, des traitements complémentaires se développent et s'implantent en aval des traitements biologiques souvent employés dans l'assainissement décentralisé. C'est dans cette optique que la technique d'électrooxygénation/superoxydation (EO-SO) a été proposée afin d'améliorer l'efficacité épuratoire lors du traitement des EUD. Cette technique d'oxydation électrochimique devrait permettre de réagir sur les doubles liaisons $-C=C-$ et attaquer les noyaux aromatiques, composants majeurs des PE, des PPSP tout en assurant une désinfection des EUD.

1.3.1.1 Hypothèse I: Conditions hydrodynamiques

Le choix judicieux des conditions hydrodynamiques serait favorable à la production de ces EORs (superoxydes (O_2°), peroxydes (H_2O_2), ozone (O_3) et radical hydroxyles, le radical hydroxyle (OH°), le radical hydroperoxyde (HO_2°), etc.). Suivant l'agitation (écoulement laminaire ou turbulent) au voisinage de l'électrode anodique ou cathodique, il est possible de produire *in situ* différents oxydants à partir de l'oxygène dissous. En régime laminaire (en absence de turbulence), il est fréquent d'observer un gradient important de pH entre l'anode et la cathode. En fait, lors de l'électrolyse des ions H_3O^+ sont produits du côté anodique, alors que des ions OH^- sont produits du côté cathodique. Par exemple, les anions superoxydes (O_2^-) étant beaucoup plus stables en milieu basique (pH autour 12.3) pourront être formés en régime laminaire sur une électrode cathodique appropriée. Par la suite, ces anions peuvent dans la couche de diffusion (en milieu très acide) capter des protons H^+ et conduire à la formation d'ozone (O_3) suivant la réaction: $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow O_3 + H_2O$. Par ailleurs, la réduction mono-électronique de l'oxygène peut également conduire au radical O_2° , lequel peut accepter un

proton pour produire le radical hydroperoxyde (HO_2°), plus réactifs et dont la dismutation conduit au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) selon la réaction suivante : $HO_2^\circ + O_2^{-\circ} + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Le peroxyde d'hydrogène permet d'améliorer l'efficacité épuratoire lors du traitement des eaux usées domestiques. La technique d'oxydation électrochimique en générale devrait permettre une réaction sur les doubles liaisons $-C=C-$ et attaquer les noyaux aromatiques, composants majeurs des PE, en assurant une désinfection des EUD.

1.3.1.2 Hypothèse II: Nature chimique des électrodes

Il est important de souligner que la réaction cathodique conduisant par exemple à la production d'anions superoxydes ou de peroxyde d'hydrogène ne s'effectue pas sur toutes les électrodes. Par exemple, à la cathode, l'oxygène est le plus souvent réduit directement en eau (une seule vague de réduction suivie du mur de l'eau). Par contre sur une électrode de carbone vitreux (CV) et sur une électrode de titane (Ti) on observe deux vagues de réduction (Le Bozec, 2000). Sur carbone vitreux, la première vague est égale à la seconde, tandis que sur le titane elle est égale au tiers. Ceci laisserait supposer la formation de superoxyde (HO_2) au niveau de la première vague (APHA, 1999; Nowack et al., 2003). Seules les électrodes sur lesquelles la réduction de l'oxygène s'effectue selon un processus à deux étapes pourraient conduire à la production de superoxydes et peroxydes à la cathode, alors qu'à l'anode, les électrodes ayant une forte surtension en oxygène devraient conduire à générer des espèces radicalaires et oxygénées.

1.3.1.3 Hypothèse III: Forme et structure des électrodes et de l'électrolyseur

Dans un processus électrochimique, la structure de l'électrode et de l'électrolyseur sont imposées en fonction des objectifs visés. Dans la mesure où la concentration initiale de l'oxygène à électrolyser est relativement faible (concentration de O_2 dissous autour de 8.0 mg/L dans les eaux naturelles), il sera indispensable d'utiliser des électrodes à percolation ou électrodes volumiques (feutres, mousse, grenailles, toiles, etc.) qui développent une grande surface par rapport à leur volume.

Il est à noter que l'IC réellement utilisée (I_{eff}) pour électrolyser une quantité de matière (m) donnée est proportionnelle à sa concentration:

Équation 62 $I_{eff} = k_d \cdot m \cdot S / V$

S représentant la surface active de l'électrode, V le volume utile du réacteur et, k_d une constante qui dépend de plusieurs paramètres tels que la température et l'agitation, etc. Ainsi, en solution diluée, pour qu'une grande partie du courant imposé (I_{eff}) serve par exemple à réduire l'oxygène dissous, il faudrait que k_d soit grand: cela revient à favoriser par exemple un écoulement turbulent au voisinage des électrodes pour augmenter le coefficient de transfert à l'interface électrolyte-électrode. De plus, la circulation forcée de l'électrolyte dans les pores de l'électrode volumique contribuera à augmenter le transfert de matière entre l'électrode et la solution et donc, contribuera à l'accroissement de la densité de courant limite de l'électrode (Mollah *et al.*, 2004).

1.3.1.4 Hypothèse IV: Performance de l'unité expérimentale et son emplacement dans une filière de traitement des eaux domestiques

Le procédé de biofiltration (souvent employé dans l'assainissement décentralisé), est efficace lorsque l'effluent à traiter contient des composés biodégradables. L'effluent à traiter pourrait cependant contenir des microorganismes pathogènes, des composés réfractaires et toxiques. L'exploitation adéquate des réactions électrochimiques devrait permettre de produire simultanément à l'anode des EORs tels que les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) et l'ozone (O_3), alors qu'à la cathode des espèces oxygénées comme superoxydes (O_2°) et peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), pourront être produits. Ainsi, Placée en aval du procédé de biofiltration, le procédé EO-SO par le H_2O_2 généré électrochimiquement permettrait d'assurer un effet bactériostatique et bactéricide rémanent, en plus d'assurer une décoloration efficace des eaux usées résiduelles, et par la production de $^{\circ}\text{OH}$, permettrait simultanément déminéraliser davantage (oxydation totale) la matière organique préalablement oxydée par voie biologique et d'oxyder les composés organiques persistants (DCO réfractaire) qui ont échappé au traitement biologique.

Ce type de couplage serait donc adapté au cas des rejets d'eaux résiduelles domestiques en zones sensibles (eaux de baignades) ou pour la réutilisation des eaux destinées à l'arrosage ou à l'irrigation car il contribuerait à assurer une désinfection tout en réduisant la présence de composés persistants indésirables.

1.3.2 Objectifs de recherche

1.3.2.1 Objectif global

Ce travail a pour but de concevoir et d'optimiser un procédé d'électrooxydation-superoxydation (EO-SO) performant pour l'assainissement autonome d'habitats et de bâtiments qui ne sont pas desservis par des infrastructures communautaires ou centralisées. Un tel procédé électrolytique devrait permettre d'exploiter à la fois les réactions anodiques et cathodiques et de générer simultanément (*in situ*) plusieurs EORs sans ajout de réactif pour le traitement des EUD, contenant des composés organiques persistants et notamment les PE et les PPSP, tout en assurant une désinfection et une décoloration des eaux.

1.3.2.2 Objectifs spécifiques

Le *premier objectif* est de concevoir et tester, à l'échelle de banc d'essai en laboratoire, le procédé EO-SO capable de produire *in situ* des oxydants dérivés de l'oxygène (EORs: OH° , O_2^- , HO_2 , O_3 et H_2O_2 , etc.) et ce, pour le traitement des EUD. La mise au point de cellules électrolytiques (cylindrique ou parallélépipédique) permettra d'évaluer la capacité de production des EORs lors de l'application du procédé EO-SO. Ce type de procédé devrait permettre d'assurer à la fois une désinfection, une décoloration et une élimination de la DCO réfractaire (PE, PPSP et autres polluants organiques) présente dans les EUD ou les eaux usées de types FS. Le *second objectif* est d'accroître la capacité de dégradation des polluants récalcitrants en développant des méthodes couplées de traitement, mettant en synergie le procédé EO-SO et les procédés de traitement biologiques développés par la compagnie Premier Tech Technologies Ltée (notre partenaire industriel). Le *troisième objectif* est de développer des modèles mathématiques prédictifs basés sur la méthodologie de plan d'expérience et de surface de réponse pour l'optimisation des conditions opératoires lors de l'application du procédé EO-SO. Le *quatrième objectif* est d'identifier et de valider à partir d'une étude sur site de pilotage (opération en mode continu), certains paramètres de conception (ex. densité de courant, temps de rétention hydraulique, taux de recirculation, etc.) pour la mise à l'échelle préindustrielle ou industrielle du procédé EO-SO. Une telle opération sur site devrait permettre (à moyen ou à long terme) de définir les coûts d'implantation et d'exploitation de la technologie dans le couplage avec les technologies biologiques développées par notre partenaire industriel.

1.3.3 Originalité de l'étude

L'originalité de ce projet de recherche se situe à plusieurs niveaux. Premièrement, la génération du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à partir de l'électrolyse de l'eau a été étudié par plusieurs auteurs, mais ce type de production utilise pour la plupart un électrolyte support (KOH, NaOH, $KHSO_4$ ou NH_4HSO_4), ou fait souvent appel à un montage à trois électrodes et l'utilisation de potentiostat trop coûteux. L'approche technologique proposée dans le présent projet de recherche se distingue des techniques usuelles de génération électrochimique des peroxydes par sa capacité à exploiter à la fois les réactions anodiques et cathodiques pour produire simultanément plusieurs EORs. Ceci se fera par régulation du courant électrique en jouant sur le bilan électronique et en contrôlant également les conditions hydrodynamiques à l'intérieur de la cellule électrolytique. Par ailleurs, la technologie EO-SO proposée a l'avantage de ne pas forcément nécessiter l'ajout de produits chimiques. Sur le plan pratique, la mise au point d'une telle technologie EO-SO est très avantageuse, car elles permettent d'une part, de s'affranchir des difficultés liées au transport, au stockage et à la manutention des réactifs souvent requis dans les procédés chimiques de traitement d'effluent et d'autre part, permet de réduire le volume d'équipements (installation plus compacte) souvent requis dans l'assainissement décentralisé des eaux résiduaires. À cela, s'ajoute la facilité d'automatisation qu'elle apportera dans une opération de type industriel. Tous ces aspects bénéfiques ne peuvent conduire qu'à d'importantes retombées économiques (réduction des coûts d'opération et d'exploitation) pour la compagnie Premier Tech Technologies Ltée qui exploitera les technologies électrolytiques. Aussi, l'application du procédé d'EO-SO dans les filières de traitement des eaux devrait permettre de réduire de 20 à 60% les coûts d'opération (réduction de la main-d'œuvre et du volume des installations), par comparaison aux procédés chimiques conventionnels de traitement et de désinfection des eaux (ex. chloration et ozonation). Le couplage du procédé EO-SO avec les procédés biologiques (ex. Rotofix, SBR, Ecoflo, Ecoflo, Bioseg, etc) permettra d'élargir considérablement les possibilités d'implantation des procédés déjà commercialisés par la compagnie Premier Tech Technologies Ltée. Un tel couplage permet en effet de tirer à la fois profit des avantages du traitement électrochimique (temps de rétention court, réduction du volume d'équipement, etc.) et du traitement biologique (faibles coûts d'opération). Il sera ainsi possible de s'attaquer à des problématiques plus larges incluant les cas de contamination par des composés organiques réfractaires (PE, hormones et dérivés hormonaux, métabolites de médicaments, etc.). L'amélioration des performances des technologies biologiques par utilisation des électrotechnologies et la possibilité de réduire les concentrations des polluants

réfractaires dans les EUR permettront de rencontrer plus aisément les exigences émises par les diverses autorités gouvernementales dans divers pays (Canada, États-Unis, etc.) où la compagnie Premier Tech compte déjà à son actif plusieurs installations.

1.3.4 Démarche méthodologique

Les premiers travaux ont consisté en la conception et au montage de la cellule d'EO-SO. La partie subséquente portait sur l'évaluation et la caractérisation de la cellule électrochimique en termes de sa capacité de production des EORs (ex. H_2O_2 , HO_2 , O_3 , HO° , etc.) (Figure 1.13). Par la suite, la performance du procédé EO-SO a été évaluée sur des effluents synthétiques (ES) et des effluents réels de type FS et EUM pour l'oxydation de polluants organiques réfractaires (DCO "dur") et la désinfection des effluents. D'autre part, l'optimisation du système électrolytique a été effectuée grâce à une stratégie expérimentale basée sur une étude quantitative des facteurs (matrice factorielle complète ou fractionnaire à deux niveaux). Cette méthode a été en particulier employée lors de la dégradation du polluant de type pharmaceutique, la carbamazépine (CBZ). En effet, à partir des connaissances résultant d'expériences préliminaires de familiarisation préalablement acquises dans notre laboratoire à propos de l'électrooxydation des polluants organiques, quatre facteurs principaux sont étudiés: IC (I), temps de réaction, type d'électrode (anodique ou cathodique) et taux de recirculation de l'effluent (α). La performance des unités électrolytiques a été suivie par des mesures de DCO. La technique de spectrophotométrie d'absorption UV a été également utilisée pour la mesure de la densité optique à des longueurs d'ondes spécifique des substances comportant une ou plusieurs doubles liaisons ou encore traçant tout le spectre UV-visible des échantillons prélevés à intervalle régulier de temps au cours de l'électrolyse. L'efficacité désinfectante du système a été suivie par la mesure de la concentration résiduelle de CF.

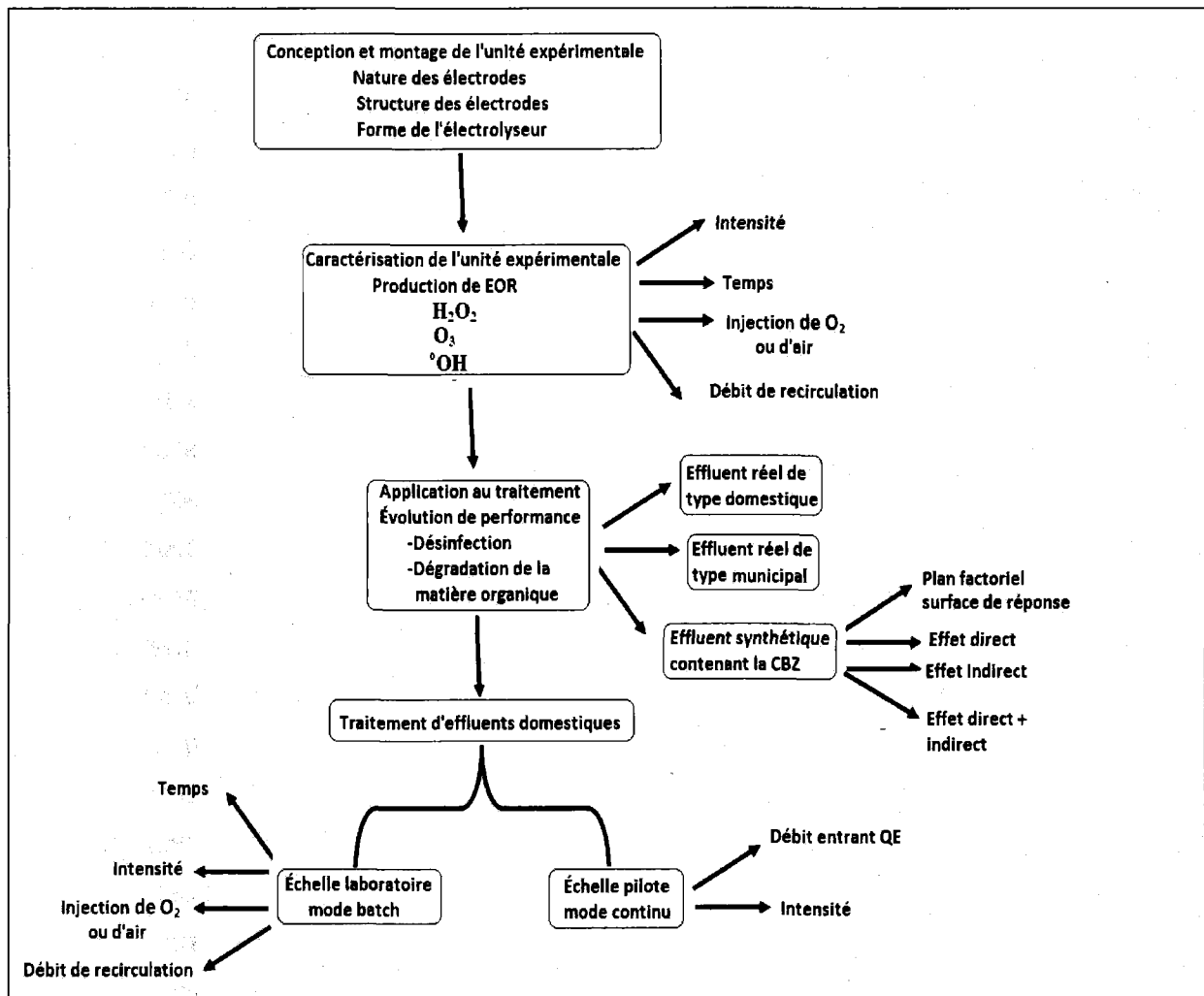


Figure 1.13 Structure schématique de la méthodologie expérimentale



PARTIE II
MATÉRIEL ET MÉTHODES



2 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

2.1 Nature et caractéristiques des effluents

2.1.1 Eau synthétique sulfatée (mise en évidence des EORs)

La solution synthétique a été préparée à partir de l'eau distillée avec un ajout de 500 mg/L de Na_2SO_4 pour améliorer la conductivité. Cette solution contenant uniquement du sulfate de sodium a permis d'évaluer la capacité de la cellule électrolytique à produire des EORs.

2.1.2 Eaux synthétiques artificiellement contaminées par des bactéries

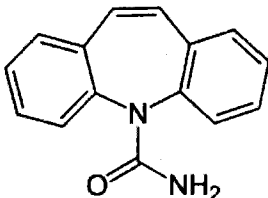
D'autre part, une solution synthétique contenant Na_2SO_4 a été artificiellement contaminée par 20 mg/L d'un échantillon d'eau brute issue d'une station d'épuration municipale. L'échantillon d'eau brute a été prélevé après l'étape de dégrillage et dessablage. La solution a été par la suite agitée pendant une période d'une heure à la température ambiante à l'aide d'un agitateur mécanique, puis transvasée dans le réservoir d'alimentation de l'unité expérimentale. Les principales caractéristiques de cet effluent sont les suivantes: 0.0 mg DCO_5/L , 10 à 15 mg MES/L, 2.0 à 2.8 NTU et 470 à 750 UFC CF/mL. Un tel effluent permet d'étudier la capacité désinfectante du système en présence d'un effluent dépourvu de matières organiques.

2.1.3 Eaux synthétiques contaminées par un micropolluant de type pharmaceutique

Le micropolluant de type pharmaceutique ciblé est la carbamazépine (CBZ) (Tableau 2.1). La carbamazépine est un médicament (antiépileptique) ingéré régulièrement par environ 0.3% de la population. Environ 40% de la carbamazépine est excrété inchangé ou sous forme de métabolites possédant un potentiel écotoxicologique identique à la substance-mère (Ort, 2007). Les solutions synthétiques de carbamazépine sont préparées à partir d'eau distillée et de réactif CBZ de grade analytique provenant de la compagnie Sigma Aldrich (Ontario, Canada). La CBZ se présentant sous forme de poudre blanche, est un composé peu polaire et donc difficilement soluble dans l'eau (la solubilité de la CBZ dans l'eau est de 17.66 mg/L à 25°C (Zhang *et al.*, 2008, Bazard, 2011). La mise en solution de la CBZ nécessite des précautions particulières afin d'obtenir des solutions reproductibles à la concentration désirée. Pour ce faire, 140 mg CBZ a été ajouté à un volume de 3.5 L eau distillée/méthanol (0.4% (v/v) méthanol). La suspension est

maintenue sous chauffage (80-90°C) et sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète de la CBZ. Par la suite, ce mélange est refroidi et transvasé dans un réservoir de 10 L de capacité contenant 3.5 L d'eau distillée.

Tableau 2.1 Caractéristiques physicochimique de la CBZ (Zhang *et al.*, 2008, Bazard, 2011)

Paramètre	Unité	Carbamazépine (CBZ)
Classe thérapeutique		Antiépileptique
Structure moléculaire		
Formule		C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Masse molaire	(g/mol)	236.3
Solubilité dans l'eau (25°C) ^a	(mg/L)	17.66
pKa(20°C) ^b		14

^a Bazard (2011)

^b Scheytt *et al.* (2005)

Une conductivité minimale de la solution synthétique est nécessaire afin que le processus d'électrolyse puisse avoir lieu (transfert du courant électrique par conductivité ionique). Le sulfate de sodium (Na₂SO₄, 500 mg/L) est ainsi ajouté pour améliorer la conductivité. La concentration initiale de CBZ fixée pour cette étude est de 20 mg/L et correspondant à une concentration assez significative d'un point de vue analytique afin d'en étudier sa dégradation.

2.1.4 Effluent de type municipal issu de la station d'épuration de l'Ange-Gardien

Les eaux usées traitées de la station d'épuration des eaux usées de l'Ange-Gardien (Boischatel, Québec) sont prélevées à la sortie du clarificateur. Il s'agit d'une station d'épuration classique avec prétraitement par dégrillage et dessablage suivi d'un traitement physicochimique par coagulation-floculation. Les échantillons ont été prélevés dans des contenants en polypropylène de 20 L et conservés à 4°C jusqu'à leur utilisation. Avant chaque utilisation, les eaux sont transférées dans une chaudière et agitées à l'aide d'un agitateur mécanique pendant

une période de 30 min avant d'être injectées dans l'unité expérimentale. Les principales caractéristiques relatives à cet effluent sont les suivantes: 33 à 90 mg DCO₅/L, 47 à 52 mg MES/L, 12.5 à 14 NTU et 6.5 x 10³ à 7.2 x 10³ UFC CF/mL. L'effluent est électrolysé sans ajout d'électrolyte Na₂SO₄.

2.1.5 Effluent type fosse septique

Les eaux usées de type FS proviennent de la région de St Joseph de Kamouraska, dans la province de Québec. Elles ont été prélevées dans une fosse à la sortie d'une unité de traitement par biofiltration. Ce système de biofiltration sur tourbe a été conçu par la compagnie Premier Tech et sert au traitement des eaux usées de résidences isolées. Les échantillons ont donc été prélevés en aval des biofiltres. Ils ont été prélevés dans des contenants en polypropylène et conservés dès leur réception dans une chambre froide de 4°C. Les principales caractéristiques relatives à cet effluent sont les suivantes: 108 à 151 mg DCO₅/L, 60 à 90 mg MES/L, 48 à 55 NTU et 1.1.10⁴ à 1.3.10⁴ UFC CF/mL. La caractérisation physico-chimique des effluents a été effectuée dans les trois jours suivant leur réception à l'INRS-ETE et les principales informations sont rapportées au Tableau 2.2. Une autre série d'essais a été effectuée sur un effluent réel artificiellement contaminé par la CBZ (5.0 µg/L). Ces effluents ont été électrolysés sans ajout d'électrolyte Na₂SO₄.

Tableau 2.2 Principales caractéristiques initiales des effluents testés

Paramètres	Effluents			
	Synthétique ^(a)	Synthétique ^(b)	Type municipal	Type FS
pH	7.4 ± 0.1	5.2 ± 0.1	7.6 ± 0.1	8.3 ± 0.2
Conductivité (µS/cm)	1043 ± 6	1077 ± 6	756 ± 11	1240 ± 20
Turbidité (NTU)	2.4 ± 0.5		12.7 ± 0.2	52 ± 3
MES (mg/L)	12.5 ± 3.5		50 ± 4	75 ± 21
DCO (mg/L)	-	44.7 ± 7.6	45.3 ± 8.8	132 ± 29
SV (mg/L)			128 ± 6	212 ± 15
CF (UFC/mL)	588 ± 127		(6.88 ± 0.29) x 10 ³	(1.19 ± 0.07) x 10 ⁴

^a Eaux synthétiques artificiellement contaminées par des bactéries.

^b Eaux synthétiques contaminées par un micropolluant de type pharmaceutique.

2.2 Montage et caractéristiques de la cellule d'EO-SO

La cellule d'EO-SO utilisée dans le cadre de ce travail est sous forme cylindrique en PVC d'une capacité de 2 L et constituée d'électrodes volumiques. Elle est constituée de deux électrodes anodiques et de deux électrodes cathodiques placées en position stable et horizontale et connectées individuellement au générateur de courant. Les électrodes sont disposées (en parallèle) de telle sorte qu'une anode soit immédiatement suivie d'une cathode. L'anode se présente sous forme circulaire en métal déployé de titane recouvert de platine (Ti/Pt) ayant chacune 65 cm² d'aire de maille et 45 cm² d'aire de surface vide entre les mailles. La cathode se présente sous forme de feutre de carbone (FC) ou de graphite (FG). Ces feutres ont été fournis par compagnie Electrolytica (New York, USA) et présentent une grande aire spécifique, associée à une porosité élevée, donc une faible résistance à l'écoulement. Ces feutres, d'une épaisseur 6 mm, sont constitués de fibres de diamètre 10-20 µm. La masse spécifique apparente est de l'ordre 500 g/m², et la porosité de 0.94 %. Ces feutres sont constitués de 99 à 99.7 % de carbone et 0.02 à 0.25 % de cendres. La résistance électrique est égale à 0.5 Ω. Les caractéristiques physicochimiques de ces feutres sont indiquées au Tableau 2.3. Dans la cellule électrochimique une grille de métal déployée de titane est placée sur le feutre assurant le contact électrique. Celui-ci possède 66 cm² d'aire de maille et 44 cm² d'aire de surface vide entre les mailles (Figure 2.1).

Tableau 2.3 Caractéristiques physicochimiques des électrodes cathodiques de feutre de carbone et de graphite

Paramètres	Feutres	
	Carbone (FC)	Graphite (FG)
Masse spécifique (kg/m ²)	0.5	0.5
Porosité (%)	0.94	0.94
Teneur en carbone (%)	99.0	99.7
Teneur en cendre (%)	0.25	0.02
Humidité relative (%)	1.0	0.00
Résistance électrique (Ω.cm)	0.5	0.5
Diamètre des fibres (µm)	10-20	10-20
Température de sublimation (°C)	3600	3600
Température de production des feutres (°C)	1400	2500

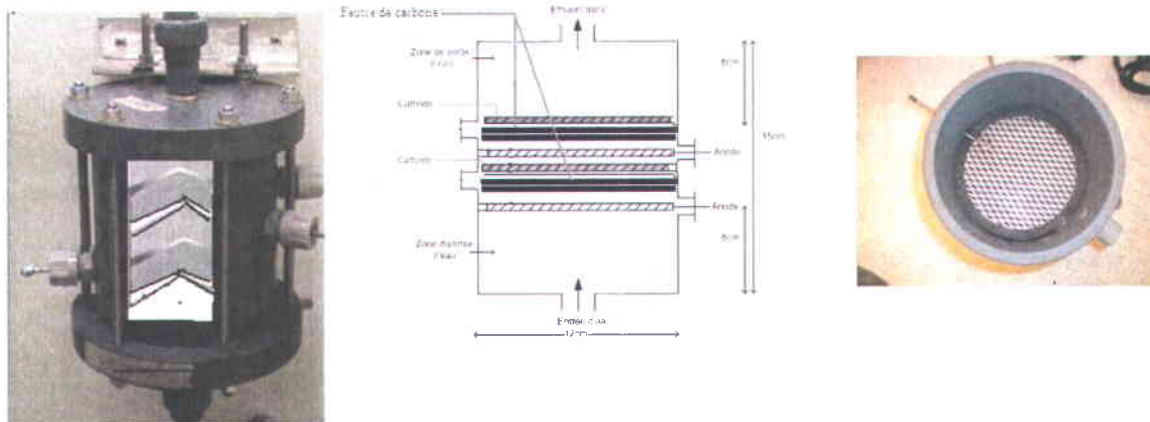


Figure 2.1 Cellule cylindrique à électrodes circulaires

2.3 Technique expérimentale

2.3.1 Fonctionnement de l'unité expérimentale en circuit fermé

L'unité expérimentale (Figure 2.2) conçue avec la cellule cylindrique, fonctionne en circuit fermé. Une pompe à engrenage (2) contrôlée par un débitmètre variable (3) (Penta Drive, D.C Motor Speed control) assure la recirculation de l'eau à travers le réacteur d'EO-SO (8). Les Q_R étudiés varient entre 1.0 et 6.0 L/min. Le système prévoit également une injection d'air ou d'oxygène dans la boucle de recirculation en vue de saturer l'effluent à traiter en oxygène. Le débitmètre à air (5) relié à une bouteille d'oxygène (6) permet de mesurer le débit d'oxygène ou d'air injecté. Une telle injection peut favoriser la formation d'espèces radicalaires ($^{\circ}\text{OH}$, HO_2°) ou d'oxydants chimiques (H_2O_2 ou O_3). Un oxymètre (6) installé dans le circuit hydraulique permet de suivre la concentration en oxygène dissous au cours de l'électrolyse. L'excès d'oxygène est rejeté à l'extérieur du système grâce à un évent fixé sur un cylindrique en PVC (14) installé dans le circuit hydraulique. Un manomètre (9) suivi d'un robinet de pointeau (10) permet de mesurer et de contrôler la pression hydrostatique à l'intérieur du réacteur d'EO-SO. Les pressions hydrostatiques (P_{Hyd}) étudiées se situent entre 0.2 à 0.8 bar, alors que les concentrations en oxygène dissous ($\text{CO}_2 \text{ dis}$) varient entre 8.0 à 14 mg/L ont été mesurées. Le volume utile total du système électrolytique est de 7.0 L. Quand le système fonctionne en circuit fermé, la valve 17 reste fermée tandis que les valves (15) et (16) sont ouvertes et permettent la

sortie d'effluent traité qui retombe dans le bac d'alimentation (1). Au cours du traitement électrolytique, un volume de 60 mL d'effluent traité est récupéré immédiatement à sa sortie du réacteur pendant des intervalles de temps régulier pour des mesures de concentrations H_2O_2 produites ou pour des mesures résiduelles de turbidité, la DCO et de CF. Des essais contrôles (effluent circulant dans la cellule sans imposition de courant électrique) ont été également effectués. Ces essais contrôles ont servi comme base de comparaison avec l'effluent traité par voie électrochimique. Au cours des essais, le pH, la température et la conductivité sont mesurés. Il est à noter que l'unité expérimentale peut également fonctionner en mode d'opération continue, dans ce cas la valve (16) est fermée tandis les valves (15) et (17) sont ouvert. Il est important de noter qu'entre deux essais, tout le système électrolytique est soumis au rinçage à grande eau en mode continu pour éliminer les résidus organiques et inorganiques déposés sur les électrodes le feutre de carbone et les parois de la tuyauterie pendant environ 10 min.

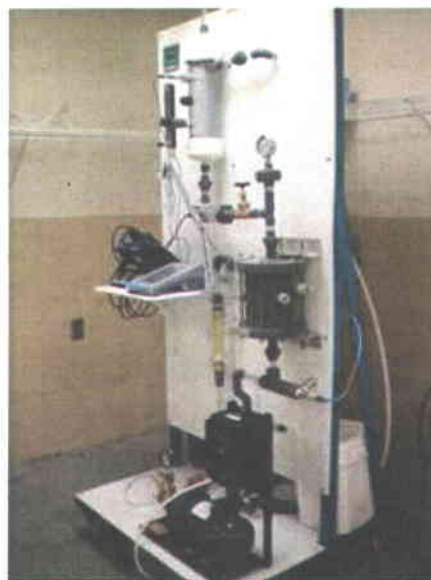
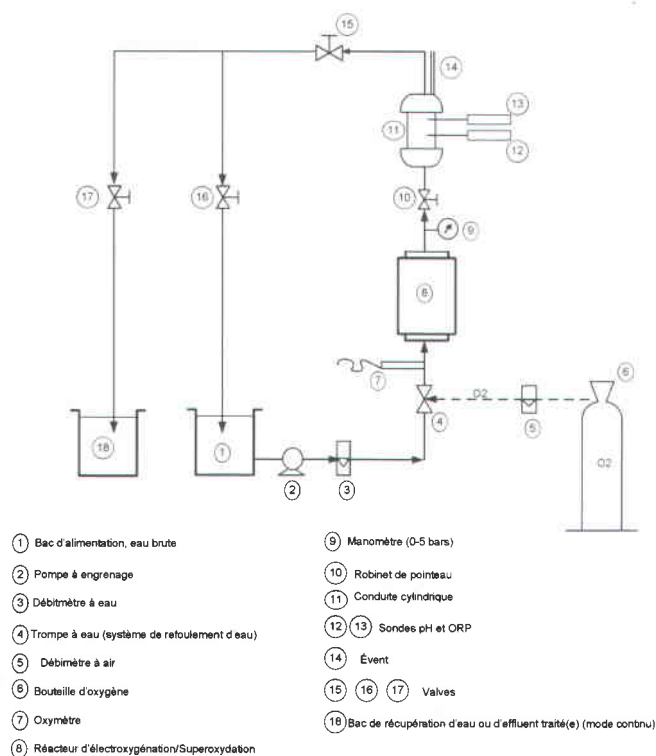
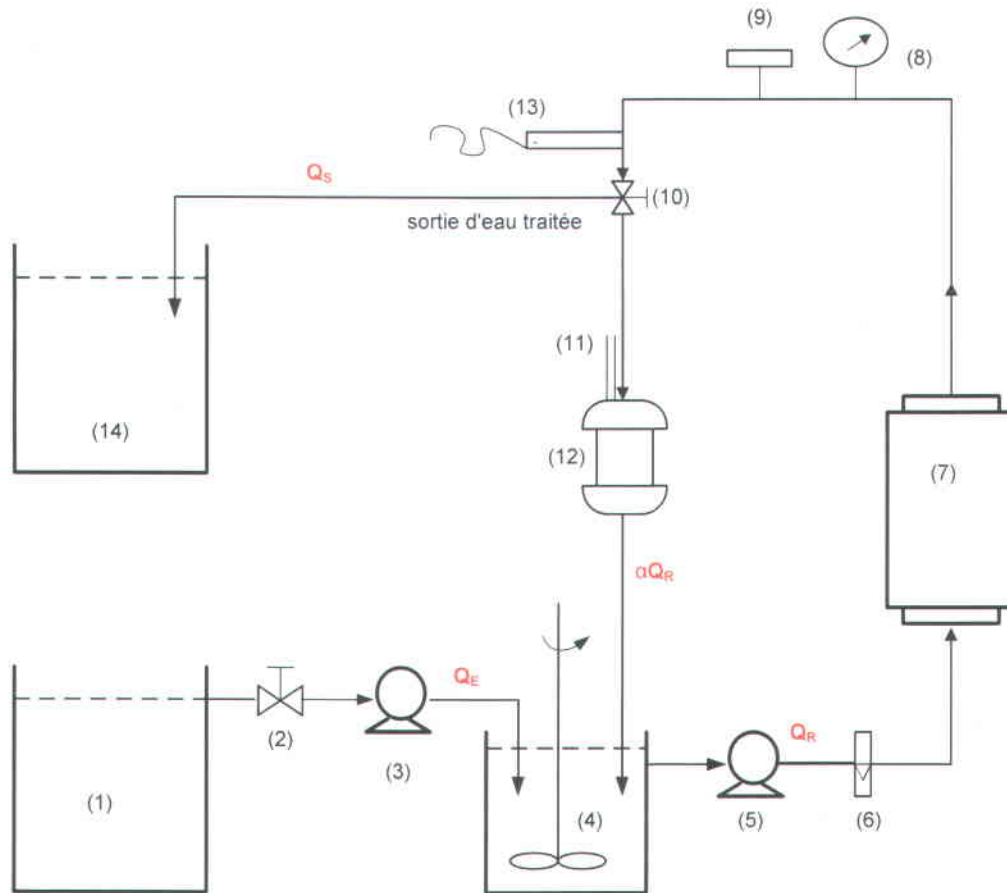


Figure 2.2 Montage expérimental du procédé d'EO-SO

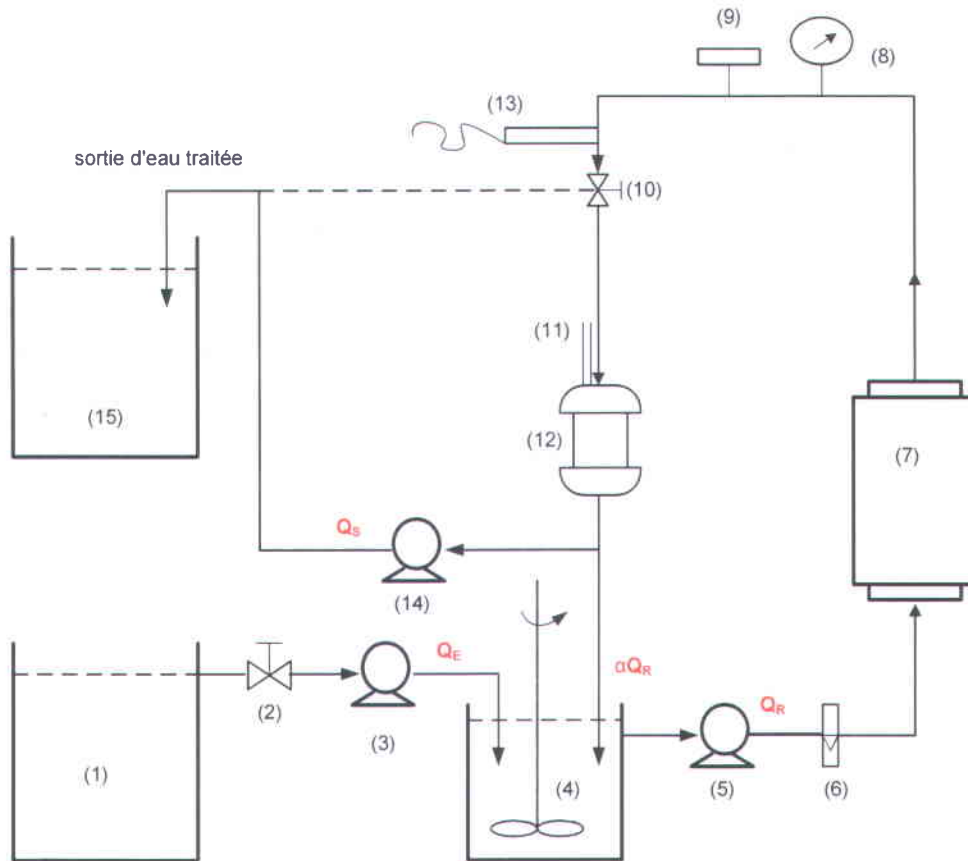
2.3.2 Fonctionnement de l'unité expérimentale en mode continu

L'unité expérimentale du procédé EO-SO a été acheminée à la station expérimentale Bellevue de Premier Tech pour des essais en continu (Figure 2.3). Ce système comprend une pompe à engrenage (5) contrôlée par un débitmètre variable (6) (Penta Drive, D.C Motor Speed control) qui assure la recirculation de l'eau à travers le réacteur d'EO-SO (7). Le débit à l'entrée (Q_E) est assuré par une pompe péristaltique (3). Quand le système fonctionne en circuit fermé, la valve 10 (V2) reste fermée tandis que les valves (2) et (15) sont ouvertes et permettent la sortie d'effluent traité qui retombe dans le bassin de recirculation ou de mélange (4).



- | | |
|--|---|
| (1) : Bassin d'alimentation | (8) : Manomètre (0- 5 bars) |
| (2) : Valve (V1) d'entrée d'eau | (9) : Robinet de pointeau |
| (3) : Pompe d'alimentation (pompe péristaltique) | (10) : Vavie (V2) de sortie d'eau |
| (4) : Bassin de recirculation et de mélange | (11) : Système d'évent |
| (5) : Pompe de recirculation (pompe à engrenage) | (12) : conduite cylindrique |
| (6) : Débitmètre à eau | (13) : Sonde à oxygène et oxymètre |
| (7) : Réacteur d'EO-SO | (14) : Bassin de stockage d'eau traitée |

Figure 2.3 Structure schématique de l'unité de pilotage en mode d'opération continue



- | | |
|---|--|
| (1) : Bassin d'alimentation | (8) : Manomètre (0- 5 bars) |
| (2) : Valve (V1) d'entrée d'eau | (9) : Robinet de pointeau |
| (3) : Pompe d'alimentation (pompe péristaltique) contrôlée par une flotte interrupteur. | (10) : Vavle (V2) de sortie d'eau |
| (4) : Bassin de recirculation et de mélange | (11) : Système d'évent |
| (5) : Pompe de recirculation (pompe à engrenage) | (12) : conduite cylindrique |
| (6) : Débitmètre à eau | (13) : Sonde à oxygène et oxymètre |
| (7) : Réacteur d'EO-SO | (14) : Pompe de sortie (pompe péristaltique) |
| | (15) : Bassin de stockage d'eau traitée |

Figure 2.4 Structure schématique de l'unité de pilotage en mode d'opération continu modifié pour la seconde campagne

En mode continu la valve 10 (V2) est ouverte et l'ouverture est ajustée de sorte à maintenir le débit équivalent au débit entrant. Des ajustements de Q_E et Q_S du réacteur (en tenant compte du Q_R) ont été effectués dans le but d'imposer un temps de rétention connu de l'effluent dans la cellule. Au cours des essais trois principaux paramètres ont été étudiés: l'IC (2.0 A et 3.0 A), le

Q_E (150, 300 et 450 mL/min), le taux de recirculation α (0.6 à 0.9) (Tableau 2.4). Le α se définissant comme étant le rapport entre le Q_R divisé par la somme totale des débits d'alimentation et de recirculation ($Q_E + Q_R$). Le Q_R lors des premiers essais est fixé à $Q_R=4.0$ L/min et le débit d'entrée (Q_E) est maintenu égal au débit de sortie (Q_S).

$$\alpha = \frac{Q_R}{Q_R + Q_E}$$

Par la suite, il a été possible de fixer un autre Q_R à 2.0 L/min afin d'étudier son influence sur l'efficacité épuratoire du système. Au total, sept séries d'essais sont effectués en imposants différentes conditions opératoires. Le temps alloué pour une série d'essais était de 4 jours ouvrables, incluant les préparatifs pour l'essai et le nettoyage du système. Les opérations pour chaque série d'essai ont été réalisées en débutant par une mise en route du système le premier jour. Au démarrage du système, le réacteur a été rempli avec 10 L d'effluent et recirculé en circuit fermé (mode batch) pendant une période d'1 h, suivi de l'opération en mode continu en imposant une IC. Le second jour des prélèvements d'échantillons ont été effectués à des intervalles de temps réguliers (11 h, 12 h, 13 h, 14 h). De même que le 3^{ème} et le 4^{ème} jour. À la fin du prélèvement au 4^{ème} jour, un lavage du système et des électrodes a été effectué suivi de la préparation du système et l'ajustement du débit pour la série d'essai suivante.

Tableau 2.4 Conditions opératoires imposées lors des essais en mode d'opération continue à la station expérimentale Bellevue

Essais	Dates	Paramètres opératoires				
		TRH (min)	Q_E (mL/min)	Q_S (mL/min)	Q_R (mL/min)	I (A)
Série 1	11 juil-14 juil	13	150	150	4000	3.0
Série 4	18 juil-21 juil	13	150	150	4000	2.0
Série2	24 juil-27 juil	7	300	300	4000	3.0
Série 5	01 Août- 4 Août	7	300	300	4000	2.0
Série 3	08 Août-11 Août	4	450	450	4000	3.0
Série 6	15 Août -18 Août	4	450	450	4000	2.0
Série 7	22 Août -25 Août	13	150	150	2000	3.0

Les prélèvements des échantillons ont été effectués à trois endroits différents: un prélèvement à l'entrée du système (bassin (1)), à la sortie système (bassin (14)) et dans le bassin du mélange (c.à.d. dans bassin (4)). Des échantillons ont été acheminés dans un laboratoire accrédité selon la norme ISO 17025 du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Laboratoire BSL) pour les analyses de concentrations de CF, de DCO et de couleur résiduelle. Les concentrations résiduelles de turbidité et de peroxyde d'hydrogène ont été analysées au laboratoire de la compagnie Premier Tech. Dans la Figure 2.4, l'unité de pilotage en mode d'opération continue a été modifiée en ajoutant une troisième pompe de sortie (14) qui a permis de maintenir un volume constant dans le bassin de mélange. Les pompes (3) et (14) ont été ajustées de manière à contrôler le niveau d'eau dans le bassin de mélange. Le Q_E était légèrement supérieur au Q_S . Le bassin de mélange (4) était muni d'une sonde détectrice de niveau d'eau permettant l'arrêt automatique de la pompe (3) lorsque le niveau de l'eau était très haut pour éviter des débordements. Cette sonde détectrice de niveau d'eau permettait également le démarrage automatique de la pompe (3) lorsque le niveau d'eau dans le bassin de mélange était très bas. La sonde détectrice de niveau d'eau était directement connectée à la pompe (3).

2.4 Méthodologie de plan d'expérience

L'utilisation d'un plan d'expérience dans le domaine de développement d'un procédé devient de plus en plus un outil indispensable. Plusieurs auteurs (Myers and Montgomery, 2002; Contreras *et al.*, 2009; Olmez, 2009) ont utilisé le plan d'expérience afin de pouvoir comprendre le mécanisme de fonctionnement d'un processus donné. Il s'agit d'une méthode d'analyse statistique et mathématique visant à optimiser et à prédire avec justesse une réponse comprise dans le domaine expérimentale d'un procédé en développement. En outre, la méthodologie de plan d'expérience permet de déterminer les éventuelles interactions entre les différents facteurs opérationnels et d'en déduire également les éventuelles erreurs d'ajustement de ce modèle ainsi que les éventuelles erreurs expérimentales.

Étant donné que cette méthode fait appel à des calculs mathématiques et statistiques de haut niveau, un logiciel de plan d'expérience (*Design-Expert version 7*) offrant une multitude de possibilités a été utilisé afin de planifier les expérimentations. Le plan factoriel est un outil de décision qui permet d'obtenir le maximum d'informations sur l'effet de chaque facteur et l'effet d'interaction de n facteurs sur la réponse. L'hypothèse de base est d'assigner pour chaque

facteur sa valeur la plus basse (-1) et sa valeur la plus haute (+1). Ainsi, pour k facteurs, il est possible de construire une matrice d'expérience de 2^k valeurs possibles permettant de planifier les différents essais expérimentaux à réaliser. Cependant, il est impossible à travers le plan factoriel d'obtenir une optimisation. Il est donc nécessaire de trouver des informations supplémentaires à l'intérieur même du domaine d'expérience. Le plan de surface de réponse a donc pour but principale de déterminer les conditions opératoires optimales (Myers et Montgomery, 2002). Dans cette étude, le plan central composite qui fait partie des plans de surface de réponse a été utilisé. Il s'avère très intéressant d'un point de vue expérimental car celui-ci est basé sur un plan factoriel complété par un plan en « étoile ». La technique du plan d'expérience a été employée lors du traitement d'effluent synthétique de carbamazépine (CBZ).

2.5 Techniques analytiques

2.5.1 Mesures des paramètres opératoires

Un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) pour la mesure du pH et d'une électrode à bande de platine pour le POR a été utilisé lors de cette étude. Un conductimètre (Oakton, modèle 510) est également utilisé afin de déterminer la conductivité électrique initiale et finale de l'effluent. La température de la solution a été suivie à l'aide d'un thermomètre. La turbidité a été suivie à l'aide d'un turbidimètre (HACH 2100 TURBIDIMETER). La turbidité de l'eau est une mesure globale qui prend en compte toutes les matières colloïdales ou insolubles d'origine minérale ou organique (matière humiques, acides fulviques, protéines ou argiles, etc.). Très différentes les uns des autres, ces composés ont en commun d'une part, des propriétés de troubler l'eau et d'autre part, des propriétés d'adsorption, d'échange et de support très important. Ces composés peuvent ainsi protéger certains microorganismes vis-à-vis des oxydants bactéricides lors de la désinfection des eaux.

2.5.2 Mesures des solides

Le protocole expérimental utilisé pour déterminer les matières en suspensions et les solides totaux présents dans l'échantillon est inspiré de la méthode d'analyse issu du centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (Référence MA. 115-S.S.1.1 et MA. 100-S.T.1.0). La détermination des solides en suspension est faite en filtrant une portion d'échantillon au travers

d'un filtre «Whatman 934 AH» préalablement pesé. Lorsque la filtration est terminée, le résidu est séché à 105°C et pesé de nouveau. Le poids de solides en suspension est obtenu par différence des poids. La quantité de solides en suspension volatils est obtenue par la différence entre le poids du résidu calciné à 550°C et celui séché à 105°C.

2.5.3 Mesures de la demande chimique en oxygène

L'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO) a été effectuée selon la méthode prescrite par (Méthode d'analyse – MA. 315-DCO 1.0) (QC, 2003). La détermination de la DCO est basée sur une mesure par spectrophotométrie d'absorption à l'aide du spectrophotomètre (Carry 50 MPR microplate reader, Varian) et de tubes Hach. Dans ces tubes, une réaction redox, est réalisée entre les composés responsables de la DCO et un oxydant puissant, l'ion dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) qui sera réduit en ion chromique (Cr^{3+}). Lors de cette réaction redox, le chrome passe de l'état d'oxydation +6 à l'état d'oxydation +3, deux espèces colorées différemment et absorbant dans le spectre visible sur des longueurs d'onde différentes: l'ion chromate absorbe fortement à des longueurs d'onde autour de 400 nm, alors que l'ion chromique absorbe à des longueurs d'onde proches de 600 nm, région où l'absorption de l'ion dichromate est quasi nulle. La DCO sera déterminée (par colorimétrie) de manière indirecte par la mesure de la concentration en ions chromique ou dichromate. Le réactif contenu dans les tubes Hach contient des sels d'argent et de mercure. L'argent est un catalyseur tandis que le sel de mercure est utilisé pour complexer l'ion chlorure, susceptible d'être présent en solution, et empêcher son oxydation qui pourrait interférer avec celle des molécules responsables de la DCO.

2.5.4 Mesures de la couleur

La coloration d'une eau peut être d'origine naturelle (éléments métalliques, matières humiques, comme le fer, le manganèse, les composés inorganiques etc.) ou soit associée à sa pollution (composés organiques colorés synonymes de la présence de composés dissous). La couleur des eaux usées domestiques peut être en particulier affectée par les colorants dissous, la teinture, qui malheureusement n'arrivent pas à être éliminés totalement par les procédés de traitement usuels. Aussi la couleur indique des rapports directs avec la plupart des autres paramètres de qualité de l'eau. La mesure de la couleur dans l'eau a été effectuée selon la méthode d'analyse MA. 103 – Col. 2 (CEAAQ, 2008), d'après l'échelle platino-cobalt, en

comparant la couleur de l'échantillon à celle d'une série de solutions étalons. La solution étalon mère de couleur vraie de 500 unités a été préparé avec 1.246 g de chloroplatinate de potassium, K_2PtCl_6 (CAS no 16921-30-5) et 1 g de chlorure de cobalt, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (CAS no 7791-13-1) dissous dans 1 L d'eau déminéralisée. La droite d'étalonnage de couleur vraie a été préparée à partir de la solution étalon mère à différentes concentrations: 5, 10, 20, 50, 75 et 100 unités. La mesure de l'absorbance de chacun des étalons de la courbe d'étalonnage et des échantillons a été réalisée à l'aide de spectrophotomètre UV-visible (Carry 50 MPR microplate reader, Varian) à 400 nm. La concentration en couleur vraie d'un échantillon est obtenue à l'aide d'une régression linéaire passant par zéro des concentrations par rapport à l'absorbance des étalons. La courbe d'étalonnage et le calcul des concentrations sont exprimés en UCV.

2.5.5 Mesures de la carbamazépine (CBZ)

La mesure de la dégradation de la CBZ a été effectuée par spectrométrie (Varian Canada Inc., modèle Carry UV 50). Le spectre d'absorbance de la carbamazépine est effectué en fonction de la longueur d'onde. Le maximum d'absorbance de la carbamazépine se situe à une longueur d'onde de 286 nm. L'amplitude à 286 nm diminue au cours du temps de réaction d'électrolyse. Compte tenu de l'apparition de points isobestiques (symptomatique de l'apparition de sous-produits de dégradation), il a été décidé d'évaluer l'abattement de la CBZ par la mesure de l'absorbance relative. L'absorbance relative (Abs_R) permet de déterminer la hauteur du pic d'adsorption en fonction des points isobestiques. La Figure 2.5 permet d'illustrer le mode de calcul de l' Abs_R . Elle peut se calculer comme suit:

$$Abs_R = Y - Y_M$$

Dans cette équation, Y représente la hauteur totale du pic d'absorption par rapport à la ligne de base initial du spectre, alors que Y_M représente une portion de la hauteur du pic qui dépend des points isobestiques (A et B). En fait, Y_M correspond à l'absorbance au point M, lequel point représente le point d'intersection entre la droite (AB) et la droite $X = \lambda_{max}$. En connaissant les valeurs des points A (X_1, Y_1) et B (X_2, Y_2) et M (X_M, Y_M) données par le spectre UV (Figure 2.4), il est possible de calculer la valeur de Y_M par l'Équation de la droite (AB) ($Y_M = aX + b$) avec:

$$a = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \text{ et } b = Y_1 - aX_1.$$

Comme prévu par la loi de Beer-Lambert, l'absorbance varie linéairement avec la concentration en CBZ et permet de déterminer les concentrations résiduelles lors de l'électrolyse (Figure 2.6).

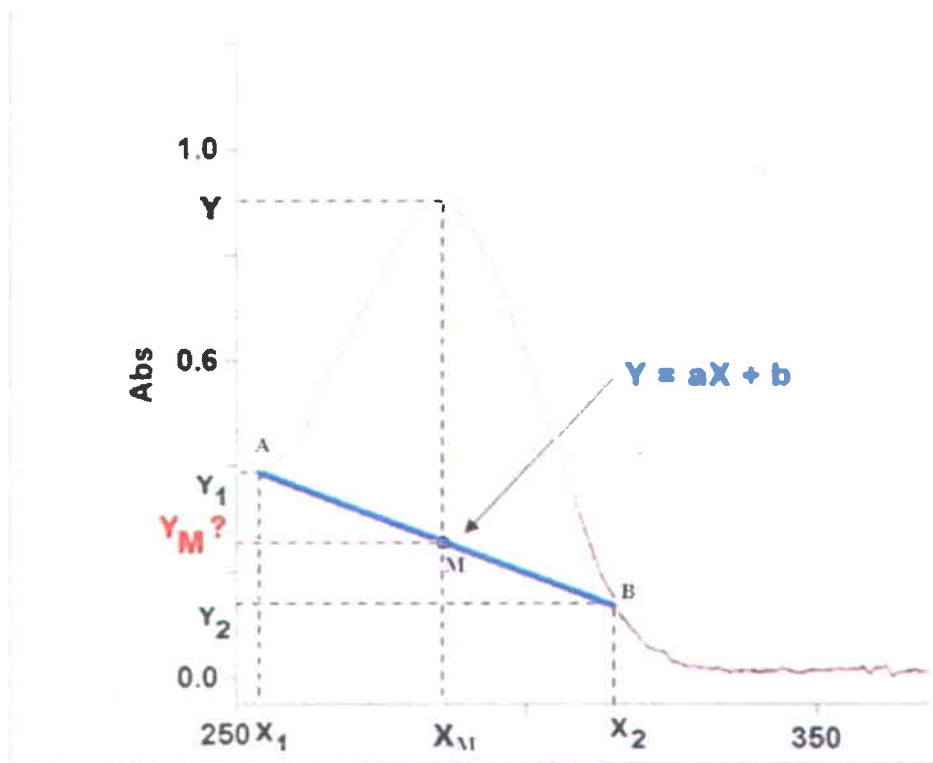


Figure 2.5 Conditions opératoires imposées lors des essais en mode d'opération continue à la station expérimentale Bellevue

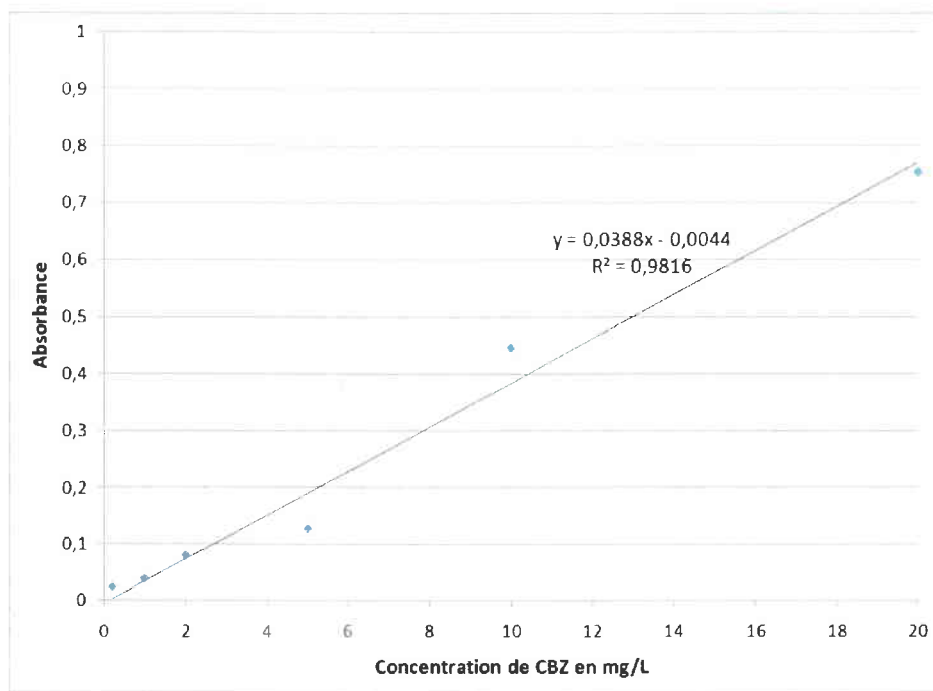


Figure 2.6 Absorbance relative de la CBZ en fonction de la concentration à 286 nm (droite d'étalonnage)

2.5.6 Mesure de la concentration résiduelle de CBZ au GC-MS

La détermination de la concentration de la CBZ résiduelle a été effectuée par la méthode d'analyse utilisée par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) en couplant la chromatographie gazeuse à un spectromètre de masse (GC-MS, Perkin Elmer, modèle Clarus 500). Cette méthode nécessite au préalable d'effectuer une extraction sur phase solide (cartouche Sep-Pak plus C18, Waters, Ontario, Canada). Ces tests ont été effectués sur l'effluent traité versus l'effluent non traité. L'échantillon est concentré 50 fois puis encapsulé dans un petit flacon destiné à l'analyse GC-MS.

2.5.7 Identification des sous-produits de la CBZ par LC/MS/MS

La méthode mise au point a permis d'identifier et de détecter simultanément la CBZ, ainsi que trois de ses métabolites (Acridine, acide anthranilique ou 2-aminobenzoïque et 2-hydroxyphénol). Ces produits sont obtenus auprès des laboratoires Sigma Aldrich. Les analyses du CBZ et ses métabolites ont été effectués à l'aide d'un chromatographe en phase liquide, couplé à un spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS) (TS Quantum Access,

Thermo Scientific, Nepean, ON, Canada). Ce système est constitué d'une unité de chromatographie comprenant un injecteur, une pompe et une colonne permettant la séparation des différents métabolites présents dans l'échantillon. Cette unité est couplée à un spectromètre de masse.

Un volume de 10 μL d'extrait dissous dans du méthanol a été injecté dans le LC-MS/MS. L'analyse a été réalisée en utilisant une colonne Hypersil-Gold C18 en phase inversée (100 x 2,1 mm x 3 μm). Un débit isocratique est de 0.2 mL.min⁻¹. La détection a été effectuée dans un système MS/MS en interface d'électro-nébulisation (ESI), en mode d'ionisation négative (NI). Les taux des métabolites spécifiquement identifiés sont exprimés en pourcentage de la valeur pondérale de la CBZ (mg/L) afin de bien mettre en valeur l'importance relative des différentes voies de métabolisation.

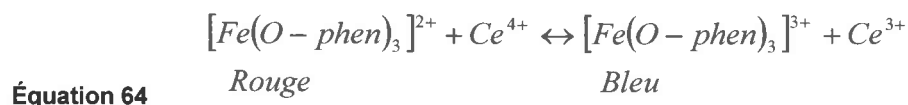
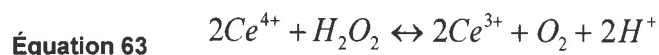
2.5.8 Mesure de la toxicité de la CBZ

La biodégradabilité de l'effluent a été suivie en utilisant les tests de toxicité de l'effluent traité versus l'effluent non traité. Ces analyses ont été réalisées par un laboratoire externe accrédité par le MDDEP (Laboratoire Exova). Une série d'essais de létalité aiguë sur *Daphnie magna* (Environnement Canada, 2000) a été effectuée. Ces essais consistent à déterminer la concentration létale à 50% (CL₅₀) d'un échantillon ou d'un produit après une exposition de 48 h du crustacé (*Daphniamagna*) en conditions contrôlées. Une deuxième série d'essais de toxicité sur une bactérie luminescente a parallèlement été effectuée. Ces essais consistaient à déterminer la concentration d'inhibition de bioluminescence à 50 % (CI₅₀) d'un échantillon ou d'un produit après une exposition de 5, 15 ou 30 min, de la bactérie luminescente (*Vibrio fischeri*) en conditions contrôlées.

2.5.9 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La concentration de H₂O₂ est déterminée par un dosage volumétrique basé sur une oxydation de H₂O₂ par une solution de cérium en (Ce(SO₄)₂, 2(NH₄)₂SO₄.2H₂O) en milieu acide (H₂SO₄, 9N) en présence d'un indicateur coloré l'orthophénanthroline ferreuse (appelée aussi ferroïne) notée Fe(o-phen)₃²⁺. Le peroxyde d'hydrogène est le réducteur associé au couple redox O₂/H₂O₂ (E⁰= 0.68 V), alors que l'ion Ce⁴⁺ est l'oxydant associé au couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ (E⁰= 1.72 V). L'orthophénanthroline ferreuse Fe(o-phen)₃²⁺ est le réducteur associé au couple (o-phen)₃³⁺ /Fe(o-phen)₃²⁺ (E⁰= 1.06 V) (Mesplède et Randon, 2004). Compte tenu des potentiels

redox des différents couples (ci-dessus énumérés), le cérium (solution titrante) réagira premièrement avec le peroxyde d'hydrogène pour produire l'ion Ce^{3+} suivant l'Équation 63. Une fois que toute la quantité de peroxyde aura réagi avec l'ion Ce^{4+} , l'ajout supplémentaire de la solution titrante de cérium réagira avec la ferroïne suivant l'Équation 64. La solution titrée passe ainsi d'une coloration rouge à une coloration bleue pâle (point du virage).



Pour ce faire, trois gouttes de ferroïne ont été ajoutées à 20 mL d'échantillons à titrer et la solution titrante de cérium a été préparée à une concentration de 1.953 g Ce^{4+} /L (5.88 M de Ce^{4+}). La concentration du peroxyde d'hydrogène ($C_{H_2O_2}$) est donnée par l'expression:

Équation 65 $C_{H_2O_2}(mg/L) = \frac{C_{ce} \cdot V_{Ce}}{V}$

Dans cette expression, C_{Ce} (mg Ce^{4+} /L) et V_{Ce} (mL) représentent respectivement la concentration et le volume de la solution titrante de cérium, alors que V (mL) représente le volume de la l'échantillon à analyser.

2.5.10 Technique d'analyse des radicaux libres

La mise en évidence des radicaux hydroxyles a été réalisée par la méthode indirecte de détection de Spin trapping qui consiste à "piéger" le radical par le p-nitrosodiméthylaniline (RNO) en un adduit stable (Atkinson, 1986). La solution de RNO de concentration (4×10^{-5} M) et de solution tampon Na_2HPO_4 et KH_2PO_4 (0.066 M) a été préparée. Cette solution est recirculée dans la cellule EO-SO en circuit fermé pendant 100 min avec un Q_R de 4 L/min, une intensité de 1 A. Au cours du traitement électrolytique, un volume de 25 mL de la solution traitée avec un bécher en verre est récupéré immédiatement à sa sortie du réacteur pendant des intervalles de temps régulier. La production des radicaux hydroxyles sont indirectement mesurés par analyse

spectrophotométrique avec un spectrophotomètre à UV/VIS à bande de forte adsorption à 440 nm (Wabner et Grambow, 1985; Schaller, 1996; Holt *et al.*, 2003).

2.5.11 Technique d'analyse de l'ozone

La mise en évidence de l'ozone s'est fait par la méthode colorimétrique quantitative, sélective et simple à l'indigo trisulfonate de potassium. La solution d'indigo trisulfonate de potassium, $C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$ ($1.24 \times 10^{-3} M$) a été préparée avec l'ajout de 10 g de sodium monobasique phosphate (NaH_2PO_4) et 7 mL d'acide phosphorique et diluée jusqu'au trait de jauge dans un flacon volumétrique de 1 L. Dans une fiole jaugée de 100 mL contenant 10 mL de la solution d'indigo a été complété au trait de jauge avec la solution synthétique préparée à partir de l'eau distillée contenant du Na_2SO_4 au cours de l'électrolyse. L'ozone est susceptible de décolorer rapidement l'indigo. La décroissance en absorbance a été mesurée par le spectrophotomètre à UV/VIS à bande de forte adsorption à 600 nm. La concentration de l'ozone a été déterminée par la différence entre l'absorbance trouvée dans l'échantillon et le blanc (solution d'indigo seule).

2.5.12 Dénombrement des CF

La technique consiste à recueillir, identifier et dénombrer les bactéries recherchées à la surface des boîtes de pétri. Un volume de 1 mL d'échantillon brut est déposé à l'aide d'outils stériles dans un tube stérile contenant 9 mL de solution saline stérile. Puis fermé soit par un bouchon vissé ou un tampon de coton stérile, les 10 mL de solution sont agité au vortex pendant 5 min. Dans ce tube stérile, l'échantillon d'eau brute est dilué (1:10) afin d'obtenir une solution d'extraction dont la concentration attendue est entre 30 et 300 colonies sur chaque milieu de culture. Trois dilutions au moins sont étalées sur le milieu de culture solide mFC agar, préalablement coulé dans la boîte de pétri et refroidi dans des conditions aseptiques. Le volume d'étalement est de 100 μL . Chaque concentration est étalée en triplicata. Les boîtes de pétris sont incubées à l'étuve pendant une période de 24 h à $44.5 \pm 1^\circ C$. L'utilisation du milieu sélectif mFC agar et la température d'incubation à $44.5^\circ C$ est idéale et primordiale pour éliminer ou ralentir la croissance non souhaitée des bactéries, des champignons et levures et de former un amas de cellules (colonies). Après 24 h les CF, forment des colonies bleutées alors que les autres bactéries capables de se développer dans ces conditions forment des colonies grises ou de couleur crème (CAEAQ, 2000). Les boîtes contenant entre 15 et 150 colonies caractéristiques et ou non caractéristiques au niveau de différentes dilutions successives sont

retenues; mais l'une d'entre elle doit renfermer au moins 15 colonies (Figure 2.7). Le nombre N de micro-organismes dénombrés par millilitre de produit est obtenu de façon générale, en choisissant le nombre de colonies acceptables, de préférence à l'intérieur des limites de quantification, et le résultat est exprimé en unité formation des colonies (UFC) par 100 mL d'échantillon selon l'équation générale suivante:

Équation 66

$$UFC / 100 \text{ ml} = \frac{\text{nombre de colonies de coliformes}}{\text{Volume d'échantillon analysé en mL}}$$

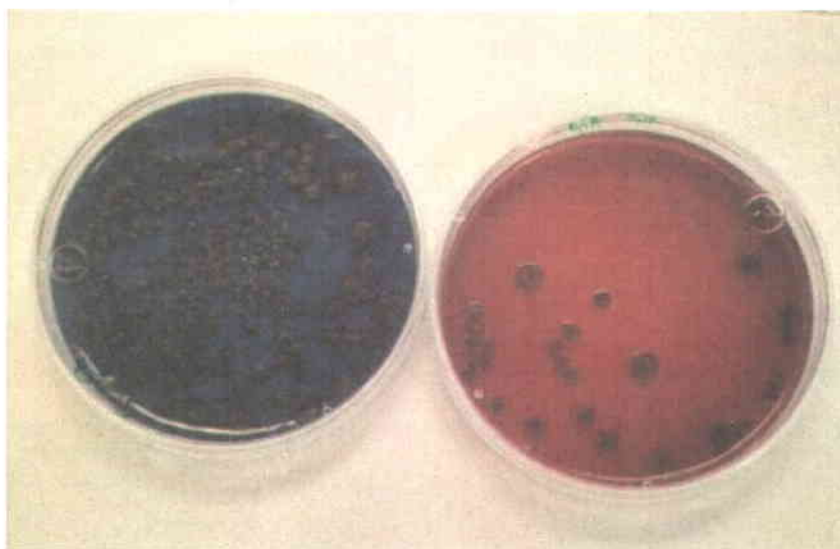


Figure 2.7 Colonies de CF sur milieu de culture mFC-Agar

2.5.13 Aspect économique

Le coût en énergie électrique a été estimé en se basant sur un coût unitaire de 0.06 \$/kWh. Un coût unitaire de 0.30 \$/kg a été utilisé pour le coût de l'électrolyte (Na_2SO_4 grade industriel). Le coût du peroxyde d'hydrogène (30 %) a été estimé à 1 600 \$/t.m (H_2O_2 100 %).

PARTIE III
RÉSULTATS ET DISCUSSION



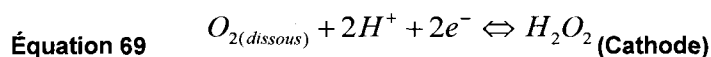
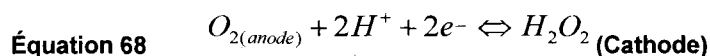
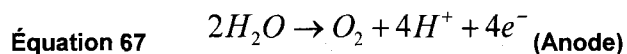
3 PRODUCTION ÉLECTROLYTIQUE D'ESPÈCES OXYGÉNÉES RÉACTIVES (EORs) ET APPLICATION À LA DÉSINFECTION ET AU TRAITEMENT DE DIFFÉRENTS TYPES D'EAUX EN MODE BATCH

Le traitement électrolytique des eaux sans ajout de produit chimique implique l'exploitation judicieuse des réactions anodique et cathodique pour la production *in situ* d'espèces oxydantes qui réagiront par la suite avec les polluants présents dans l'eau à traiter. Ainsi, cette section vise premièrement à caractériser l'unité expérimentale (décrite précédemment) en termes de sa capacité de production d'EORs lors de l'électrolyse de l'eau. Au nombre de ces EORs, se trouvent le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), le radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) et le radical hydroxyle ($\cdot OH$). La partie subséquente de ce chapitre, vise à effectuer une première évaluation de l'efficacité désinfectante de la cellule électrolytique et de mettre en évidence son potentiel à oxyder des composés organiques présents dans différents types d'eaux.

3.1 Caractérisation de la cellule d'EO-SO en termes de sa capacité de production d'EORs en mode batch

3.1.1 Production du peroxyde d'hydrogène

Comme on a pu le voir précédemment, il est possible de produire le peroxyde d'hydrogène par réduction cathodique de l'oxygène dissous. À l'anode s'opère une oxydation de l'eau suivie d'une réduction de l'oxygène à la cathode; l'oxygène produit à l'anode et l'oxygène dissous sont réduits en peroxydes suivant les Équations 67 à 69.



Des essais ont donc été réalisés afin de caractériser la cellule électrolytique en termes de sa capacité de production de peroxyde d'hydrogène. Ces essais ont été réalisés en utilisant de l'eau distillée enrichie en ions sulfates ajoutés sous forme de sulfate de sodium (Na_2SO_4). L'électrolyse a été conduite à pH neutre (pH 6.0 - 7.0) pour différentes intensités de courant. Des échantillons ont été prélevés régulièrement et analysés afin d'évaluer les performances du système pour la production de H_2O_2 .

3.1.2 Effet du type de feutres

Les premiers essais ont consisté à tester l'influence du type d'électrode cathodique sur la production de H_2O_2 . La Figure 3.1 montre l'évolution de la concentration de H_2O_2 au cours du temps lorsque des électrodes de feutre de carbone (FC) et de feutre de graphite (FG) sont respectivement utilisées. Dans le cas du FG, la concentration de H_2O_2 augmente au cours des 20 premières minutes (de 0 à 2.0 mg/L) et reste quasiment stable pendant toute la période de l'essai. Par comparaison, la concentration de H_2O_2 augmente de 0 à 6.5 mg/L dans le cas du FC et tend par la suite vers un pallier. Le FC est plus apte à la production de H_2O_2 que le FG. Par exemple, après un temps d'électrolyse de 60 min, une concentration de 6.5 mg/L a été enregistrée avec le FC, alors qu'une concentration de 2 mg/L a été enregistrée avec le FG, soit une concentration trois fois plus importante enregistrée avec le FC. La structure amorphe du FC (Kuramitza *et al.*, 2004) lui confère probablement plus de facilité à piéger l'oxygène dissous pour le réduire par la suite en peroxyde d'hydrogène, comparativement à la structure du graphite constituée de plans parallèles d'atomes de carbone agencés en hexagone moins apte à retenir l'oxygène (Yue *et al.*, 1999). Le FC est donc retenu pour la suite des essais visant à évaluer l'effet de l'intensité et de l'épaisseur du feutre sur la production de H_2O_2 .

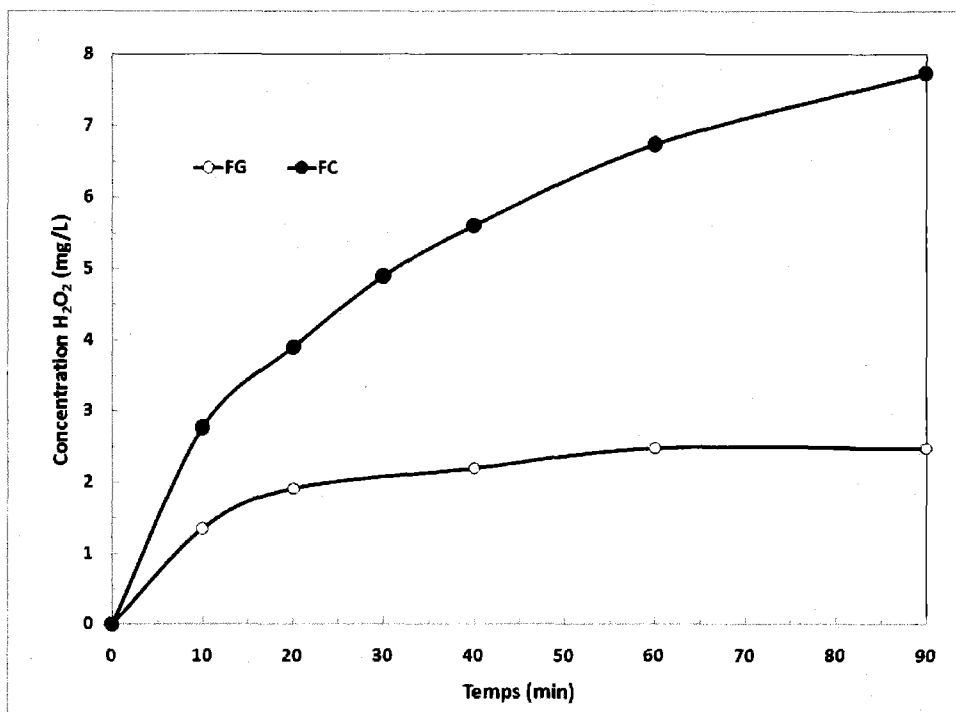


Figure 3.1 Influence du type de feutre lors de la production électrolytique de H₂O₂ (I = 3.0 A; Q_R = 2 L/min; P_{Hyd} = 0.2 bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

3.1.3 Effet de l'épaisseur du feutre de carbone et de l'IC

L'augmentation de l'épaisseur du FC (feutres empilés les uns sur les autres) a pour objectif de majorer la surface de contact électrolyte–électrode et favoriser la réduction cathodique de l'oxygène dissous en peroxyde. La Figure 3.2 présente les résultats de cette expérimentation. Trois épaisseurs de FC (0.6 cm, 1.2 cm et 1.8 cm) ont été testées en imposant différentes intensités de courant (1.0, 2.0, 3.0 et 4.0 A) et un temps d'électrolyse de 90 min. Globalement, la concentration de H₂O₂ augmente avec l'IC imposé. Par exemple, pour une épaisseur de 0.6 cm de FC, la concentration de H₂O₂ est passée de 4.5 mg/L à 7.0 mg/L en imposant respectivement 1.0 A et 4.0 A. Par comparaison, pour une épaisseur de FC de 1.8 cm, la concentration de H₂O₂ passe 3.0 mg/L à 7.5 mg/L, lorsque l'intensité passe de 1.0 à 4.0 A. Pour une épaisseur de FC de 1.2 cm, on note une baisse de la concentration de H₂O₂ (de 6.0 à 5.0 mg/L) lorsque l'IC passe de 1.0 A à 2.0 A, puis elle augmente et atteint 8 mg/L lorsque l'IC augmente à 4.0 A. Les concentrations les plus élevées de H₂O₂ ont été enregistrées en

imposant une épaisseur de FC de 1.2 cm notamment pour des intensités de 1.0, 3.0 et 4.0 A imposées. Au-delà de 1.2 cm (notamment pour épaisseur de FC de 1.8 cm), on note pour la plupart des intensités imposées, une baisse de la concentration de H_2O_2 due probablement à un mauvais contact électrique. Selon Arellano et Martinez (2006), la quantité de peroxyde d'hydrogène générée dépend de l'intensité et donc de la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse. La concentration de peroxyde d'hydrogène est d'autant plus importante que l'IC augmente.

Considérons les données obtenues avec une épaisseur de 1.2 cm de FC, épaisseur pour laquelle les fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été enregistrées selon la Figure 3.2. La Figure 3.3 présente pour différentes intensités, l'évolution de la concentration de H_2O_2 au cours du temps. La concentration en H_2O_2 augmente linéairement (entre 10 et 40 min d'électrolyse) et la pente K_p croit avec l'IC. La concentration en H_2O_2 peut s'exprimer comme suit:

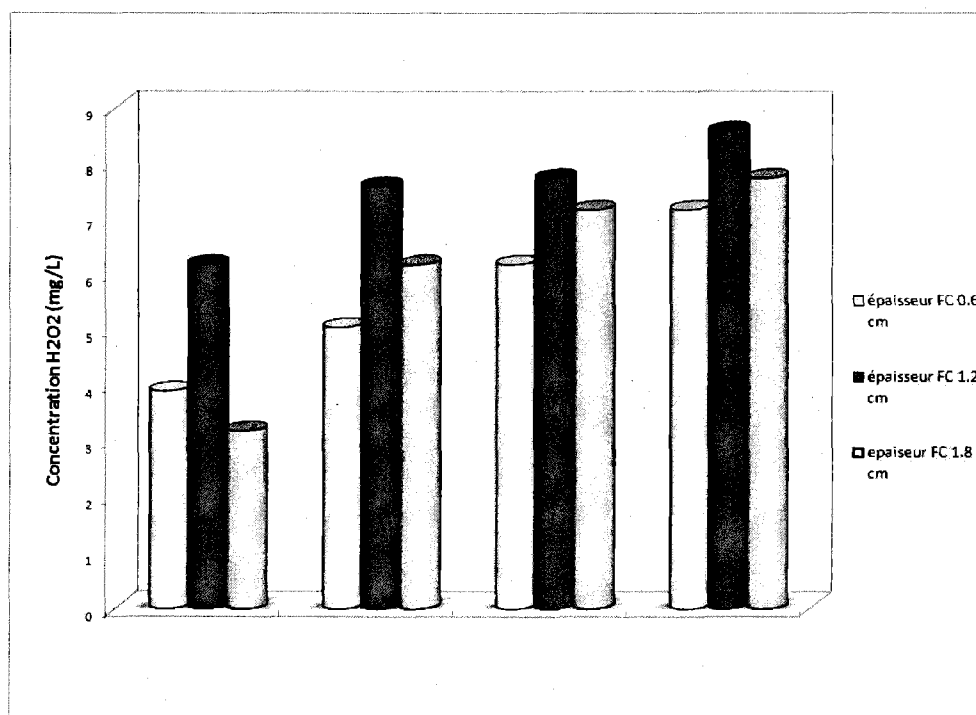


Figure 3.2 Influence de l'épaisseur du feutre de carbone lors de la production électrolytique de H_2O_2 ($I = 1.0-4.0$ A; $Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 0.6-1.8 cm)

Équation 70 $C_{H_2O_2} = K_P t$

La vitesse volumique V_p de production de peroxyde est la dérivée par rapport au temps chronologique de $C_{H_2O_2}$ (en réacteur fermé en mode batch):

Équation 71 $V_p = K_P$

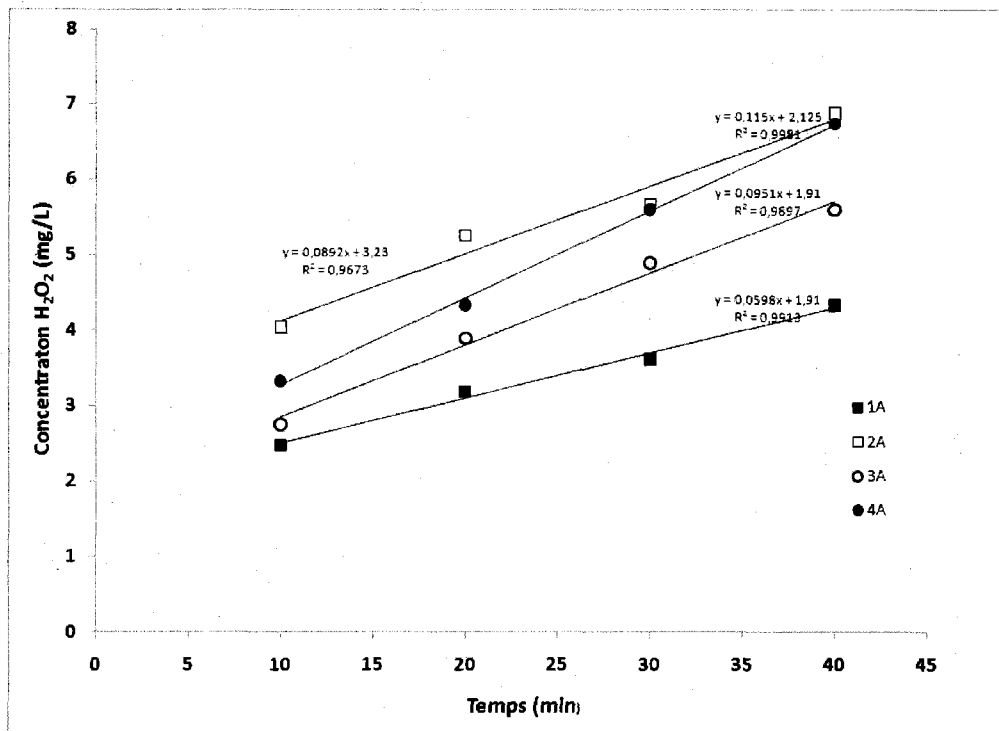


Figure 3.3 Concentration de H_2O_2 en fonction de l'intensité imposée et du temps; $Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

Cette vitesse est également une fonction linéaire de l'intensité (Figure 3.4). On retiendra donc:

Équation 72 $V_p = \alpha.I$ avec $\alpha = 0.017 \text{ mg/L/min/A}$

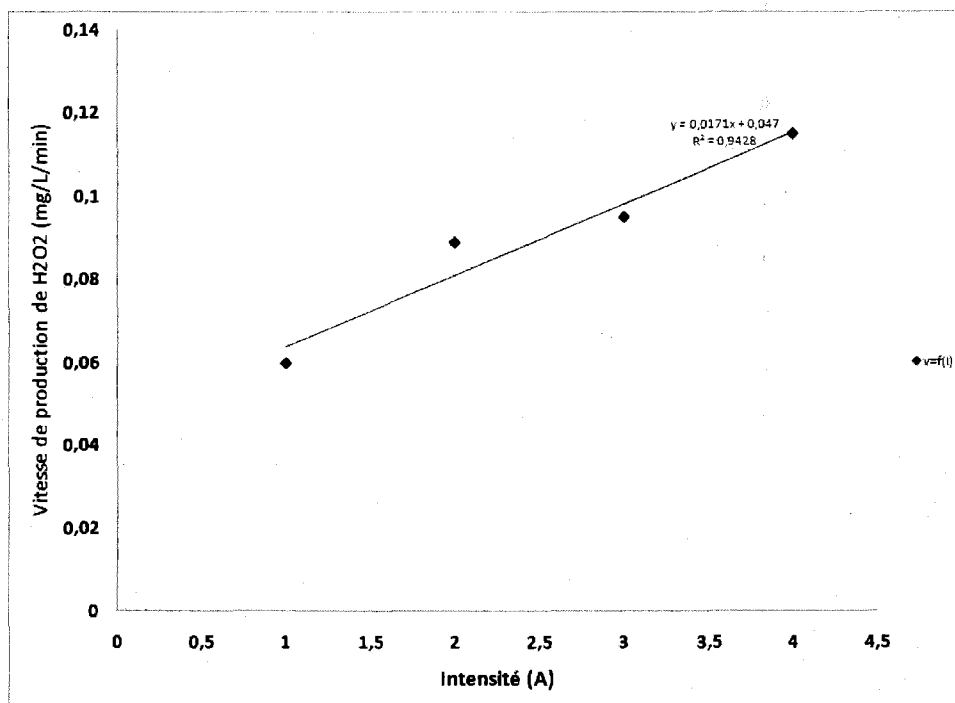


Figure 3.4 Vitesse de production en fonction de l'intensité imposée; $Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

Il peut être également intéressant d'estimer le rendement du processus de conversion de l'oxygène en peroxyde. La concentration du peroxyde théoriquement attendue ($C_{H_2O_2}^{th}$) peut être obtenue par la relation suivante:

Équation 73 $C_{H_2O_2}^{th} = K_{th}.I$

Avec:

Équation 74 $K_{th} = \frac{I.M_{H_2O_2}}{2.F.V}$

Dans cette expression, $M_{H_2O_2}$ représente la masse molaire du peroxyde d'hydrogène, F la constante de Faraday (96 500 C/mol) et I l'intensité imposée. Le rapport K_p/K_{th} est un rendement du système appelé rendement faradique (R_F). La Figure 3.5 présente l'évolution du rendement faradique en fonction de l'intensité.

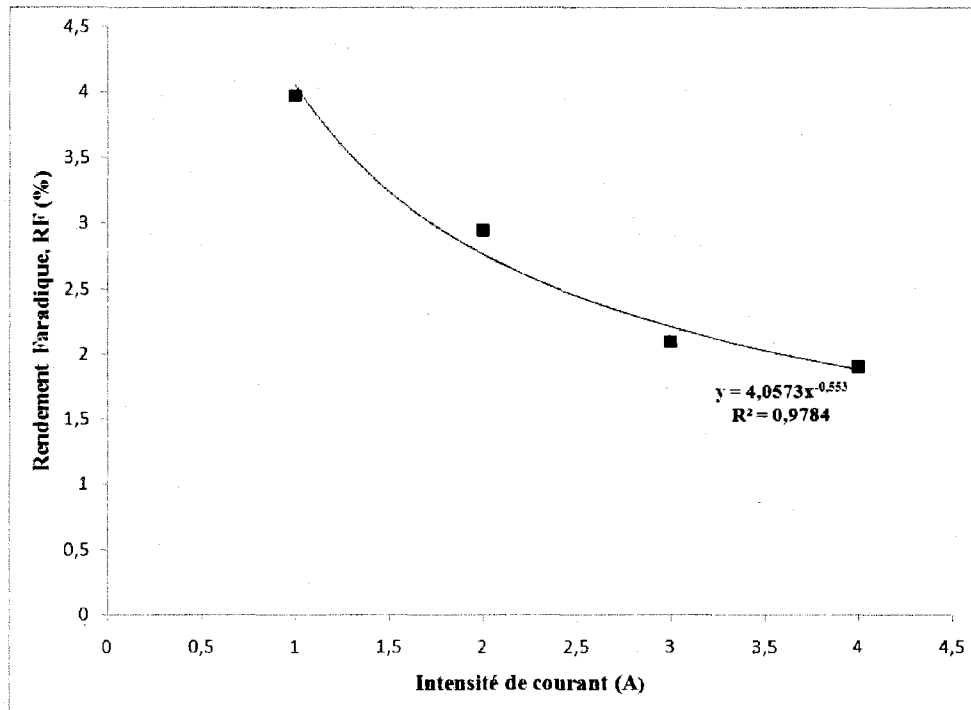
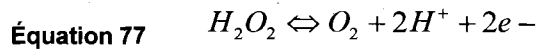
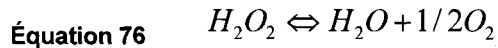
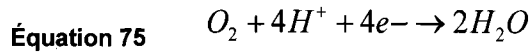


Figure 3.5 Rendement faradique en fonction de l'IC; $Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

Les rendements faradiques sont très faibles et diminuent lorsque l'IC augmente. Ceci montre qu'une faible partie de l'énergie totale sert à la réduction d'O₂ en H₂O₂. Des réactions parasites sont mise en jeu, telles que la réduction de l'oxygène en eau ou la décomposition du peroxyde (Murillo, 2004; Haddou, 2010):



Pour la suite des essais relatifs à la production de H₂O₂, une épaisseur de FC de 1.2 cm et une IC de 3.0 A (au lieu de 4.0 A) ont été retenues de sorte à minimiser la consommation énergétique.

3.1.4 Effet de Q_R

L'augmentation de la température du liquide due à l'effet joule (notamment pour des débits relatifs faibles) peut entraîner une augmentation de la consommation énergétique et limitée ainsi la production de H₂O₂. Le Q_R est donc un paramètre à considérer pour une production efficace de H₂O₂. Les essais ont été effectués en imposant une IC constante (3.0 A) pour différents Q_R (2.0, 4.0 et 6.0 L/min) pendant un période de 90 min. Dans la Figure 3.6, la concentration en H₂O₂ augmente au cours des trente premières minutes, puis tend par la suite vers un palier et ce, quelque soit le Q_R imposé. Ce palier est d'autant plus important que Q_R diminue. Au bout de 60 min d'électrolyse, une concentration quasiment stable de 3.5 mg/L a été enregistrée pour un Q_R de 6.0 L/min, alors qu'une concentration stationnaire de 5.0 mg/L a été enregistrée pour un Q_R de 4.0 L/min. Par comparaison, une concentration de 7.0 mg/L a été enregistrée pour le débit minimum de 2.0 L/min imposée pendant 60 min d'électrolyse. Plus le débit est faible plus la concentration de H₂O₂ est importante. Cela pourrait s'expliquer par fait qu'un faible Q_R permet un temps de contact plus important de l'eau sur l'électrode cathodique.

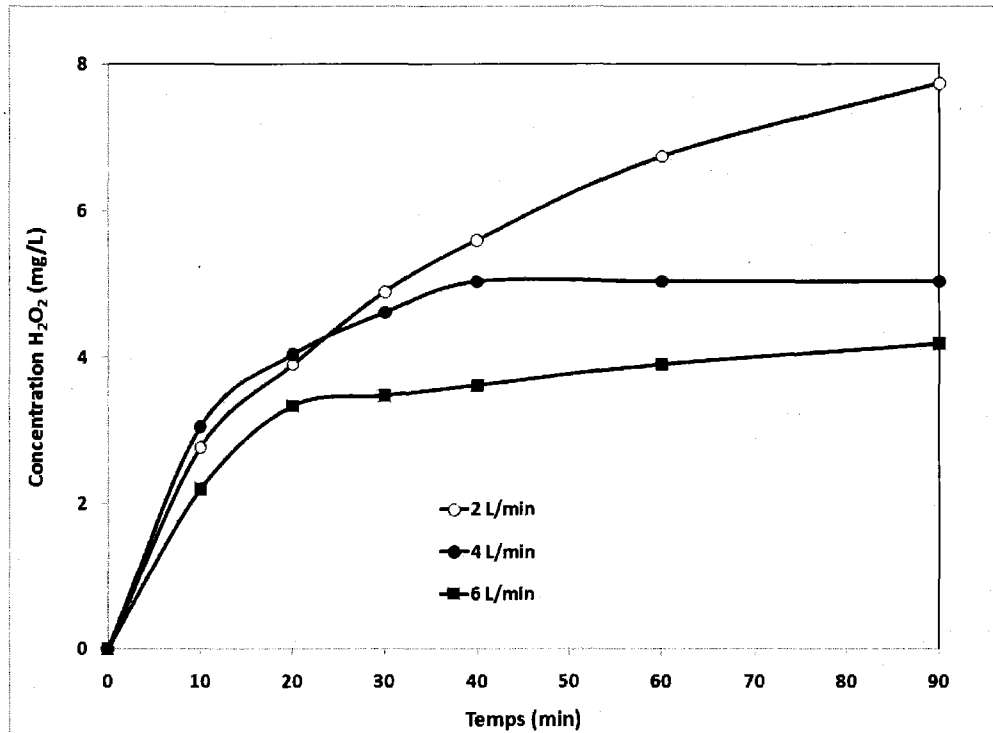


Figure 3.6 Influence du Q_R de l'eau; $I = 3.0 \text{ A}$; $P_{\text{Hyd}} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

3.1.5 Effet de la pression hydrostatique

Le fonctionnement sous pression hydrostatique de l'unité expérimentale vise à augmenter la pression partielle de l'oxygène (produit à l'anode) et, par voie de conséquence, à augmenter la solubilité de l'oxygène d'après la loi de Henry (Alnashef *et al.*, 2002). Comme le font remarquer Alnashef *et al.* (2002) dans une étude relative à la production électrochimique de superoxyde dans un liquide ionique, le taux de production de superoxyde est d'autant plus important que la pression partielle de l'oxygène augmente. Lors de nos essais, des pressions hydrostatiques P_{Hyd} variant entre 0.2 et 0.8 bars ont été testées, alors qu'un Q_R de 2 L/min et une IC de 3.0 A ont été imposés. D'après les résultats présentés à la Figure 3.7, la cellule électrolytique fonctionnant sous pression hydrostatique (0.2 et 0.8 bar) est plus performante (en terme de production de H_2O_2) que le système fonctionnant en l'absence d'une pression hydrostatique (0.0 bar). Une pression hydrostatique de 0.2 bar permet d'obtenir des concentrations plus élevées en H_2O_2 qu'une pression imposées de 0.8 bars. La concentration de H_2O_2 passe d'une valeur de 2.8 mg/L au bout de 10 min à une valeur de 8.0 mg/L au bout de 90 min d'électrolyse

lorsqu'une P_{Hyd} de 0.2 bars est appliquée, comparativement à des valeurs respectives de 1.8 mg/L et de 4.5 mg/L enregistrées pour une P_{Hyd} . Les concentrations relativement plus basses enregistrées lorsque P_{Hyd} augmente à 0.8 bars peuvent être attribuées à un effet turbulent beaucoup plus important qui induit des bulles de gaz afin de réduire la surface active des électrodes et par voie de conséquence limite la production de H_2O_2 (Alnashef et al., 2002).

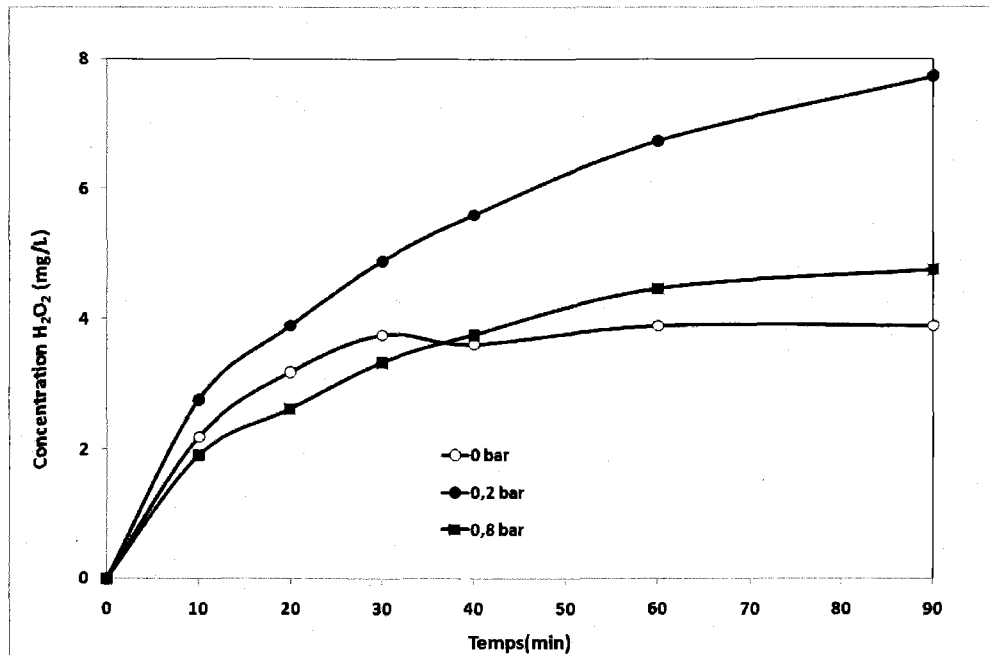


Figure 3.7 Influence de la pression hydrostatique; $I = 3.0$ A; $Q_R = 2$ L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

3.1.6 Effet du débit d'injection d' O_2

Il est important de noter que les résultats précédents ont été obtenus sans injection d'oxygène dans la boucle de recirculation. Par la suite, des essais ont été effectués en injectant de l'oxygène dans la boucle de recirculation. Une telle injection permettrait de ne pas être limité en concentration en espèce électroactive (c'est à dire en oxygène dissous) et d'accélérer ainsi la production de H_2O_2 . La Figure 3.8 présente la relation entre la production H_2O_2 et le débit d'oxygène (Q_{O_2}) injecté lorsque des pressions hydrostatique respectives de 0.0 et 0.2 bars sont appliquées. La concentration en H_2O_2 augmente de façon attendue avec la quantité d'oxygène injecté dans l'unité expérimentale. La concentration de H_2O_2 est d'autant plus importante

lorsqu'une pression de 0.2 bar est imposée. Par exemple, au bout de 60 min d'électrolyse, une concentration de 15 mg/L de H_2O_2 a été enregistrée en imposant un débit Q_{O_2} de 6 L/min et une pression hydrostatique de 0.2 bars, alors qu'une valeur de 9.0 mg/L est mesurée pour un même débit de O_2 injecté mais à une P_{Hyd} de 0.0 bar. Par comparaison, une concentration de 5.0 mg/L de H_2O_2 a été mesurée pour un débit de 5 L/min de O_2 injecté et une P_{Hyd} de 0.0 bar. Lorsque le débit d'oxygène augmente, la concentration en oxygène dissous augmente et la réaction de réduction d' O_2 en peroxyde est favorisée. Les Figures 3.8 et 3.9 présentent l'évolution de la concentration de l'oxygène dissous (C_{O_2}) au cours du temps sans et avec pression. Les concentrations résiduelles d'oxygène dissous étaient quasiment similaires lorsque des débits de 5.0 et 6.0 L O_2 /min sont injectés à une pression de 0.0 bars ou 0.2 bar.

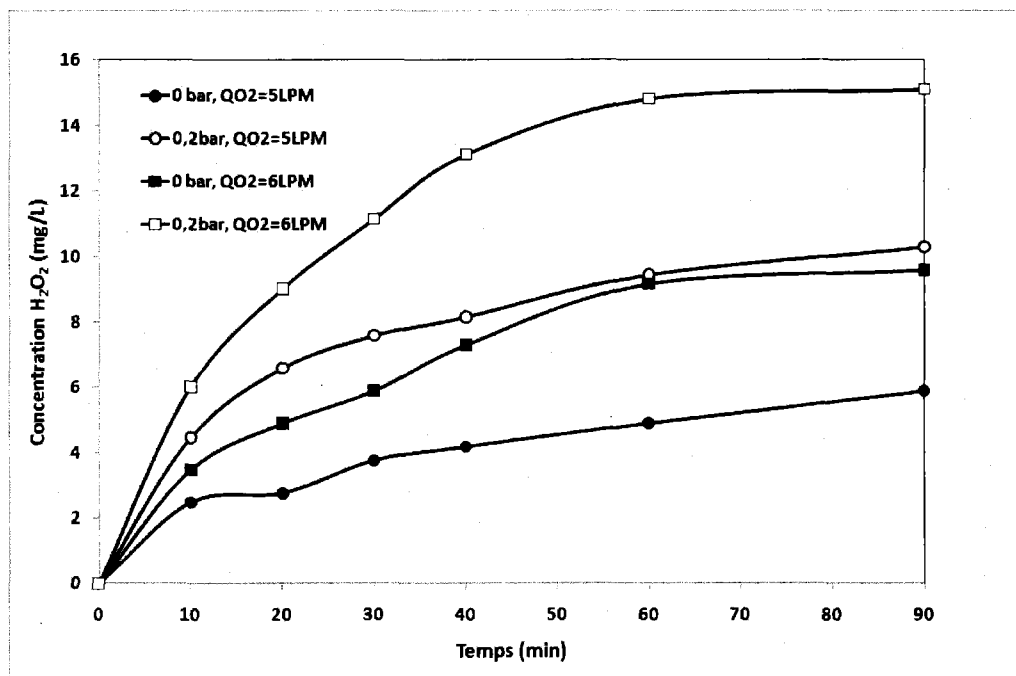


Figure 3.8 Influence l'injection d'oxygène; $I = 3.0$ A; $Q_R = 2$ L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

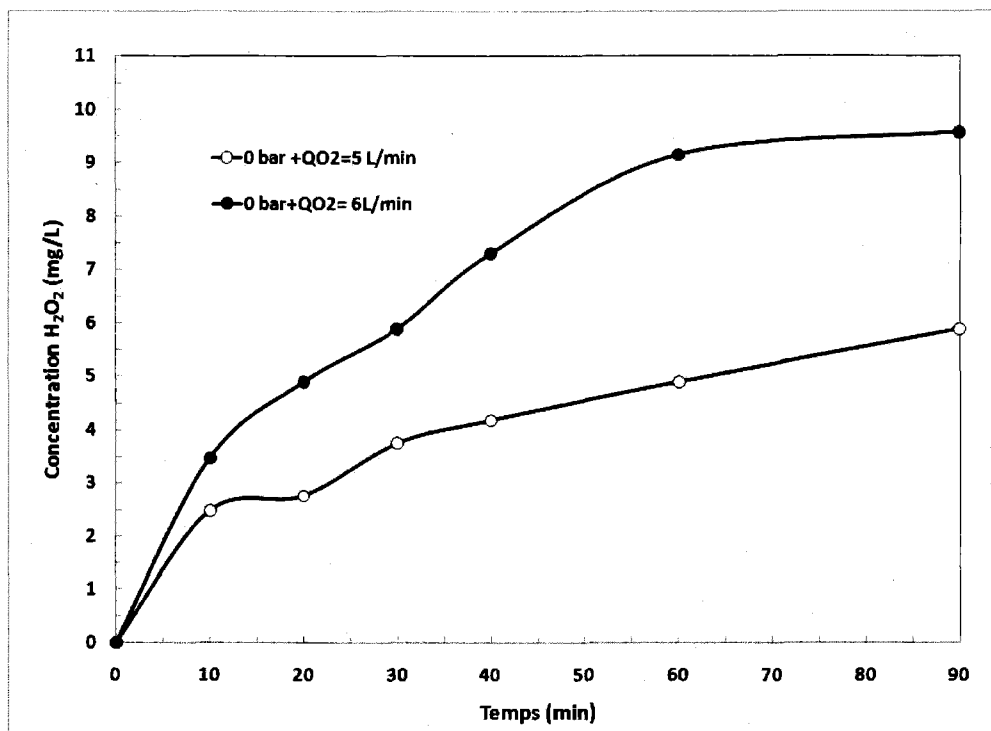
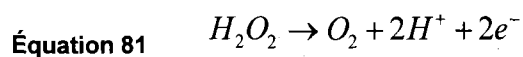
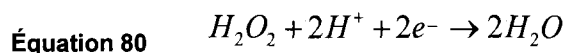
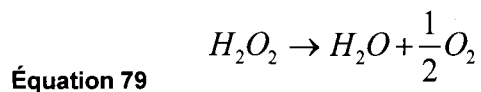
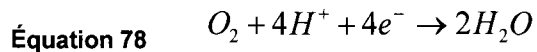


Figure 3.9 Concentration d'oxygène dissous en absence de pression; $I = 3.0 \text{ A}$; $Q_R = 2 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm

D'autres essais ont consisté à injecter l'oxygène dans le système sous la forme d'air comprimé et d'étudier par la suite son influence sur la production de H_2O_2 . Les résultats sont présentés dans la Figures 3.10. L'imposition d'une pression hydrostatique permet de majorer la concentration de H_2O_2 . Il est important de noter que, les courbes d'évolution de la concentration de H_2O_2 présente en général deux parties: une partie ascendante et une partie quasi stationnaire. Au début de l'électrolyse la courbe est ascendante et au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit, elle devient graduellement constante. En effet, la partie stationnaire de la courbe s'explique par le fait qu'au cours de l'électrolyse, le courant limite de diffusion I_d correspondant à la réduction d' O_2 en peroxyde devient inférieur en module au courant imposé. La réaction est alors limitée par le transport diffusionnel et les réactions parasites sont mises en jeu, telles que la réduction de l'oxygène en eau, la réduction ou la décomposition en eau du peroxyde d'hydrogène selon les Équations 78 à 81 (Brillas et *al.*, 1999):



La partie ascendante de la courbe correspond à la situation où le courant limite de diffusion I_d reste supérieur ou égale en module au courant imposée. Les réactions parasites sont alors minimisées, favorisant ainsi une augmentation quasi linéaire de la concentration de peroxyde en solution. Pour la suite des essais, l'unité expérimentale a été utilisée sans injection d'oxygène dans la boucle de recirculation afin d'utiliser un système plus simple et de minimiser les coûts opératoires.

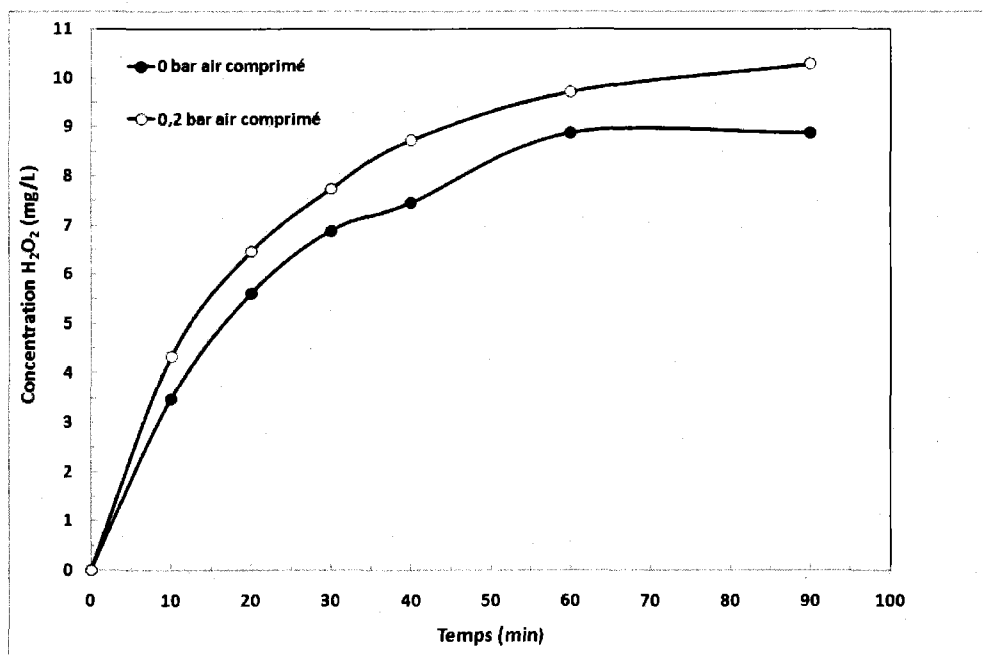


Figure 3.10 Concentration Influence l'injection d'air comprimé ($I = 3.0$ A; $Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

3.1.7 Génération de radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$)

Le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et est très instable en solution. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec (Maestre, 1991; Pulgarin *et al.*, 1994). Ces radicaux peuvent être générés par décharge anodique de la molécule d'eau sur des électrodes catalytiques dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) (Cantrell *et al.*, 1995; Gandini *et al.*, 1998; Rajkumar et Palanivelu, 2003). Ainsi le radical hydroxyle a été mis en évidence par la méthode indirecte de Spin trapping qui consiste à "piéger" le radical par la p-nitrosodiméthylaniline (RNO) (Figure 3.11). La quantité de RNO dégradée correspond à la quantité de radicaux hydroxyles formés (Figure 3.12), car une mole de RNO réagit avec une mole de radical hydroxyle selon la réaction suivante (Simonsen *et al.*, 2010):

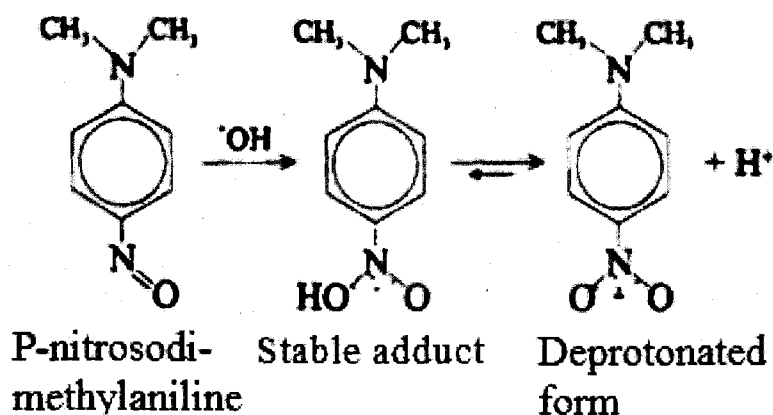


Figure 3.11 Réaction de P-nitrosodiméthylaniline et du radical hydroxyle

L'attaque électrophile du radical $^{\circ}\text{OH}$ sur la RNO est susceptible de conduire à la formation d'un adduit très stable pouvant être mesuré par spectrophotométrie UV-Visible ($\lambda_{\text{max}} = 440$ nm) (Muff *et al.*, 2011). Il est cependant important de noter que, la molécule de RNO est sélectivement blanchie par les radicaux hydroxyles (réaction sélective entre RNO et $^{\circ}\text{OH}$) et ne réagit pas avec l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), l'anion superoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}$) et d'autres espèces peroxygénées (Simonsen *et al.*, 2010; Muff *et al.*, 2011). Cependant, l'ozone (O_3), l'acide hypochloreux (HClO)

et l'ion hypochlorite (ClO^-) sont d'autres oxydants chimiques puissants pouvant réagir avec le RNO (Simonsen *et al.*, 2010). Dans nos conditions opératoires, HClO et ClO^- ne peuvent être présents dans l'eau dans la mesure où le seul électrolyte utilisé est le sulfate de sodium (Na_2SO_4). L'ozone est pratiquement le seul oxydant pouvant être conjointement produit lors de l'électrolyse et pouvant simultanément réagir avec le RNO. Pour déterminer quantitativement la concentration de $^{\circ}\text{OH}$ electro-générée (et conjointement la concentration O_3 electro-généré) lors de l'application du procédé EO-SO, une courbe de calibration a été obtenue, laquelle établit une corrélation entre la concentration de RNO et l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$. Des solutions standard de RNO de concentrations variant entre 0.0 mg/L à 6.0 mg/L ont été utilisées. Comme prévu par la loi de Beer-Lambert, l'absorbance varie linéairement avec la concentration de RNO. Ces concentrations ont été mesurées lors de l'électrolyse d'une solution synthétique de RNO à pH 7.0. Le réacteur était constitué d'une anode de Ti/PbO_2 et une cathode de titane (Ti). Lors de ces essais, le FC n'a pas été utilisé. La solution de RNO est recirculée (en boucle) dans l'unité expérimentale pendant une période de 100 min. Des échantillons ont été prélevés en moyenne toutes les 20 min et analysés immédiatement par spectrophotométrie UV-Visible (Figure 3.12).

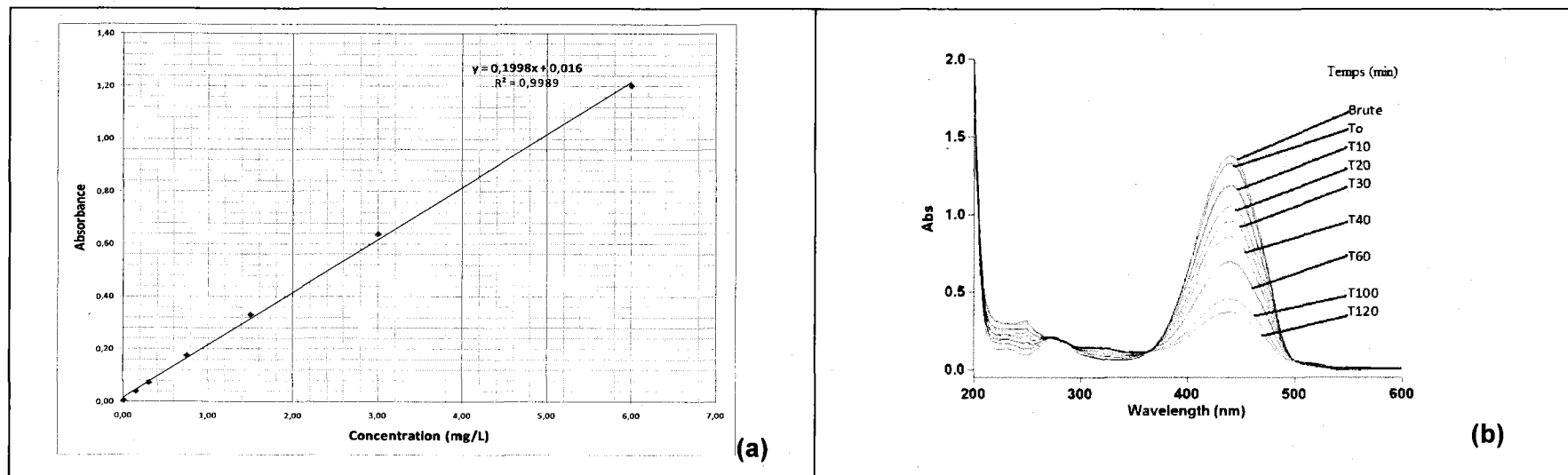


Figure 3.12 Absorbance de RNO en fonction de la concentration, courbe d'étalonnage (a); Évolution du spectre d'une solution de RNO au cours de l'électrolyse (b); $[RNO]_0 = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $I = 1.0 \text{ A}$; $V = 7.0 \text{ L}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$; $\text{pH} = 7.0$; mode batch

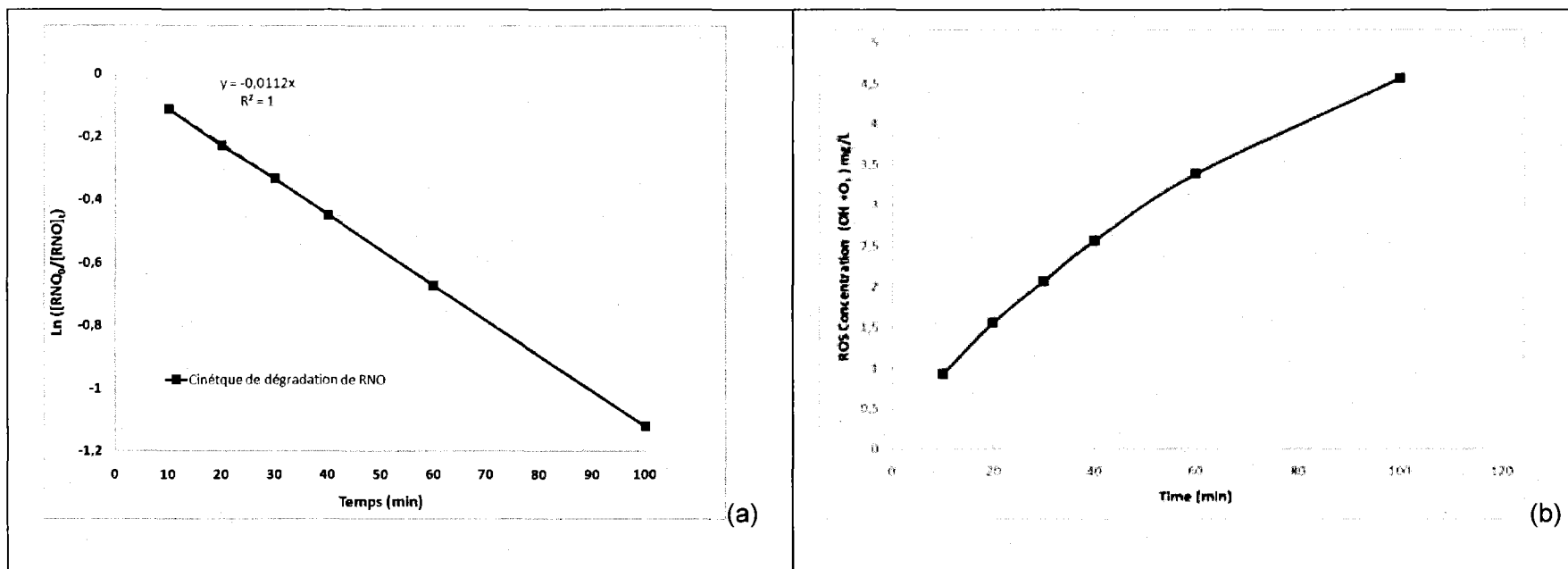


Figure 3.13 Dégradation RNO en fonction du temps (a); Production de radicaux hydroxyles + ozone en fonction du temps (b); $[RNO]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $I = 1.0 \text{ A}$; $V = 7.0 \text{ L}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$; $\text{pH} = 7.0$; mode batch

La vitesse de production des EORs (incluant principalement HO° et possiblement O₃) est égale à la vitesse de disparition du RNO selon l'Équation 82.

Équation 82
$$V_{(EOR)} = \frac{d[RNO]}{dt} = -k_R \cdot [RNO]$$

À partir de la Figure 3.13, il est possible de voir que la vitesse de disparition de RNO suit une cinétique du 1^{er} ordre. La variation de $\ln([RNO]_0/[RNO]_t)$ en fonction du temps est linéaire; la pente k_R est le coefficient de vitesse de la cinétique d'ordre 1. $[RNO]_0$ représente la concentration initiale de RNO et $[RNO]_t$ représente la concentration de RNO à un instant t . Le coefficient de vitesse (k_R) est égal à 0.011 min^{-1} . La concentration des EORs (incluant principalement HO° et possiblement O₃) augmente au cours du temps (Figure 3.13). Elle passe d'une concentration de $6.21 \times 10^{-6} \text{ M}$ après 10 min d'électrolyse à une concentration de $3.01 \times 10^{-5} \text{ M}$ après 100 min d'électrolyse.

3.1.8 Génération d'ozone (O₃)

L'ozone (O₃), peut être produit par oxydation de l'eau à la surface d'une anode suivant les réactions 46 et 51 (voir Chapitre 1) (Stucki, 1991). La production par électrolyse de l'ozone est possible sur une anode à très forte surtension de dégagement d'oxygène, comme le PbO₂ (Onda *et al.*, 2005; Kraft *et al.*, 2006). Ainsi, la mise en évidence de l'ozone généré dans l'unité expérimentale a été effectuée sur une eau synthétique préparée à partir de l'eau distillée à laquelle une concentration de 500 mg/L de Na₂SO₄ a été ajoutée. Cette solution a été recirculée dans la cellule EO-SO comprenant une anode Ti/PbO₂ et une cathode de titane (en absence de FC) et ce, pendant une période d'électrolyse de 100 min avec un Q_R de 4.0 L/min et une intensité de 1 A. Des fioles jaugées de 100 mL de capacité contenant chacune 10 mL d'une solution d'indigo (77 mg/L) ont respectivement été complétées au trait de jauge avec des échantillons prélevés immédiatement à la sortie du réacteur pendant des intervalles de temps régulier au cours de l'électrolyse. L'ozone décolore rapidement la solution d'indigo. Il est important de souligner que pour évaluer la quantité d'O₃ électrogénée, une corrélation entre la concentration résiduelle d'indigo ($\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$) et la concentration d'ozone avait au préalable été établie (courbe d'étalonnage). En fait, un ozoneur (OzoStar, model WL7, Ozocan Corporation, Ontario, Canada) disponible dans notre laboratoire a permis de produire

différentes concentrations d'ozone (variant entre 0.03 mg/L et 0.24 mg/L), lesquelles ont été par la suite employées pour décolorer une solution d'indigo de concentration initiale de 77 mg/L et d'établir ainsi une corrélation entre la concentration d'indigo et la quantité de O₃. Lors de l'électrolyse, des échantillons prélevés ont permis de décolorer la solution d'indigo et, grâce à la courbe d'étalonnage, il a été possible d'évaluer la concentration d'O₃ électrogénéré. La fraction de l'absorbance ($[Abs]_0 - [Abs]_t$) qui disparaît est celle qui a réagi avec l'ozone (voir courbe d'étalonnage Figure 3.14a). La concentration d'ozone est quasiment nulle dans les 30 premières minutes d'électrolyse (Figure 3.14c). Cependant, après 20 min d'électrolyse, une concentration de 1.6×10^{-7} M a été décelée, suivie d'une augmentation à 2.8×10^{-6} M au bout de 100 min d'électrolyse. L'évolution de la concentration d'ozone peut obéir à la cinétique d'ordre 1. La variation de $\ln ([O_3]_t / [O_3]_0)$ en fonction du temps est linéaire; la pente k_{O_3} (0.026 min^{-1}) est le coefficient de vitesse de cette cinétique.

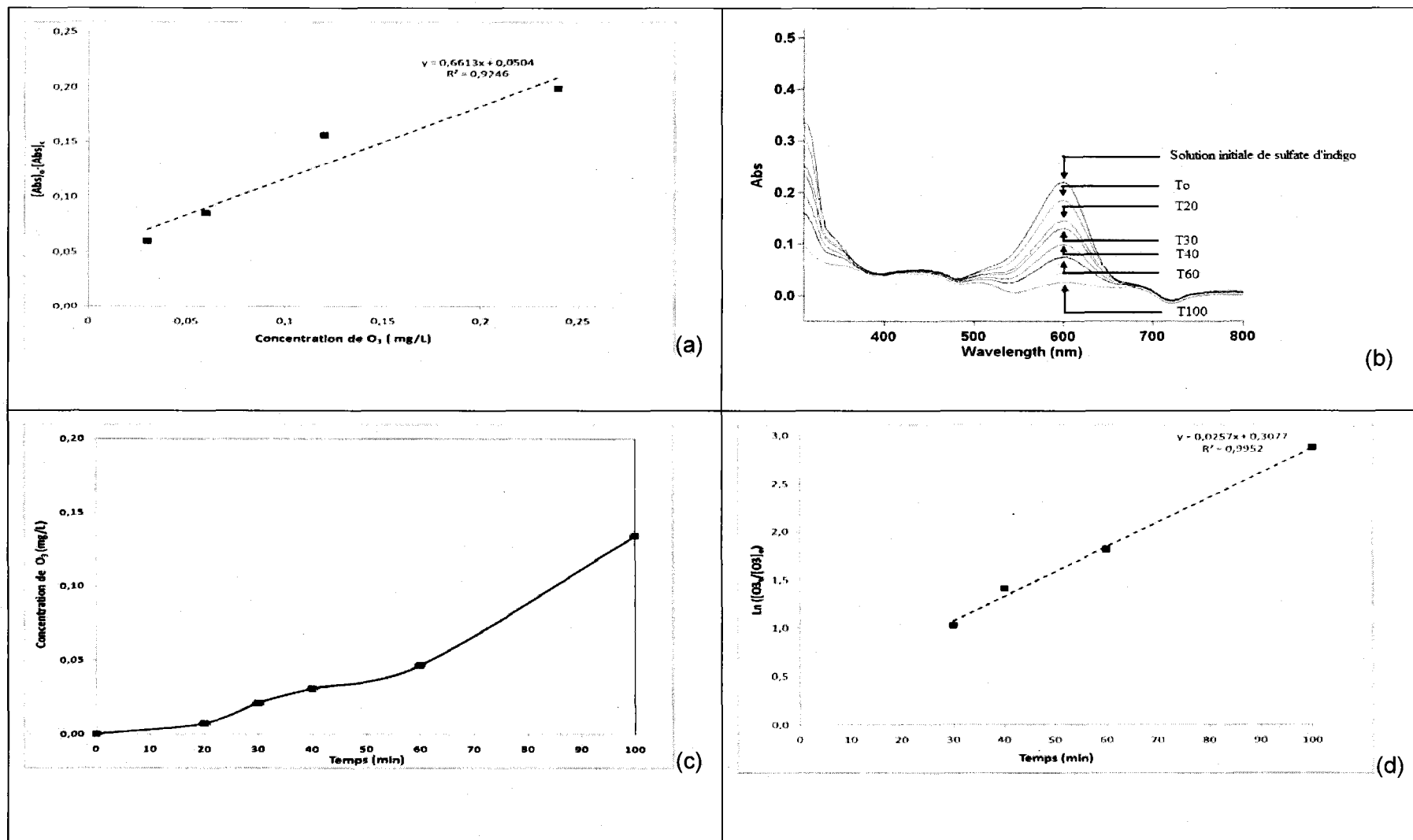


Figure 3.14 Absorbance de l'indigo en fonction de la concentration en ozone, courbe d'étalonnage (a); Concentration de O_3 en fonction du temps (b); Cinétique de production d'ozone (c); $[Indigo]_0 = 1,24 \times 10^{-3} M$; $I = 1,0 A$; $V = 7,0 L$; $Q_R = 4,0 L/min$; $pH = 7,0$

3.2 Application à la désinfection et au traitement de différents types d'eaux

3.2.1 Désinfection d'effluent synthétique artificiellement contaminé par des bactéries

Les premiers essais visant à démontrer la performance du procédé EO-SO pour le traitement d'effluents ont été réalisés sur une solution synthétique préparée à partir d'eau distillée, laquelle a été artificiellement contaminée par quelques millilitres d'effluent de type municipal (20 mL d'effluent municipal pour 1 L d'eau distillée). Ces essais visaient à évaluer l'efficacité désinfectante du système en l'absence ou en présence de matière organique. Les concentrations initiales de CF se situaient entre 440 et 750 UFC/mL. Différents essais ont été effectués. La concentration en peroxyde pouvant influencer la désinfection (Jeong *et al.*, 2009), l'intensité du courant (0.5, 1.0 et 3.0 A) a été variée afin d'apprécier l'efficacité bactéricide. Un essai contrôle sans imposition du courant électrique a été effectué. La solution synthétique était simplement recirculée dans le système pendant 90 min et des échantillons ont été prélevés toutes les 10 min. Cet essai servait comme base de comparaison avec des échantillons traités par électrolyse. Le nombre de micro-organismes initial variant d'un essai à l'autre, le rapport N_t/N_0 a été appliqué. N_t étant le nombre de bactéries à un instant t et N_0 le nombre initial de bactéries.

La Figure 3.15 montre que pour des intensités imposées de 0.5 et 1.0 A, les courbes d'abattement des micro-organismes sont quasiment similaires au début des essais (jusqu'à 60 min de traitement). Cependant lorsque l'électrolyse se poursuit, on constate que l'abattement enregistré à 0.5 A reste inférieur à une unité logarithmique, tandis qu'à 1.0 A, l'abattement est supérieur à une unité logarithmique et ce, au bout de 90 min d'électrolyse. Lorsque l'IC augmente à 3.0 A, l'abattement des CF est plus rapide avec une désinfection quasi-totale au bout de 60 min d'électrolyse (abattement supérieur à une unité logarithmique). Lors de l'essai contrôle (sans imposition du courant) le nombre initial de CF reste quasiment constant au bout de 20 min, paradoxalement, après 20 min on note une chute du nombre de CF et un abattement supérieur à une unité logarithmique est enregistré au bout de 90 min d'électrolyse. Certes l'abattement de CF pour l'essai contrôle est relativement lent, mais on obtient tout de même une désinfection quasi-totale à la fin de l'essai. Cela est probablement dû à l'adsorption des micro-organismes sur les feutres de carbone et les parois des conduits du système.

Les rendements importants observés au niveau de l'essai contrôle peuvent s'expliquer par, l'adsorption de la matière organique et des micro-organismes à la surface du FC, par une accumulation sur les parois des conduits du système. Il a été montré précédemment que l'IC imposée lors de l'électrolyse influence de manière importante la concentration de peroxyde d'hydrogène. L'effet de l'intensité du courant a donc été étudié en utilisant les paramètres globaux d'oxydation, tel que la DCO. La turbidité et l'abattement des CF sont aussi étudiés, en vue de déterminer les performances des électrolyses.

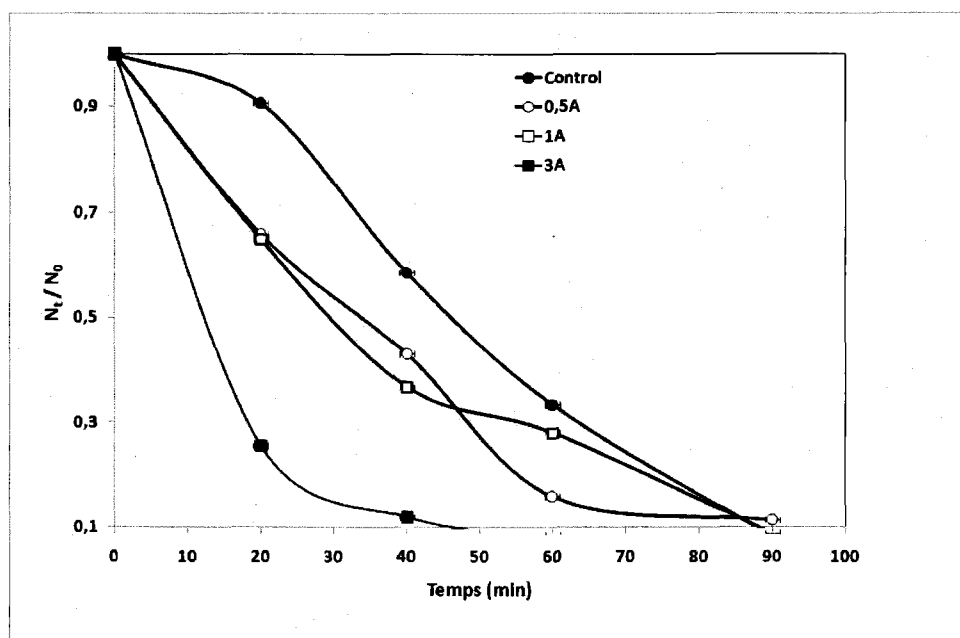


Figure 3.15 Évolution de l'abattement des CF ($Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

3.2.2 Traitement d'effluent de type municipal

La Figure 3.16 présente la variation de l'abattement des CF en fonction du temps pour différentes intensités de courant. En absence de courant, il y a moins d'une unité logarithmique de CF d'éliminée. Cependant, une diminution d'environ 2 unités logarithmiques de CF a été enregistrée lors des essais à 0.5, 1 et 3 A. Selon les résultats indiqués dans la Figure 3.17, la vitesse de production de H_2O_2 est d'autant plus importante que l'intensité augmente. Lorsqu'on impose une intensité de 3 A cela permet de générer davantage de H_2O_2 ce qui est très efficace

pour la désinfection. Ces résultats sont en conformité avec les études de Drogui *et al.* (2001) qui ont démontré que l'abattement des CF dépendait de l'IC, une plus grande intensité induit une plus grande concentration de peroxydes et de radicaux libres.

Après 60 min, un plateau est observé, on peut donc déduire que lorsque l'intensité augmente, il est possible en des temps relativement courts d'obtenir un abattement supérieur à 97%.

L'abattement obtenu pour un même temps d'électrolyse avec les deux intensités de courant les plus importantes 1 A et 3 A diffère très peu, il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un courant très supérieur au courant initial imposé.

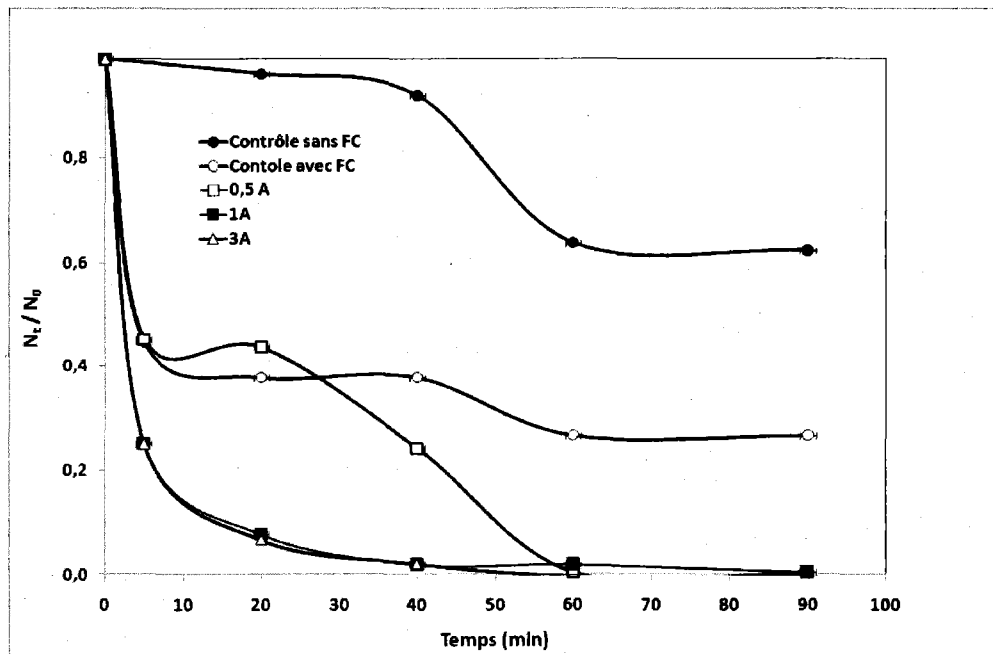


Figure 3.16 Évolution de l'abattement des CF ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{\text{Hyd}} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

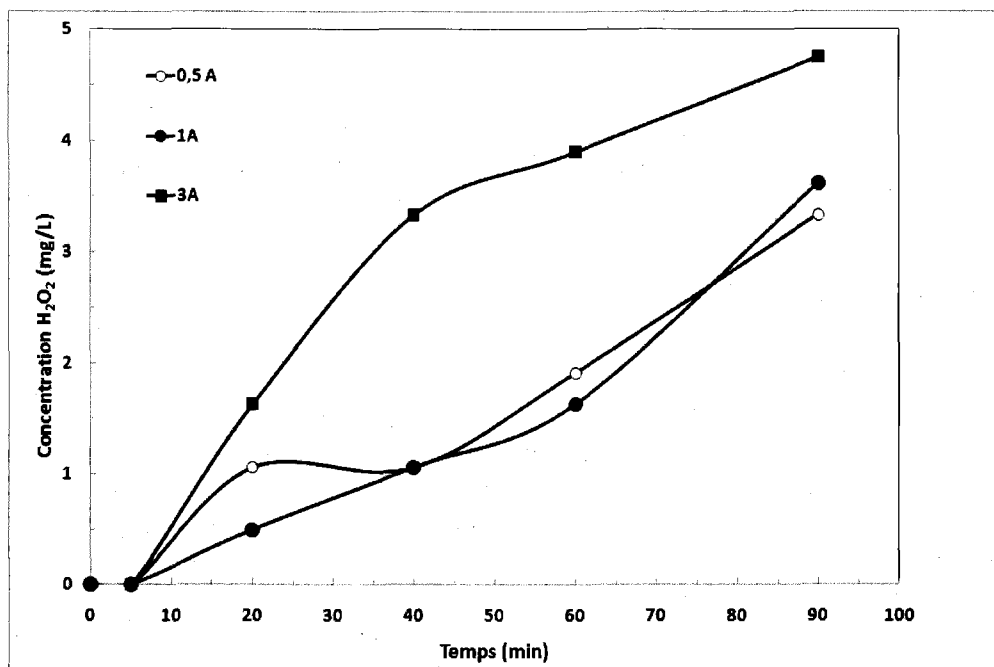


Figure 3.17 Concentration de H_2O_2 résiduel ($Q_R = 2$ L/min; $P_{Hyd} = 0.2$ bar; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

La Figure 3.18 montre la variation de l'abattement DCO en fonction du temps pour différentes intensités de courant. En l'absence de courant et à une intensité faible à 0.5 A, il y a moins d'élimination du carbone organique dissous par contre, dans le cas d'électrolyses réalisées avec des intensités de courant de 1 A et 3 A, la DCO diminue plus rapidement. Étant donné les concentrations finales en DCO et en micro-organismes, obtenues lors des électrolyses, il est important de noter que l'adsorption de la matière organique sur le FC n'a pas eu pour effet d'influencer l'efficacité globale de l'électrooxydation selon le mécanisme d'electrooxygenation-superoxydation de la matière organique et de ses produits de dégradation. De plus, les différents essais d'électrooxydation ayant été réalisés avec la même cathode en FC, et n'ayant pas observé, d'un essai à l'autre, de diminution de l'efficacité de destruction de la DCO, il apparaît que la matière organique et les micro-organismes ne s'accumulent pas sur le FC lors des différents essais d'électrolyse mais bien qu'ils sont adsorbés à la surface du feutre et détruit en cours d'électrolyse. La Figure 3.19 présente l'évolution de la turbidité à différents intensités. L'abattement de la turbidité est de 45 % et 76 % respectivement pour l'essai contrôle sans FC (CONT-1) et l'essai contrôle avec FC (CONT-2), tandis qu'il varie autour de 83 % en imposant des intensités du courant de 0.5, 1.0 et 3.0 A (Tableau 3.1).

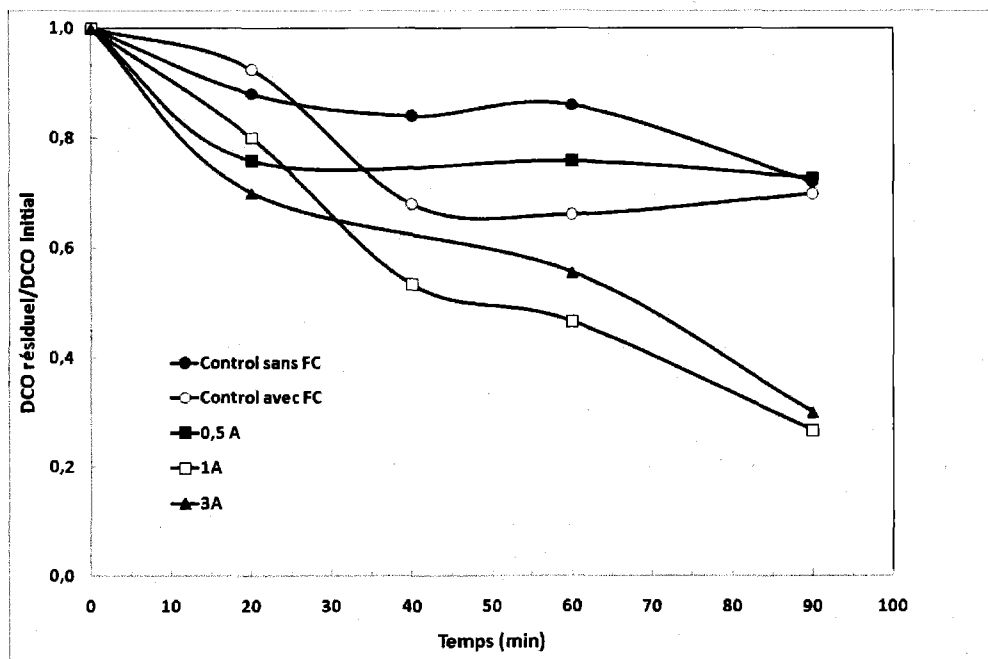


Figure 3.18 Mesure de la DCO ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{\text{Hyd}} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

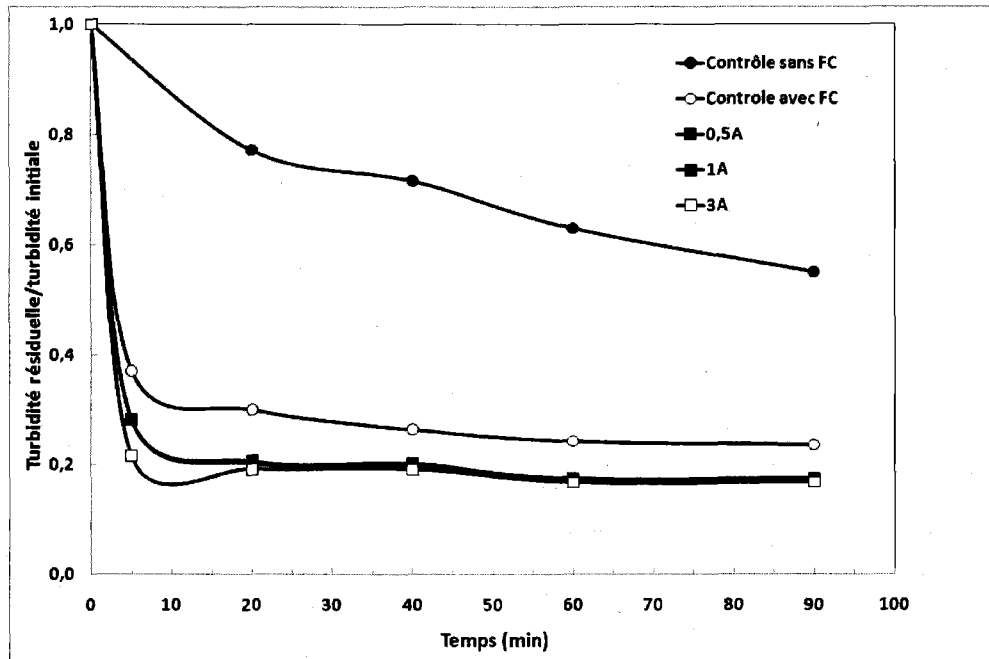


Figure 3.19 Évolution de la turbidité à différents intensités ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

La turbidité tient compte des matières colloïdes, insolubles, minérales et organiques. Les micro-organismes s'adsorbent sur les particules responsables de la turbidité. Cela leur permet de se développer plus facilement qu'en suspension dans l'eau, le substrat étant plus facilement mobilisable. En outre, les amas qui sont ainsi créés protègent ces mêmes micro-organismes (Schwartz, 2000; Santé Canada, 2004). Les procédés tendant à l'abattement de la turbidité s'inscrivent également dans les traitements permettant de garantir l'efficacité de la désinfection (Schwartz, 2000). Aussi les résultats après électrolyse montrent une corrélation entre l'évolution de la turbidité et l'abattement des coliformes. Selon Drogui *et al.* (2001), l'importance de l'abattement de la turbidité est proportionnelle à l'augmentation de l'intensité et à la production de peroxyde d'hydrogène.

Tableau 3.1 Pourcentage d'abattement: effluent de type municipal

Paramètres	CONT-1	CONT-2	Effluent électrolysé		
			0.5A	1.0 A	3.0 A
Concentrations résiduelles de CF (UFC/100 mL)					
N0 (t=0 min)	(7.1±0.7) x 10 ³	(7.2±0.5) x 10 ³	(6.7±0.1) x 10 ³	(6.9 ±0.3)x 10 ³	(6.5±0.1) x 10 ³
Nt (t= 90 min)	(4.5±0.3) x 10 ³	(2.0±0.1) x 10 ³	(1.0 x 0.01)10 ²	(1.0±0.01) x 10 ²	<50
Abattement (%)	36.6	72.2	98.1	98.5	>99.0
Concentrations résiduelles de DCO (mg/L)					
DCO0 (t =0 min)	53±7.0	50±6.2	33±4.5	45±7.4	90±8.3
DCOt (t = 90 min)	37±5.1	36±5.2	24±2.8	12±1.9	27±3.6
Abattement (%)	30.2	28.0	27.3	73.3	70.0
Concentrations résiduelles de turbidité (NTU)					
Tb0 (t =0 min)	12.7±1.1	14±1.4	13.1±1.3	12.8±0.9	12.5±0.9
Tbt(t = 90 min)	7.0±0.5	3.3±0.02	2.3±0.01	2.2±0.02	2.1±0.01
Abattement (%)	44.9	76.4	82.4	82.8	83.2

CONT-1 *Essai contrôle sans FC.*

CONT-2 *Essai contrôle avec FC.*

3.2.3 Traitement d'effluent de type FS

Suite aux résultats obtenus avec l'effluent de type municipal, l'étude sur un effluent plus chargé en matière organique a été poursuivie, à savoir l'effluent de type FS et ce, tout en gardant les mêmes conditions opératoires que précédemment afin d'observer l'efficacité du procédé d'EO-SO. La Figure 3.20 indique un abattement relativement important avec une imposition d'IC plus élevée. En absence de courant et à 0.5 A, une faible élimination de CF est observée, comme indiqué dans le cas de l'effluent de type municipal. Cependant, des abattements de 1 et 2 unités logarithmiques de CF sont observés à 1 et 3.0 A, respectivement. Par comparaison, des abattements logarithmiques inférieurs à une unité logarithmique sont enregistrés lors des essais contrôles avec et sans FC (CONT-1 et CONT-2). Le Tableau 3.2 présente les résultats d'éradication bactérienne en termes de pourcentage d'enlèvement. Au bout de 90 min d'électrolyse, 67% à 93% sont enregistrés dépendamment de l'IC imposée, alors que 38 % et 53% sont respectivement mesurés lors des essais contrôles. L'enlèvement de germes enregistré lors de l'essai contrôle est principalement attribué à l'adsorption des micro-organismes sur les conduites d'eau et parois du réacteur (CONT-1) et dans le FC (CONT-2). La contribution réelle du courant électrique à l'éradication bactérienne peut être exprimée en

soustrayant les pourcentages enregistrés lors de l'électrolyse au pourcentage mesuré lors de l'essai contrôle en présence de feutre ce carbone. Ainsi, la contribution réelle du courant électrique est estimée entre 14 % et 40 %.

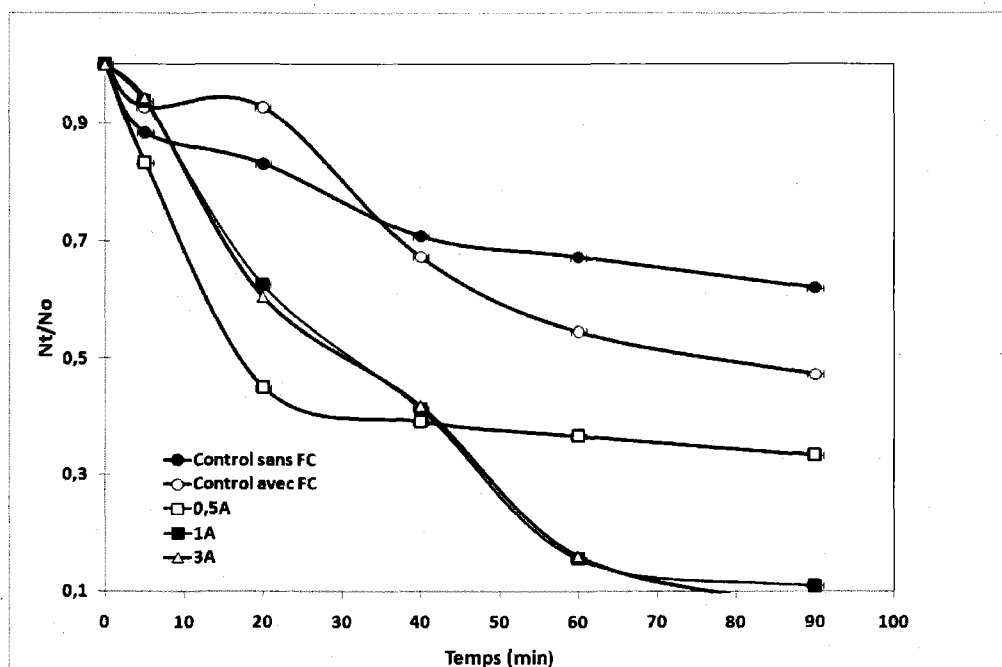


Figure 3.20 Évolution de l'abattement des CF ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm)

La DCO a également été suivie au cours du temps. Les résultats sont présentés à la Figure 3.21. L'abattement de la DCO enregistré lors des essais contrôles pouvait atteindre 78 % (notamment lorsque le FC est utilisé, CONT-2). Par comparaison, au bout de 90 min d'électrolyse, un abattement compris entre 80 % et 94 % a été enregistré, l'abattement étant d'autant plus important que l'IC augmente. Une fraction importante de la DCO réfractaire de l'effluent de type FS serait sous forme insoluble (particulaire ou colloïdale), laquelle est facilement adsorbée dans le feutre et sur les conduites de l'unité expérimentale (en l'absence ou en présence de l'IC). C'est la raison pour laquelle il y a très peu de démarcation entre les essais contrôles et ceux issus de l'électrolyse. La Figure 3.22 montrant l'évolution de la turbidité en fonction du temps indique également qu'il n'y a pratiquement aucune démarcation entre l'essai contrôle en présence de FC (CONT-2) et les résultats obtenus suite à l'application du

procédé électrolytique. Le FC joue le rôle d'adsorbant si bien qu'il est quasiment impossible d'apprécier l'effet du courant électrique sur la décoloration des effluents de type FS. La Figure 3.23 présente la photo d'un effluent avant et après traitement à 3 A.

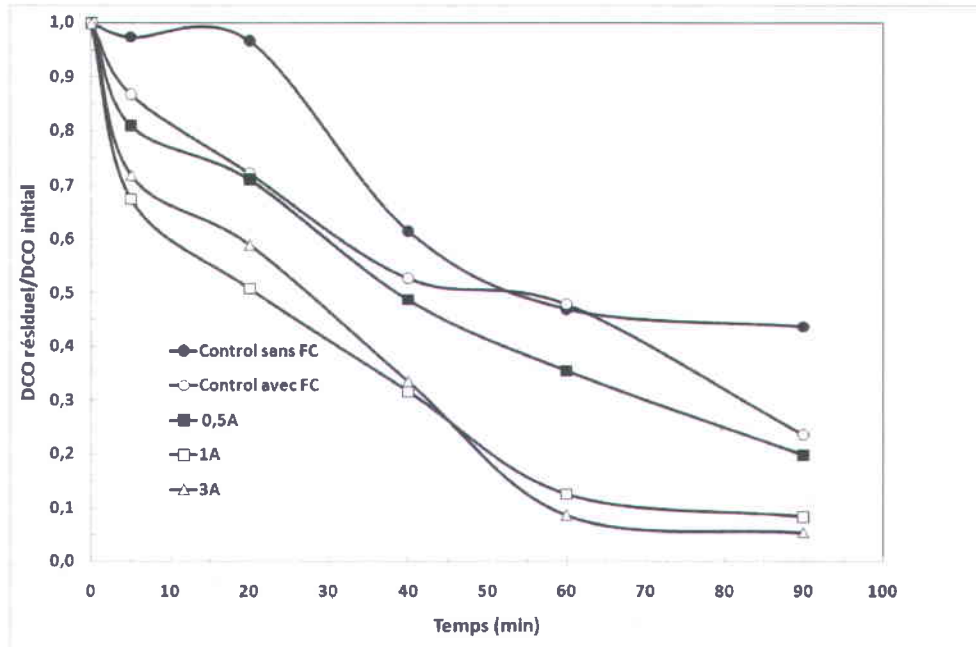


Figure 3.21 Évolution de l'abattement de la DCO ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{Hyd} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm) mode batch

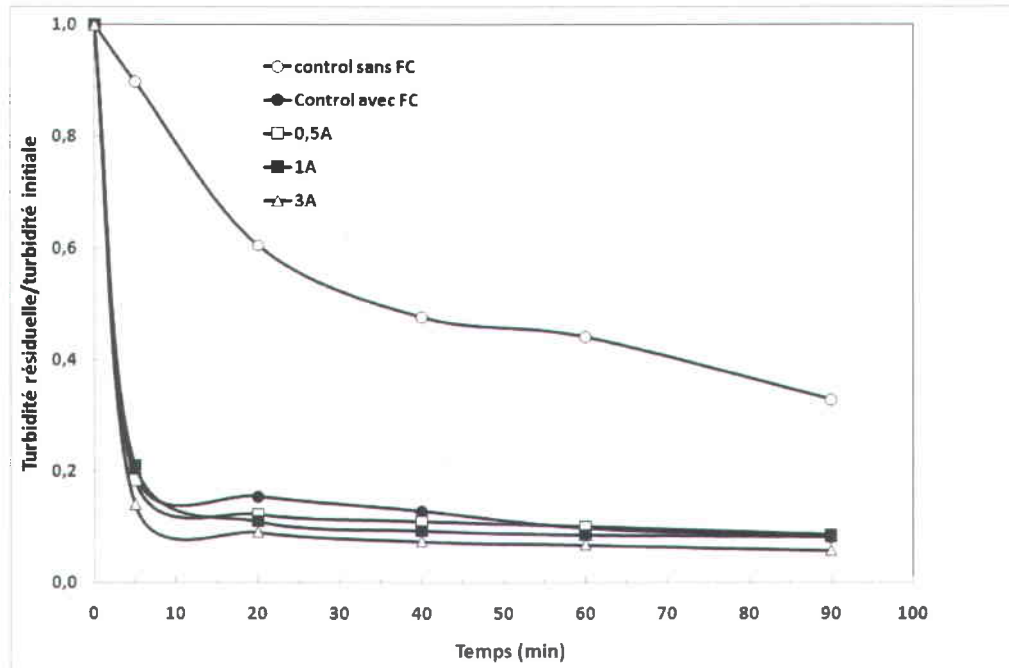


Figure 3.22 Évolution de la turbidité à différents intensités ($Q_R = 2 \text{ L/min}$; $P_{\text{Hyd}} = 0.2 \text{ bar}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm); mode batch

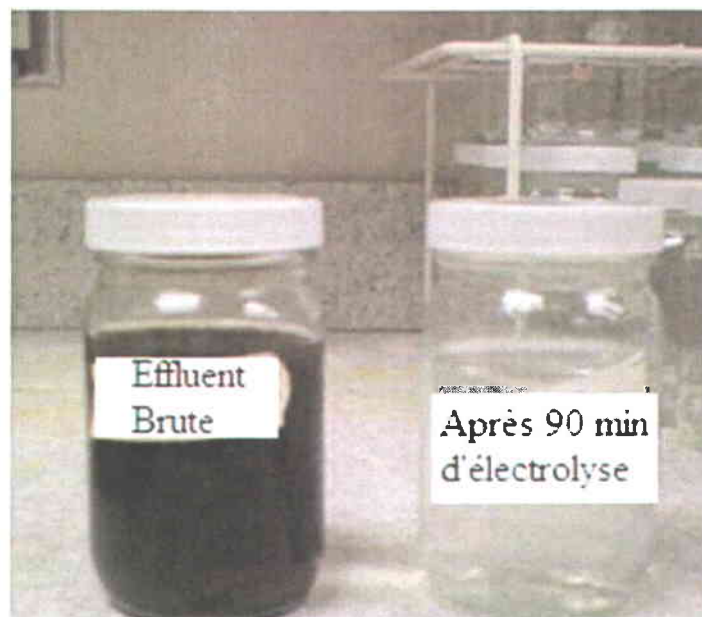


Figure 3.23 Photographie montrant l'effluent brut (gauche) et l'effluent traité (droite)

Tableau 3.2 Pourcentage d'abattement: effluent type FS

Paramètres	CONT-1	CONT-2	Effluent électrolysé		
			0.5 A	1.0 A	3.0 A
Concentrations résiduelles de CF (UFC/100 mL)					
N ₀ (t=0 min)	(1.1±0.5) x 10 ⁴	(1.1±0.3) x 10 ⁴	(1.2±0.4)x 10 ⁴	(1.3±0.3)x 10 ⁴	1.24 x 10 ⁴
N _t (t= 90 min)	(7.0±1.0) x 10 ³	(5.2±1.2)x 10 ³	(4.0±1.1) x 10 ³	(1.0±0.9) x 10 ³	(9.0±1.8)x 10 ²
Abattement (%)	38.0	52.7	66.7	89.1	92.7
Concentrations résiduelles de DCO (mg/L)					
DCO ₀ (t =0 min)	151±26	144±23	121±19	120±21	108±18
DCO _t (t = 90 min)	66±9	34±5	24±5	10±2	6±1
Abattement (%)	56.3	76.4	80.2	91.7	94.4
Concentrations résiduelles de turbidité (NTU)					
Tb ₀ (t=0 min)	53.0±16.4	49.1±14.1	54.5±18.6	54.5±20.2	48.4±17.4
Tb _t (t = 90 min)	17.4±1.2	4.0±1.0	4.5±0.7	4.7±2.1	2.8±0.4
Abattement (%)	67.2	91.9	91.7	91.4	94.2

CONT-1 Essai contrôle sans FC.

CONT-2 Essai contrôle avec FC.

3.3 Conclusion

L'étude de la production des EORs montre que la concentration du peroxyde d'hydrogène augmente avec l'intensité imposée. Des concentrations de H₂O₂ allant jusqu'à 15 mg/L pouvaient être obtenues. Aussi, d'autres espèces réactives (EORs) tels que l'ozone (0.008 à 0.13 M) ont été également mises en évidence lors de l'application du procédé EO-SO. L'efficacité de désinfection et d'oxydation de la matière organique, aussi bien sur des solutions synthétiques que sur des eaux usées domestiques et municipales, sont relativement importantes. Les composés organiques peuvent être éliminés à plus 90 %, alors que 99 % d'abattement des CF peut être atteint. Cette élimination de polluant s'accompagne d'une baisse importante de la turbidité (plus de 90 % d'abattement peut être atteint).



4 OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE DE LA CARBAMAZÉPINE EN UTILISANT DES ÉLECTRODES ANODIQUES DE Ti/Pt ET Ti/PbO₂: APPLICATION À LA MÉTHODOLOGIE DU PLAN D'EXPÉRIENCE

Depuis quelques décennies, l'explosion démographique et les activités humaines ont entraîné dans l'environnement l'apparition de divers types de polluants réfractaires. Pour mieux contrer cette menace, des normes sévères sont imposées aux collectivités locales en matière d'assainissement des eaux domestiques. Cependant, les procédés de traitement des eaux usées conventionnels utilisés pour l'épuration d'effluents ne sont pas souvent adéquats pour certains types de polluants réfractaires. Au nombre des composés organiques réfractaires (COR) couramment décelés dans les eaux usées domestiques (EUD) se trouvent des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP). Cette quatrième section vise donc à évaluer la capacité du procédé EO-SO pour la dégradation de polluants réfractaires de type pharmaceutique, en l'occurrence la carbamazépine (CBZ). La carbamazépine est un médicament (antiépileptique) souvent retrouvés dans les rejets résiduaux et dans l'environnement et peut avoir un effet néfaste sur la faune aquatique et la santé humaine (Ort, 2007).

4.1 Effet des paramètres expérimentaux sur la dégradation de la CBZ en utilisant la méthodologie du plan factoriel

L'étude de la dégradation de la carbamazépine (CBZ) par le procédé EO-SO a été réalisée en utilisant successivement un plan factoriel (PF) et un plan central composite (PCC). Les différentes variables opérationnelles qui ont été exploitées dans cette étude sont: l'IC appliquée (U_1), le temps d'électrolyse imposé (U_2), le Q_R (U_3) et le type d'électrode anodique (U_4).

Tableau 4.1 Données pour les opérations d'optimisation: domaine expérimental et niveaux des variables indépendants lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ

Variables codées (X _i)	Facteurs (U _i)	Domaine expérimental		U _{i,0}	ΔU _i
		Valeur minimale (-1)	Valeur maximale (+1)		
X ₁	U ₁ : IC (A)	1.0	3.0	2.0	1.0
X ₂	U ₂ : Temps d'électrolyse (min)	40	100	70	30
X ₃	U ₃ : Débit (L/min)	1	3	2	1
X ₄	U ₄ : Type d'électrode anodique	Ti/Pt	Ti/PbO ₂	-	-

Deux réponses ont été étudiées: l'abattement de la CBZ (Y₁) et la consommation d'énergie (Y₂). Les valeurs des variables de processus utilisés ont été sélectionnées sur la base des expériences préliminaires réalisées lors du traitement des eaux de type domestique. Les données expérimentales obtenues ont été analysées à l'aide d'un logiciel de plan d'expérience (Design-Expert 7, 2007, Stat-Ease Inc., minneapolis) afin d'obtenir, d'une part, les effets d'interactions entre les différents variables du processus et, d'autre part, de déterminer les meilleurs conditions optimales de dégradation. Les coefficients du model d'Équation sont calculés dans le domaine expérimental indiqué dans le Tableau 4.1. Les variables (k) sont placés à deux niveaux (minimum) et (maximum) normalisés comme (-1) et (+1). La réponse expérimentale associée à cette matrice factorielle est un modèle linéaire polynomial avec interaction:

$$\begin{aligned}
 Y = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 \\
 & + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4
 \end{aligned}$$

Équation 83

Y caractérise les réponses expérimentales, b₁, b₂, b₃ et b₄ sont l'estimation de l'effet des facteurs X₁, X₂, X₃ et X₄, respectifs et b₁₂, b₁₃, b₁₄, b₂₃, b₂₄ et b₃₄ désignent l'estimation de l'effet d'interaction entre les facteurs correspondants pour la réponse Y.

Le plan factoriel étudié dispose de quatre facteurs à deux niveaux combinés entre eux qui donnent un ensemble de 2⁴ expériences possibles, équivalent à 16 essais. Les résultats des 16 essais, les valeurs actuelles et prédites du taux d'élimination de la carbamazépine sont indiqués dans le Tableau 4.2.

La réponse expérimentale associée est décrite par un modèle linéaire polynomial avec interaction. Les coefficients du modèle polynomial ont été calculés en utilisant Design-Expert ® Program Software (Design Expert 7, 2007, Stat-Ease Inc., minneapolis).

$$Y = 49.55 + 4.33X_1 + 10.99X_2 + 3.86X_3 + 18.86X_4 - 2.49X_1X_3 + 3.56X_1X_4 + 2.13X_2X_4$$

Équation 84

Le coefficient b_0 représente la valeur moyenne de la réponse aux 16 expériences; il est égal à 49.55. Les coefficients du modèle ont été calculés à l'aide de la demi-différence entre la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (+1) et la moyenne arithmétique des valeurs de la réponse quand la variable associée est au niveau (-1). En fait, un effet principal représente en moyenne la demi-variation de la réponse quand la variable codée correspondante passe de la valeur -1 à la valeur +1. Dans notre cas, les effets principaux les plus importants sont dus au type d'électrode anodique (X_4), au temps d'électrolyse (X_2) et dans une moindre mesure à l'IC (X_1). La réponse croît (coefficient positif, $b_1 = + 18.86$) en moyenne de 37.7 % (2×18.86) quand l'électrode anodique passe de Ti/Pt à Ti/PbO₂. Il est remarqué que le pourcentage de dégradation le plus important (92 % d'abatement de la CBZ) est obtenu en utilisant l'anode Ti/PbO₂, avec une imposition de courant de 3.0 A pendant 100 min et à un Q_R de 4 L/min. Par comparaison, dans les mêmes conditions expérimentales, une dégradation de 42 % est enregistrée avec l'électrode de Ti/Pt. Les travaux menés par plusieurs chercheurs (Cossu et Polcaro, 1998; Polcaro, 1999; Saracco *et al.*, 2001) indiquent que le dioxyde de plomb est une électrode à forte surtension de dégagement d'oxygène, qui permet de travailler à un potentiel élevé de sorte à empêcher une polymérisation de l'électrode en régénérant la surface anodique pendant l'oxydation. De plus, cette anode présente un rendement faradique élevé et une bonne conductivité. L'anode PbO₂, a une faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion (Warnier, 2007). Pour toutes ces raisons, l'anode Ti/PbO₂ est plus apte à une dégradation importante de la carbamazépine comparativement à Ti/Pt. Ti/Pt est une électrode susceptible de se recouvrir plus facilement d'un film polymérique lors de l'électrolyse si bien que son activité catalytique d'oxydation de la matière organique diminue rapidement (Rajeshwar et Ibanez, 1997). Le deuxième paramètre important ayant une forte influence sur la dégradation de la CBZ est le temps d'électrolyse, lequel paramètre a un effet

positif sur la réponse ($b_2 = +10.99$). Une augmentation du temps d'électrolyse contribue à augmenter le taux de dégradation du CBZ. Le pourcentage de la dégradation de la CBZ augmente en moyenne 22 % (2×10.99) lorsque le temps d'électrolyse passe de 40 à 100 mn.

Toutefois, les effets de l'intensité ($b_1 = +4.33$) et du Q_R ($b_3 = +3.86$) sont relativement faibles, mais avec des effets positifs sur la réponse. La contribution des effets d'interaction ($b_{13} = -2.49$), ($b_{14} = +3.56$) et ($b_{24} = +2.13$) correspondant respectivement aux facteurs (X_1X_3), (X_1X_4) et (X_1X_4) sur le pourcentage de dégradation de la CBZ est relativement faible. En effet, en utilisant la relation mathématique ci-dessous (Équation 85), il est possible de calculer la contribution des effets principaux et d'interaction sur la réponse.

Équation 85

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) * 100 \quad (i \neq 0)$$

P_i représente l'estimation de l'effet principal du facteur i .

La contribution du type d'anode et du temps d'électrolyse sur l'abattement de la CBZ était respectivement de 66.7 % et 22.6 % (Figure 4.1). Quant à la consommation énergétique, une contribution de l'intensité de 64 % et du temps d'électrolyse de 23.7 % a été enregistrée (Figure 4.2). Ces résultats révèlent que le type d'anode et le temps d'électrolyse sont les facteurs les plus influents lors de l'application du procédé pour la dégradation de la CBZ.

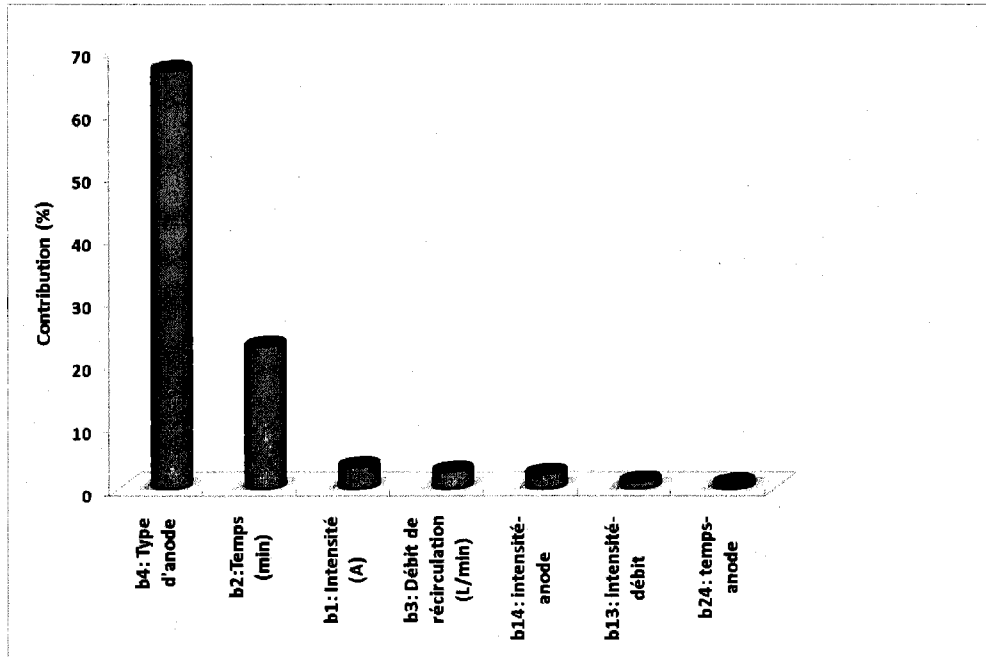


Figure 4.1 Effet par ordre décroissant des différents paramètres et interactions sur la dégradation de la CBZ

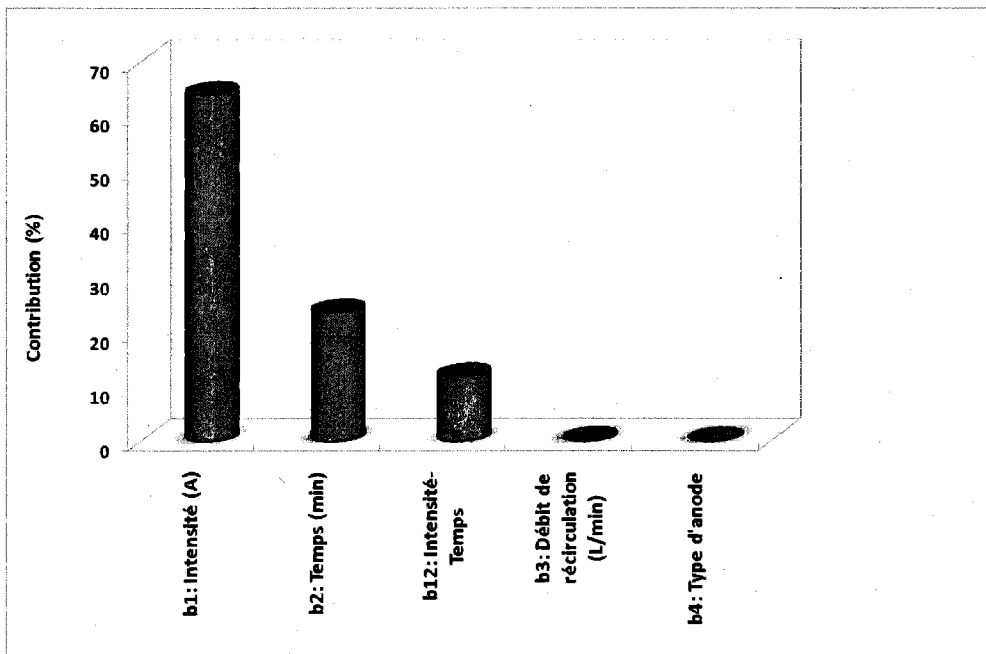


Figure 4.2 Effet par ordre décroissant des différents paramètres et interactions sur la consommation énergétique

La somme de ces deux effets équivaut à 89.3 % sur la réponse étudiée, alors qu'une contribution de 6.3 % est enregistrée pour l'intensité et le Q_R et une contribution de seulement 3.4 % pour la somme des effets d'interactions. L'interaction X_1X_4 (IC et type d'anode) est relativement plus élevée que les autres interactions. L'effet de l'interaction X_1X_4 sur l'abattement de la carbamazépine peut être illustré par la Figure 4.3. La Figure 4.3 a été obtenue comme suit: chaque sommet du carré représente une combinaison des niveaux des deux facteurs: IC et type d'anode. Par exemple, le coin en haut (à droite) correspond à une IC imposé de 3.0 A et une anode de Ti/PbO₂. La valeur de 76.3 % d'abattement représentée dans la cartouche arrondie est obtenue en calculant la moyenne des résultats expérimentaux issus des expériences effectuées avec une intensité de 3.0 A et une anode de Ti/PbO₂ (expériences 13 à 16), soit: $(64.5 + 86.0 + 63.0 + 91.7)/4 = 76.3$. Quand l'IC (variable X_1) est au niveau bas (1.0 A) le type d'anode a une influence importante (influence double), le rendement moyen passant de 29.9 à 60.6 % (soit un gain d'élimination de la CBZ de 30.7 points). En comparaison, lorsque l'IC est élevée (3.0 A), le type d'anode a un effet beaucoup plus marqué, le rendement moyen passant de 31.5 à 76.3 % (soit un gain de 40.8 points). En, conséquence, on constate que l'effet du type d'anode n'est pas constant, mais qu'au contraire il dépend du niveau d'un autre facteur, ici l'IC.

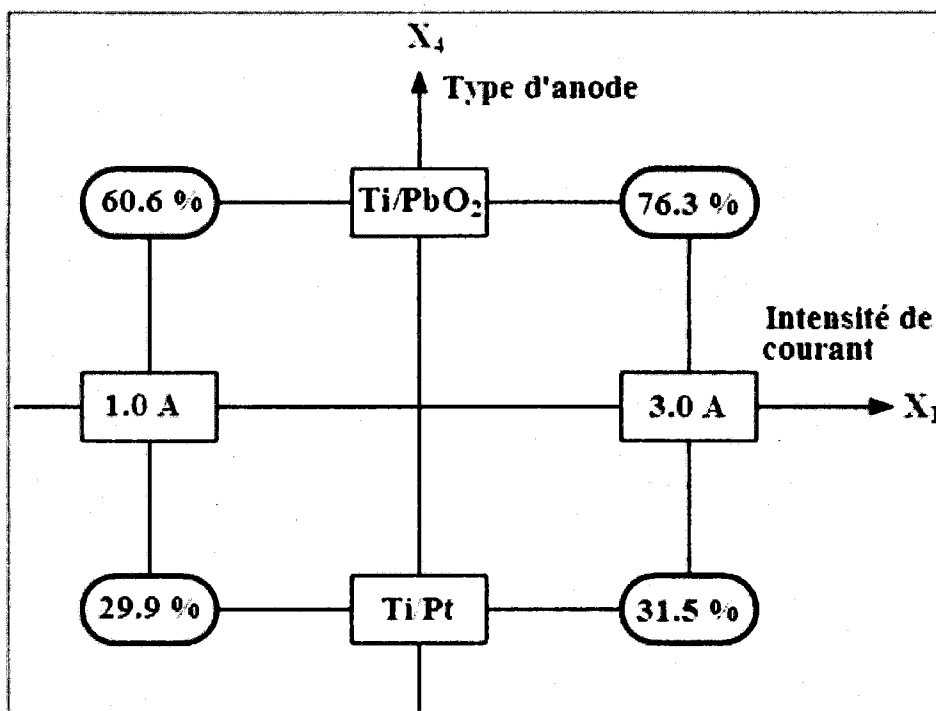


Figure 4.3 Interaction b14 entre l'IC et le type d'anode

Le Tableau 4.2 établit également une comparaison entre les valeurs actuelles et les valeurs prédites du taux d'élimination de la CBZ. Les valeurs relativement faibles de la déviation (entre les valeurs actuelles et les valeurs prédites) indiquent que le modèle linéaire polynomial décrit par l'Équation 74 est satisfaisant.

Tableau 4.2 Plan factoriel, plan d'expérimentation et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ

Essais	Intensité de courant (A)	Temps de traitement (min)	Débit de recirculation (L/min)	Type d'électrode anodique	Dégradation actuelle CBZ (%)	Dégradation prédite CBZ (%)	Déviaton relative
Électrodes anodiques de titane platiné (Ti/Pt)							
1	1.0	40	2.0	Ti/Pt	12.7	14.7	1.41
2	1.0	100	2.0	Ti/Pt	32.0	32.4	0.28
3	1.0	40	4.0	Ti/Pt	27.8	27.4	0.28
4	1.0	100	4.0	Ti/Pt	47.2	45.1	1.48
5	3.0	40	2.0	Ti/Pt	23.1	21.2	1.34
6	3.0	100	2.0	Ti/Pt	36.4	38.9	1.77
7	3.0	40	4.0	Ti/Pt	23.7	24.0	0.21
8	3.0	100	4.0	Ti/Pt	42.6	41.7	0.64
Électrodes anodiques de titane recouvert d'oxyde de plomb (Ti/PbO₂)							
9	1.0	40	2.0°	Ti/PbO ₂	42.8	41.1	1.20
10	1.0	100	2.0°	Ti/PbO ₂	68.0	67.3	0.49
11	1.0	40	4.0	Ti/PbO ₂	50.9	53.8	2.08
12	1.0	100	4.0	Ti/PbO ₂	80.4	80.0	0.28
13	3.0	40	2.0	Ti/PbO ₂	64.5	61.8	1.91
14	3.0	100	2.0	Ti/PbO ₂	86.0	88.0	1.41
15	3.0	40	4.0	Ti/PbO ₂	63.0	64.6	1.13
16	3.0	100	4.0	Ti/PbO ₂	91.7	90.8	0.64

4.2 Optimisation de la dégradation de la CBZ en utilisant une méthodologie de surface de réponse: plan central composite (PCC)

Dans cette partie de l'étude, les valeurs optimales de trois facteurs: l'intensité courante (U_1), le temps d'électrolyse (U_2), le Q_R (U_3), pour la dégradation de la CBZ ont été étudiés pour chaque facteur catégorique (U_4 : Ti/PbO₂ et Ti/Pt, respectivement). Ainsi, l'approche du plan central composite à été utilisée. Elle est constituée par les points uniformément distribués dans l'espace de la variable codée (X_i). En effet, le plan central composite permet d'explorer la totalité de la région expérimentale et d'optimiser la réponse. La réponse expérimentale associée à une matrice du plan central composite est représentée par un modèle de polynôme quadratique décrit comme suit:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} X_i X_j$$

Équation 86

Où:

Y: Réponse expérimentale;

b_0 : Moyenne de la réponse expérimentale;

b_i : Estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y;

b_{ii} : Estimation du second effet du facteur i pour la réponse Y;

b_{ij} : Estimation de l'effet d'interaction entre les facteurs i et j pour la réponse Y.

Les coefficients de ce modèle sont calculés en utilisant la méthode des moindres carrés (Myers et Montgomery, 2002) suivant l'Équation:

$$\text{Équation 87} \quad B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

avec B, vecteur des évaluations des coefficients; X, matrice modèle; Y, vecteur des résultats d'expérience. Les valeurs expérimentales de U_i peuvent être calculées à partir des variables codées X_i utilisant l'Équation suivante:

$$\text{Équation 88} \quad X_i = \frac{U_i - U_{i,0}}{\Delta U_i}$$

$U_{i,0} = (U_{i,max} + U_{i,min}) / 2$, représente les valeurs de U_i au centre du domaine expérimental;

$\Delta U_i = (U_{i,max} - U_{i,min}) / 2$, représente le pas de la variation, avec $U_{i,max}$ et $U_{i,min}$ qui sont les valeurs maximum et minimum respectivement de la variable efficace U_i .

La matrice de PCC permet de décrire une région autour d'une réponse optimale. Elle est composée de la matrice factorielle (2^4) (ci-dessus décrite, expériences 1 à 8) à laquelle est associée une matrice en étoile (expériences 17 à 22 pour Ti/Pt et expériences 29 à 34 pour Ti/PbO₂) et de 12 points au centre du domaine expérimentale (expériences 23 à 28 pour Ti/Pt et expériences 35 à 40) (Tableau 4.3). Pour la matrice en étoile, le α a été choisi afin d'avoir la propriété iso-variance en utilisant la rotation, avec le $\alpha = (N_f)^{1/4} = 1.682$, N_f étant le nombre de points exigés pour la matrice factorielle. Ainsi, le modèle de régression en termes de variables codées a été exprimé par l'équation polynomiale suivante:

Tableau 4.3 Plan central composite et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ

Essais	Matrice expérimentale			Plan expérimental			Efficacité dégradation CBZ (%) (Y1)	Cons. Énergie (kWh/m3) (Y2)
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (A)	U ₂ (min)	U ₃ (L/min)		
Électrode anodique Ti/Pt								
17	-1.68	0	0	0.32	70	3	13.8	0.22
18	1.68	0	0	3.68	70	3	28.7	13.9
19	0	-1.68	0	2	19.5	3	4.8	1.69
20	0	1.68	0	2	120.5	3	43.5	9.20
21	0	0	-1.68	2	70	1.32	21.4	4.70
22	0	0	1.68	2	70	4.68	34.5	5.00
23	0	0	0	2	70	3	34.7	5.23
24	0	0	0	2	70	3	29.4	5.17
25	0	0	0	2	70	3	22.2	5.67
26	0	0	0	2	70	3	27.9	5.5
27	0	0	0	2	70	3	34.5	4.83
28	0	0	0	2	70	3	22.6	4.73
Électrode anodique Ti/PbO₂								
29	-1.68	0	0	0.32	70	3	43.8	0.23
30	1.68	0	0	3.68	70	3	81.3	18.1
31	0	-1.68	0	2	19.5	3	29.1	2.00
32	0	1.68	0	2	120.5	3	86.9	12.2
33	0	0	-1.68	2	70	1.32	56.2	7.43
34	0	0	1.68	2	70	4.68	57.3	7.60
35	0	0	0	2	70	3	66.6	7.43
36	0	0	0	2	70	3	63.9	7.87
37	0	0	0	2	70	3	69	6.73
38	0	0	0	2	70	3	66.8	7.67
39	0	0	0	2	70	3	64.9	7.53
40	0	0	0	2	70	3	65.6	7.07

$$Y_1 = 46.55 + 5.74X_1 + 12.38X_2 + 3.14X_3 + 18.39X_4 - 0.69X_1X_2 - 2.49X_1X_3 + 3.5X_1X_4 + 1.07X_2X_3 + 2.42X_2X_4 - 1.19X_3X_4$$

Équation 89

Avec X_i variant entre -1.682 et + 1.682 et Y_1 représente le pourcentage de la dégradation de la CBZ. En termes de facteurs actuels ou réels, il peut être intéressant d'exprimer une relation empirique entre l'efficacité de dégradation et les variables. Pour chaque facteur catégorique (Ti/Pt and Ti/PbO₂), on a les Équations suivantes:

$$\text{Équation 90} \quad \text{Ti/Pt: } Y_{Ti/Pt}^1 = -18.03 + 8.23U_1 + 0.29U_2 + 8.84U_3 - 2.48U_1U_3$$

$$\text{Équation 91} \quad \text{Ti/PbO}_2: Y_{Ti/PbO_2}^1 = -4.47 + 15.35U_1 + 0.44U_2 + 8.84U_3 - 2.49U_1U_3$$

Où: $0.32 \text{ A} \leq U_1 \leq 3.68 \text{ A}$; $19.5 \text{ min} \leq U_2 \leq 120.5 \text{ min}$; $1.32 \text{ L/min} \leq U_3 \leq 4.68 \text{ L/min}$. Les coefficients du modèle polynôme (modèle quadratique) ont été calculés en utilisant le logiciel de plan d'expérience (Design-Expert 7, 2007 Stat-Ease Inc mineapolis). Le Tableau 4.4 montre l'analyse de la variance (ANOVA) des paramètres de régression de la réponse prédite du modèle quadratique pour l'élimination de la CBZ suite à l'application du procédé EO-SO. Comme on peut le voir, la valeur F du modèle de 63.66 et une valeur faible de la probabilité (Prob > F= 0.0001) indiquent que le modèle est significatif pour l'élimination de la CBZ. Le coefficient de corrélation ($R^2 = 0.9564$) indique que seulement 4.36% de la variation ne peut être expliqué par le modèle empirique. Selon Joglekar et May (1987), R^2 devrait être égal au moins à 0.80 pour que le modèle soit acceptable. La valeur du R^2 ($R^2 = 0.9564$) enregistrée dans la présente étude pour l'élimination de la CBZ est plus élevée que 0.80, indiquant que le modèle de régression explique bien la réaction du procédé EO-SO pour la dégradation de la CBZ.

Tableau 4.4 Résultats d'ANOVA pour le modèle quadratique de surface de réponse pour l'élimination de la DCO et pour la consommation d'énergie électrique

Source	Analyse de la variance				
	d.d.l.a	Somme des carrées	Carrée moyen	Valeur de F	Prob > F
Analyse du modèle pour l'élimination CBZ					
Modèle	10	19536	1953.6	63.66	< 0.0001
Résidus	29	889.9	30.69		
Manque d'ajustement	19	724.1	38.1	2.3	0.089
Erreur pure	10	165.8	16.58		
Analyse du modèle pour la consommation d'énergie					
Modèle	13	846.9	65.2	65.1	<0.0001
Résidus	26	26.02	1		
Manque d'ajustement	16	24.5	1.53	10.05	0.0004
Erreur pure	10	1.52	0.15		

a Degré de liberté; $R^2 = 0.9564$ (l'élimination de la CBZ); $R^2 = 0.9702$ (pour la consommation d'énergie); F (coefficient de Fisher).

Dans le cas de la consommation d'énergie (Y_2), le modèle de régression en termes de variables codées peut être également exprimé par l'Équation polynomiale suivante:

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 6.31 + 4.55X_1 + 2.68X_2 + 0.17X_3 + 0.58X_4 + 1.93X_1X_2 \\
 & + 0.12X_1X_3 + 0.18X_1X_4 + 0.024X_2X_3 + 0.13X_2X_4 \\
 & + 0.032X_3X_4 + 0.52X_1^2 - 0.14X_2^2 - 0.17X_3^2
 \end{aligned}$$

Équation 92

L'analyse de la variance (ANOVA) des paramètres de régression du modèle quadratique de surface de réponse prévue pour la consommation d'énergie montre que le modèle est significatif (valeur F de 65.1 et une valeur de probabilité basse $Pr > F = 0.0001$). La valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0.9702$) indique que seulement 2.18% de toute la variation ne pourrait pas être expliqué par le modèle empirique. La valeur du R^2 ($R^2 = 0.9702$) enregistrée pour la consommation d'énergie est plus élevée que 0.80 et indique que le modèle de régression correspond bien à la réaction liée à l'énergie consommée dans le procédé EO-SO.

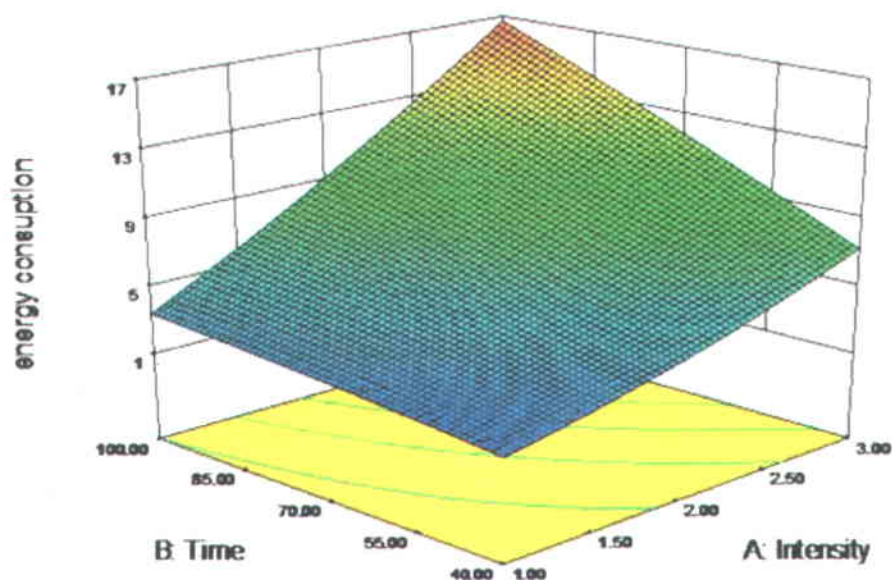


Figure 4.4 Courbe tridimensionnelle de l'effet du temps d'électrolyse et de l'IC sur la consommation énergétique (Ti/PbO₂ a été choisie comme matériau d'anode avec un débit de 2 L/min au centre du domaine expérimental)

La représentation tridimensionnelle de l'effet significatif du temps d'électrolyse et de l'intensité au centre du domaine expérimental, sur la consommation énergétique en utilisant l'anode Ti/PbO₂ est présentée dans la Figure 4.4.

L'effet du temps de traitement et de l'intensité sur l'efficacité d'élimination de la carbamazépine est illustré par la Figure 4.5 (courbe isoréponse). Quand le Q_R est maintenu constant à 2 L/min (débit maintenu au centre du domaine expérimental), l'efficacité d'élimination du CBZ augmente avec le temps de traitement et ce, pour toutes les intensités de courant imposé. Comme on peut le voir sur la courbe d'isoréponse (Figure 4.5), plus de 80 % d'abattement de la CBZ peut être obtenu en maintenant un débit de 2.0 L/min (au centre du domaine expérimental) et en imposant des intensités de courant supérieures à 2.20 A et des temps de traitement supérieurs à 100 min. Pour obtenir des taux de dégradation élevés et réduire le temps de traitement, les valeurs d'IC deviennent relativement importantes. Par exemple, pour une IC relativement faible de 1.5 A, un temps de traitement supérieur à 95 min est requis pour obtenir une efficacité de dégradation supérieure à 70 %, alors qu'un temps d'électrolyse de 70 min est requis lorsque

que l'IC croit à 3.0 A. En termes d'optimisation, le temps de traitement a un impact significatif sur l'élimination de la CBZ. Ces résultats sont en accord avec les études obtenues par Zaviska *et al.* (2010), sur l'oxydation de la chlortétracycline, montrant que pour une intensité relativement faible de 1.6 A, un temps de 60 min de traitement est exigé pour réaliser une élimination efficace de chlortétracycline de plus de 90 %, tandis que pour 3 A seulement 25 min a été exigé pour un même rendement.

Dans l'optique de déterminer rigoureusement les conditions optimales de dégradation de la CBZ en termes de coût et d'efficacité, la consommation de l'énergie électrique lors de l'électrolyse doit être prise en compte. Les critères qui ont été retenus pour assurer une optimisation des conditions de traitement de l'effluent sont les suivants: i) minimiser autant que possible le temps de traitement et l'IC afin de réduire le coût du traitement; ii) maximiser le rendement d'élimination de la CBZ. En se basant sur ces critères exigés, le logiciel Design-Expert version7 propose une solution intéressante (essai 41), en utilisant l'électrode de Ti/PbO₂. La solution est présentée au Tableau 4.5. Ce Tableau compare également la réponse expérimentale et la réponse prédite par le modèle dans les conditions optimales. Un abattement de CBZ (76.7 %) a été prédit par le modèle comparativement à une valeur de 74.9 % mesurée expérimentalement, soit une déviation relative de 1.8 points. Le modèle est donc bien ajusté et adapté à la dégradation de la CBZ. Les conditions optimales proposées par le logiciel (Essai 41) utilisant l'électrode de Ti/PbO₂ prévoit un coût de traitement de 0.34 \$/m³. Ce coût de traitement a été estimé en considérant un coût unitaire de l'électricité de 0.060 \$US /kWh et un coût unitaire d'électrolyte de 0.3 \$US/kg Na₂SO₄.

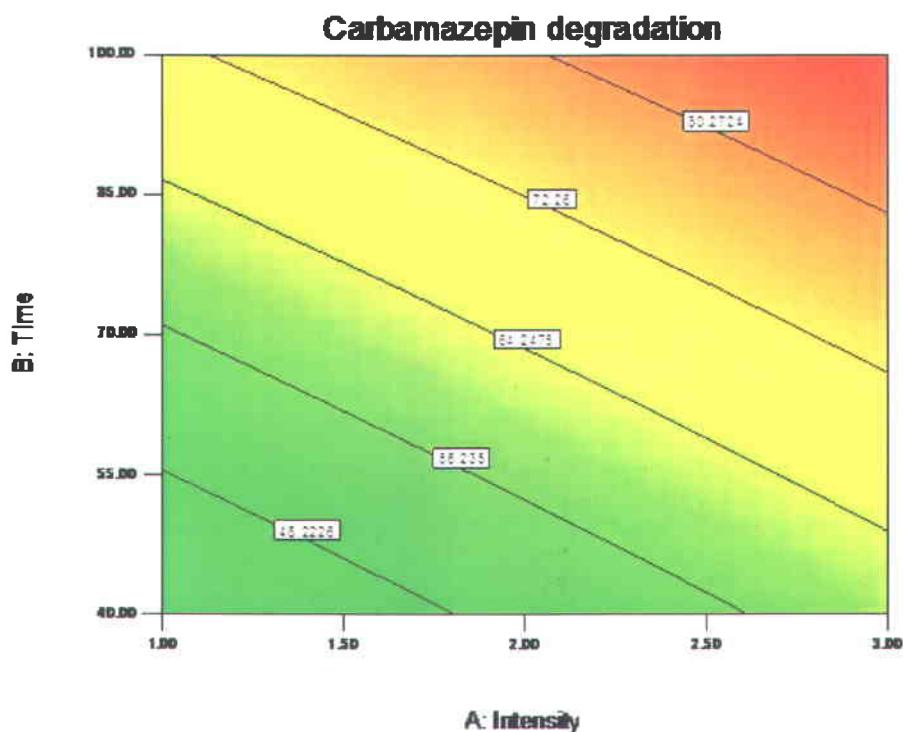


Figure 4.5 Courbe isoréponse de l'effet de l'intensité et du temps sur la dégradation de la carbamazépine (Ti/PbO₂ a été choisie comme matériau d'anode avec un débit de 2 L/min au centre du domaine expérimental)

Tableau 4.5 Comparaison des réponses théoriques et expérimentales enregistrées lors du traitement d'effluent synthétique contaminé par la CBZ

Essai	Facteur				Réponse prédite		Réponse expérimentale		
	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	Efficacité de dégradation (%)	Énergie consommée (kWh/m ³)	Efficacité de dégradation (%)	Énergie consommée (kWh/m ³)	Coût de traitement ^a (\$/m ³)
41	1 A	100 min	4 L/ min	Ti/PbO 2	76.7	3.35	74.9	3.12	0.34

^a Le coût total de traitement inclus seulement les coûts d'énergie et de consommation d'électrolyte.

D'après les résultats ci-dessus indiqués, la cellule électrolytique comprenant des électrodes anodiques Ti/PbO₂ et opérée à une IC de 1.0 A pendant une période de 100 min donnait de meilleurs résultats en termes de coût et d'efficacité pour l'oxydation de la CBZ. Ces conditions ont été répétées (en triplicata) et la concentration résiduelle de CBZ a été analysée par chromatographie liquide couplée à un spectrophotomètre de masse (CL/SM-SM) au lieu et place de l'analyse par spectroscopie UV-Visible.

Tableau 4.6 Concentrations résiduelles de carbamazépine et de composés pharmaceutiques dans l'effluent non traité et dans l'effluent traité mesurées lorsque les conditions optimales sont appliquées (Anode = Ti/PbO₂; IC =1.0 A; temps d'électrolyse = 100 min; Q_R = 4.0 L/min)

Composés	Unités	Effluent non traité	Effluent traité	Limite de détection
Acide salicylique	ng/L	470	800	55
Acide clofibrique	ng/L	<5.0	< 5.0	5.0
Ibuprofène	ng/L	< 6.0	< 6.0	6.0
Gemfibrozil	ng/L	<5.0	< 5.0	5.0
Caféine	ng/L	<13	< 13	13
Chlorophène	ng/L	<7.0	< 7.0	7.0
Fénopropène	ng/L	< 11	< 11	11
Naproxène	ng/L	< 20	< 20	20
Triclosane	ng/L	84	79	6.0
Kétoprofène	ng/L	<6.0	< 6.0	6.0
Acide diclofénacique	ng/L	< 5.0	< 5.0	5.0
Carbamazépine	ng/L	4500	700	5.0
Pentoxifylline	ng/L	<23	< 23	23
Fénofibrate	ng/L	< 11	< 11	11
Mestranol	ng/L	< 8.0	< 8.0	8.0
Bezafibrate	ng/L	<9.0	< 9.0	9.0
Indométhacine	ng/L	<10	< 10	10

Le Tableau 4.6 compare l'effluent non traité et l'effluent traité par EO-SO. À l'exception de l'acide salicylique, du triclosane et du CBZ, les autres concentrations des composés pharmaceutiques mesurées dans l'effluent initial sont en dessous de la limite de détection. Une concentration de 4500 ng CBZ/L a été enregistrée dans l'effluent non traité, alors qu'une concentration résiduelle de 700 ng/L a été mesurée dans l'effluent électrolysé, soit un taux d'élimination de 84 %. Ce taux d'enlèvement mesuré (grâce à l'analyse effectuée au LC/MS-MS) est légèrement supérieur à celui calculé précédemment par (77 %) la mesure de l'absorbance UV_{356nm} . Les concentrations initiales en CBZ qui n'étaient pas les mêmes (20 mg/L lors de l'analyse aux UV et 4.5 µg/L lors de l'analyse au LC/MS-MS) pourraient en partie expliquer cette différence. Par ailleurs, l'analyse du triclosane et de l'acide salicylique dans l'effluent initial indiquaient des concentrations de 84 ng/L et de 470 ng/L, respectivement. Par comparaison, suite à l'application du procédé électrolytique la concentration du triclosane (79 ng/L) est restée quasiment la même, alors que la concentration en acide salicylique augmentait à 800 ng/L dans l'effluent électrolysé (soit une augmentation de 41% en acide salicylique). Un tel résultat signifie qu'une fraction de la CBZ (molécule principale de départ) se transformerait en acide salicylique (sous-produit d'oxydation).

4.3 Vérification des performances du procédé EO-SO: mise en évidence de l'effet direct et indirect du courant électrique lors de l'oxydation électrolytique de la CBZ

4.3.1 Mise en évidence des deux effets simultanés en comparaison avec un essai contrôle

Dans la suite de notre étude, l'action de l'oxydation directe à l'anode (avec production du radical $^{\circ}OH$) et l'oxydation électrochimique indirecte par l'intermédiaire de médiateurs est montrée, tels que le radical hydroperoxyde HO_2° et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la dégradation de la carbamazépine. Les essais ont été réalisés avec les paramètres expérimentaux optimisés en utilisant à l'anode le Ti/PbO_2 , une intensité de 1.0 A et un débit de 4 L/min pendant 100 min. Ces essais ont également permis de vérifier la concentration résiduelle de H_2O_2 lors de l'électrolyse. Pour ce faire, un essai contrôle a été effectué en recirculant l'effluent synthétique contenant 20 mg/L de CBZ et 500 mg/L Na_2SO_4 sans imposition du courant électrique. Ceci a permis d'évaluer la contribution réelle de l'électrolyse (effets direct et indirect du courant électrique) pour la dégradation de la CBZ versus les phénomènes d'adsorption du polluant

pouvant être observés sur les parois du réacteur et sur les conduites de canalisation d'eau de l'unité expérimentale. Les concentrations résiduelles de CBZ au cours du temps avec ou sans intensité courant sont indiqués dans la Figure 4.6. La dégradation de CBZ est importante au cours du temps et atteint environ 75 % après 100 min. Cette valeur de dégradation relativement élevée pour un composé réfractaire comme la CBZ montre bien qu'il y a une oxydation anodique directe qui intervient lors de l'électrolyse. La diminution de la concentration de CBZ au cours de l'essai contrôle est probablement attribuée au dépôt d'une fraction de CBZ sur les parois de la cellule électrolytique, sur les conduites de canalisation d'eau de l'unité expérimentale ou sur le FC. La contribution réelle de l'électrolyse (combinant à la fois les effets direct et indirect) pour la dégradation de la CBZ peut-être calculée en soustrayant le rendement d'élimination de la CBZ obtenu avec imposition de l'IC de celui enregistré en l'absence de l'IC. Le rendement d'élimination obtenu sans imposition de courant est de l'ordre 1.5 %. On peut donc déduire que dans nos conditions expérimentales, le rendement réel de la dégradation de CBZ utilisant les deux effets (direct et indirect) est environ 73.5 %. Des analyses ont été par la suite réalisées afin d'estimer la quantité de H_2O_2 consommée lors de l'application du procédé EO-SO pour la dégradation de CBZ.

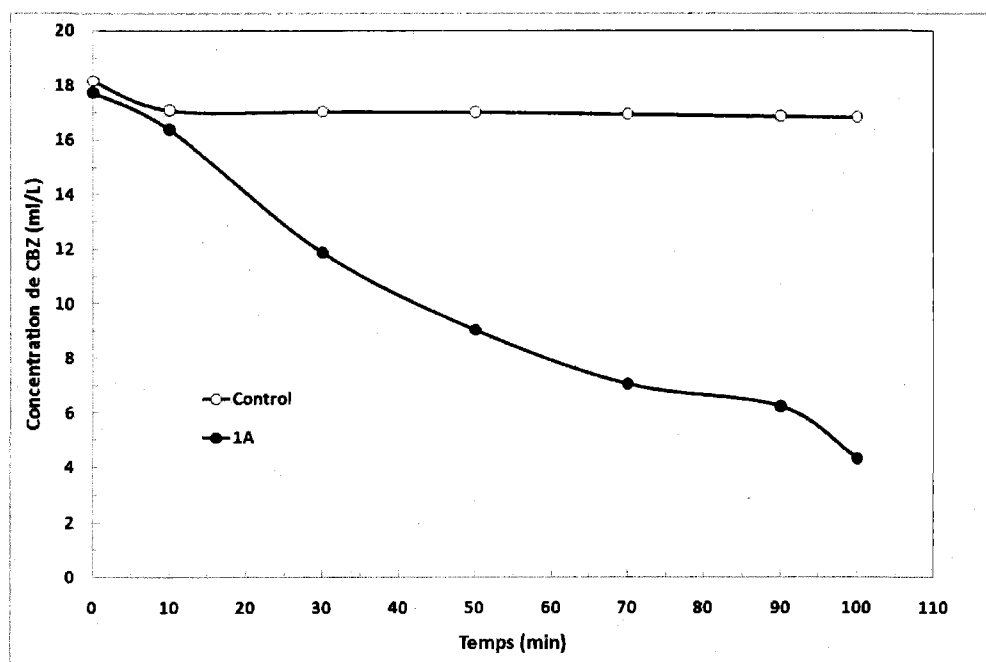


Figure 4.6 Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0$ A; $Q_R = 4$ L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $Na_2SO_4 = 500$ mg/L)

Pour ce faire, une électrolyse ($I = 1.0 \text{ A}$) d'une solution contenant 500 mg/L de Na_2SO_4 (utilisé comme électrolytes de support) sans ajout de CBZ a été effectuée et des échantillons ont été prélevés toutes les 20 min afin de déterminer la concentration en H_2O_2 . Puis, un autre essai a été effectué dans les mêmes conditions, mais cette fois en présence de CBZ. Les résultats sont indiqués dans la Figure 4.7. La concentration de H_2O_2 a augmenté de 0 à 6.2 mg/L pendant l'électrolyse de la solution synthétique en l'absence de CBZ. En présence du CBZ, la concentration résiduelle en H_2O_2 augmente de 0 à 4.8 mg/L . Ainsi, une concentration 1.4 mg/L a été consommée dans le processus de dégradation de la CBZ après 100 min d'électrolyse. À travers cette expérimentation, il a été possible de confirmer à nouveau que le système génère du H_2O_2 à la cathode (FC) dont une partie est consommée lors du processus d'oxydation de la CBZ. Cependant, il n'a pas été possible de montrer quantitativement l'apport de l'oxydation indirecte sur la CBZ lors de cette expérience. Certains auteurs (Baudin *et al.*, 2000; Warner 2007) affirment que l'oxydation par H_2O_2 peut s'effectuer de manière efficace mais ne permet pas une combustion complète des composés organiques. Pour y parvenir il faudrait une concentration beaucoup plus élevée de H_2O_2 ou un ajout de Fe^{2+} pour produire le radical hydroxyle HO^\bullet , qui est un agent oxydant très puissant ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) capable de dégrader les polluants réfractaires (Dhooge 1994; Lombrana *et al.*, 1997; Do et Yeh, 1998; Denil, 2003). L'efficacité de l'élimination de la CBZ peut être considérablement améliorée en couplant, dans une même cellule électrolytique l'oxydation cathodique et anodique par production des oxydants puissants dans des conditions optimales.

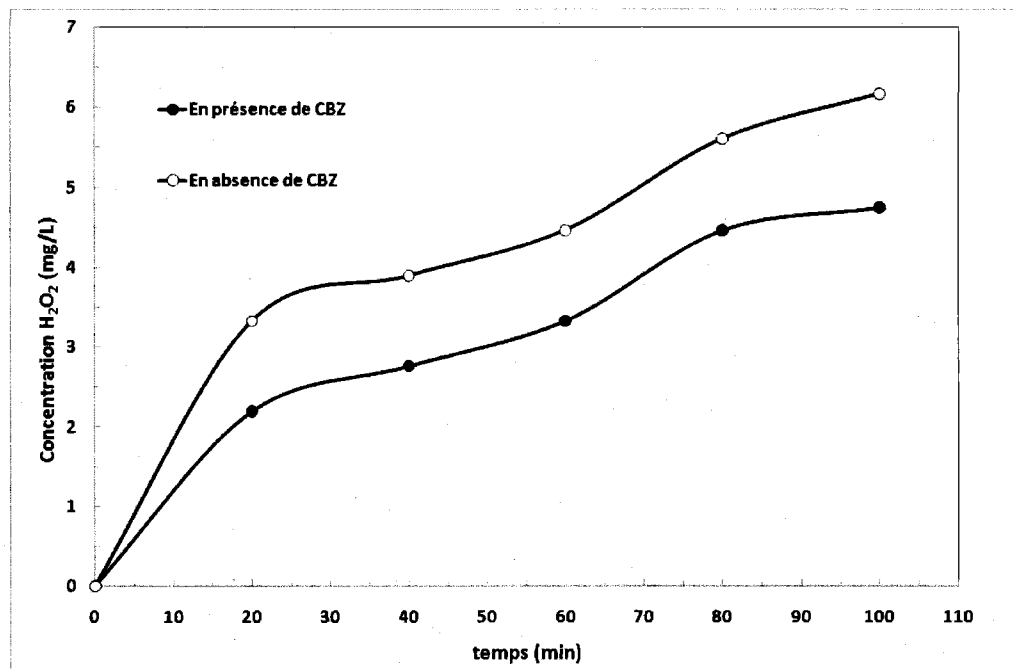


Figure 4.7 Concentration de H₂O₂ en absence et en présence de CBZ (I = 1.0 A; Q_R = 4 L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte Na₂SO₄ = 500 mg/L)

4.3.2 Contribution de l'effet indirect à l'oxydation de la CBZ

Des essais complémentaires ont donc été réalisés afin de mettre clairement en évidence la contribution de l'effet indirect seul par rapport à l'effet direct lors de la dégradation de la CBZ par le processus EO-SO. Il est essentiel de comprendre l'aspect mécanistique de dégradation de la CBZ et de savoir si le polluant est principalement détruit à la surface d'électrode anodique dû à la génération de radical hydroxyle (effet direct) ou si la dégradation du CBZ est principalement attribuée à l'effet indirect par H₂O₂ produit électrochimiquement. Les essais ont été effectués avec les paramètres optimisés en utilisant à la cathode le FC, à l'anode le Ti/PbO₂, une IC de 1.0 A et un Q_R maintenu à 4.0 L/min. Lors de cette expérimentation, une solution synthétique contenant 500 mg/L de Na₂SO₄ (électrolytes de support) a été électrolysée pendant 100 min en l'absence du polluant cible (la CBZ). Des échantillons ont été prélevés dans des béciers toutes les 10 ou 20 min contenant du H₂O₂ dont la concentration a été déterminée. Ces échantillons ont été individuellement dopés en dehors de la cellule électrolytique par 20 mg/L de CBZ et le mélange a été agité pendant 30 min pour faire agir H₂O₂ sur la CBZ. En outre, une solution synthétique contenant 500 mg/L de Na₂SO₄ et ne contenant aucun oxydant a été contaminée de la même manière par 20 mg/L de CBZ (essai contrôle) et analysée simultanément. Les

mesures des concentrations résiduelles de CBZ ont été réalisées par spectrophotomètre à UV visible. Après 100 min d'électrolyse, l'efficacité de dégradation de CBZ par effet indirect (effet du seul peroxyde) atteignait 12 %. Il n'y a pas eu de diminution de la concentration de la CBZ pendant l'essai de contrôle.

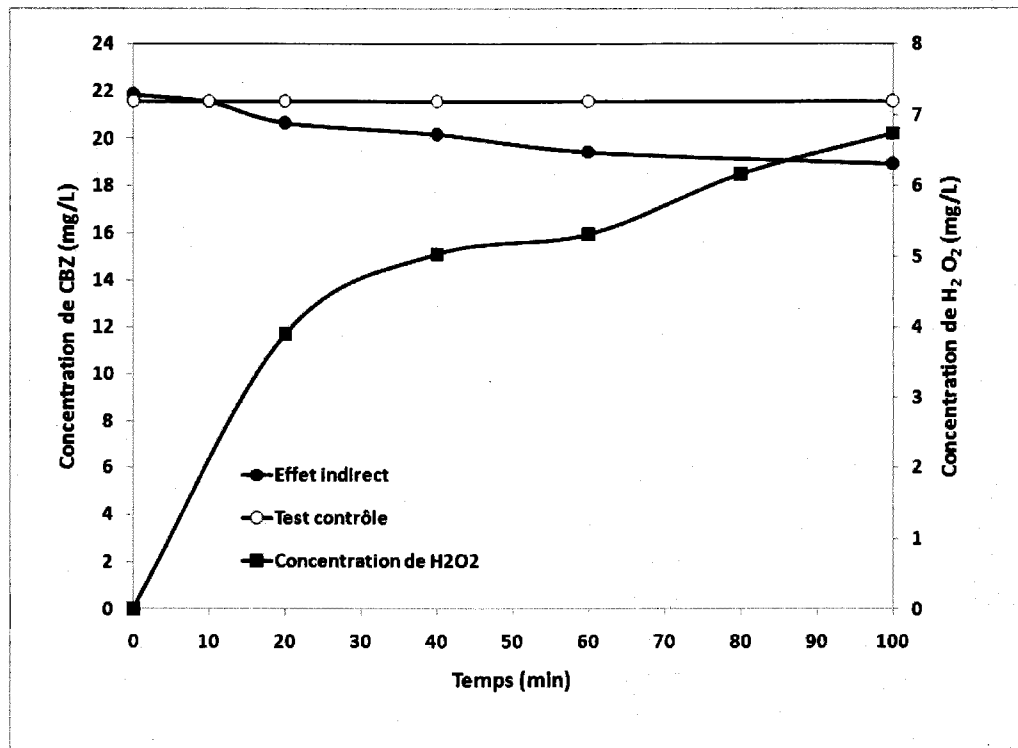


Figure 4.8 Dégradation de CBZ par effet indirect (H_2O_2) au cours du temps ($I = 1.0$ A; $Q_R = 4$ L/min; Épaisseur de feutre = 1.2 cm; électrolyte $Na_2SO_4 = 500$ mg/L)

4.3.3 Contribution de l'effet direct à l'oxydation de la CBZ

Afin de déterminer la contribution de l'oxydation anodique seule, des essais ont été réalisés en gardant à l'anode le Ti/ PbO_2 et en retirant le FC. Le titane (Ti) a été utilisé comme électrode cathodique. Les paramètres expérimentaux optimisés ($I = 1.0$ A, $Q_R = 4$ L/min pendant 100 min) ont été imposés lors de l'électrolyse d'une solution synthétique contenant 20 mg/L de CBZ et 500 mg/L Na_2SO_4 . Un essai contrôle a également été effectué en recirculant la solution synthétique sans imposition du courant électrique (Figure 4.9).

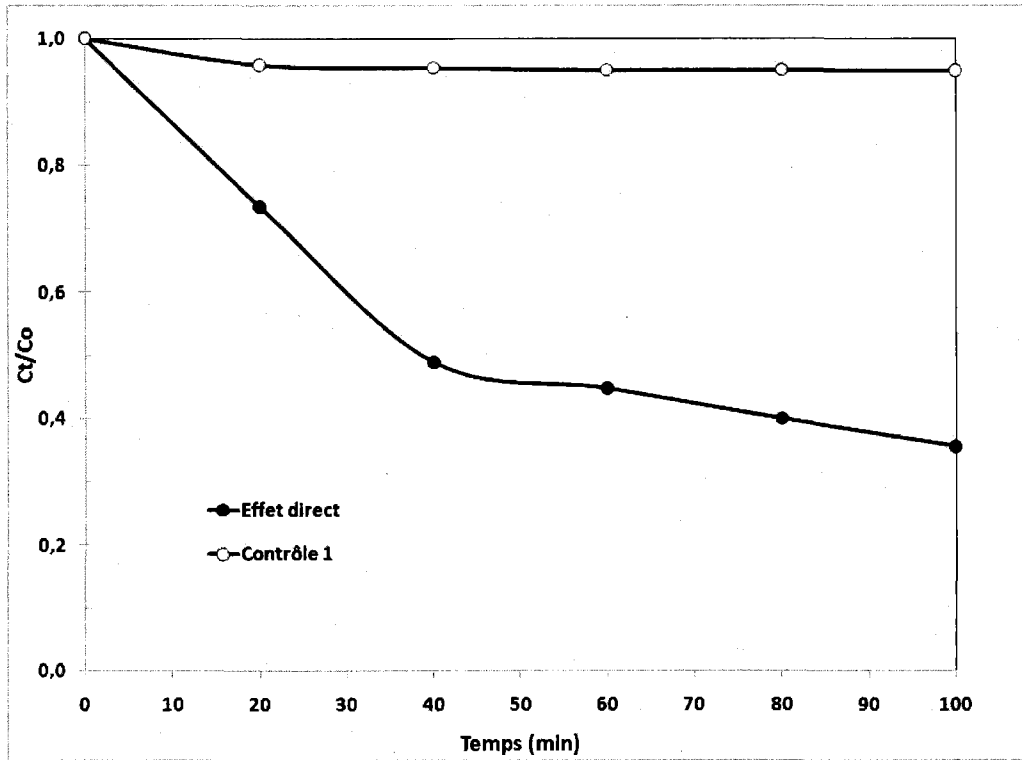


Figure 4.9 Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$; $C_t/C_0=f(t)$)

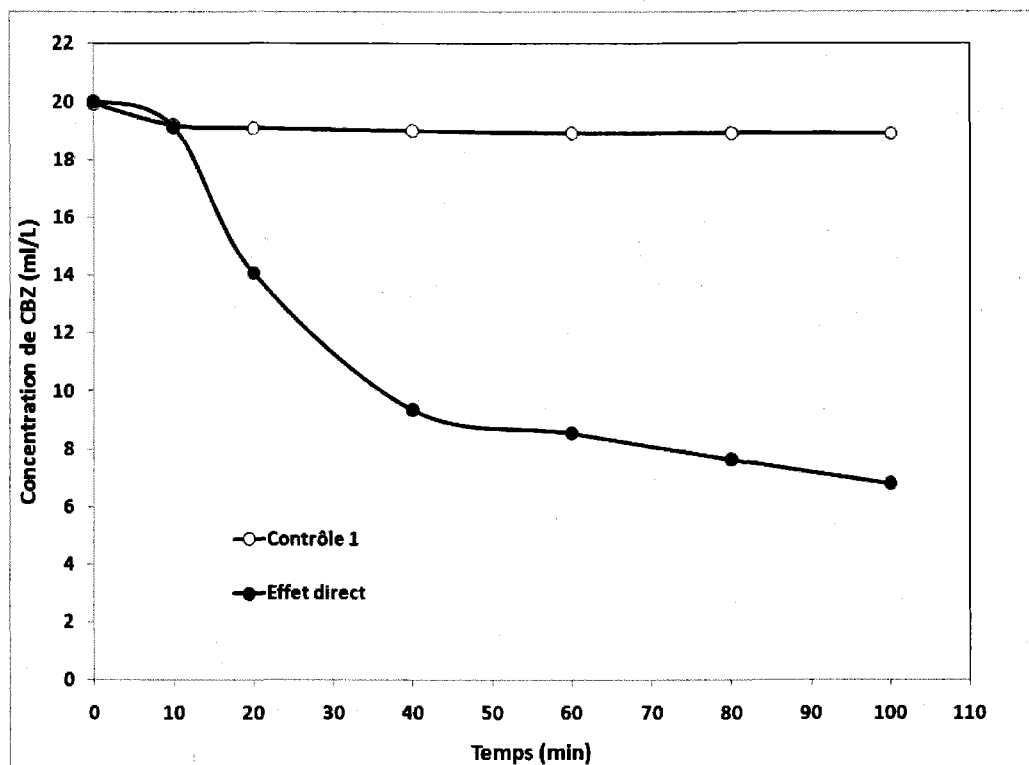


Figure 4.10 Dégradation de CBZ par électrolyse au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$; $[\text{CBZ}] = f(t)$)

Les concentrations résiduelles de CBZ ont été mesurées périodiquement par spectrophomètre à UV visible. Les résultats sont indiqués dans la Figure 4.10. Une dégradation de 66.3 % de CBZ par effet direct seul à l'anode a été enregistrée après 100 min d'électrolyse. L'essai contrôle présente un taux d'enlèvement de 1.5 % de CBZ. On peut donc déduire que dans nos conditions expérimentales, le rendement réel de la dégradation de CBZ par effet direct seul est d'environ 64 %. La Figure 4.11 montre une superposition des résultats obtenus par l'effet indirect seul, l'effet direct seul et les deux effets simultanés. L'élimination de la CBZ est majoritairement attribuée à l'action directe du courant électrique (production de radicaux hydroxyles) par rapport à l'action indirecte attribuée au peroxyde d'hydrogène.

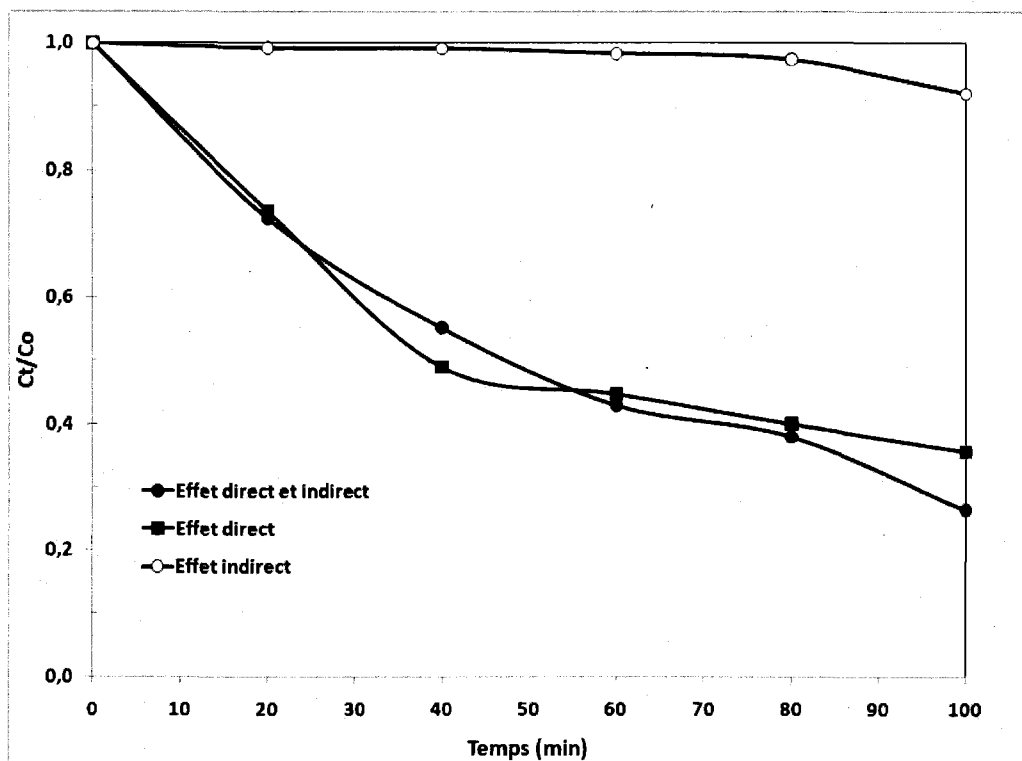


Figure 4.11 Dégradation de CBZ par les trois différents effets (au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$; $C_t/C_0=f(t)$)

4.3.4 Évaluation de sous produits de dégradation de la CBZ

Les essais précédents ont permis de mettre en évidence les contributions des effets direct, indirect et l'emploi combiné de ces deux effets lors de la dégradation de la CBZ. L'emploi combiné des deux effets (direct et indirect) a permis une dégradation plus importante comparativement à l'action du seul peroxyde (effet indirect) ou comparativement à l'action directe seule réalisée exclusivement sur l'électrode anodique (action des radicaux hydroxyles). En revanche, la dégradation de la CBZ était majoritairement attribuée à l'action des radicaux hydroxyles (effet direct). Dans l'optique de vérifier les performances du système électrolytique sur des concentrations initiales de CBZ relativement faibles (se rapprochant de la réalité) et de suivre éventuellement la formation de sous-produits, des essais complémentaires ont été entrepris. Pour ce faire, une concentration initiale de CBZ autour de $100 \mu\text{g/L}$ a été imposée. Le

traitement électrolytique a été effectué en utilisant les électrodes de Ti/PbO₂ (anode) et de Ti (cathode) et ce, en l'absence de FC. Cette disposition visait à mettre en évidence l'efficacité de l'effet direct seul pour une concentration initiale de CBZ de l'ordre du microgramme. Deux intensités de courant (1.0 et 3.0 A) ont été imposées. Les concentrations résiduelles de CBZ ont été suivies ainsi que deux sous-produits (l'acridine et l'acide amino benzoïque) par LC/MS-MS. L'acridine (composé de trois noyaux aromatiques) et l'acide amino-benzoïque (composé d'un noyau aromatique) sont des composés souvent identifiés dans la littérature comme étant des sous-produits d'oxydation de la CBZ (Vogna et *al.*, 2003; Petrovic et Barcelo, 2007; Breton et Hillaire-Buys, 2008; Zhang et *al.*, 2008). Le Tableau 4.7 présente les concentrations résiduelles de ces composés. Des concentrations de CBZ en dessous de la limite de détection ont été enregistrées au bout de 10 et 20 min d'électrolyse pour des intensités de courant imposé de 3.0 et 1.0 A, respectivement. Les concentrations résiduelles d'acridine et d'acide amino-benzoïque sont restées inférieures à la limite de détection tout au long de l'électrolyse. Il n'y avait donc pas de formation de sous-produits ciblés, alors qu'une disparition quasi totale de la CBZ a été enregistrée. Dans l'optique de vérifier s'il s'agit d'une simple transformation de la CBZ en d'autres sous-produits (non identifiés) ou d'une oxydation totale en CO₂ et H₂O, il est prévu de suivre l'évolution du COT au cours de l'électrolyse.

Tableau 4.7 Identification des sous-produits de la carbamazépine dans une solution synthétique électrolysée au cours du temps (Anode = Ti/PbO₂; Cathode Ti IC =1.0 A et 3 A; temps d'électrolyse = 100 min; Q_R = 4.0 L/min)

Intensité	Carbamazépine (µg/L)	Enlèvement (%)	Acridine (µg/L)	Acide aminobenzoïque (µg/L)
Limite de détection	2		4	4
3A Brute	105		< 2	< 2
T0	103		< 2	< 2
T10	< 2	>98	< 2	< 2
T20	< 2	>98	< 2	< 2
T40	< 2	>98	< 2	< 2
T60	< 2	>98	< 2	< 2
T90	< 2	>98	< 2	< 2
T100	< 2	>98	< 2	< 2
1A Brute	90		< 2	< 2
T0	81	-	< 2	< 2
T10	14	83	< 2	< 2
T20	< 2	>98	< 2	< 2
T40	< 2	>98	< 2	< 2
T60	< 2	>98	< 2	< 2
T90	< 2	>98	< 2	< 2
T100	< 2	>98	< 2	< 2

4.3.5 Analyse de COT

Compte tenu du fait que les concentrations résiduelles de la CBZ en fin d'électrolyse et celles de l'acridine ainsi que celles de l'acide amino-benzoïque étaient en dessous de la limite de détection, il était important de vérifier s'il y avait une minéralisation totale ou partielle de la CBZ (présence de ses sous produits). La Figure 4.12 montre une décroissance lente du COT au cours du temps. La concentration de COT est passée d'une concentration initiale de 22.6 ± 0.4 mg/L à une concentration résiduelle de 17.7 ± 0.1 mg/L au bout de 100 min d'électrolyse. L'abattement relativement faible du COT (22.6 %) en comparaison à celui de la CBZ (> 98 %) (Figure 4.12; Tableau 3.7) indique qu'une fraction de la CBZ est oxydée en H₂O et CO₂ (minéralisation partielle). La majorité de la CBZ a été probablement transformée en petites molécules qui ont contribué à réduire la demande en O₂ de la solution traitée, indiquant qu'il y a possiblement une présence de sous-produits qui n'ont pu être identifiés précédemment.

L'association des effets direct et indirect permet une dégradation plus importante (environ 74 %) que le seul peroxyde (12 %) et l'action seule de l'oxydation anodique (64 %). La dégradation de la CBZ est majoritairement attribuée à l'effet direct dont l'allure de la courbe est quasi semblable à celle des deux effets combinés. Le radical hydroxyle HO° produit à l'anode (effet direct) est un agent oxydant très puissant, $E^\circ = 2.8 \text{ V/ENH}$ qui conduit à la déshydrogénation ou à l'hydroxylation des composés organiques les plus réfractaires (Warnier, 2007; Dirany, 2010).

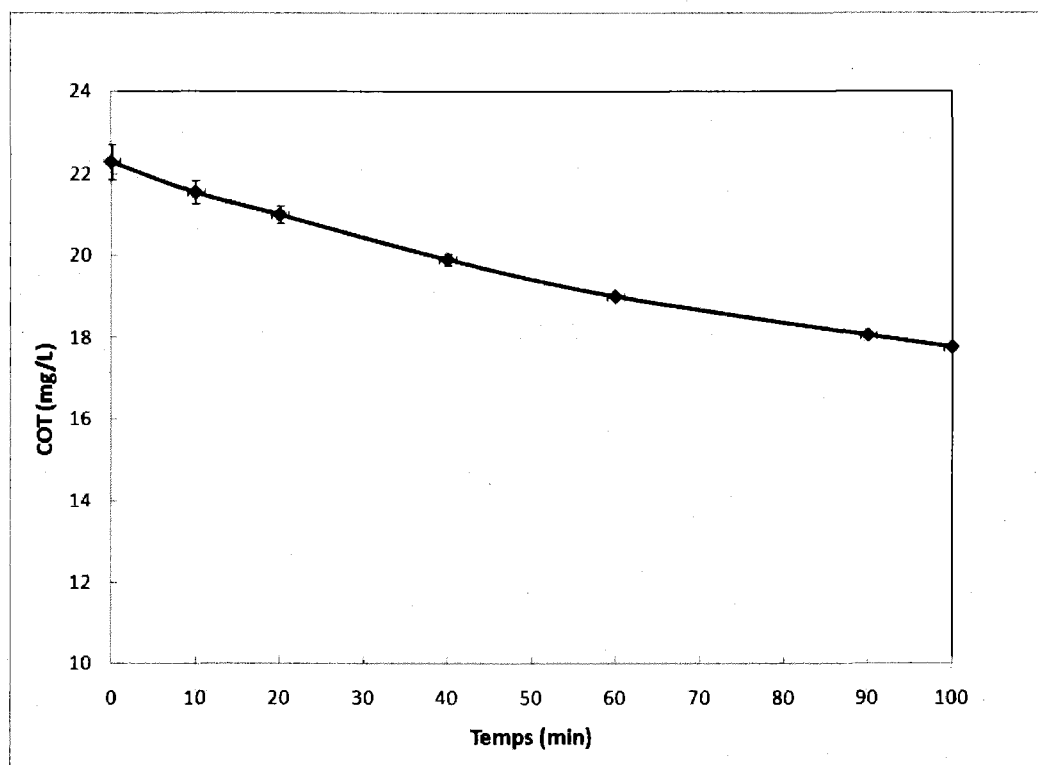


Figure 4.12 Abattement du COT par effets direct au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Anode Ti/PbO_2 ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$; $[\text{CBZ}] = f(t)$)

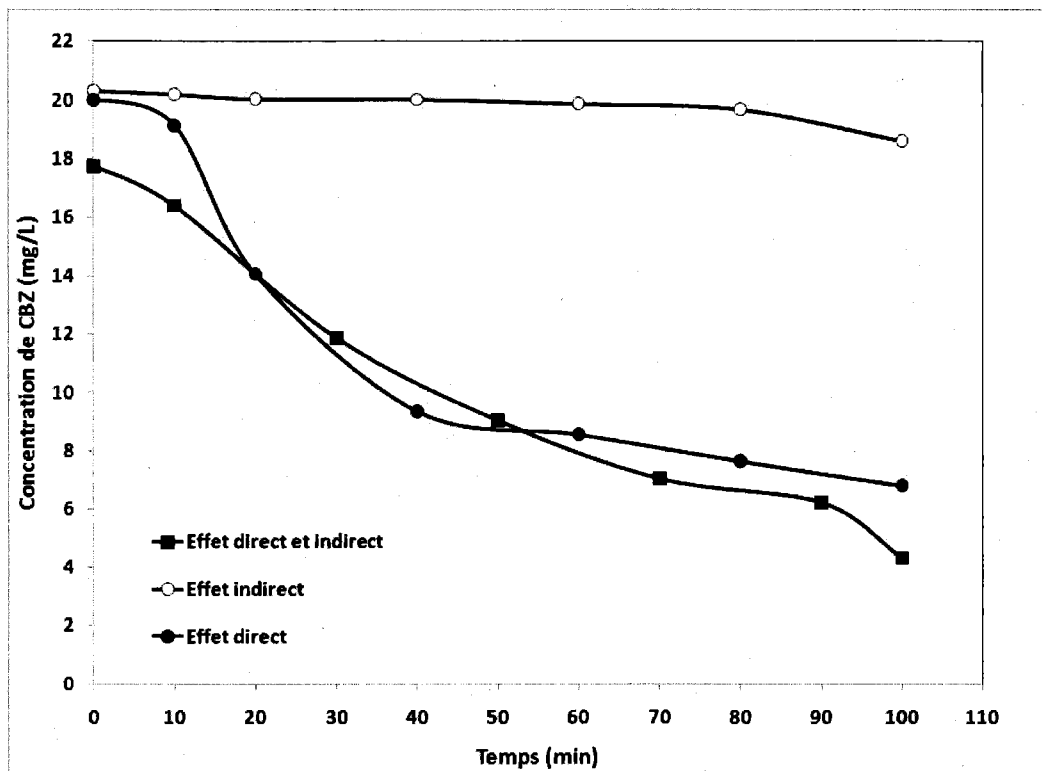


Figure 4.13 Dégradation de CBZ par les trois différents effets (au cours du temps ($I = 1.0 \text{ A}$; $Q_R = 4 \text{ L/min}$; Épaisseur de feutre = 1.2 cm ; électrolyte $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 500 \text{ mg/L}$); $[\text{CBZ}] = f(t)$)

4.4 Conclusion

Un plan d'expérience a été appliqué pour déterminer les conditions optimales de dégradation de la CBZ. Le plan factoriel a démontré que l'anode et le temps sont des paramètres les plus influents lors de la dégradation de la CBZ par le procédé EO-SO. La contribution de l'effet de ces deux paramètres sur la réponse est estimée à environ 90 % alors que les effets de l'intensité, du Q_R et les autres interactions représentent moins de 10 %. Subséquemment un plan central composite a été employé pour définir les conditions optimales de dégradation de CBZ. Le type d'anode et le temps se sont révélés être les paramètres les plus importants dans la dégradation de la CBZ. Ils ont des effets positifs sur la réponse. L'utilisation de l'anode Ti/PbO₂, à une intensité de 1.0 A pendant 100 min a été retenue comme étant les conditions optimales en terme de coût et d'efficacité. Dans ces conditions expérimentales on a obtenu 77 % d'abattement de CBZ pour un coût total de 0.34 \$/m³. Les essais de dégradation de la CBZ ont montré que le couplage électrochimique d'une oxydation anodique sur une électrode Ti/PbO₂ et d'une oxydation indirecte à la cathode est relativement efficace. L'association des effets direct et indirect permet une dégradation plus importante (74 %) que le seul peroxyde (12 %) et l'action seule de l'oxydation anodique (64 %).

5 TRAITEMENT TERTIAIRE D'EFFLUENT DE TYPE FOSSE SEPTIQUE PAR LE PROCÉDÉ D'ÉLECTROXYGÉNATION-SUPEROXYDATION

Les eaux usées domestiques (EUD) contiennent des concentrations non négligeables de polluants organiques, inorganiques et microbiens. Ils peuvent en particulier contenir des polluants organiques difficilement oxydables par voie biologique ou chimique. Le rejet de tels effluents dans l'environnement peut entraîner une demande excessive d'oxygène dans les eaux réceptrices. Dans l'optique de produire des effluents respectant les normes de rejets, le procédé EO-SO a été étudié comme traitement tertiaire pour la désinfection, l'élimination de la DCO réfractaire et la décoloration des eaux usées domestiques de type FS. Les effluents ont été prélevés à la sortie d'une unité de biofiltration (procédé Ecoflo™) spécifiquement conçues pour le traitement des EUD.

5.1 Effets des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'épuration des eaux usées domestiques

5.1.1 Effet de l'IC

La concentration en peroxyde pouvant influencer la désinfection (Drogui et *al.*, 2001, Johnston et *al.*, 2005; Kahnert et *al.*, 2005), on fait varier l'IC afin d'apprécier l'efficacité bactéricide. Différentes intensités de courant variant entre 0.0 et 3.0 A ont été imposées pendant une période de traitement de 90 min. L'essai effectué en imposant une IC nulle correspond aux résultats de l'essai contrôle (effluent non traité mais agité pendant 90 min) et servant comme base de comparaison avec l'effluent traité. La Figure 5.1a, montre l'évolution de la concentration résiduelle de CF en fonction du temps. La concentration initiale de bactéries pouvant quelque peu varier d'un essai à l'autre, on utilisera le rapport N_t/N_0 . N_t étant le nombre de bactéries à un instant t et N_0 le nombre initial de bactéries. Pour de faibles intensités de courant relativement faible (1.0 A), la diminution du nombre de bactéries se fait lentement et atteint une concentration quasiment nulle après 90 min. En revanche, pour des intensités deux fois ou trois fois plus grandes (2.0 et 3.0 A), l'abattement est beaucoup plus rapide et une désinfection totale est obtenue après 60 min d'électrolyse. L'essai contrôle montre cependant

un abattement inférieur à 13.2 % dû à l'adsorption des micro-organismes sur les parois et les conduites de l'unité expérimentale.

La Figure 5.1b présente pour différentes intensités, l'évolution de la concentration résiduelle de DCO en fonction du temps. Pour des intensités de courant relativement élevées (2.0 et 3.0 A), le rendement d'élimination de la DCO est supérieur à 50 % et atteint 80 % pour une intensité imposée de 3.0 A. En revanche, pour une IC relativement faible (1.0 A), le taux d'élimination de la DCO reste inférieur à 50 % au bout de 90 min d'électrolyse. L'abattement de la DCO reste inférieur à 15 % lors de l'essai contrôle pour les mêmes raisons que celles énumérées ci-dessus. Les performances épuratrices en termes d'abattement de la couleur a également été suivies (Figure 5.1c). L'allure des courbes suit quasiment celle de la DCO, les meilleures performances (environ 60 % d'élimination) étant obtenues pour des intensités imposées de 2.0 et 3.0 A. L'élimination de la couleur est principalement attribuée à la capacité du système à générer du H_2O_2 . Cette concentration est d'autant plus importante que l'IC augmente (Figure 5.1d).

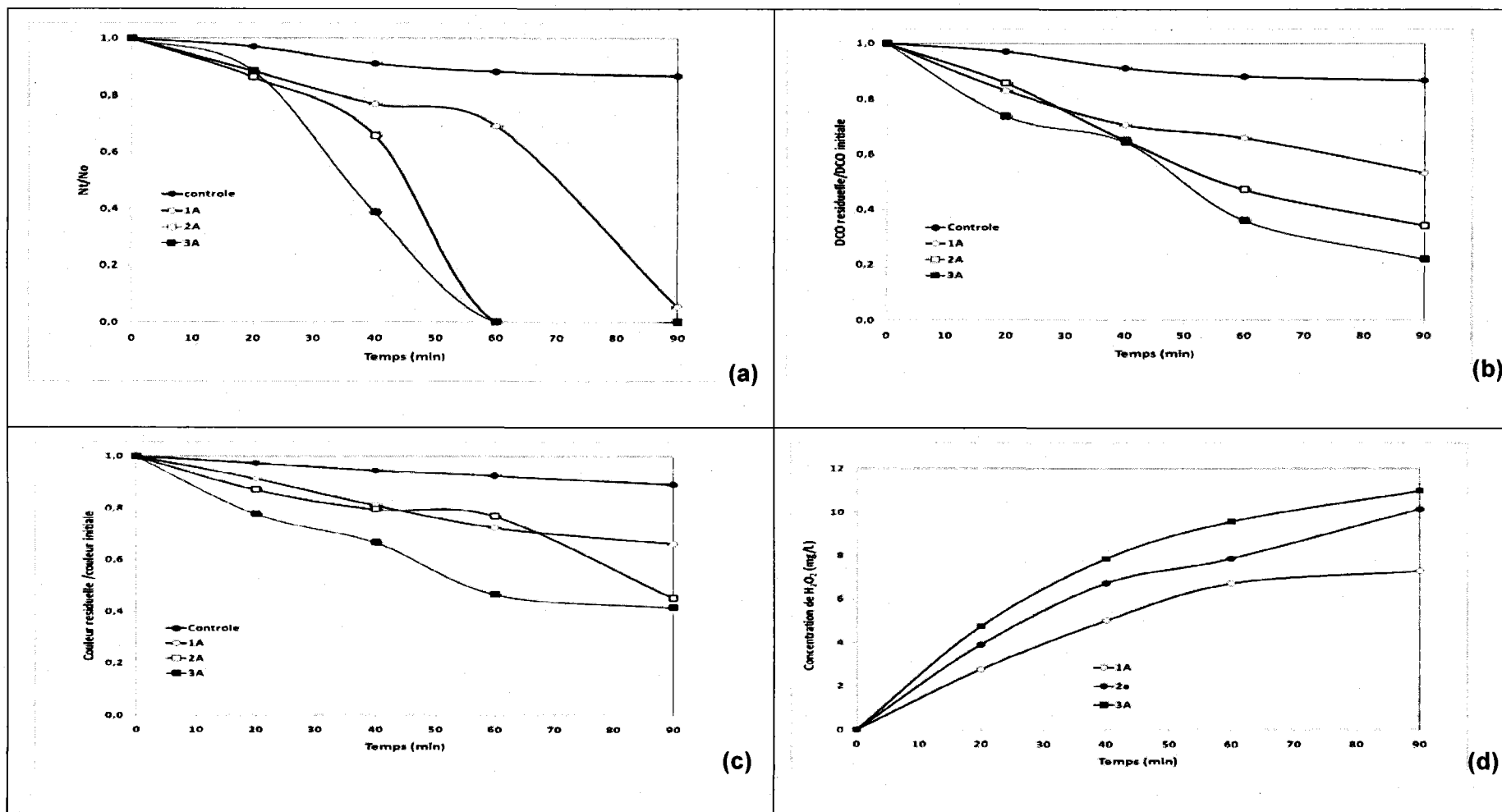


Figure 5.1 Effet de l'intensité sur l'efficacité d'abattement des coliformes (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H₂O₂(d) (Q_R = 2 L/min; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode 1.2 cm, Anode: Ti/Pt)

5.1.2 Effet de l'injection d'oxygène

Il est important de souligner que les résultats discutés ont été obtenus sans injection d'oxygène dans la boucle de recirculation. Par la suite, des essais ont été réalisés en injectant un débit d'oxygène Q_{O_2} de 6 L/min et une concentration de $[O_2] = 14$ mg/L pour différentes intensités de courant imposé (1.0, 2.0 et 3.0 A). Une injection (en continu) de l'oxygène dans la boucle de recirculation permettrait de saturer graduellement l'effluent en oxygène dissous dans l'optique d'accélérer la formation des EORs (ex. H_2O_2 et OH) pour une élimination efficace des polluants. Les résultats sont présentés à la Figure 5.2. Au bout de 90 min d'électrolyse, les taux d'abattement de DCO et de la couleur sont restés quasiment les mêmes que ceux enregistrés lors de la première série d'essais effectués sans injection de O_2 dans la boucle de recirculation (Figure 5.1). En revanche, une meilleure efficacité bactéricide est observée lorsque l'oxygène est injecté dans la boucle de recirculation. Par exemple, pour des intensités imposées de 2.0 et 3.0 A, une désinfection totale est enregistrée au bout de 40 min d'électrolyse (avec injection d' O_2), alors qu'un temps de 60 min est requis pour une éradication totale des CF en l'absence d'injection d' O_2 . En fait, l'injection d' O_2 dans la boucle de recirculation a permis de majorer la concentration en peroxyde (Figure 5.2d) à laquelle les bactéries peuvent être plus sensibles (par comparaison à la matière organique responsable de la DCO réfractaire et de la couleur). Cependant, pour la suite des essais, l'unité expérimentale a été utilisée sans injection en oxygène de manière à opérer un système plus simple.

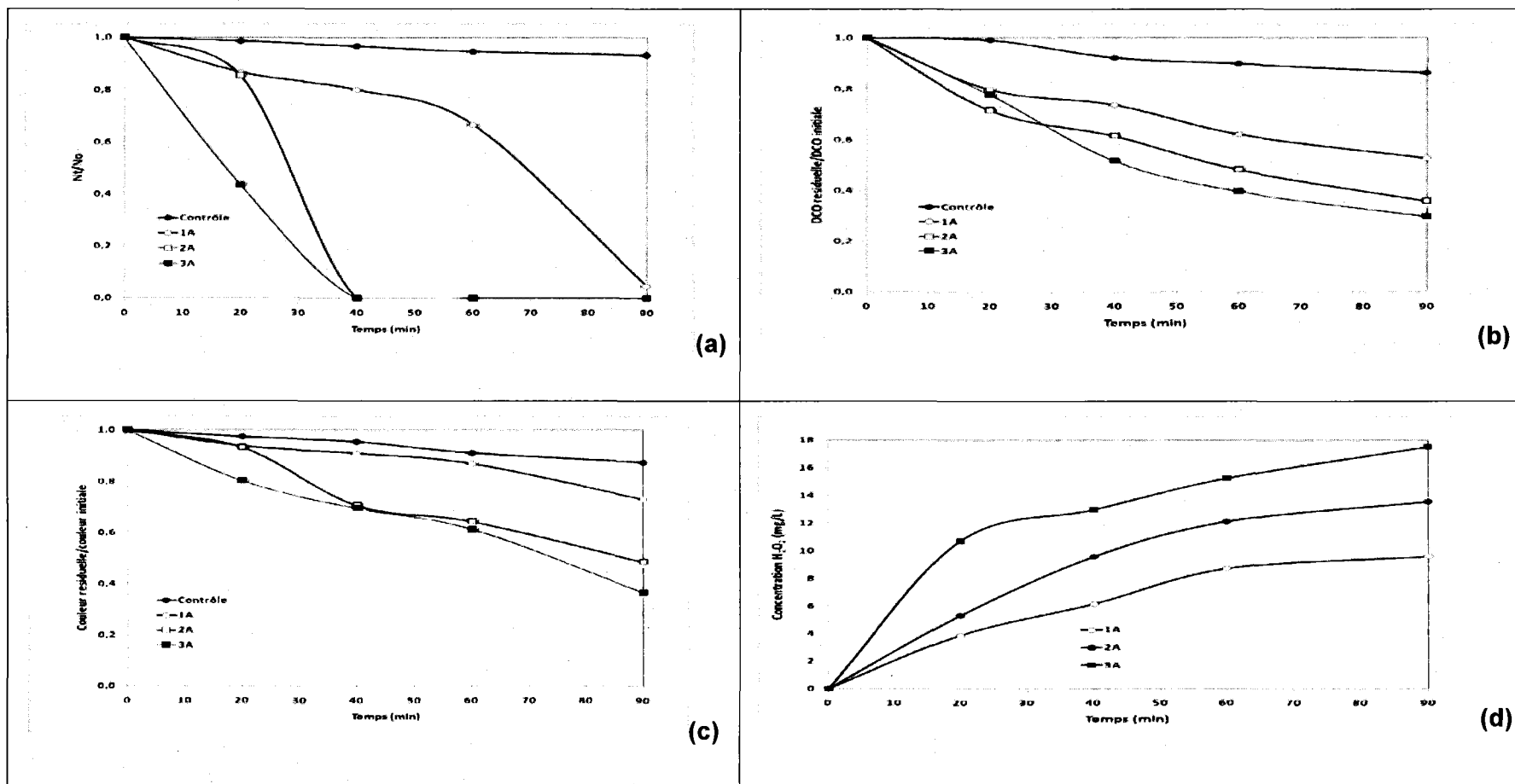


Figure 5.2 Effet de l'injection d'oxygène sur l'efficacité d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H₂O₂ (d) (Q_R = 2 L/min; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode 1.2 cm, Anode: Ti/Pt); mode batch

5.1.3 Effet de Q_R

L'augmentation de la température du liquide due à l'effet joule (notamment pour des débits relativement faibles) peut entraîner une augmentation de la consommation énergétique et limiter ainsi la production de H_2O_2 . Le Q_R est donc un paramètre à considérer lors du traitement électrolytique. Les essais ont été effectués en imposant une IC constante (1.0 A) pour différents Q_R (1.0, 2.0 et 4.0 L/min) pendant une période de 90 min. Une IC relativement faible a été imposée pour mieux apprécier l'effet du Q_R sur les performances épuratoires du système. La Figure 5.3a montre l'évolution de la concentration résiduelle de CF en fonction du temps. Pour des Q_R relativement faibles (1.0 L/min), la diminution du nombre de bactéries se fait lentement et atteint une efficacité d'abattement de 71 % après 90 min. Cependant, pour des débits deux fois ou quatre fois plus importants (2.0 et 4.0 L/min), l'abattement est beaucoup plus rapide et une désinfection totale est obtenue après 60 min d'électrolyse. L'essai contrôle montre par contre un abattement de 20 % dû à l'adsorption des micro-organismes sur les parois et les conduites de l'unité expérimentale et sur le FC.

La Figure 5.3b montre l'évolution de la concentration résiduelle de DCO en fonction du temps à différents Q_R . Les courbes de DCO à 1.0, 2.0 et 4.0 L/min ont quasiment la même allure. La cinétique d'abattement de la DCO est cependant plus rapide pour les débits de 2.0 et 4.0 L/min. Des taux d'abattement de 69 et 76 % sont respectivement obtenus. L'effet du Q_R sur l'abattement de la couleur a également été évalué (Figure 5.3c). Le meilleur taux d'abattement de la couleur (70 %) est enregistré au bout de 90 min d'électrolyse en imposant un débit de 4.0 L/min. La Figure 5.3d présente l'évolution de la concentration résiduelle du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps et du débit d'écoulement. La concentration résiduelle en peroxyde est d'autant plus importante que le Q_R augmente. Le débit d'écoulement a une influence sur la production de peroxyde d'hydrogène, lequel possède des propriétés bactéricides et de décoloration des eaux. L'efficacité épuratoire du procédé EO-SO augmente avec le Q_R . Il est important de souligner qu'une augmentation du Q_R contribue à diminuer ou à écraser l'épaisseur de la couche de diffusion et peut conduire à majorer l'efficacité du traitement électrolytique. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par Nigata et *al.* (2006) lorsque différents molécules perturbatrices endocriennes (17 β -estradiol, bisphénol, pentachlorophénol, dichlorophénol, etc.) sont soumises au traitement par EO en présence d'une cellule électrolytique comprenant des électrodes volumiques (à trois dimensions). Le taux de

dégradation de ces composés augmentait de 60 à 90% lorsque le débit augmentait de 0.1 à 0.8 L/min. Un effet contraire a cependant été enregistré par Tran et al. (2009) lorsqu'une solution de créosote (riche en HAP) a été soumise au traitement électrolytique à l'aide d'une cellule cylindrique comprenant des électrodes circulaires de Ti/IrO₂ (anode) et Ti (cathode). Le taux de dégradation de HAP était estimé à 81 % lorsqu'un Q_R de 7.3 L/min était imposé, comparativement à 85 % enregistré pour un débit de 5.4 L/min. Le taux d'abattement du polluant dépend certes du Q_R mais également du type d'effluent et de la nature des polluants organiques.

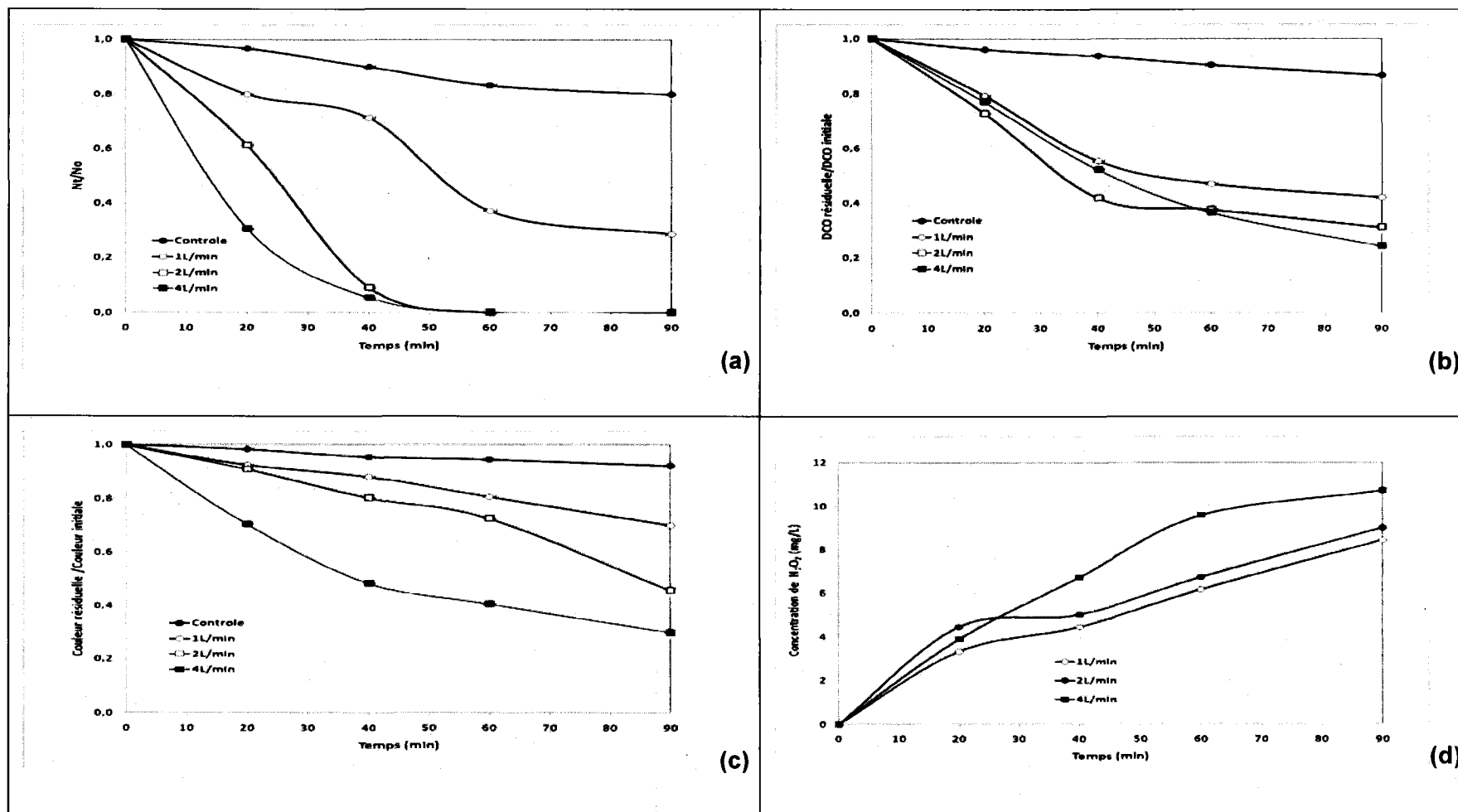


Figure 5.3 Effet du Q_R sur l'efficacité d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la concentration résiduelle de H₂O₂ (d) ($I = 1.0$ A; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/Pt)

5.2 Répétitivité des conditions optimales et influence du type d'électrode anodique

Il est important de vérifier la répétitivité des résultats. Pour ce faire, les meilleures conditions opératoires (déterminées en termes d'abattement de polluants organiques et microbiens) ont été répétées en triplicata. Une intensité de 2.0 A, un temps d'électrolyse de 90 min et un Q_R de 4.0 L/min ont été imposés. Deux types d'électrodes anodiques ont été étudiées (Ti/Pt et Ti/PbO₂). Il est important de rappeler que lors des essais précédents, seule l'électrode anodique de Ti/Pt avait été utilisée. Le Tableau 5.1 compare l'effluent brut (non traité) et l'effluent traité par le procédé EO-SO. Un essai contrôle a également été effectué en faisant recirculer l'effluent pendant 90 min sans imposition de courant. Plusieurs paramètres d'efficacité d'épuration (DCO, turbidité, couleur, coliformes fécaux) ont été mesurés avant et après traitement.

La deuxième colonne du Tableau 5.1 indique les caractéristiques initiales de l'effluent à traiter (eaux brutes). L'essai contrôle permet de mettre en évidence qu'une fraction de polluants adsorbés dans le feutre et sur les conduites de l'unité expérimentale ne sont pas négligeables en comparaison de la quantité totale de polluants à traiter. Par exemple, une concentration résiduelle de DCO totale de 47.1 ± 4.9 mg/L est enregistrée dans l'effluent issu de l'essai contrôle, comparativement à une valeur initiale de 93.9 ± 18 mg/L mesurée dans les eaux brutes (soit une réduction d'environ 50 %). Une réduction de 30 % de CF est également enregistrée suite aux tests menés sans imposition du courant. En revanche, une désinfection quasi-totale (concentration de coliformes inférieure à la limite de détection) est observée suite à l'application du procédé EO-SO et ce, quel que soit le type d'électrode anodique utilisée (Ti/Pt et Ti/PbO₂). En revanche en ce qui concerne l'élimination de la DCO réfractaire et de la couleur, les performances sont plus ou moins différentes. La cellule électrolytique comprenant des électrodes de Ti/PbO₂ donne de meilleurs résultats avec 76 % d'élimination de la DCO et 60 % d'abattement de la couleur. Par comparaison, 71 % et 58 % sont respectivement enregistrés en utilisant l'électrode anodique de Ti/Pt.

Tableau 5.1 Essais réalisés en triplicata lors de l'application du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire des eaux usées de type FS

Paramètres	Eaux brutes	Contrôle	Effluent traité par EO-SO	
			Ti/Pt-FC	Ti/PbO ₂ -FC
Paramètres opératoires				
IC (A)	-	-	2.0	2.0
Temps (min)	-	90	90	90
Tension moyenne (V)	-	-	17.6 ± 1.8	20.7 ± 1.6
Énergie cons. (kWh/m ³)	-	-	7.54 ± 0.73	8.87 ± 0.67
[Na ₂ SO ₄] (mg/L)	-	-	-	-
pH	6.3 ± 0.0	6.1 ± 0.1	6.3 ± 0.2	6.2 ± 0.2
Conductivité (S/m)	1316 ± 182	-	-	-
[H ₂ O ₂] résid. (mg/L)	-	-	9.0 ± 0.1	10.7 ± 0.1
Paramètres d'efficacité d'épuration				
Turbidité (NTU)	2.3 ± 1.1	1.9 ± 1.1	1.1 ± 0.3	0.8 ± 0.5
DCO _T (mg/L)	93.9 ± 18.0	47.1 ± 4.9	35.5 ± 15.6	22.8 ± 3.2
Couleur (UVC)	43.7 ± 11.4	35.5 ± 7.0	25.5 ± 12.2	20.7 ± 6.0
CF (UFC/mL)	(1.7 ± 0.2) × 10 ⁴	(1.2 ± 0.1) × 10 ⁴	< 50	< 50
Abattement (%)				
Turbidité (%)	-	16.5 ± 1.2	54.3 ± 11.1	64.3 ± 20.3
DCO _T (%)	-	49.9 ± 5.2	71.2 ± 7.5	75.8 ± 3.1
Couleur (%)	-	18.7 ± 7.0	57.7 ± 2.9	60.1 ± 6.1
CF (%)	-	31.0 ± 6.2	100.0 ± 0.0	100.0 ± 0.0
Coût de traitement				
Énergie cons. (\$/m ³)	-	-	0.45 ± 0.04	0.53 ± 0.04
[Na ₂ SO ₄] (\$/m ³)	-	-	-	-
Total (\$/m ³)	-	-	0.45 ± 0.04	0.53 ± 0.04

Le type d'électrode anodique a très peu d'influence sur l'abattement de la DCO et de la couleur. Même si ces deux électrodes (Ti/Pt et Ti/PbO₂) sont des électrodes à forte surtension d'oxygène capables de produire des radicaux hydroxyles, les mécanismes réactionnelles mis en jeu ne sont pas les mêmes. En effet, Ti/Pt est une électrode dite active, c'est à dire que les radicaux hydroxyles formés lors de l'électrolyse interagissent avec la structure cristalline du métal (M) pour former un métal d'oxyde supérieur de type MO (Comninellis, 1994). Dans ce cas, l'oxydation s'effectue avec ce métal d'oxyde supérieur. Les réactions d'oxydation avec cet oxyde supérieur sont plus sélectives que celles impliquant directement le radical hydroxyle ((Martínez-Huitle and Ferro (2006); Martínez-Huitle and Brillas (2008))). Par comparaison, Ti/PbO₂ est une électrode dite inactive, de faibles interactions existent entre les radicaux hydroxyles et la surface du métal permettant ainsi une réactivité directe et donc plus puissante

entre les radicaux hydroxyles et les composés organique (Martínez-Huitle et Ferro, 2006; Kapalka et al. 2008; Martínez-Huitle et Brillas, 2008). En revanche, les résultats enregistrés en termes d'abattement de la DCO réfractaire n'étaient très différents en utilisant soit Ti/Pt ou Ti/PbO₂.

Pour ce qui est de la répétitivité des résultats, à l'exception du taux d'abattement de la turbidité, les taux moyens d'abattement de DCO, de la couleur et des CF enregistrés ($75.8 \pm 3.1 \%$, $60.1 \pm 6.1 \%$ et $100 \pm 0.0 \%$, respectivement) lors des essais utilisant la configuration Ti/PbO₂ - FC peuvent être considérés comme étant constants avec des pourcentages d'erreurs inférieures ou égale à 10 %. Par comparaison, en ce qui concerne le taux d'abattement de la turbidité ($64.3 \pm 20.3 \%$) un pourcentage d'erreur de plus de 30 % a été enregistré, ce qui signifie que ce résultat ne peut pas être considéré comme étant constant. L'hétérogénéité des échantillons bruts pourrait être à l'origine d'un tel résultat.

5.3 Efficacité du traitement sur l'effluent de type FS en présence de CBZ

Cette série d'essais a été effectuée en dopant cette fois l'effluent de type FS par la carbamazépine (CBZ) et ce, afin de vérifier l'effet simultané du procédé EO-SO sur la désinfection, l'élimination de la DCO réfractaire et l'élimination d'un perturbateur endocrinien (la CBZ). Les essais ont été effectués en appliquant les meilleures conditions opératoires déterminées précédemment (anode de Ti/PbO₂, cathode de FC, une intensité de 2.0 A et un temps d'électrolyse de 90 min). Le Tableau 5.2 compare l'effluent brut (non traité) et l'effluent traité par le procédé EO-SO. Un essai contrôle a également été effectué en faisant recirculer l'effluent pendant 90 min sans imposition de courant. L'échantillon issu de l'essai contrôle (en l'absence de courant électrique) contient une concentration moyenne de CBZ de $7.5 \pm 0.7 \mu\text{g/L}$. Suite à l'application du procédé EO-SO, une concentration résiduelle de $2.6 \pm 0.1 \mu\text{g/L}$ a été enregistrée dans l'effluent traité, soit un abattement de $65 \pm 1.4 \%$. Ce résultat peut être comparé à celui enregistré précédemment au (Chapitre 4, Tableau 4.6) lors du traitement d'une solution synthétique de CBZ ($C_0 = 4.5 \mu\text{g/L}$) pour laquelle un taux d'abattement de 84 % de CBZ avait été obtenu dans les conditions optimales imposées ($I = 1.0 \text{ A}$; $t = 100 \text{ min}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$ et anode Ti/PbO₂). Ces conditions optimales ont été déterminées grâce à un plan d'expérience de surface de réponse). En dépit d'une IC deux fois plus élevée que celle imposée lors du traitement de la solution synthétique de CBZ, le taux d'abattement de CBZ dans l'effluent réel

était 1.3 fois moins important que celui mesuré dans la solution synthétique. Un tel résultat peut s'expliquer par le fait que la turbidité, la couleur, les bactéries et la DCO réfractaire dans l'effluent réel pourraient être en compétition avec l'élimination de la CBZ et limiter ainsi son taux de dégradation dans un tel effluent. Aussi, les concentrations initiales n'étant pas les mêmes, cela pourrait également expliquer cette différence de résultats enregistrés respectivement dans l'effluent de type FS et dans la solution synthétique.

Lors de ces essais, une désinfection totale des CF a également été enregistrée, alors que la DCO et la couleur ont été éliminées à $51.4 \pm 3.0 \%$ et $81.5 \pm 0.3 \%$, respectivement. Les polluants à l'origine de la couleur sont efficacement éliminés avec une concentration résiduelle de 9.0 ± 0.1 UVC (comparativement à 39.9 ± 5.8 UVC mesurée lors de l'essai contrôle). Ce type de polluants est beaucoup plus sensible aux peroxydes que la DCO réfractaire dont la concentration résiduelle est estimée à 70 ± 3 mg/L (comparativement à 117 ± 6 mg/L mesurée lors de l'essai contrôle). Le coût de traitement (incluant uniquement la consommation en énergie) est estimé à $0.5 \text{ \$/m}^3$ d'eau traitée.

Tableau 5.2 Essais réalisés en triplicata lors de l'application du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire des eaux usées de type FS dopé avec la CBZ

Paramètres	Eaux brutes	Contrôle	Effluent traité par EO-SO
			Ti/PbO ₂ -FC
Paramètres opératoires			
IC (A)	-	-	2.0 ± 0.0
Temps (min)	-	90	90 ± 0.0
Tension moyenne (V)	-	-	20.9 ± 0.9
Énergie cons. (kWh/m ³)	-	-	8.9 ± 0.52
[Na ₂ SO ₄] (mg/L)	-	-	-
pH	6.1 ± 0.0	6.1 ± 0.0	6.1 ± 0.0
MES (mg/L)	61 ± 8.5	-	-
Conductivité (S/m)	1218 ± 102	-	-
[H ₂ O ₂] résid. (mg/L)	-	-	7.0 ± 0.3
Paramètres d'efficacité d'épuration			
Turbidité (NTU)	4.7 ± 0.8	3.8 ± 0.2	1.4 ± 0.0
DCO _T (mg/L)	144 ± 20	117 ± 6	70 ± 3
Couleur (UCV)	48.9 ± 4.8	39.9 ± 5.8	9.0 ± 0.1
CF (UFC/mL)	(1.8 ± 0.2) × 10 ⁴	(1.3 ± 0.1) × 10 ⁴	< 50
CBZ résiduelle (µg/L)	7.3 ± 0.5	7.5 ± 0.7	2.6 ± 0.1
Abattement (%)			
Turbidité (%)	-	19.3 ± 3.9	70.2 ± 1.1
DCO _T (%)	-	19.0 ± 3.8	51.4 ± 3.0
Couleur (%)	-	18.5 ± 11.8	81.5 ± 0.3
CF (%)	-	26.9 ± 3.6	100.0 ± 0.0
CBZ résiduelle (%)	-	-	65.0 ± 1.4
Coût de traitement			
Énergie cons. (\$/m ³)	-	-	0.5 ± 0.1
[Na ₂ SO ₄] (\$/m ³)	-	-	-
Total (\$/m³)	-	-	0.5 ± 0.1

5.4 Contribution de l'effet direct et indirect dans le traitement de l'effluent de type FS

Cette partie de l'étude permet d'évaluer l'action effective de l'oxydation directe à l'anode (avec production du radical °OH) et l'oxydation électrochimique indirecte par la production peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sur l'effluent de type FS. Pour ce faire, trois séries d'essais ont été effectués. Une première série d'essai mettant simultanément en évidence *l'effet direct et indirect* a été réalisée en ajoutant 3.5 L d'eau contenant 500 mg/L de Na₂SO₄ à 3.5 L d'effluent de type FS. Ce mélange est électrolysé pendant 90 min avec du FC installé à la cathode et Ti/PbO₂ à l'anode opéré à une IC 2.0 A et un Q_R de 4.0 L/min.

Une deuxième série d'essai a consisté à mettre en évidence l'action *directe seule*. Pour ce faire, le FC a été retirée à la cathode tout en gardant l'électrode Ti. Des essais antérieurs ont montré qu'avec ce type de cathode il n'y a pas de production de H₂O₂. Les conditions opératoires sont similaires à celles imposées lors de la première série d'essais.

Une troisième série d'essai consistait à mettre en évidence *l'effet indirect seul*. Une solution synthétique contenant 500 mg/L de Na₂SO₄ (électrolyte de support) a été électrolysée pendant 90 min. Au cours de l'électrolyse, des échantillons de 20 mL d'eau électrolysée ont été prélevés dans des béchers toutes les 10 ou 20 min (contenant du H₂O₂), lesquels ont été artificiellement contaminés par 20 mL d'effluent de type FS. Le mélange a été par la suite agité pendant 30 min. Un essai contrôle a été effectué en recerclant l'effluent composé de 3.5 L de l'eau contenant 500 mg/L de Na₂SO₄ et 3.5 L d'effluent de type FS sans imposition du courant électrique.

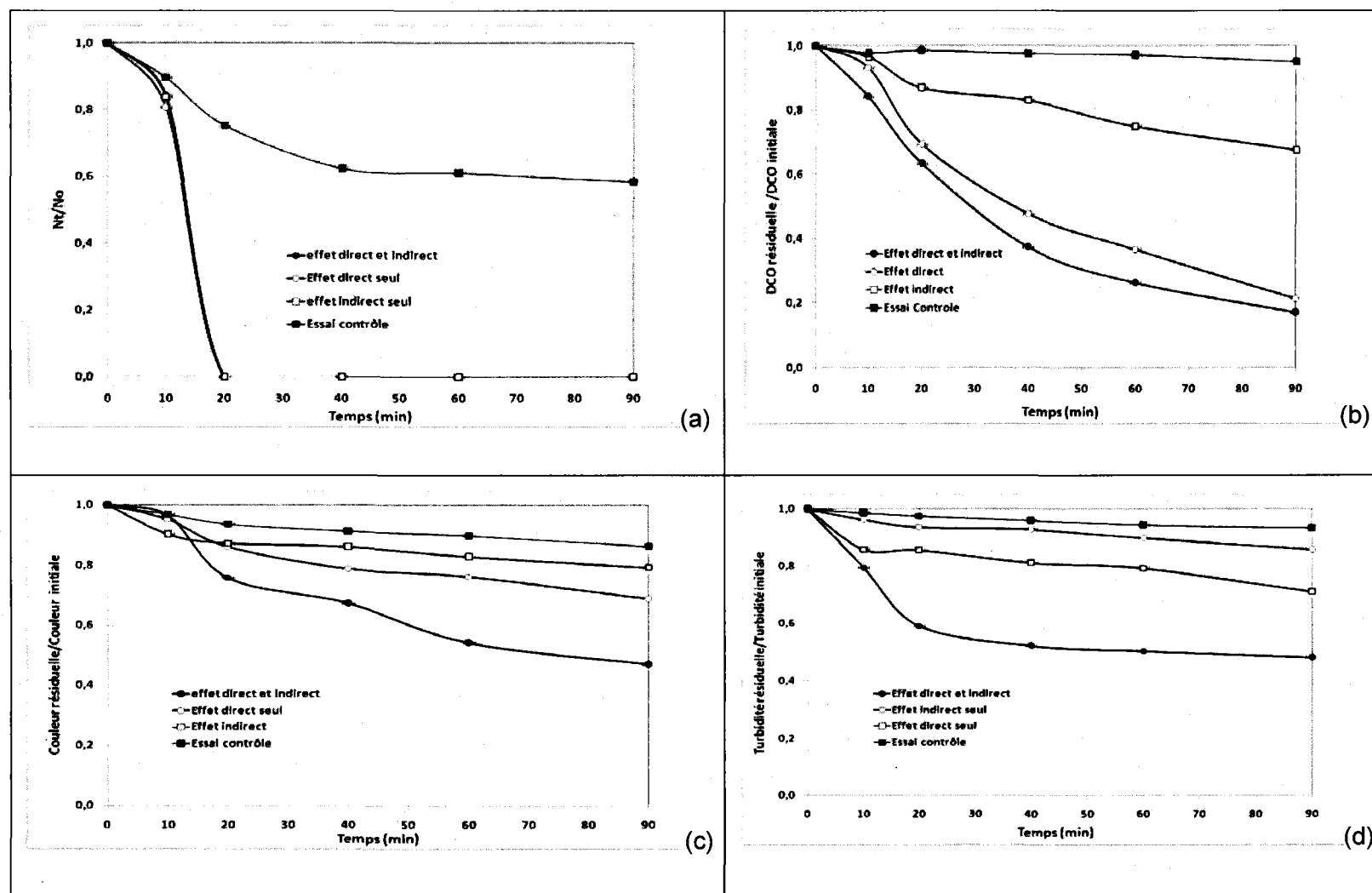


Figure 5.4 Effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur d'abattement des CF (a), de la DCO (b), sur l'évolution de la couleur (c), la turbidité (d) ($Q_R = 4 \text{ L/min}$; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO_2)

Au cours de ces différents essais, des prélèvements ont été effectués toutes les 10 ou 20 min pour l'analyse des CF, de la DCO, de la couleur et de la turbidité.

La Figure 5.4a indique l'abattement de coliformes fécaux des différentes actions (simultanée, directe seule, indirecte seule et l'essai contrôle) au cours du temps. Pour le test contrôle, la diminution du nombre de bactéries se fait lentement et atteint environ 40 % d'élimination après 90 min. Par contre, pour les deux effets simultanés ainsi que l'effet direct seul et l'effet indirect seul, l'abattement est beaucoup plus rapide et une désinfection totale est obtenue après 20 min d'électrolyse.

La Figure 5.4b présente l'évolution de la concentration résiduelle de DCO en fonction du temps. Pour différentes actions (simultané, directe, indirecte et le contrôle) l'efficacité d'élimination de la DCO atteint 83 % pour les deux effets simultanés. Cependant, pour l'effet indirect seul, le taux d'abattement de la DCO est d'environ 32 % tandis que l'effet direct seul donne une élimination de 79 % au bout de 90 min d'électrolyse. L'abattement de la DCO reste inférieur à 5 % lors de l'essai contrôle pour les mêmes raisons que celles énumérées dans les essais précédents. La Figure 5.4c indique les performances épuratrices d'abattement de la couleur. Les courbes montrent que l'élimination de la couleur est relativement lente avec l'effet indirect seul (21 % d'abattement) comparé à celle enregistrée avec l'effet direct seul (31 % d'abattement) et la combinaison des deux effets (53 % d'abattement).

La Figure 5.4d montre l'évolution de la concentration résiduelle de turbidité en fonction du temps pour les différents effets. Les courbes de turbidité pour l'action simultanée directe et indirecte, pour l'action directe seule ou indirecte seule et le contrôle ont quasiment la même allure que celles relatives à l'abattement de la couleur. L'évolution de l'élimination de la turbidité est plus rapide (52 % d'abattement) en appliquant les deux actions combinées comparativement à l'effet direct seul (29 %) et l'effet indirect seul (14 %).

L'abattement des CF et de la DCO par simple oxydation anodique est nettement plus favorable que leur élimination par la simple oxydation indirecte à la cathode. Le même constat peut être fait pour l'élimination de la couleur et de la turbidité. L'élimination de ces mêmes composés dans l'effluent de type FS est particulièrement plus efficace pour l'action combinée des effets direct et indirect.

Ces observations mettent très clairement en évidence que la vitesse d'élimination des CF, de la DCO, de la coloration et de la turbidité à l'anode est nettement plus élevée que celle obtenue en solution par action du H_2O_2 généré à cathode car les mécanismes d'oxydation sont essentiellement différents. Dans le premier cas, l'efficacité épuratoire se fait via les radicaux hydroxyles très actifs ($^{\circ}OH$) formés à la surface de l'anode, ce qui permet une dégradation assez rapide des polluants lors de la réaction d'oxydation directe à l'anode. Quant à l'électrooxydation indirecte à la cathode des polluants organiques, ces derniers sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène électrogénéré cathodiquement par réduction d'oxygène.

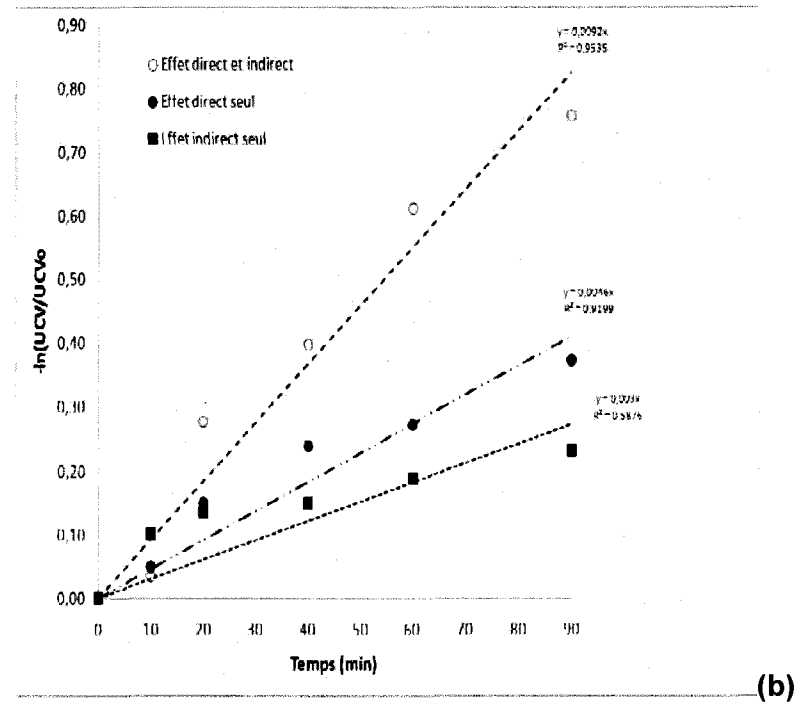
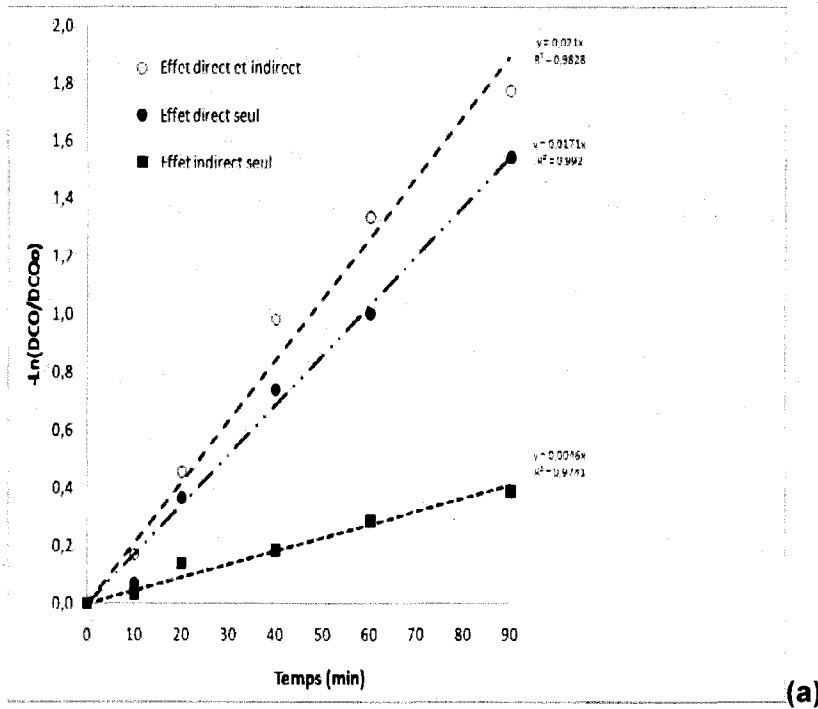


Figure 5.5 Cinétique de l'effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur d'abatement de la DCO (a), sur l'évolution de la couleur (b) ($Q_R = 4$ L/min; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO₂)

Tableau 5.3 Constantes cinétiques de l'effet direct et indirect simultané, effet direct seul et effet indirect seul sur d'abattement de la DCO et la couleur

Type de polluants	Constantes cinétiques	
	k (min ⁻¹)	R ²
Élimination de la DCO réfractaire		
Effet direct et indirect	0.021	0.983
Effet direct seul	0.017	0.992
Effet indirect seul	0.005	0.974
Élimination de la couleur(UCV)		
Effet direct et indirect	0.009	0.953
Effet direct seul	0.005	0.920
Effet indirect seul	0.003	0.587

La Figure 5.5a montre la cinétique-Ln (DCO_t/DCO_o) de dégradation de la DCO en fonction du temps dans l'effluent domestique, tandis que la courbe $-\text{Ln}(\text{UCV}_t/\text{UCV}_o)=f(t)$ de la Figure 5.5b illustre la cinétiques de dégradation de la couleur au cours du temps. Les valeurs obtenues ont permis de déduire les constantes de vitesse k et les coefficients de corrélations des différents effets direct, indirect et l'action combinée des deux effets sur la DCO et la couleur (Tableau 5.3). Ces résultats montrent que la dégradation de la DCO et de la couleur peut-être considérée comme une réaction de premier ordre. Ces résultats sont en conformité avec les études de Galvez *et al.* (1996) qui visaient à caractériser par des tests en laboratoire et dans des conditions standards (système batch avec effluent synthétique), le comportement des boues activées des stations d'épuration dans différentes conditions (concentrations en substrat et en biomasse variables). Afin de déterminer si les conditions de charge massique de la station ont une influence sur les cinétiques de dégradation de la demande chimique en oxygène soluble (DCOs), les tests batch ont été menés en faisant varier les conditions initiales caractérisées par le rapport So/Xo (mg de DCO initiale par mg de matières volatiles initiales) qui représente le paramètre contrôlant la cinétique des réactions.

Les profils de cinétique d'élimination de la DCO soluble obtenus pour différentes conditions d'essai s'ajustent, selon les valeurs de So/Xo (So/Xo variant de 0,15 à 2,17) à une fonction du premier ordre par rapport au substrat ou à une fonction sigmoïde. Le type de fonction cinétique d'élimination est également contrôlé par la proportion de la DCO amenée par l'inoculum.

L'action combinée des deux effets permet une meilleure dégradation de la DCO réfractaire avec une constante cinétique de 0.021 min^{-1} comparativement à l'effet direct (0.017 min^{-1}) et l'effet indirect (0.005 min^{-1}).

La vitesse de réaction des deux effets combinés est quatre fois supérieure à celle de l'effet indirect et quasiment similaire à celle de l'effet direct seul. La dégradation de la DCO réfractaire est majoritairement attribuée à l'effet direct seul.

5.5 Conclusion

L'efficacité épuratoire du procédé EO-SO comme traitement tertiaire des eaux usées domestiques a été évaluée pour la désinfection, la dégradation de la DCO réfractaire et l'élimination simultanée de la coloration des eaux. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés, dont l'IC, le type d'électrode anodique, le Q_R et l'injection ou non d'oxygène dans la boucle de recirculation. Les meilleurs résultats ont été enregistrés en utilisant des électrodes de Ti/PbO_2 (anode) et de FC (cathode) fonctionnant à une IC de 2.0 A pendant un temps d'électrolyse de 90 min et un Q_R de 4.0 L/min. Dans ces conditions expérimentales, un taux d'abattement moyen de la DCO de $75.8 \pm 3.1 \%$, un taux d'élimination de la couleur de $60.1 \pm 6.1 \%$ et une désinfection totale ont été enregistrés. Aussi, la présence d'un contaminant émergent réfractaire telle que la carbamazépine (CBZ) peut être également éliminé à $65.0 \pm 1.4 \%$ dans un tel effluent soumis au procédé EO-SO. L'action combinée des effets (effets direct et indirect) du courant électrique permet d'éliminer plus efficacement ces polluants par rapport à l'action du seul peroxyde (effet indirect) ou de l'action directe seule. Le coût énergétique (consommation d'énergie électrique) est estimé à 0.53 ± 0.04 \$ par mètre cube d'eau traitée. Le procédé d'EO-SO couplé à un système de biofiltration (tel que le procédé Ecoflo) peut être adapté dans le cas de rejets d'eaux résiduaires urbaines en zones sensibles (eaux de baignades) ou pour la réutilisation des eaux destinées à l'arrosage ou à l'irrigation.

6 ÉTUDE DE PERFORMANCE DU PROCÉDÉ EO-SO EN MODE D'OPÉRATION CONTINUE POUR LE TRAITEMENT TERTIAIRE D'EFFLUENT DE TYPE FOSSE SEPTIQUE

Il est important de rappeler que les essais précédents ont été réalisés en mode batch avec une recirculation à travers un bac d'alimentation de 3 L de volume utile où s'effectuait l'aération par échange avec l'atmosphère. Or, à l'échelle industrielle ou commerciale, les opérations se font très souvent en mode continu. Un système fonctionnant en mode batch est beaucoup plus stable qu'un système fonctionnant en mode continu. En mode continu, le système est très souvent soumis à des fluctuations de paramètres (mélange dans le réacteur, température, pH, débit, concentrations variables de polluants, etc.), entraînant parfois des consommations plus importantes de réactifs ou d'énergie consommée et une modification des résultats escomptés. Ainsi, des travaux complémentaires ont été entrepris afin de vérifier l'applicabilité de la performance de la technologie EO-SO en mode d'opération continu sur des eaux usées domestiques prélevées en aval d'un biofiltre Ecoflo™ de la compagnie Premier Tech. Au total, sept séries d'essais ont été effectuées en imposant différentes conditions opératoires (I , Q_E et Q_R) selon la structure schématique du montage expérimental présenté au Chapitre 2 (*section 2.3.2: Méthodologie expérimentale*). Une série d'essai durait en moyenne quatre jours, période au cours de laquelle l'unité expérimentale était continuellement alimentée sans interruption (24 h/24 h). Au cours de la journée d'expérimentation, quatre prélèvements d'échantillons ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Ces prélèvements ont été effectués à trois endroits différents dans le circuit hydraulique: 1) à l'entrée du système (eau brute non traitée); 2) dans le bassin de mélange (bassin de recirculation), et 3) à la sortie du système (eau traitée). Les concentrations résiduelles de CF, de DCO, de couleur et de turbidité, ainsi que la concentration résiduelle de H_2O_2 ont été mesurées.

6.1 Première campagne de pilotage sur site

6.1.1 Effet du Q_E

Les trois premières séries d'essais (1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} séries) ont consisté à évaluer l'influence du Q_E (150 mL/min, 300 mL/min et 450 mL/min) sur l'efficacité d'épuration du système électrolytique en imposant une intensité constante de courant de 3.0 A. Ceci revient à étudier l'effet du TRH dans le bassin de mélange TRHM (11, 17 et 33 min) et du TRH dans le réacteur électrolytique TRHR (4, 7 et 13 min). Le volume utile dans le bassin de mélange était de 5.0 L, alors que le volume dans le réacteur était de 2 L. Ces résultats sont respectivement présentés dans les Tableaux 6.1, 6.2 et 6.3. Lors de la première série d'essais ($Q_E = 150$ mL/min) (Tableau 6.1), des concentrations moyennes de CF, de couleur et de DCO de 22 458 UCF/100 mL, 61 UCV et 4 mg DCO/L ont respectivement été mesurées dans les eaux brutes (non traitées), comparativement à des valeurs de 235 UCF/100 mL, 47 UCV et 50 mg DCO/L enregistrées à la sortie du système dans les eaux électrolysées. Ces concentrations résiduelles mesurées à la sortie sont quasiment les mêmes que celles enregistrées dans le bac de mélange (514 UCF/100 mL, 47 UCV et 51 mg DCO/L). Un taux d'abattement moyen de 97 % des CF (soit 1.6 unités d'abattement logarithmique) a été enregistré, alors qu'un taux d'élimination de la couleur de 23 % a été obtenu. En ce qui concerne la DCO, les quelques concentrations mesurées à la sortie du système (dans l'effluent traité) était par moment légèrement supérieures à celles initialement mesurées dans l'effluent brut (non traité). Dans tous les cas, les résultats semblent indiquer que le procédé est moins efficace pour l'élimination de la DCO réfractaire dans ces conditions opératoires. Ce résultat semble paradoxal, car lors des essais menés au laboratoire en mode batch (recirculation à travers un bac d'alimentation pendant 90 min), plus de 70 % d'abattement de la DCO réfractaire a été obtenu.

Tableau 6.1 Première série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 3.0 \text{ A}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$; $Q_E = 150 \text{ mL/min}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$ et $TRH_R = 11 \text{ min}$

Paramètres	Temps			Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A				
pH	6.98 ± 0.12	7.10 ± 0.03	6.85 ± 0.04	6.98
Conduct. (mS)	297 ± 10	268 ± 8	274 ± 3	280
DCO (mg/L)	57.5 ± 7.6	46.5 ± 1.0	43.5 ± 2.9	49.2
Couleur (UCV)	59.0 ± 1.8	64.5 ± 1.3	59.7 ± 1.3	61.1
Turbidité (mg/L)	1.21 ± 0.08	1.87 ± 0.92	1.39 ± 0.25	1.49
CF (UFC/100 mL)	42900 ± 58800	14800 ± 13600	9730 ± 6260	22500
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B				
pH	7.44 ± 0.05	7.53 ± 0.02	7.41 ± 0.03	7.46
Conduct. (mS)	293 ± 10	264 ± 7	272 ± 6	276
DCO (mg/L)	51.7 ± 4.0	54.7 ± 8.8	46.2 ± 4.7	50.9
Couleur (UCV)	46.0 ± 2.9	48.5 ± 1.7	47.0 ± 2.2	47.2
Turbidité (mg/L)	0.93 ± 0.09	1.14 ± 0.45	1.09 ± 0.14	1.06
CF (UFC/100 mL)	166 ± 172	700 ± 406	675 ± 296	514
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	7.59 ± 0.32	7.31 ± 0.00	5.46 ± 0.16	6.79
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C				
pH	7.48 ± 0.04	7.61 ± 0.04	7.49 ± 0.03	7.53
Conduct. (mS)	295 ± 8	264 ± 12	270 ± 6	276
DCO (mg/L)	54.2 ± 3.0	51.2 ± 2.5	45.5 ± 2.9	50.3
Couleur (UCV)	45.5 ± 3.11	48.5 ± 0.6	46.2 ± 1.5	46.7
Turbidité (mg/L)	0.91 ± 0.16	1.01 ± 0.17	0.89 ± 0.05	0.94
CF (UFC/100 mL)	56.7 ± 53.7	317 ± 112	330 ± 112	235
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	7.59 ± 0.32	7.03 ± 0.33	6.62 ± 0.79	7.08
Enlèvement				
DCO (%)	4.7 ± 11.1	-10.3 ± 6.6	-5.0 ± 9.6	-3.51
Couleur (%)	22.8 ± 6.2	24.8 ± 2.1	22.6 ± 2.1	23.4
Turbidité (%)	32.2 ± 2.3	40.6 ± 7.2	34.3 ± 10.2	35.7
CF (%)	99.4 ± 0.8	97.0 ± 1.6	96.2 ± 0.9	97.5
Unité abatt. Log. (CF)	1.71	1.67	1.45	1.61

En effet, lors des essais menés en mode batch au laboratoire, les meilleurs résultats avaient été obtenus pour un TRH de 90 min et une intensité de 2.0 A. Cependant, lors des essais menés en mode continu, il n'a pas été possible d'imposer ce TRH de 90 min compte tenu de la capacité de la pompe disponible. Cette pompe était incapable de fournir 55.6 mL/min, débit requis pour imposer un TRH_M de 90 min dans le bassin de mélange. Cependant, le TRH ne peut être le seul paramètre à l'origine de ces résultats insatisfaisants. En effet, lors des essais menés au laboratoire, une désinfection totale était enregistrée au bout de 20 min d'électrolyse avec un abattement de la DCO réfractaire de 40 %. Pour un TRH_M imposé de 33 min dans le bac de mélange (1^{ère} série d'essais en mode continu), il était anticipé une désinfection totale et un abattement minimum de 40 % de la DCO réfractaire, ce qui n'a pas été le cas. C'est la raison pour laquelle l'hypothèse selon laquelle le TRH n'est pas le seul paramètre à l'origine de ces résultats insuffisants est maintenue. Tel que discuté précédemment, un système fonctionnant en mode batch est beaucoup plus stable qu'un système fonctionnant en mode continu. Le procédé EO-SO serait à priori victime d'une certaine instabilité due par exemple à l'entartrage prématuré des électrodes ou encore, à la fluctuation de certains paramètres (température, débit, volume, etc.) qui pourrait limiter le processus d'oxydation des polluants microbiens et organiques lors de l'électrolyse. Si le TRH est de 11 min, cela signifie que l'effluent traité correspondant à un effluent qui arrive en moyenne 11 min après. Un problème ici est qu'il est difficile de séparer les réactions, en fait l'action directe et indirecte se fait dans le réacteur électrolytique, alors que dans le bassin de mélange l'action indirecte a probablement lieu. À cause de cela, il faut pratiquement considérer une comparaison entre l'entrée et la sortie globale et additionner les deux TRH. Généralement, pour les essais en continu, il est bon de représenter les résultats avec des courbes représentant la variation à l'entrée et à la sortie dans le temps. Cela peut permettre de voir des incidents non détectables par des valeurs moyennes.

Les essais ont tout de même été poursuivis en majorant respectivement le Q_E à 300 ml/min ($TRH_M = 17$ min) et à 450 ml/min ($TRH_M = 11$ min) et en maintenant l'IC constant à 3.0 A (voir Tableaux 6.2 et 6.3).

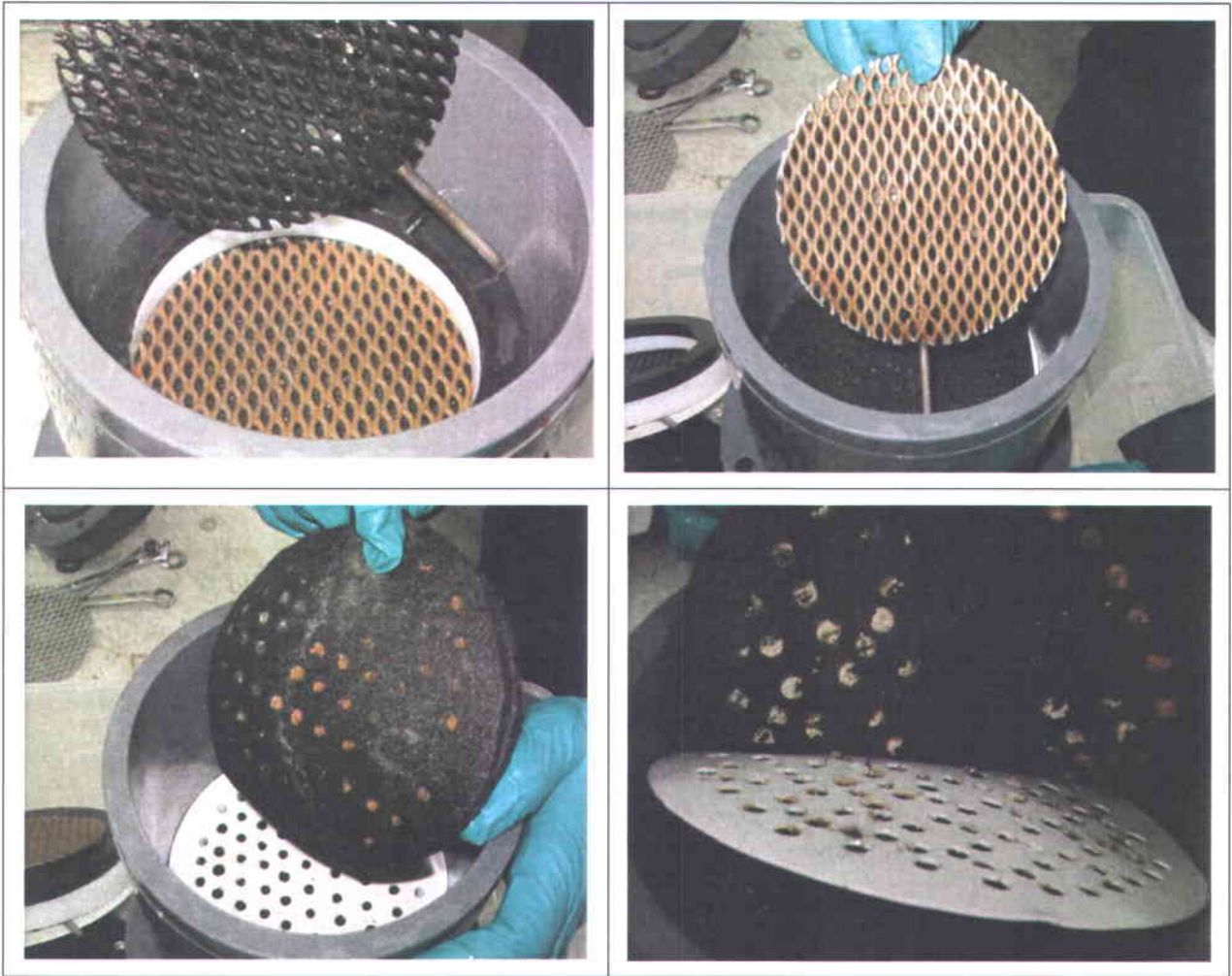


Figure 6.1 Photographie montrant l'entartrage des électrodes lors des essais

Tableau 6.2 Deuxième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 3.0$ A; $Q_R = 4.0$ L/min; $Q_E = 300$ mL/min; $TRH_M = 17$ min et $TRH_R = 7$ min

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	7.13 ± 0.07	6.97 ± 0.06	7.11 ± 0.07	6.97 ± 0.08	7.04
Conduct. (mS)	251 ± 8	243 ± 10	273 ± 35	251 ± 3	254
DCO (mg/L)	38.5 ± 7.4	45.2 ± 1.5	45.7 ± 2.1	42.2 ± 3.8	43.0
Couleur (UCV)	56.2 ± 3.0	65.3 ± 2.9	60.5 ± 0.6	57.0 ± 1.4	59.8
Turbidité (mg/L)	1.58 ± 0.23	2.04 ± 0.77	2.10 ± 0.74	1.82 ± 0.60	1.88
CF (UFC/100 mL)	5000 ± 1410	12100 ± 17000	12800 ± 15400	13900 ± 9210	10900
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	7.45 ± 0.08	7.32 ± 0.07	7.50 ± 0.09	7.36 ± 0.06	7.40
Conduct. (mS)	237 ± 5	244 ± 6	254 ± 12	243 ± 8	245
DCO (mg/L)	44.5 ± 5.3	43.2 ± 2.1	45.5 ± 3.3	38.0 ± 1.2	43.0
Couleur (UCV)	44.7 ± 3.6	56.5 ± 1.9	52.5 ± 1.9	48.5 ± 0.6	51.0
Turbidité (mg/L)	1.47 ± 0.24	1.47 ± 0.22	1.62 ± 0.59	1.48 ± 0.18	1.51
CF (UFC/100 mL)	1400 ± 700	1360 ± 940	324 ± 373	443 ± 336	881
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	4.90 ± 0.28	2.98 ± 0.59	2.48 ± 0.23	1.99 ± 0.27	3.09
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	7.51 ± 0.02	7.40 ± 0.05	7.58 ± 0.09	7.44 ± 0.08	7.48
Conduct. (mS)	246 ± 7	245 ± 10	253 ± 1	245 ± 2	247
DCO (mg/L)	50.7 ± 11.4	44.7 ± 2.5	46.2 ± 2.4	40.5 ± 5.8	46.0
Couleur (UCV)	43.2 ± 0.5	53.5 ± 1.9	52.5 ± 1.3	48.7 ± 1.2	49.5
Turbidité (mg/L)	1.18 ± 0.21	1.46 ± 0.20	1.38 ± 0.50	1.32 ± 0.16	1.33
CF (UFC/100 mL)	785 ± 762	1250 ± 500	343 ± 155	71 ± 54	612
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	4.47 ± 0.00	3.62 ± 0.57	2.34 ± 0.16	1.84 ± 0.27	3.07
Enlèvement					
DCO (%)	-35.5 ± 42.5	1.2 ± 2.3	-1.4 ± 9.2	8.8 ± 14.3	-6.7
Couleur (%)	23.0 ± 4.2	18.0 ± 2.1	13.2 ± 2.3	14.4 ± 3.0	17.1
Turbidité (%)	23.7 ± 18.5	28.1 ± 13.5	34.5 ± 7.8	24.3 ± 14.4	27.6
CF (%)	85.9 ± 9.7	87.7 ± 7.0	97.9 ± 1.0	99.3 ± 0.7	92.7
Unité abatt. logarithm. (CF)	0.80	0.99	1.57	2.29	1.41

Tableau 6.3 Troisième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 3.0$ A; $Q_R = 4.0$ L/min et $Q_E = 450$ mL/min; $TRH_M = 11$ min et $TRH_R = 4$ min

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	-	-	-	6.64 ± 0.03	6.64
Conduct. (mS)	-	-	-	268 ± 4	268
DCO (mg/L)	39.0 ± 7.7	44.5 ± 7.6	43.5 ± 6.6	45.2 ± 3.0	43.1
Couleur (UCV)	66.0 ± 7.5	56.3 ± 2.6	58.2 ± 6.3	46.2 ± 1.3	57.0
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.15 ± 0.26	1.15
CF (UFC/100 mL)	13700 ± 17100	14700 ± 8000	18200 ± 13800	9830 ± 3260	14100
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	-	-	-	7.09 ± 0.01	6.99
Conduct. (mS)	-	-	-	268 ± 4	268
DCO (mg/L)	38.3 ± 4.9	44.8 ± 3.5	43.5 ± 6.8	49.0 ± 10.9	45.2
Couleur (UCV)	61.2 ± 9.6	48.7 ± 3.8	52.0 ± 4.2	41.5 ± 1.0	51.9
Turbidité (mg/L)	-	-	-	0.78 ± 0.21	0.78
CF (UFC/100 mL)	5580 ± 6990	5050 ± 3490	2880 ± 1950	900 ± 648	3690
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.77 ± 0.16	1.77
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	-	-	-	7.09 ± 0.01	7.09
Conduct. (mS)	-	-	-	268 ± 4	268
DCO (mg/L)	44.5 ± 8.1	46.2 ± 2.4	41.0 ± 1.6	49.0 ± 10.9	45.2
Couleur (UCV)	58.5 ± 5.5	48.7 ± 2.9	59.0 ± 6.5	41.5 ± 1.0	51.9
Turbidité (mg/L)	-	-	-	0.78 ± 0.21	0.78
CF (UFC/100 mL)	4630 ± 4520	5730 ± 2820	3530 ± 1460	900 ± 648	3690
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.77 ± 0.16	1.77
Enlèvement					
DCO (%)	-15.5 ± 20.1	-5.8 ± 15.9	4.4 ± 12.4	-8.4 ± 22.7	-6.6
Couleur (%)	11.2 ± 4.3	13.4 ± 2.4	1.3 ± 4.1	10.3 ± 0.9	8.4
Turbidité (%)	-	-	-	32.9 ± 8.2	32.9
CF (%)	57.3 ± 16.3	76.7 ± 5.4	78.4 ± 12.4	90.6 ± 5.7	75.0
Unité abatt. logarithm. (CF)	0.47	0.41	0.71	1.03	0.66

Un taux d'abattement moyen de 92 % des CF (soit 1.4 unités d'abattement logarithmique) a été enregistré, alors qu'un taux moyen d'élimination de la couleur de 17 % a été obtenu lorsqu'un débit Q_E de 300 mL/min est imposé (2^{ème} série d'essais). Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles discutées précédemment lorsque $Q_E = 150$ mL/min. Des concentrations résiduelles de H_2O_2 (1.99 - 4.90 mg/L) plus faibles ont été mesurées à la sortie du système lorsque $Q_E = 300$ mL/min, comparativement à celles mesurées (6.62 - 7.59 mg H_2O_2 /L) lorsque $Q_E = 150$ mL/min. Lorsque le Q_E augmente, l'effluent demeure moins longtemps dans le système et les concentrations résiduelles de H_2O_2 diminuent. Cette diminution de H_2O_2 entraîne une baisse de l'efficacité bactéricide. Lorsque le débit d'alimentation est majoré à 450 mL/min, l'efficacité bactéricide chute brutalement à 75 % et moins d'une unité d'abattement logarithmique est enregistrée (3^{ème} série d'essais, Tableau 6.3). Un taux moyen d'abattement de la couleur de 10 % a été enregistré lors de ces essais. La Figure 6.2 montre pour différents Q_E , l'évolution du taux d'élimination des CF (Figure 6.2a) et la variation de la couleur (Figure 6.2b). D'une manière générale, les taux d'abattement des CF et de la couleur sont plus élevés lorsque le Q_E diminue.

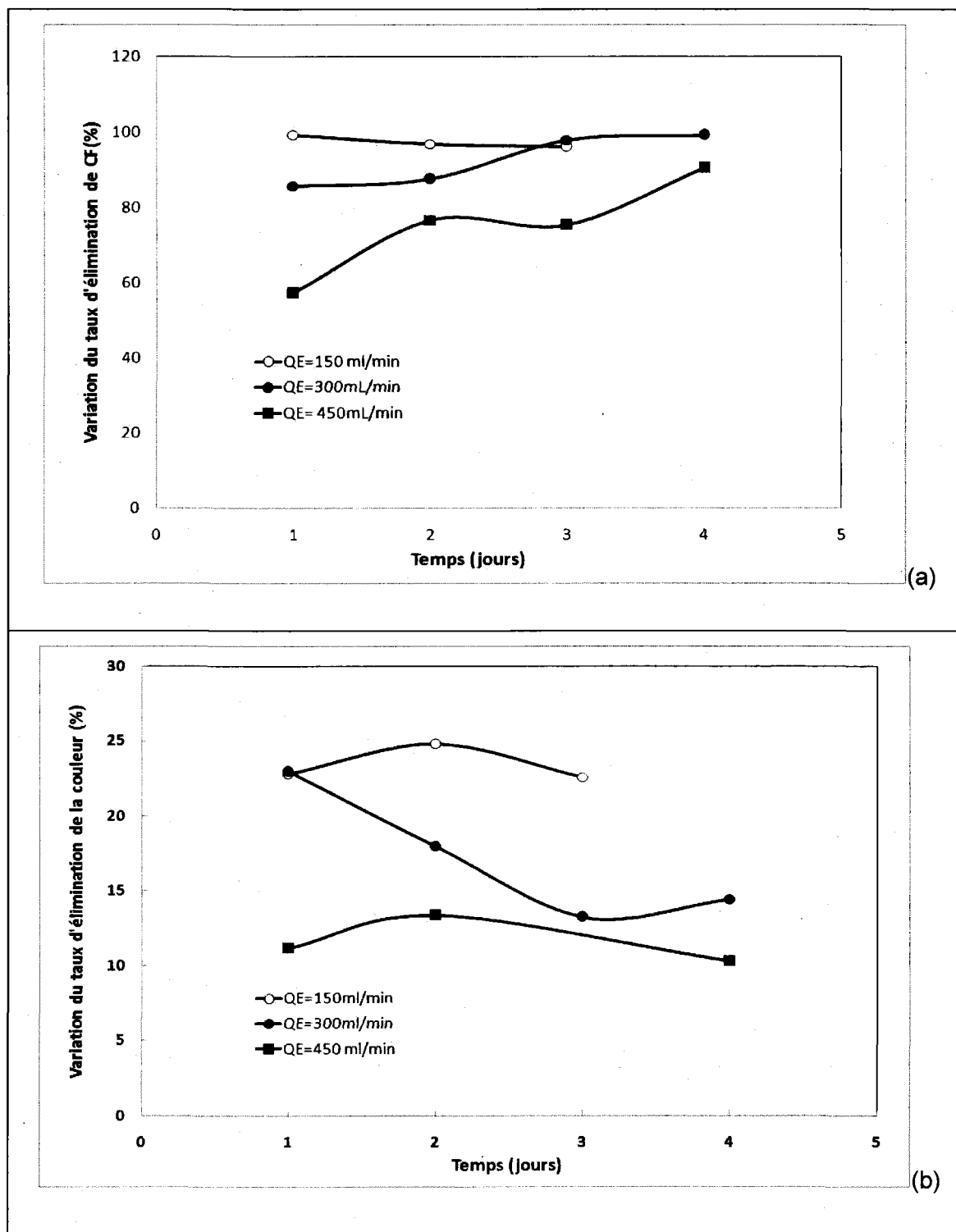


Figure 6.2 Effet du débit entrant QE sur l'abattement des CF (a), sur l'élimination de la couleur (b) ($Q_R = 4 \text{ L/min}$; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO_2)

6.1.2 Effet de l'IC

Une augmentation de l'IC pourrait être à l'origine de l'encrassement prématuré des électrodes cathodiques et diminuer l'efficacité du système électrolytique. Les essais ont été effectués en diminuant l'IC à 2.0 A (contrairement à une intensité de 3.0 A imposée précédemment). Différents Q_E (150 ml/min, 300 ml/min et 450 ml/min) ont également été testés pour cette IC (Tableaux 6.4, 6.5 et 6.6). Au cours de la quatrième série d'essais où le système a été alimenté avec un débit minimal de 150 ml/min, $t_{rh} = 13$ min, une désinfection efficace a été enregistrée (99% d'élimination des CF et plus de deux unités d'abattement logarithmique). Une concentration résiduelle moyenne de 190 ± 138 UCF/100 ml a été mesurée au cours de cette première journée d'essais. Cette concentration était inférieure à la norme de rejet recommandée (200 UCF/100 mL) par le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs (MDDEP, 2008) pour un traitement tertiaire avec désinfection requis pour les stations d'épuration ou pour des installations de traitement à proximité des zones sensibles. Cependant, au cours des 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} journées d'essais, les concentrations en CF augmentaient et se situaient entre 405 et 905 UCF/100 mL, lesquelles concentrations étaient supérieures à la norme recommandée. Les mesures des concentrations résiduelles en peroxyde indiquent une baisse progressive du pouvoir oxydant du milieu, passant d'une concentration moyenne de 5.96 ± 0.43 mgH₂O₂/L au cours de la première journée à une concentration moyenne de 5.04 ± 0.46 mg H₂O₂/L enregistrée au cours de la quatrième journée (soit légère de seulement, 15 % en peroxyde). Cependant, cette légère baisse en peroxyde (à priori attribuée à l'encrassement des électrodes) ne peut pas à elle seule expliquer cette diminution d'efficacité bactéricide. Les fluctuations de débits et de concentration de polluants pourraient également être à l'origine de cette baisse d'efficacité. Il faut noter que, le volume utile de 5 L imposé dans le bac de mélange passait d'une journée à l'autre du simple au double, alors que la pompe d'alimentation avait été initialement calibrée pour un débit fixe et précis. Une augmentation de ce volume entraîne inéluctablement une augmentation de la charge polluante qui pourrait modifier les résultats escomptés.

Globalement, à l'issue de ces quatre journées successives d'expérimentation ($Q_E = 150$ mL/min et $I = 2.0$ A), un abattement moyen de 95.5 % des CF et une élimination de 19.4 % de la couleur ont été enregistrés.

En comparant ces résultats (Tableau 6.4) avec ceux enregistrés précédemment (97 % abattement des CF et 23 % d'élimination de la couleur) pour le même débit et une intensité de 3.0 A (Tableau 6.1), il est possible de constater que les résultats ne sont pas très différents. Les mêmes remarques s'imposent pour les Q_R de 300 et 450 mL/min appliqués pour une IC de 2.0 A (Tableau 6.5 et 6.6) et comparés aux résultats enregistrés pour les mêmes débits, mais pour une intensité de 3.0 A (Tableaux 6.2 et 6.3).

Tableau 6.4 Quatrième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 2.0$ A; $Q_R = 4.0$ L/min et $Q_E = 150$ mL/min; $TRH_M = 33$ min et $TRH_R = 11$ min

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	7.13 ± 0.02	6.99 ± 0.08	7.13 ± 0.06	7.04 ± 0.06	7.07
Conduct. (mS)	293 ± 11	288 ± 5	259 ± 10	255 ± 12	273
DCO (mg/L)	56.5 ± 7.1	45.5 ± 4.2	41.3 ± 3.3	37.8 ± 3.0	45.3
Couleur (UCV)	62.8 ± 2.9	65.3 ± 2.9	64.8 ± 3.4	58.8 ± 0.5	62.9
Turbidité (mg/L)	1.28 ± 0.24	2.03 ± 1.20	2.02 ± 1.15	1.47 ± 0.32	1.70
CF (UFC/100 mL)	26000 ± 30500	19900 ± 21300	20000 ± 28500	7350 ± 3790	18300
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	7.59 ± 0.01	7.35 ± 0.31	7.61 ± 0.11	7.51 ± 0.03	7.52
Conduct. (mS)	290 ± 10	284 ± 3	256 ± 7	246 ± 3	269
DCO (mg/L)	61.8 ± 4.5	43.3 ± 2.1	41.5 ± 1.9	43.0 ± 4.2	47.4
Couleur (UCV)	54.3 ± 2.1	51.3 ± 1.7	51.3 ± 1.3	49.3 ± 1.0	51.5
Turbidité (mg/L)	1.03 ± 0.21	1.33 ± 0.29	1.21 ± 0.22	1.05 ± 0.14	1.15
CF (UFC/100 mL)	542 ± 576	1270 ± 910	1940 ± 2440	798 ± 409	1140
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	5.96 ± 0.43	5.75 ± 0.49	5.46 ± 0.16	5.04 ± 0.46	5.55
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	7.62 ± 0.05	7.60 ± 0.05	7.67 ± 0.06	7.58 ± 0.09	7.62
Conduct. (mS)	293 ± 7	282 ± 4	258 ± 12	254 ± 9	272
DCO (mg/L)	51.0 ± 4.97	44.3 ± 4.0	42.0 ± 1.2	37.5 ± 4.4	43.6
Couleur (UCV)	55.0 ± 2.16	48.5 ± 0.6	50.3 ± 1.7	48.5 ± 1.0	50.6
Turbidité (mg/L)	0.82 ± 0.14	1.10 ± 0.20	1.00 ± 0.23	0.98 ± 0.10	0.97
CF (UFC/100 mL)	190 ± 138	583 ± 348	905 ± 731	405 ± 118	520
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	6.17 ± 0.23	6.03 ± 0.28	6.30 ± 0.91	6.03 ± 0.82	6.13
Enlèvement					
DCO (%)	7.6 ± 22.0	1.8 ± 16.3	-2.4 ± 9.2	0.2 ± 13.6	1.8
Couleur (%)	12.2 ± 6.2	25.6 ± 3.1	22.3 ± 1.9	17.4 ± 1.6	19.4
Turbidité (%)	42.3 ± 15.8	37.6 ± 19.5	44.6 ± 15.0	30.3 ± 5.6	38.7
CF (%)	99.0 ± 0.4	95.0 ± 3.4	94.0 ± 2.8	94.1 ± 1.4	95.5
Unité abatt. Log. (CF)	2.14	1.53	1.35	1.26	1.57

Tableau 6.5 Cinquième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 2.0 \text{ A}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$ et $Q_E = 300 \text{ mL/min}$; $TRH_M = 17 \text{ min}$ et $TRH_R = 7 \text{ min}$

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A (bac d'alimentation)					
pH	-	-	-	7.03 ± 0.11	7.03
Conduct. (mS)	-	-	-	314 ± 13	314
DCO (mg/L)	56.0 ± 3.4	46.3 ± 2.4	45.8 ± 2.1	33.3 ± 2.5	45.3
Couleur (UCV)	73.8 ± 5.3	58.0 ± 2.2	52.0 ± 1.4	46.5 ± 1.7	57.6
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.67 ± 0.34	1.67
CF (UFC/100 mL)	29100 ± 41800	63500 ± 25100	45800 ± 16400	26800 ± 14900	41300
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B (bac de recirculation ou bac de mélange)					
pH	-	-	-	7.46 ± 0.03	7.46
Conduct. (mS)	-	-	-	306 ± 14	306
DCO (mg/L)	55.5 ± 6.2	45.3 ± 1.5	46.3 ± 2.4	33.5 ± 1.0	45.1
Couleur (UCV)	69.5 ± 3.5	48.5 ± 1.3	45.3 ± 1.0	42.0 ± 1.4	51.3
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.42 ± 0.22	1.42
CF (UFC/100 mL)	1260 ± 1200	12300 ± 4400	4650 ± 3630	3030 ± 800	5300
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.84 ± 0.43	1.84
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C (à la sortie du système)					
pH	-	-	-	7.53 ± 0.06	7.53
Conduct. (mS)	-	-	-	311 ± 5	311
DCO (mg/L)	56.0 ± 2.6	45.5 ± 4.2	46.8 ± 2.5	41.3 ± 9.4	47.4
Couleur (UCV)	69.3 ± 2.4	50.3 ± 1.0	45.0 ± 1.4	40.8 ± 1.7	51.3
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.10 ± 0.17	1.10
CF (UFC/100 mL)	2800 ± 3660	10500 ± 5300	7400 ± 4240	1950 ± 680	5660
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	2.34 ± 0.28	2.34
Enlèvement					
DCO (%)	-0.1 ± 2.9	1.1 ± 14.2	-2.4 ± 7.6	-25.0 ± 32.6	-6.6
Couleur (%)	5.9 ± 4.0	13.3 ± 3.1	13.5 ± 2.1	12.4 ± 2.6	11.3
Turbidité (%)	-	-	-	31.9 ± 15.5	31.9
CF (%)	86.6 ± 5.8	83.8 ± 5.0	82.7 ± 11.5	91.7 ± 3.8	86.2
Unité abatt. logarithm. (CF)	1.02	0.78	0.79	1.13	0.93

Tableau 6.6 Sixième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 2.0$ A; $Q_R = 4.0$ L/min et $Q_E = 450$ mL/min; $TRH_M = 11$ min et $TRH_R = 4$ min

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	-	-	-	6.94 ± 0.04	6.94
Conduct. (mS)	-	-	-	242 ± 4	242
DCO (mg/L)	41.0 ± 1.6	38.0 ± 1.2	38.3 ± 1.2	39.0 ± 1.6	42.4
Couleur (UCV)	53.8 ± 0.5	52.8 ± 1.5	51.7 ± 1.5	48.5 ± 0.6	51.7
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.36 ± 0.37	1.36
CF (UFC/100 mL)	26500 ± 17700	17800 ± 11200	18700 ± 10000	10600 ± 9700	18300
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	-	-	-	7.24 ± 0.07	7.24
Conduct. (mS)	-	-	-	239 ± 6	239
DCO (mg/L)	42.0 ± 1.2	40.5 ± 1.0	40.0 ± 2.6	42.3 ± 3.0	41.2
Couleur (UCV)	51.8 ± 2.1	47.8 ± 1.7	47.0 ± 1.4	46.0 ± 0.8	48.1
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.04 ± 0.24	1.04
CF (UFC/100 mL)	1030 ± 830	2900 ± 1660	1660 ± 100	1680 ± 730	1950
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.06 ± 0.00	1.06
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	-	-	-	7.33 ± 0.03	7.33
Conduct. (mS)	-	-	-	239 ± 6	239
DCO (mg/L)	45.3 ± 4.6	41.0 ± 2.3	42.3 ± 2.5	45.8 ± 5.3	43.6
Couleur (UCV)	52.8 ± 1.3	47.8 ± 0.5	49.3 ± 1.0	45.5 ± 0.6	48.8
Turbidité (mg/L)	-	-	-	0.72 ± 0.19	0.72
CF (UFC/100 mL)	1000 ± 970	3250 ± 1690	2480 ± 250	1100 ± 220	1960
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.06 ± 0.00	1.06
Enlèvement					
DCO (%)	-6.2 ± 13.7	-8.0 ± 6.9	-7.0 ± 3.3	-17.7 ± 17.3	-9.7
Couleur (%)	1.9 ± 2.6	10.4 ± 2.2	5.7 ± 0.1	6.2 ± 2.3	6.0
Turbidité (%)	-	-	-	44.1 ± 22.0	44.1
CF (%)	96.8 ± 1.4	80.3 ± 4.9	83.3 ± 8.7	89.7 ± 5.8	87.5
Unité abatt. logarithm. (CF)	1.42	0.73	0.88	0.98	1.00

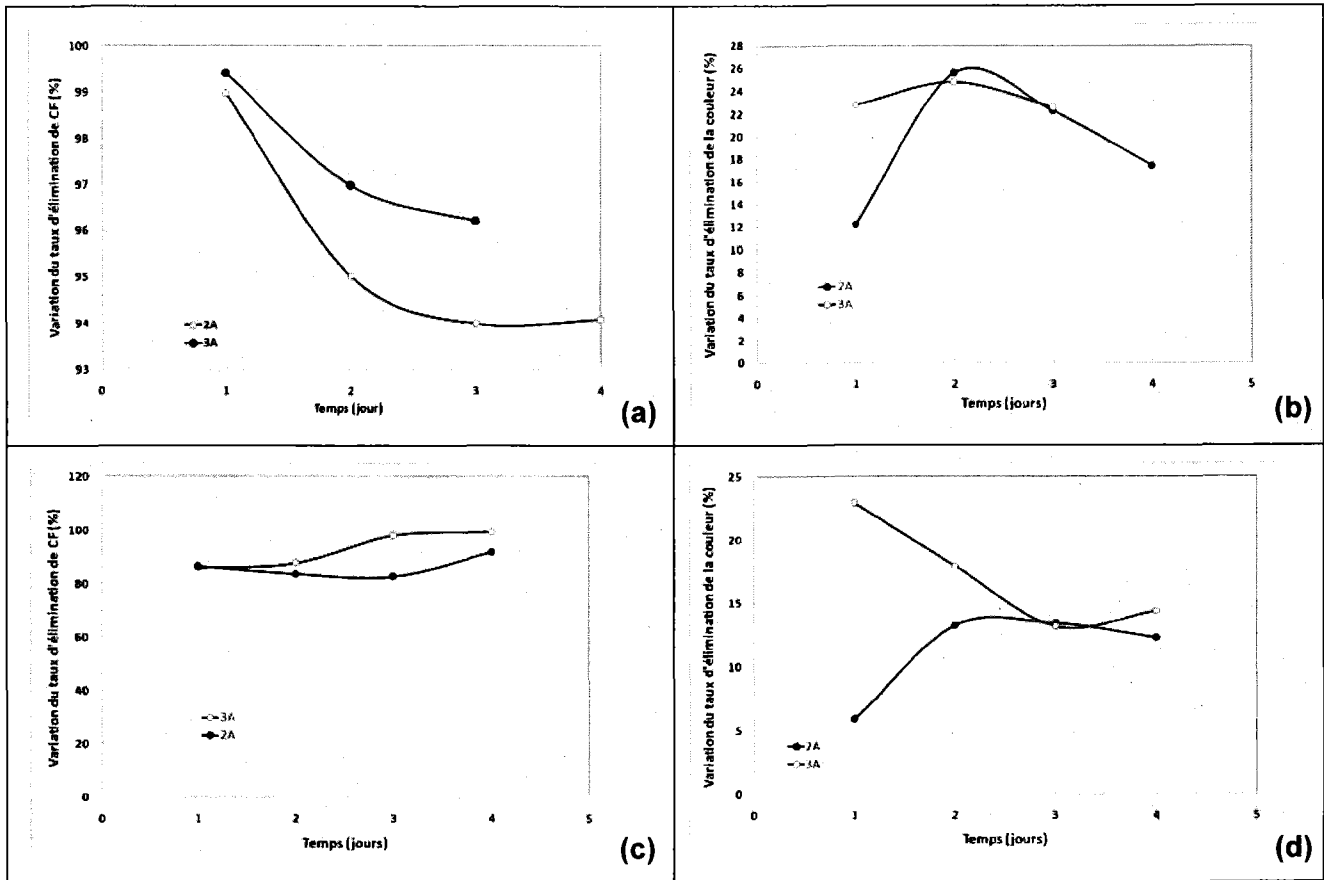


Figure 6.3 Effet de l'IC électrique imposé sur l'abattement des coliformes (a), sur l'élimination de la couleur (b) ($Q_R = 4 \text{ L/min}$; Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.2 cm, Anode: Ti/PbO_2)

6.1.3 Effet du Q_R

Les essais précédents ont été réalisés avec un $Q_R = 4.0$ L/min. Sachant que le Q_R peut influencer le temps de contact électrolyte-électrode et influencer l'efficacité du système, il est apparu intéressant de vérifier l'effet de ce paramètre sur les performances du système électrolytique. Les essais ont donc été effectués en ajustant Q_R à 2.0 L/min et une IC de 3.0 A a été imposée. Lors de cette 7^{ème} série d'essais, un Q_E de 150 L/min a été imposé. Les résultats de cette expérimentation sont résumés au Tableau 6.7. Ces données peuvent être comparées à celles mentionnées au Tableau 6.1 (1^{ère} série d'essais) décrivant les essais effectués avec le même Q_E , la même IC mais avec un Q_R de 4.0 L/min. Les CF sont éliminés à 89 % (soit 1.1 d'abattement d'unité logarithmique), alors qu'une élimination de la couleur de 18 % a été enregistrée lorsque le Q_R passait à 2.0 L/min. Par comparaison, 97 % d'abattement des CF a été mesuré (soit 1.6 d'unités d'abattement logarithmique) et 23 % d'élimination de la couleur a été déterminé pour un Q_R deux fois plus importants ($Q_R = 4.0$ L/min). Le Q_R a plus d'effet sur la désinfection que sur l'enlèvement de la couleur. Les bactéries sont beaucoup plus sensibles que les molécules induisant à l'eau une certaine coloration. L'analyse des concentrations moyennes en peroxyde mesurées au cours de la 1^{ère} et 7^{ème} série d'essais indiquent des concentrations respectives de 7.08 et 1.27 mg/L qui pourraient expliquer en grande partie cette différence au niveau de l'efficacité bactéricide.

Tableau 6.7 Septième série d'essais en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: $I = 3.0 \text{ A}$; $Q_R = 2.0 \text{ L/min}$ et $Q_E = 150 \text{ mL/min}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$ et $TRH_R=11 \text{ min}$

Paramètres	Temps				Valeurs moyennes
	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	-	-	-	7.05 ± 0.04	7.05
Conduct. (mS)	-	-	-	292 ± 6	292
DCO (mg/L)	44.3 ± 2.5	39.0 ± 1.6	43.5 ± 4.2	42.8 ± 3.8	42.4
Couleur (UCV)	70.0 ± 2.6	57.5 ± 3.1	54.0 ± 2.7	52.5 ± 1.7	58.5
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.61 ± 0.49	1.61
CF (UFC/100 mL)	11500 ± 13900	26000 ± 17000	18000 ± 12500	14800 ± 13900	17600
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	-	-	-	7.54 ± 0.04	7.54
Conduct. (mS)	-	-	-	300 ± 21	300
DCO (mg/L)	45.0 ± 3.9	39.5 ± 2.5	44.5 ± 9.7	41.5 ± 1.9	42.6
Couleur (UCV)	61.0 ± 2.9	48.0 ± 0.8	44.0 ± 2.5	43.8 ± 1.5	49.2
Turbidité (mg/L)	-	-	-	1.01 ± 0.25	1.01
CF (UFC/100 mL)	778 ± 892	3550 ± 2310	3280 ± 1630	2050 ± 1090	2410
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.63 ± 0.00	1.63
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	-	-	-	7.56 ± 0.01	7.56
Conduct. (mS)	-	-	-	290 ± 2	290
DCO (mg/L)	47.3 ± 3.4	41.5 ± 1.0	46.8 ± 9.0	42.8 ± 2.4	44.6
Couleur (UCV)	58.0 ± 1.4	48.5 ± 1.3	43.5 ± 1.7	42.3 ± 1.0	48.1
Turbidité (mg/L)	-	-	-	0.91 ± 0.2	0.91
CF (UFC/100 mL)	454 ± 568	2180 ± 1110	2680 ± 990	1350 ± 840	1660
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	1.27 ± 0.14	1.27
Enlèvement					
DCO (%)	0.8 ± 15.1	-6.6 ± 5.1	-7.5 ± 16.8	-0.7 ± 11.7	-3.5
Couleur (%)	17.1 ± 2.5	15.5 ± 3.8	19.4 ± 0.9	19.5 ± 1.3	17.9
Turbidité (%)	-	-	-	51.0 ± 2.6	51.0
CF (%)	96.0 ± 0.7	91.0 ± 2.2	81.2 ± 10.3	87.5 ± 8.8	88.9
Unité abatt. logarithm. (CF)	1.40	1.08	0.83	1.04	1.09

Cette première campagne a permis de tester le procédé EO-SO dans un mode opératoire se rapprochant davantage des conditions réelles de traitement d'effluents. Il a été installé en aval d'une unité de biofiltration Ecoflo™ et utilisé comme traitement de polissage ou traitement tertiaire des eaux usées domestiques en mode continu pendant plusieurs jours. L'efficacité épuratoire a été évaluée pour la désinfection, la dégradation de la DCO réfractaire et l'élimination simultanée de la coloration des eaux. Le Q_E , le Q_R et l'IC ont été étudiés. Les meilleurs résultats ont été enregistrés (lors de la première semaine d'expérimentation) en utilisant un Q_E relativement faible de 150 mL/min ($TRH_M = 33$ min), une intensité de 3.0 A et un Q_R de 4.0 L/min. Dans ces conditions, un abattement moyen des CF de 97.5 % a été enregistré (soit 1.61 unité d'abattement logarithmique), alors que le taux moyen d'élimination de la couleur se situait à 23 %. Le procédé était quasiment inefficace pour l'élimination de DCO réfractaire dans ce mode opératoire. Ces résultats étaient pour la plus part inférieurs à ceux enregistrés au laboratoire en mode batch.

6.2 Deuxième campagne de pilotage sur site

Au vu des résultats obtenus, il était important d'envisager certaines modifications en remédiant aux difficultés techniques dans l'optique d'améliorer la performance du système en mode d'opération continue. La première modification a consisté à ajouter à la cellule une pompe d'alimentation péristaltique très stable qui assurait la stabilité du débit d'eau entrant et du débit d'eau sortant, pour limiter au maximum la variation du volume d'eau dans le bassin de mélange V_M . La deuxième modification a consisté à remplacer les électrodes usagées de Ti/PbO₂ par des électrodes neuves. Ceci permettait d'écarter l'idée d'une éventuelle baisse du pouvoir catalytique des électrodes usagées. Lors de cette deuxième campagne d'essais, il a également été possible d'étudier l'influence du type d'électrode anodique (Ti/PbO₂ versus Ti/BDD) sur l'efficacité d'épuration du système d'EO-SO. Au total, trois séries d'essais (8^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} série d'essais) ont été effectuées en imposant différentes conditions opératoires (voir *Tableau 6.8*) selon la structure schématique du montage expérimental présenté au Chapitre 2 (*section 2.3.2: Méthodologie expérimentale, Figure 2.4*).

Tableau 6.8 2^{ème} campagne d'essais en mode d'opération continue

Série d'essais	Matériau d'anode	Débit de recirculation (L min ⁻¹), Q _R	Débit d'alimentation (ou de sortie) (mL min ⁻¹) Q _E	Intensité de courant (A)
8	Ti/PbO ₂	4.0	150	3.0
9	Ti/PbO ₂	8.0	150	3.0
10	Ti/BDD	8.0	150	3.0

6.2.1 Vérification de la répétitivité des résultats

Les meilleurs résultats enregistrés lors de la première campagne d'expérimentation en mode continu ($Q_R = 4.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_E = Q_S = 150 \text{ mL min}^{-1}$; $I = 3 \text{ A}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$) ont été appliquées lors de la 8^{ème} série d'essais. Les résultats de cette expérimentation sont indiqués au Tableau 6.9. Il faudrait noter que durant ces essais, il s'est avéré difficile d'imposer l'intensité de courant visée de 3 A dû à la faible conductivité de l'effluent d'alimentation. Cependant cet inconvénient majeur n'a pas altéré l'efficacité de désinfection du système comparé à la première campagne. Dans les eaux brutes (eaux non traitées) de cette 8^{ème} série d'essais, ont été mesurées des concentrations moyennes de coliformes fécaux, de couleur et de DCO de 2937 UCF/100 mL, 47 UCV et 48 mg/L, respectivement. Tandis qu'à la sortie du système, dans les eaux électrolysées des valeurs de $CF < 10 \text{ UCF/100 mL}$, 36 UCV de couleur et 52 mg/L de DCO ont été enregistrées. Ces concentrations résiduelles mesurées à la sortie sont presque semblables à celles observées dans le bac de mélange ($< 10 \text{ UCF/100 mL}$, 36 UCV et 51 mg/L de DCO). Des taux d'abattement moyen de 100 % de coliforme fécaux (soit 3.4 unités d'abattement logarithmique) et de 23 % de la couleur ont été enregistrés.

Tableau 6.9 Huitième série d'essais (2^{ème} campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/PbO₂; I = 2.5 A; Q_R = 4.0 L/min; Q_E = 150 mL/min; TRH_M = 33 min et TRH_R=11 min

Paramètres	Temps (jour)				Valeurs moyennes
	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	3 ^{ème} jour	4 ^{ème} jour	
Intensité (A)	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.0	2.5 ± 0.1	2,6 ± 0.0	2.53
Tension (V)	41 ± 0.2	41 ± 0.2	41 ± 0.2	41 ± 0.2	41
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A (bassin d'alimentation)					
pH	6.95 ± 0.04	6.95 ± 0.08	6.97 ± 0.08	7.01 ± 0.08	6.97
Conduct. (mS)	305.75 ± 17.67	301.40 ± 2.88	304.80 ± 0.08	304.25 ± 0.08	304.05
DCO (mg/L)	56.75 ± 17.35	59.80 ± 14.10	50.40 ± 0.08	26.25 ± 0.08	48.30
Couleur (UCV)	46.50 ± 3.87	49.20 ± 2.7	46.20 ± 0.08	44.25 ± 0.08	46.54
Turbidité (mg/L)	1.75 ± 0.75	1.70 ± 0.95	1.52 ± 0.08	1.46 ± 0.08	1.61
CF (UFC/100 mL)	4175 ± 4326	4680 ± 5948	2140 ± 0.08	752.50 ± 0.08	2936.88
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	-	-
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B (bassin de mélange)					
pH	7.17 ± 0.03	7.14 ± 0.05	7.14 ± 0.02	7.14 ± 0.00	7.15
Conduct. (mS)	298.50 ± 1.73	295.80 ± 1.83	298.00 ± 0.71	297.00 ± 1.15	297.33
DCO (mg/L)	59.25 ± 14.71	57.80 ± 22.34	49.20 ± 7.60	38.00 ± 9.49	51.06
Couleur (UCV)	38.75 ± 7.14	36.00 ± 2.45	34.80 ± 2.49	34.50 ± 0.58	36.01
Turbidité (mg/L)	1.30 ± 0.18	1.06 ± 0.19	0.93 ± 0.07	1.34 ± 0.71	1.16
CF (UFC/100 mL)	<10	<10	<10	<10	<10
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	5.96 ± 0.00	1.49 ± 0.501	1.10 ± 0.00	1.38 ± 0.00	2.48
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C (sortie)					
pH	7.18 ± 0.02	7.20 ± 0.05	7.18 ± 0.03	7.14 ± 0.01	7.17
Conduct. (mS)	295.67 ± 0.58	296.00 ± 2.55	296.80 ± 0.45	296.25 ± 0.96	296.18
DCO (mg/L)	50.00 ± 20.30	61.40 ± 15.40	66.00 ± 27.70	29.25 ± 13.38	51.66
Couleur (UCV)	35.33 ± 2.08	36.00 ± 2.12	36.00 ± 1.58	35.25 ± 0.50	35.65
Turbidité (mg/L)	1.18 ± 0.03	1.09 ± 0.13	0.94 ± 0.09	0.94 ± 0.11	1.04
CF (UFC/100 mL)	<10	<10	<10	<10	<10
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	6.94 ± 2.47	1.58 ± 0.06	1.69 ± 0.07	1.46 ± 0.00	2.92
Taux d'élimination					
DCO (%)	11.89	-2.68	-30.95	-11.43	-8.29
Couleur (%)	24.01	26.83	22.08	20.34	23.32
Turbidité (%)	32.38	35.88	38.16	35.90	35.58
CF (%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Unité abatt. Log. (CF)	3.62	3.67	3.33	2.88	3.38

Quant à la DCO les concentrations mesurées à la sortie du système (dans l'effluent traité) étaient quelques fois supérieures à celles initialement mesurées dans l'effluent brut (non traité). Ces résultats laissent supposer que le procédé est moins efficace pour l'élimination de la DCO réfractaires dans ces conditions opératoires tout comme dans la première campagne. Les résultats de la 8^{ème} série d'essais (seconde campagne) comparés à ceux la 1^{ère} série d'essais (première campagne), indiquent une désinfection totale quelque soit le temps d'électrolyse. Ainsi, l'efficacité désinfectante a augmenté avec un abattement logarithmique moyen de 3.38 comparé à 1,61 enregistré lors de la campagne précédente, quoique la concentration initiale de CF de l'effluent brute était ~7,7 fois plus importante que celle enregistrée lors de la première campagne d'essais (notamment lors 1^{ère} série d'essais). Cependant le pourcentage d'abattement de la couleur (23 %) et de la turbidité (36 %) était semblable dans les deux campagnes d'essais (8^{ème} et 1^{ère} série d'essais).

6.2.2 Effet du débit de recirculation Q_R

À la suite des résultats obtenus, il nous a paru opportun de vérifier à nouveau l'effet du débit de recirculation lors de la deuxième campagne d'essais. Ainsi, lors de la 9^{ème} série d'essais, le débit de recirculation (Q_R) a été majoré à 8.0 L/min (Tableau 6.10), lesquels résultats ont été comparés à ceux de la 8^{ème} série d'essais. Lors de la 9^{ème} série d'essais, les coliformes fécaux ont été totalement éliminés (3,6 unités d'abattement logarithmique), lesquels résultats sont similaires à ceux enregistrés (3.4 unités d'abattement logarithmique) lors de la 8^{ème} série d'essais au cours de laquelle un débit Q_R de 4.0 L/min avait été imposé. L'élimination des CF est totale quelques soit le temps d'électrolyse et débit de recirculation. Le débit de recirculation n'a donc pas influencé l'efficacité désinfectante.

Quant à la couleur, le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation du débit de recirculation. L'élimination de la couleur à $Q_R = 8.0$ L/min est 1.4 fois plus importante que celle enregistrée lorsqu'un débit $Q_R = 4.0$ L/min est imposé. Un tel résultat peut trouver son explication dans l'augmentation de peroxyde d'hydrogène, connaissant ses propriétés de décoloration. En effet, l'analyse des concentrations résiduelles moyennes de H_2O_2 mesurées au cours de la 9^{ème} série ($Q_R = 8.0$ L/min) était 12.3 mg/L (Tableau 6.10). Par comparaison, la concentration résiduelle de H_2O_2 mesurée au cours de la 8^{ème} série d'essais ($Q_R = 4.0$ L/min) était de 2.92 mg/L (Tableau 6.9), soit une concentration 4.2 fois moins importante que celle enregistrée lors que $Q_R = 8.0$ L/min. L'élimination de la turbidité suit pratiquement la même

tendance que celle de la couleur. L'élimination de la turbidité à $Q_R=8.0$ L/min est 1.2 fois plus importante que celle enregistrée lorsqu'un débit $Q_R = 4.0$ L/min est imposé. Lorsque le débit de recirculation augmente, le nombre de fois que l'effluent traverse la cellule électrolytique est plus importante, ce qui permet de retenir davantage les particules colloïdales sur le feutre de carbone.

Tableau 6.10 Neuvième série d'essais (deuxième campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/PbO₂; I = 3.0 A; Q_R = 8.0 L/min; Q_E = 150 mL/min; TRH_M = 33 min et TRH_R = 11 min

Paramètres	Temps (jour)				Valeurs moyennes
	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	3 ^{ème} jour	4 ^{ème} jour	
Intensité (A)	3.0 ± 0.0	3.0 ± 0.0	3.0 ± 0.0	3.0 ± 0.0	3
Tension (V)	36 ± 2.5	34.4 ± 0.9	32.6 ± 0.5	32.5 ± 0.3	33.9
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A (bassin d'alimentation)					
pH	6.92 ± 0.09	6.79 ± 0.10	6.85 ± 0.10	6.81 ± 0.04	6.84
Conduct. (mS)	313.5 ± 8.54	320 ± 1.00	321 ± 4.0	318.3 ± 0.5	318.2
DCO (mg/L)	64.5 ± 12.8	51.3 ± 17.6	52.3 ± 4.7	62.0 ± 13.5	57.5
Couleur (UCV)	51.0 ± 1.4	48.3 ± 0.6	50.0 ± 1.0	46.5 ± 3.87	49.0
Turbidité (mg/L)	2.10 ± 0.48	2.10 ± 0.78	2.33 ± 0.97	1.54 ± 0.05	2.02
CF (UFC/100 mL)	5500 ± 6336	5467 ± 4793	5867 ± 7061	2075 ± 435	4727
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	-	-	-	-	-
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B (bassin de mélange)					
pH	7.69 ± 0.12	7.59 ± 0.04	7.60 ± 0.06	7.59 ± 0.09	7.62
Conduct. (mS)	317 ± 5.2	314 ± 0.6	317 ± 3.1	312 ± 2.2	315
DCO (mg/L)	88.4 ± 20.6	58.2 ± 21.9	59.4 ± 16.0	104.5 ± 65.0	77.6
Couleur (UCV)	41.2 ± 5.81	32.2 ± 0.84	31.6 ± 1.14	33.0 ± 0.82	34.5
Turbidité (mg/L)	1.16 ± 0.08	1.26 ± 0.21	1.19 ± 0.15	1.14 ± 0.08	1.19
CF (UFC/100 mL)	<10	<10	<10	<10	<10
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	13.10 ± 0.90	12.94 ± 0.51	11.27 ± 0.40	11.08 ± 0.37	12.10
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C (sortie)					
pH	7.66 ± 0.03	7.62 ± 0.04	7.65 ± 0.04	7.64 ± 0.06	7.64
Conduct. (mS)	316.00 ± 3.46	313.80 ± 1.92	314.40 ± 0.55	310.00 ± 0.82	313.55
DCO (mg/L)	44.33 ± 19.09	54.80 ± 14.04	61.40 ± 19.42	63.00 ± 30.61	55.88
Couleur (UCV)	37.00 ± 2.65	32.60 ± 1.14	32.40 ± 1.34	32.00 ± 0.00	33.50
Turbidité (mg/L)	1.07 ± 0.06	1.15 ± 0.14	1.18 ± 0.18	1.08 ± 0.05	1.12
CF (UFC/100 mL)	<10	<10	<10	<10	<10
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	13.36 ± 0.63	13.10 ± 0.62	11.64 ± 0.59	10.93 ± 0.55	12.26
Taux d'élimination					
DCO (%)	31.27	-6.75	-17.32	-1.61	1.39
Couleur (%)	27.45	32.55	35.20	31.18	31.6
Turbidité (%)	49.21	45.24	49.24	30.08	43.49
CF (%)	100	100	100	100	100
Unité abatt. Log. (CF)	3.74	3.74	3.77	3.32	3.64

6.2.3 Effet du type d'anodes

Lors de la deuxième campagne de pilotage, une 10^{ème} série d'essais a consisté à tester l'effet du type d'électrode anodique sur l'efficacité épuratoire du système. L'anode de Ti/PbO₂ a été remplacée par Ti/BDD. Le choix de l'électrode Ti/BDD par comparaison à l'électrode Ti/PbO₂ s'est fait en considérant les informations obtenues dans la littérature. L'électrode anodique BDD est plus efficace comparée à certaines anodes telles que PbO₂, SnO₂, IrO₂ et Pt pour l'oxydation de matières organiques. Elle possède une forte surtension de dégagement d'oxygène et une faible intensité d'adsorption des radicaux hydroxyles sur sa surface. Ainsi une très forte concentration des radicaux hydroxyles peuvent être formée dans un film liquide mince à proximité de la surface de l'électrode où les composés organiques sont minéralisés (Martinez-Huitle et Ferro, 2006). Ainsi, des conditions opératoires similaires ($Q_R = 8.0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_e = Q_s = 150 \text{ mL min}^{-1}$; $IC = 3A$) à celle de la 9^{ème} série d'essais ont été appliquées lors de la 10^{ème} série d'essais en présence de Ti/BDD utilisé comme électrode anodique. Les résultats sont répertoriés au Tableau 6.11. Un taux d'abattement moyen de 100 % de coliforme fécaux (soit 4.3 unités d'abattement logarithmique) est enregistré, alors qu'un taux moyen d'élimination de la couleur de 29 % a été obtenu. Le pourcentage d'élimination de la couleur enregistré lors de la 10^{ème} série d'essais est légèrement plus faible que celui obtenu lors de la 9^{ème} série d'essais. Aussi, une concentration résiduelle moyenne de H₂O₂ (6.9 mg/L) plus faible a été mesurée à la sortie du système en comparaison à celle obtenue lors de la 9^{ème} série d'essais (12.3 mg H₂O₂/L). Cette diminution de H₂O₂ aurait entraîné une baisse de l'efficacité de la décoloration. Le Ti/PbO₂ a donné des résultats plus ou moins similaire à ceux de l'électrode de Ti/BDD. Si nous tenons compte du coût très élevé de l'électrode Ti/BDD par rapport à Ti/PbO₂, cette dernière serait économiquement plus rentable.

Tableau 6.11 Dixième série d'essais (deuxième campagne) en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: Ti/BDD; I = 3.0 A; Q_R = 8.0 L/min; Q_E = 150 mL/min; TRH_M = 33 min et TRH_R = 11 min

Paramètres	Temps (jour)				Valeurs moyennes
	1 ^{er} jour	2 ^{ème} jour	3 ^{ème} jour	4 ^{ème} jour	
Intensité (A)	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.9 ± 0.1	2.6 ± 0.2	2.8
Tension (V)	40.9 ± 0.1	40.4 ± 0.9	40.5 ± 0.5	40.9 ± 0.1	40.6
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A					
pH	6.83 ± 0.03	6.60 ± 0.07	6.78 ± 0.05	6.71 ± 0.04	6.73
Conduct. (mS)	336.25 ± 2.63	357 ± 1.73	371.25 ± 4.11	386.75 ± 2.63	362.81
DCO (mg/L)	47.75 ± 4.27	49.67 ± 9.81	52.25 ± 8.3	68.5 ± 16.58	54.54
Couleur (UCV)	52.25 ± 2.75	49 ± 1	42.75 ± 0.5	40.75 ± 0.5	46.19
Turbidité (mg/L)	2.61 ± 0.73	2.48 ± 1.05	1.96 ± 0.71	1.34 ± 0.13	2.10
CF (UFC/100 mL)	21000 ± 23409.4	10533.33 ± 11689.88	5825 ± 6789.39	975 ± 287.23	9583.33
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	0.915588765 ± 0.16	1.05 ± 0.47	0.53 ± 0.25	0.3 ± 0.16	0.7
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point B					
pH	7.13 ± 0.1	6.76 ± 0.02	7.16 ± 0.04	7.22 ± 0.04	7.06
Conduct. (mS)	333.8 ± 0.84	349.4 ± 0.55	359.25 ± 0.5	372 ± 5.42	353.61
DCO (mg/L)	54.8 ± 7.12	51.2 ± 13.14	73.25 ± 30.71	54.25 ± 26.04	58.38
Couleur (UCV)	38.6 ± 6.66	32.2 ± 1.48	32.75 ± 1.89	31 ± 0.82	33.64
Turbidité (mg/L)	1.69 ± 0.17	1.38 ± 0.13	0.99 ± 0.1	0.89 ± 0.03	1.24
CF (UFC/100 mL)	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	19.07 ± 0.69	5.62 ± 1.13	1.31 ± 0.22	0.38 ± 0.18	6.59
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point C					
pH	7.19 ± 0.02	6.88 ± 0.05	7.21 ± 0.05	7.27 ± 0.04	7.14
Conduct. (mS)	333.67 ± 0.58	348 ± 1	358.25 ± 0.96	372.00 ± 2.16	353.23
DCO (mg/L)	66.67 ± 13.28	45.2 ± 10.13	56.75 ± 19.21	58.75 ± 30.05	56.84
Couleur (UCV)	36 ± 1.73	31.8 ± 1.1	32.25 ± 2.22	30.75 ± 0.5	32.70
Turbidité (mg/L)	1.63 ± 0.06	1.46 ± 0.21	1.03 ± 0.1	0.83 ± 0.05	1.24
CF (UFC/100 mL)	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	20.39 ± 0.93	5.49 ± 0.31	1.11 ± 0.2	0.53 ± 0.13	6.88
Taux d'élimination					
DCO (%)	-39.62	8.99	-8.61	14.23	-6.25
Couleur (%)	31.01	35.10	24.56	24.54	28.8
Turbidité (%)	37.48	41.21	47.77	38.32	41.2
CF (%)	100	100	100	100	100
Unité abatt. Log. (CF)	4.32	4.02	3.77	2.99	3.78

6.3 Troisième campagne de pilotage sur site

La suite des travaux a consisté à tester le système EO-SO en termes de son efficacité et de sa stabilité pendant un mois en continu, sans interruption en appliquant les meilleures conditions obtenues lors de la deuxième campagne, soit : $I = 3A$; $Q_r = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_S = 150 \text{ mL/min}$ et en présence de Ti/BDD. Les prélèvements ont été effectués tous les 3 à 4 jours pendant quatre semaines. Les prélèvements ont été effectués dans le bac d'alimentation (à l'entrée du système, au point A) et à la sortie (au point C) afin de réaliser différentes analyses identiques aux essais précédents.

6.3.1 Abattement des CF

Les résultats de l'abattement des CF sont représentés dans le Tableau 6.12 et la Figure (6.4). Les concentrations initiales des CF à l'entrée du système variaient entre $9.2 \cdot 10^3$ et $4.4 \cdot 10^2$ UFC/100mL, alors que des concentrations inférieures à la limite de détection (< 10 UFC/100mL) ont été mesurées à la sortie du système. Un taux d'abattement moyen de 100 % de CF a été enregistré. Ceci correspond en moyenne à une valeur de 3.5 unités d'abattement logarithmique. En comparant ces valeurs avec celles de la deuxième campagne, il n'y a pas eu de différence significative. En termes d'efficacité désinfectante, le système EO-SO s'est donc révélé stable au cours du temps.

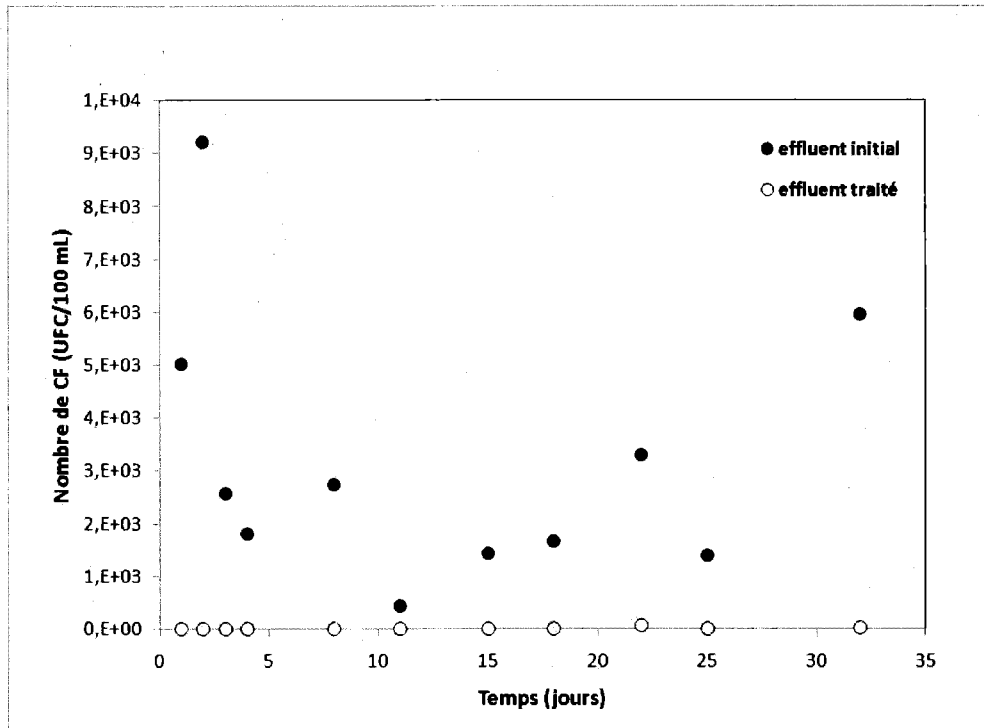


Figure 6.4 Évolution de l'abattement des coliformes ($Q_R = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_s = 150 \text{ mL/min}$; $I_c = 3 \text{ A}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$ et $TRH_R = 11 \text{ min}$ Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu)

6.3.2 Abattement de la couleur et de la turbidité

Les résultats de l'abattement de couleur sont également indiqués dans le Tableau 6.12 et la Figure 6.5. Les concentrations initiales de couleur mesurées à l'entrée variaient entre 56 et 70 UCV. Par comparaison, des valeurs comprises entre 39 et 49 UCV ont été enregistrées à La sortie du système. Un pourcentage moyen d'élimination de la couleur de 26.4 % a été enregistré au cours des quatre semaines en mode d'opération continue. Cet abattement de la couleur est quasiment similaire à celui mesuré (28.8 %) pendant quatre jours lors de la deuxième campagne de pilotage. La décoloration des eaux reste donc stable au cours du temps.

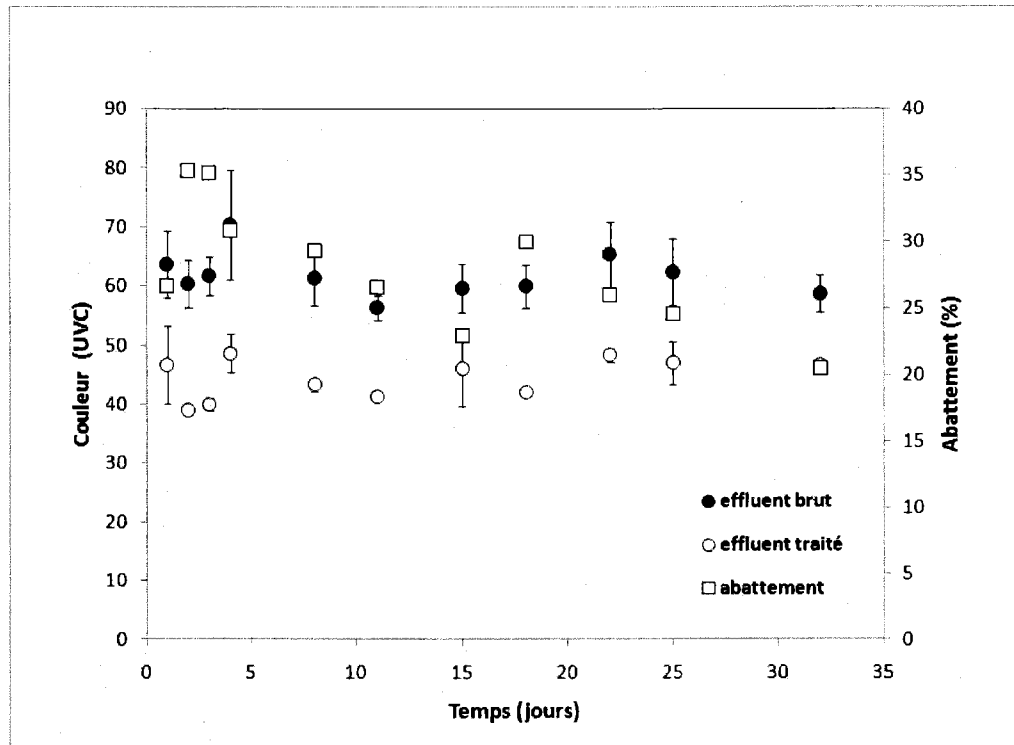


Figure 6.5 Évolution de l'abattement de la couleur ($Q_R = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_S = 150 \text{ mL/min}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$ et $TRH_R = 11 \text{ min}$ Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu)

Les résultats de l'abattement de turbidité sont également indiqués dans le Tableau 6.12 et Figure 6.6. Les concentrations initiales de turbidité notées à l'entrée du système fluctuaient entre 0,9 et 1,3, alors que celles mesurées à la sortie du système variaient entre 0,6 et 1,2 NTU. Un pourcentage moyen d'élimination de la turbidité de 39 % a été enregistré dans cette troisième campagne, comparativement aux résultats (40 % d'abattement) de la deuxième campagne réalisée dans les mêmes conditions opératoires pendant quatre jours. On peut dire que l'efficacité du système reste constante en termes d'abattement de la turbidité.

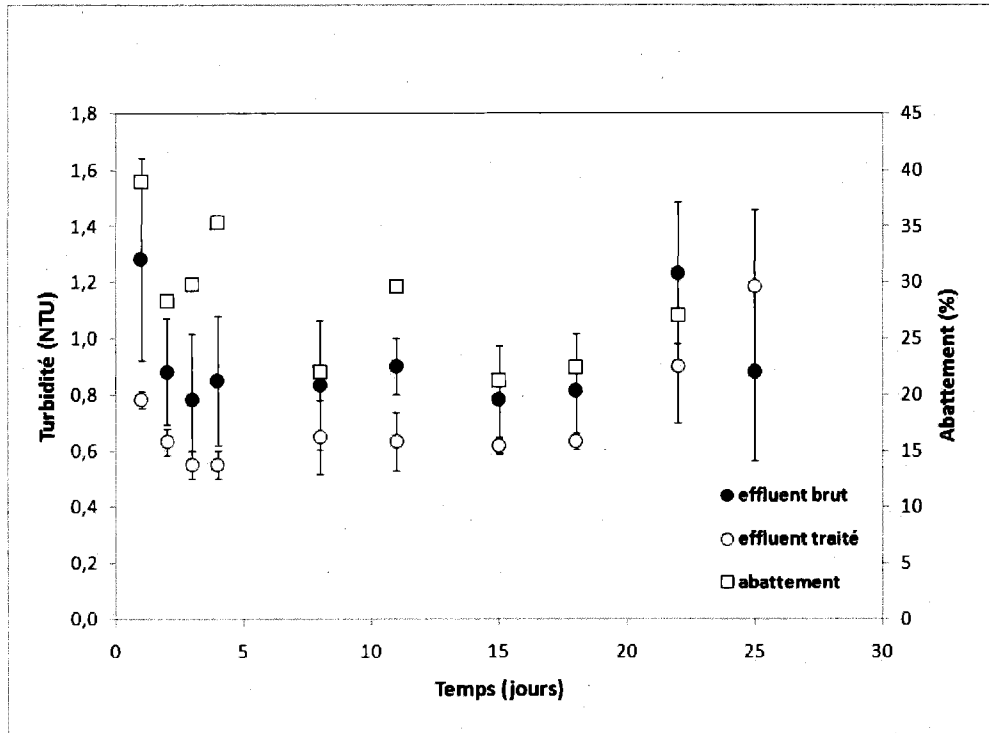


Figure 6.6 Évolution de l'abattement de la turbidité ($Q_R = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_s = 150 \text{ mL/min}$; $TRH_M = 33 \text{ min}$ et $TRH_R = 11 \text{ min}$ Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu)

Durant ces essais, la concentration résiduelle de H_2O_2 a diminué de 23 mg /L (première semaine) à une concentration quasiment nulle enregistrée au bout de la quatrième semaine (Figure 6.7). Cela pourrait être attribué à la formation de tartre accumulé à la surface des électrodes. Ainsi, la surface des électrodes cathodiques serait modifiée et entraînerait par la suite, une diminution de la production de H_2O_2 . On peut également supposer que si la concentration résiduelle de H_2O_2 était nulle à la sortie du système, c'est parce que tout le H_2O_2 produit réagissait avec les polluants organiques et microbiens. Dans tous les cas, cette diminution de H_2O_2 n'a pas considérablement affecté l'efficacité épuratoire du système. Comment peut-on alors expliquer un tel résultat? L'effet direct qui consiste à oxyder directement des polluants sur la surface des électrodes (induit par la présence de radicaux hydroxyles) serait à l'origine de cette efficacité épuratoire malgré une concentration résiduelle de H_2O_2 quasiment nulle.

Comme le font remarquer Xekoukoulotakis *et al.* (2008) dans une étude relative à la désinfection électrochimique d'effluents municipaux, la production des radicaux hydroxyles ont été mise à profit (en utilisant des électrodes catalytiques de BDD) pour oxyder les CT. Les densités de courant anodique variaient entre 14.3 et 28.6 mA/cm².

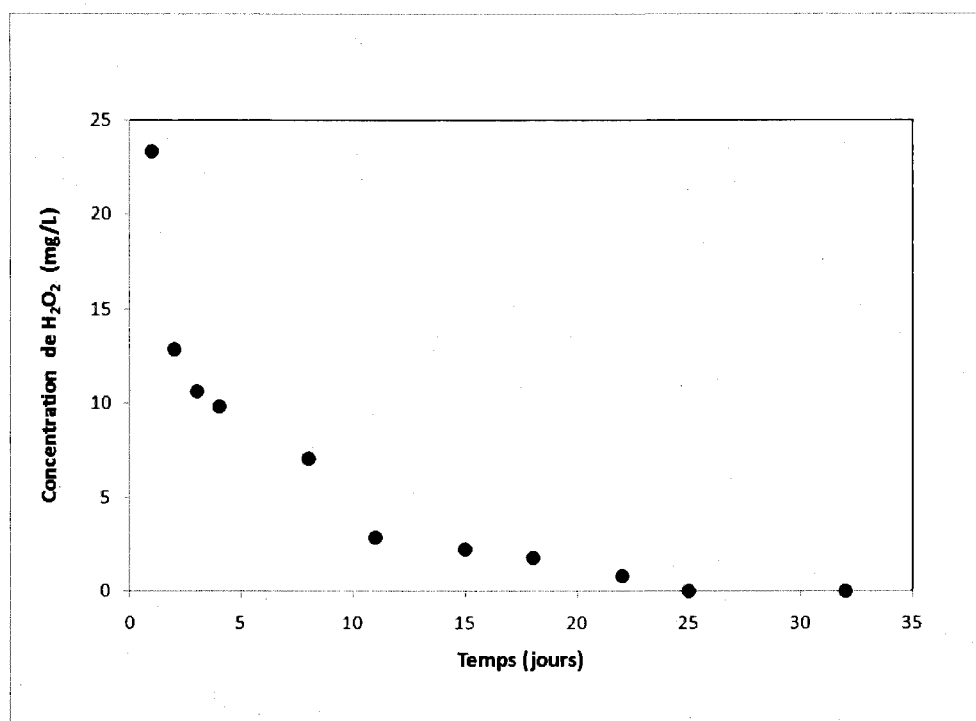


Figure 6.7 Évolution de la concentration résiduelle de peroxyde d'hydrogène ($Q_R = 8$ L/min; $Q_E = Q_S = 150$ mL/min; $TRH_M = 33$ min et $TRH_R = 11$ min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu)

6.3.3 Abatement de la DCO réfractaire

Les résultats de l'abattement de la DCO sont indiqués dans le Tableau 6.12 et la Figure 6.8. Les concentrations initiales de la DCO à l'entrée du système oscillaient entre 39 et 60 mg/L, alors que des concentrations variant entre 31 et 61 mg/L ont été mesurées à la sortie du système. Au cours de certaines journées, tels que le 1^{er} et le 22^{ème} jour, les concentrations moyennes de DCO mesurées à la sortie du système (56.3 ± 8.3 mg/L et 61.0 ± 8.2 mg/L, respectivement) étaient supérieures à celles mesurées à l'entrée du système (46.0 ± 3.8 mg/L

et 59.7 ± 9.1 mg/L, respectivement). Un tel résultat signifie que les concentrations de DCO ont été sous-estimées ou surestimées ou bien encore que la matière organique déposée sur les conduites ou accumulée dans le feutre de carbone a été à un moment donné relarguée à la sortie du système. Nous penchons plutôt vers la première hypothèse, l'incertitude sur la DCO pouvant dépasser 22 %.

Hormis ces deux journées (le 1^{er} et le 22^{ème} jour), les concentrations résiduelles de DCO à la sortie du système étaient restées pour la plupart inférieures à celles mesurées à l'entrée du système, avec des taux moyen d'élimination variant entre 6 et 28 %. Le meilleur taux d'élimination (27.5 ± 4.4 %) était enregistré au cours de la 11^{ème} journée.

Le système EO-SO est également capable d'éliminer une fraction de DCO réfractaire au cours du temps en mode d'opération continue, quoique minime par rapport aux résultats enregistrés (abattement pouvant atteindre 51.4 ± 3.0) lors des essais menés au laboratoire en mode batch.

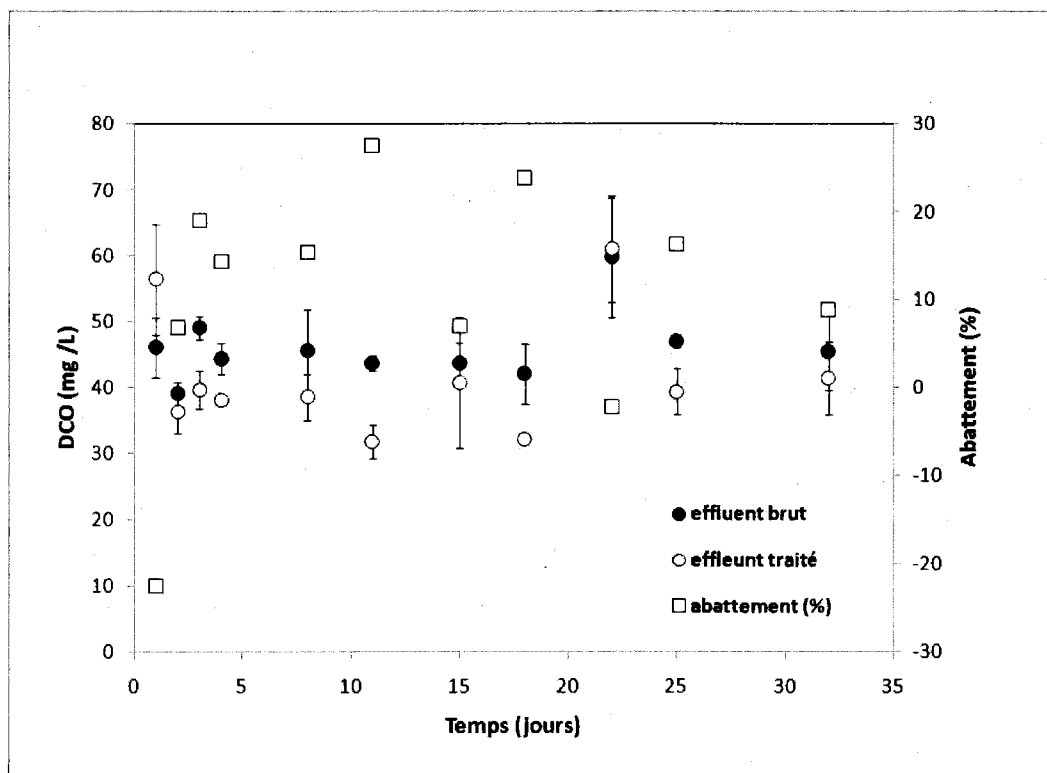


Figure 6.8 Évolution de l'abattement de la DCO ($Q_R = 8$ L/min; $Q_E = Q_s = 150$ mL/min; $TRH_M = 33$ min et $TRH_R = 11$ min Cathode FC: Épaisseur de feutre = 1.0 cm, Anode: Ti/BDD : mode continu)

Tableau 6.12 Troisième campagne en mode d'opération continue durant 1 mois pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques: T_i/BDD ; $I = 3.0$ A; $Q_R = 8.0$ L/min; $Q_E = 150$ mL/min; $TRH_M = 33$ min et $TRH_R = 11$ min

Paramètres	Valeurs moyennes								
Temps (Jours)	1	4	8	11	15	18	22	25	32
Effluent initial (eau brute) prélevé au point A									
pH	6.63±0.14	6.85±0.20	6.83±0.06	6.98±0.19	6.99±0.05	6.96±0.06	6.98±0.06	7.05±0.11	6.91±0.12
Conduct. (mS)	375±3.79	355±2.00	327±1.53	342±3.21	350±6.24	353±9.64	310±4.73	316±8.08	320±3.21
DCO (mg/L)	46.0±3.79	44.3±2.31	45.5±6.36	43.7±1.15	43.7±3.06	42.0±4.58	59.7±9.07	47.0±1.00	45.3±5.86
Couleur (UCV)	63.7±5.69	70.3±9.29	61.3±4.73	56.3±2.08	59.7±4.16	60.0±3.61	65.3±5.51	62.3±5.69	58.7±3.21
Turbidité (mg/L)	1.28±0.36	0.85±0.23	0.83±0.23	0.90±0.10	0.78±0.19	0.82±0.20	1.23±0.25	0.88±0.32	0.92±0.16
CF (UFC/100 mL)	(5.02±22.6)×10 ³	(1.80±3.50)×10 ³	(2.74±1.01)×10 ³	(4.35±3.60)×10 ²	(1.44±2.87)×10 ³	(1.66±1.37)×10 ³	(3.30±3.26)×10 ³	(1.40±2.77)×10 ³	(5.95±4.51)×10 ³
Effluent électrolysé (eau traitée) prélevé au point c									
pH	7.35±0.06	7.66±0.08	7.57±0.04	7.56±0.02	7.52±0.02	7.59±0.03	7.57±0.08	7.65±0.05	7.52±0.02
Conduct. (mS)	350±15.2	359±7.23	320±2.52	331±4.51	336±6.51	353±12.12	304±1.53	313±2.00	309±1.53
DCO (mg/L)	56.33±8.33	38.00±0.00	38.50±3.54	31.7±2.52	40.7±9.87	32.0±0.00	61.0±8.19	39.3±3.51	41.3±5.51
Couleur (UCV)	46.7±6.51	48.7±3.21	43.3±1.15	41.3±0.58	46.0±6.24	42.0±0.00	48.3±1.15	47.0±3.61	46.7±0.58
Turbidité (mg/L)	0.78±0.03	0.55±0.05	0.65±0.13	0.63±0.10	0.62±0.03	0.63±0.03	0.90±0.20	1.18±0.28	-
CF (UFC/100 mL)	<10	<10	<10	0.00	0.00	0.00	57.3±49.8	6.67±5.77	13.3±15.3
H ₂ O ₂ résiduelle (mg/L)	23.4±2.06	9.84±0.00	7.05±0.32	2.91±0.36	2.23±0.16	1.77±0.31	0.84±0.00	-	-
Enlèvement									
DCO (%)	-22.5±27.3	14.3±4.34	15.4±50.9	27.5±4.39	6.87±28.74	23.8±8.14	-2.23±27.42	16.31±8.29	8.82±8.18
Couleur (%)	26.7±4.60	30.8±5.45	29.4±6.60	26.6±2.18	22.9±8.82	30.0±4.32	26.0±4.72	24.6±6.71	20.5±5.17
Turbidité (%)	39±14.5	35.3±15.6	22.0±6.50	29.6±4.34	21.3±4.25	22.5±16.21	27.0±29.4	-33.9±65.24	-
CF (%)	100±0.00	100±0.00	100±0.00	100±0.00	100±0.00	100±0.00	100±2.23	100±0.89	100±0.14
Unité abatt. logarithm. (CF)									

À l'exception de l'efficacité bactéricide, les résultats enregistrés lors des essais en continu n'ont pas donné les résultats escomptés et ce, comparativement aux résultats enregistrés au laboratoire (en mode batch). D'autre part, ces travaux antérieurs, en mode batch avaient permis de montrer que la combinaison des effets direct et indirect de l'électrolyse était plus efficace pour l'élimination des composés réfractaires et que cette performance était majoritairement attribuée à l'action directe du courant électrique (production de radicaux hydroxyles) par rapport à l'action indirecte attribuée au peroxyde d'hydrogène. Lors des essais en continu, les électrodes cathodique étaient fortement entartrées (ce fait n'avait pas été constaté lors des opérations en mode batch au laboratoire). Le dépôt constitué principalement de carbonate de calcium (CaCO₃) et de calcomagnésien appelé aussi hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ recouvrait la surface des électrodes cathodiques. Cet inconvénient a occasionné des difficultés

à imposer le courant électrique désiré. Une mauvaise distribution du courant électrique avait également été observée lors de ces essais. L'entartrage des électrodes entraîne une réduction de la surface active des électrodes et pourrait être en partie responsable de cette baisse d'efficacité du système aussi bien sur l'abattement de la DCO réfractaire que sur l'abattement de la couleur et de la turbidité.

6.4 Aspect économique

Le Tableau 6.13 indique la synthèse des paramètres d'exploitation de base et des coûts du procédé EO-SO dans le traitement électrolytique des eaux résiduaires domestiques. En fonction des paramètres disponibles, le modèle prédit un coût d'exploitation du procédé de $34.29 \text{ \$ m}^{-3}$ ($12\,516 \text{ \$ an}^{-1}$) d'effluent brut traité pour une capacité de traitement de $1 \text{ m}^3 \text{ jr}^{-1}$. Ce coût ne tient pas compte des revenus liés à une exploitation commerciale du procédé.

Les coûts du service de la dette (remboursement du capital et des intérêts) sont basés sur une période d'amortissement de 10 années et d'une durée équivalente de vie des équipements. Un taux d'intérêt annuel de 5% a été utilisé pour les calculs. Un montant total d'investissement de $58\,754 \text{ \$}$ a été déterminé, ce qui donne un coût de remboursement du capital investi de $16.10 \text{ \$ m}^{-3}$ et un montant de remboursement des intérêts de $10.12 \text{ \$ m}^{-3}$.

Le coût de la main-d'œuvre de supervision et de maintenance des équipements, soit $1.03 \text{ \$/m}^3$ a été estimé sur un besoin en main-d'œuvre de 15 heures par année à un taux horaire de $25 \text{ \$/h}$. En se basant sur une consommation électrique moyenne de 11.33 kWh m^{-3} et d'un tarif énergétique de $0.06 \text{ \$ kWh}^{-1}$, un coût énergétique de $0.68 \text{ \$ m}^{-3}$ est estimé pour l'opération du système (Lan et al., 2009). Un coût d'entretien et de réparation de $4.83 \text{ \$ m}^{-3}$ a été estimé sur la base de 3.0 \% an^{-1} des coûts fixes en capitaux.

Finalement, un coût de remplacement des électrodes en feutre de carbone de $280 \text{ \$}$ à chaque six mois d'opération est prévu, pour un montant annuel de $560 \text{ \$}$, soit l'équivalent de $1.53 \text{ \$ m}^{-3}$.

Il faut noter que tous les critères et méthodologie de conception pour le passage à l'échelle industrielle n'ont pas été totalement identifiés dans cette thèse. L'estimation du coût énoncée dans le Tableau 6.13 ne tient compte que des coûts énergétiques et de construction de l'unité. Des travaux supplémentaires dans le futur devraient permettre de définir plus nettement les coûts d'implantation et d'exploitation du procédé EO-SO en couplage avec la biofiltration pour tracer la voie de son développement industriel.

Tableau 6.13 Coûts totaux d'exploitation de procédé EO-SO

Paramètres			Coûts	
			(\$Can/m ³)	(\$Can/an)
Paramètres d'exploitation de base				
Période d'opération	365	jrs/an		
Capacité horaire de traitement	42	L/h		
Période d'opération quotidienne	24	h/jr		
Capacité quotidienne de traitement	1000	L/jr		
Capacité annuelle de traitement	365	m ³ /an		
Investissement				
Période d'amortissement	10	années		
Durée de vie des équipements	10	années		
Fonds de roulement	0	% coûts fixes en capitaux		
Taux d'intérêt annuel	5	%/an		
Total des coûts fixes en capitaux	58 754	\$Can		
Fonds de roulement	0	\$Can		
Investissement total	58 754	\$Can		
Coûts directs d'opération				
A. Matériaux bruts (produits chimiques)	Consommation (kg/m ³)	Coût unitaire (\$Can/kg)		
Électrolyte	0,0	0,000	- \$	- \$
B. Main-d'œuvre d'opération				
	Coût unitaire	25,0	\$Can/h	
	Supervision	15,0	h/an	
	Heures d'opération (h/m ³)			
1. Opération	0,00		- \$	- \$
2. Supervision	0,04		(1,03) \$	(375) \$
C. Utilités				
Électricité	Coût unitaire de l'électricité	0,060	\$Can/kWh	
	Consommation électrique	11,33	kWh/m ³	(0,68) \$
				(248) \$
D. Entretien et réparation	Coûts fixes en capitaux	3,0	%/an	(4,83) \$
E. Matériaux courants (feutre de carbone)	Remplacement aux 6 mois	280	\$	(1,53) \$
				(560) \$
Sous-total			(8,07) \$	(2 946) \$
Coûts indirects et généraux				
Amortissement			(16,10) \$	(5 875) \$
Financement (remboursement des intérêts)			(10,12) \$	(3 695) \$
Sous-total			(26,22) \$	(9 570) \$
Coûts totaux d'exploitation			(34,29) \$	(12 516) \$

7 CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Cette étude a permis de développer et d'évaluer les performances épuratoires d'un procédé d'électroxygénation-superoxydation (EO-SO) conçu pour le traitement tertiaire d'effluents domestiques pouvant contenir des micropolluants organiques.

Une cellule électrolytique constituée d'électrodes circulaires de FC (cathode) et d'électrodes en métal déposé de Ti/Pt et Ti/PbO₂ (anode) a été conçue et caractérisée en terme de capacité de production d'EORs (H₂O₂, O₃, °OH etc.) nécessaires à la désinfection, à la décoloration des eaux et à l'oxydation de composés organiques réfractaires. Après avoir mis en évidence l'influence de l'IC sur la production de H₂O₂ (la vitesse de production est une fonction linéaire de l'IC: $V_p = \alpha I$, avec $\alpha = 0.017 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{min}\cdot\text{A})$), la possibilité de générer simultanément des radicaux hydroxyles (°OH) et de l'ozone (O₃) a également été mise en évidence en présence de la molécule de RNO. Par la suite, le pouvoir désinfectant et épuratoire du système électrochimique a été évalué sur différents types d'eau, aussi bien sur des eaux synthétiques que des eaux usées domestiques et municipales. Un abattement allant jusqu'à trois unités log a été atteint, alors que la cinétique de désinfection diminue avec l'IC et la concentration en peroxyde d'hydrogène. Après avoir établi les caractéristiques de la cellule électrolytique, le procédé EO-SO a été testé pour la dégradation d'un micropolluant réfractaire de type pharmaceutique (la carbamazépine, CBZ) et pour le traitement tertiaire des eaux usées domestiques après une étape de biofiltration).

- Plus spécifiquement, l'étude menée sur la CBZ (micropolluant réfractaire) a fait ressortir les points suivants:

La méthodologie des plans d'expérience a permis de décrire le processus de dégradation de la CBZ. Le type d'électrode anodique et le temps d'électrolyse représentent les paramètres les plus influents dans le processus de dégradation de la CBZ. La contribution de l'effet de ces deux paramètres sur la réponse est estimée à environ 90%, alors que les effets de l'intensité, du Q_R et les autres interactions représentent moins de 10%.

Subséquentement, un plan central composite a été employé pour définir les conditions optimales de dégradation de CBZ. Le type d'anode et le temps de traitement ont des effets positifs sur la réponse. L'utilisation de l'anode Ti/PbO₂ fonctionnant à une intensité de 1.0 A pendant 100 min a été retenue comme conditions optimales en termes de coût et d'efficacité. Dans ces

conditions, 77% d'abattement de CBZ a été obtenu, pour un coût total de 0.34 \$/m³ (incluant seulement les coûts d'énergie et d'électrolyte).

Des essais complémentaires de dégradation de la CBZ ont montré que le couplage électrochimique d'une oxydation anodique sur une électrode de Ti/PbO₂ et d'une oxydation indirecte à la cathode est relativement efficace. L'association des effets direct et indirect permet une dégradation plus importante (74%) que l'action du seul peroxyde (12%) et l'action seule de l'oxydation anodique (64%).

- L'étude menée sur le traitement tertiaire des eaux usées domestiques contaminées ou non par la CBZ a fait ressortir les points suivants:

L'efficacité épuratoire du procédé EO-SO comme traitement tertiaire des eaux usées domestiques a été évaluée pour la désinfection, la dégradation de la DCO réfractaire et l'élimination simultanée de la coloration des eaux;

Les meilleurs résultats ont été enregistrés en utilisant des électrodes de Ti/PbO₂ (anode) et de FC (cathode) fonctionnant à une IC de 2.0 A pendant un temps d'électrolyse de 90 min et un Q_R de 4.0 L/min. Dans ces conditions expérimentales, un taux d'abattement moyen de la DCO de 75.8 ± 3.1%, un taux d'élimination de la couleur de 60.1 ± 6.1% et une désinfection totale ont été enregistrés;

Aussi, la présence d'un contaminant émergent réfractaire telle que la CBZ peut être également éliminée à 65 ± 1% dans un tel effluent soumis au procédé EO-SO;

L'action combinée des effets (effets direct et indirect) du courant électrique permet d'éliminer plus efficacement ces polluants par rapport à l'action du seul peroxyde (effet indirect) ou de l'action directe seule. Le coût énergétique (consommation d'énergie électrique) est estimé à 0.53 ± 0.04 \$ par mètre cube d'eau traitée. Le procédé d'EO-SO couplé à un système de biofiltration (tel que le procédé Ecoflo) peut être adapté dans le cas de rejets d'eaux résiduaires urbaines en zones sensibles (eaux de baignades) ou pour la réutilisation des eaux destinées à l'arrosage ou à l'irrigation;

- L'étude de La performance du procédé EO-SO en mode d'opération continue pour le traitement tertiaire d'effluent de type fosse septique avec des paramètres opératoires (Q_R°= 4.0 L min⁻¹, Q_E = Q_S = 150 mL min⁻¹; I°=°3 A; TRH_M °= 33 min anode°=°Ti/PbO₂; cathode°=°FC : 1,2 cm) a permis d'obtenir les résultats suivants :

Une désinfection totale a été enregistrée quelque soit le temps d'électrolyse, avec des unités d'abattement logarithmiques de CF allant jusqu'à 4.3 unités.

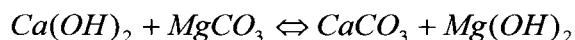
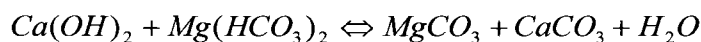
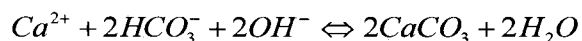
- En particulier, l'étude en mode continu réalisée sans interruption 24h/24h pendant une période de quatre semaines a permis de mettre en évidence la stabilité et les performances à long terme du système EO-SO. En appliquant les meilleures conditions enregistrées lors de la deuxième campagne ($I = 3A$; $Q_r = 8 \text{ L/min}$; $Q_E = Q_S = 150 \text{ mL/min}$ avec l'anode Ti/BDD), un taux d'abattement de 100% de CF (3.5 unités d'abattement logarithmique), un pourcentage d'élimination de la couleur de $26.4 \pm 4.7\%$ et un pourcentage moyen d'élimination de la turbidité de $39 \pm 6.0\%$ ont été enregistrés. Le système EO-SO était également capable d'éliminer une fraction de DCO réfractaire au cours du temps en mode d'opération continue, quoique minime (meilleur taux d'abattement estimé à $27.5 \pm 4.4 \%$) par rapport aux résultats enregistrés (abattement pouvant atteindre $51.4 \pm 3.0 \%$) lors des essais menés au laboratoire en mode batch.
- Des points faibles ont été rencontrés au cours de cette étude, notamment lors des opérations de pilotage sur site en mode continu (24h/24h pendant 4 semaines). L'encrassement des électrodes cathodiques a probablement contribué à une diminution de l'efficacité d'abattement de la DCO réfractaire, de la couleur et de la turbidité.
- L'objectif qui consistait à établir des critères de conception pour la mise à l'échelle et de définir les coûts d'implantation et d'exploitation du procédé EO-SO n'a pas été totalement atteint durant cette thèse. Seuls les coûts énergétiques détaillés et quelques indications de coûts de construction de l'unité ont servis à effectuer une estimation sommaire du coût d'exploitation du procédé EO-SO.



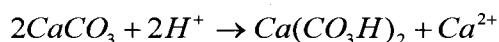
8 RECOMMANDATIONS

Ce travail a permis de montrer l'efficacité du procédé EO-SO pour le traitement tertiaire d'effluents domestiques. Cependant, il serait très important d'effectuer des travaux supplémentaires dans le but d'optimiser l'efficacité de ce procédé.

- L'un des problèmes majeurs rencontrés lors des essais en mode continu était l'encrassement des électrodes par le carbonate de calcium (CaCO_3) et de calcomagnésien appelé aussi hydroxyde de magnésium Mg(OH)_2 . Il s'agit d'un facteur limitant l'efficacité catalytique des électrodes et la production de H_2O_2 . Ce problème est inhérent à tout système électrolytique mettant en jeu des électrodes (anodes et cathodes) en contact avec un effluent contenant des ions calcium. Pour faire face à ce phénomène, la mise en place d'un système d'auto-lavage des électrodes par inversion de polarités des électrodes pourrait être envisageable. L'entartrage étant lié à l'enrichissement local des ions hydroxydes qui catalyse le dépôt de calcium à la cathode suivant les réactions:



- À cela, s'ajoute des dépôts des produits de réduction (Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.) sur la surface de la cathode. Ainsi, l'inversion périodique de la polarité de la cathode, permettrait d'induire une dissolution anodique du carbonate déposé sur la cathode par la production des ions H^+ qui auront tendance à réagir directement avec le dépôt de CaCO_3 et former un $\text{Ca(CO}_3\text{H)}_2$ soluble par la réaction suivante:



- Une minuterie pourrait permettre une inversion automatique de la polarité toutes les heures pendant 2 à 3 min afin de minimiser ce phénomène susceptible d'endommager la cathode.
- Par ailleurs, dans un contexte d'élaboration de procédé pour l'assainissement décentralisé, il serait primordial de valider l'autonomie de fonctionnement du système EO-SO pendant une période de cinq à six mois.
- Il serait également intéressant de tester l'efficacité du procédé sur une unité de plus grande capacité pouvant traiter des effluents de 1 m³/jr à l'échelle préindustrielle. Ces essais permettraient définir et de confirmer le coût de traitement associé à l'application du procédé EO-SO (étude technico-économique) et de recueillir les paramètres nécessaires pour la conception d'une unité permanente de grande capacité.

BIBLIOGRAPHIE

- Agence de l'Eau Seine-Normandie 1999. *Guides des procédés épuratoires intensifs proposés aux petites collectivités*. 2^{ième} Édition, Nanterre, France, 182 p.
- Agladze G.R., G.S. Tsursumia, B.I. Jung, J.S. Kim, G. Gorelishvili 2007. Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organic pollutants in wastewater. *J. Appl. Electrochem.* 37, 985-990.
- Alexandre O., C. Boutin, P. Duchène, C. Lagrange, A. Lakel, A. Liénard, D. Orditz 1998. *Filières d'épuration adaptées aux petites collectivités*. Document technique FNDAE no. 22, 1^{ère} Édition, CEMAGREF Éditions, Paris, France, 87 p + annexes.
- Almeida M.C., D. Butler, E. Friedler 1999. At-source domestic wastewater quality. *Urban Water* 1, 49-55.
- AINashef I.M., L. Matthew, M.A. Matthews, J.W. Weidner 2002. Electrochemistry in an ionic liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4475-4478.
- Amadelli R., A.D. Battisti, D.V. Girenko, S.V. Kovalyov, A.B. Velichenko 2000. Electrochemical oxidation of trans- 3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. *Electrochim. Acta* 46, 341-347.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) et Water Pollution Control Federation (WPCF) 1999. *Standard methods for examination of water and wastewaters*. 20th Edition. American Public Health Association, American Water Works Association et Pollution Control Federation, Washington, DC. 345 p.
- Andreozzi R, R. Marotta, N. Paxéus 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Arihara K., C. Terashima, A. Fujishima 2007. Electrochemical production of high-concentration ozone-water using freestanding perforated diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 154, 71-75.
- Armstrong W. 1979. Aeration in higher plants. *Adv. Botan. Res.* 7, 225-332.
- Asano T. 1998. *Wastewater reclamation and reuse*. Water Quality Management Library Vol. 10, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, 1 528 p.
- Auriol M., Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi 2006. Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: Temperature and pH effects. *Water Res.* 40, 2847-2856.
- Balbus J. 2002. Water quality and water resources. *Environment Human Health* 3, 39-58.
- Barb W.G., J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave 1951. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction. *Trans Faraday Soc.* 47, 591-616.
- Barranco A., R.M. Alonso-Salces, I. Crespo, L.A. Berrueta, B.Gallo, F. Vicente, M. Sarobe 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon content in commercial Spanish fatty foods. *J. Food Protection* 67, 2786-2791.

- Barthe C., J. Perron, J.M.R. Perron 1998. *Guide d'interprétation des paramètres microbiologiques d'intérêt dans le domaine de l'eau potable*. Document de travail (version préliminaire), Ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 155 p. + annexes.
- Baudin I., J.M Laine, D.D Dionysiou, M.T Suidan 2000. Effet of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Appl. Catal. B Environ.* 26, 153-171.
- Bazard O. 2011. *Les médicaments dans les eaux: Présence et impact écotoxicologique. Exemple de trois molécules: Ibuprofène, carbamazépine et ethinyl-estradiol*. Thèse Faculté de Pharmacie, Université Henri Poincaré, Nancy 1, France, 55 p.
- Becue A., R. Nguyen 2005. *Étude de l'analyse des alkylphénols*. Rapport final, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable Direction de l'Eau. Unité Chimie Analytique Environnementale, Direction des Risques Chroniques, INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0113, Paris, France, 34 p + annexes.
- Belhadj T.N., A. Savall 1999. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activity of various electrodes formulation. *J. Appl. Electrochem.* 29, 277-283.
- Bennie D.T. 1999. Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. *Water Qual. Res. J. Can.* 34, 79-122.
- Berland J.M., C. Boutin, P.Molle, P. Cooper 2001. *Procédés extensifs d'épuration des eaux usées adaptés aux petites et moyennes collectivités. 500-5000 eq-habitants*. Office des publications officielles des Communautés européennes, Office International de l'Eau, Luxembourg, 40 p.
- Bernard C., M. Rumeau 1998. *Procédé électrochimique de désinfection des eaux par électroperoxydation et dispositif pour la mise en œuvre d'un tel procédé*. Brevet français no. 2784979.
- Bernier B. 2001. *Guide pour l'étude des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées d'origine domestique*. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs, Québec, QC, Canada, 260 p. Site web: <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/domestique/Chapitre6.htm>.
- Bielski B.H.J., D.E. Cabelli, R.J. Arudi, A.B. Ross 1985. Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, 1041-1100.
- Bihan Y., P. Lessard 2000. Monitoring biofilter clogging: biochemical characteristics of the biomass. *Water Res.* 34, 4284-4294.
- Birks R., J. Colbourne, S. Hills, R. Hobson 2004. Microbiological water quality in a large in-building water recycling facility. *Water Sci. Technol.* 50, 165-172.
- Blais J.F. 2010. *Assainissement des eaux usées. Cours Eau 454*. Institut national de la recherchescientifique, Centre Eau Terre Environnement. Université du Québec, Québec, QC, Canada, 648 p.
- Blanchard M., M.J. Teil, D. Ollivon, B. Garban, C. Chesterikoff, M. Chevreuil 2001. Origin and distribution of polyaromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in urban effluents to wastewater treatment plants of the Paris area. *Water Res.* 15, 3679-3687.

- Blanic R., J.P. Benneton 1989. Caractérisation des effluents de l'assainissement individuel et essai de matériels d'assainissement autonome. *Techniques Sciences et Méthodes* 10, 12-24.
- BNQ 2012. *Norme 3680-910*. Bureau de Normalisation du Québec BNQ, Québec, QC, Canada, Site web: http://www.bnq.qc.ca/fr/certif/detail_programme/detail_3680-910.html.
- Bouguera L., A. Cicollela, H. Pezerat, A. Picot et M. Rabache 2004. *Perturbateurs endocriniens, lobbys et politiques publiques*. Paris, France, 3 p. Site web: http://atctoxicologie.free.fr/archi/bibli/perturbateur_endocrininen.pdf.
- Brillas E., J.C. Calpe, J Casado 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34, 2253-2262.
- Brillas E., M.A. Banos, J.A. Garrido 2003. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photo-electro-Fenton. *Electrochem. Acta* 48, 1697-1705.
- Brillas E., R. Saucedo, J. Casado 1999. Use of an acidic Fe/O₂ cell for wastewater treatment: degradation of aniline. *J. Electrochem. Soc.* 146, 4539-4543.
- Buigues R.P., B. Duval, L. Rochette, N. Boulianne, M. Douville-Fradet, P. Déry, G. De Serres 2002. Hospitalizations for diarrhea in Quebec children from 1985 to 1998: estimates of rotavirus-associated diarrhea. *Can. J. Infect. Diseases* 13, 239-244.
- Bunce N.J. 1990. *Environmental Chemistry*. First edition, Wuerz Publishing Ltd., Winnipeg, Manitoba, Canada, 328 p.
- Burlion N., D. Schrooten, G. Charlier 2004. *Analyse des technologies existantes en matière de désinfection des piscines et proposition d'un manuel de conseils aux gestionnaires de ces établissements*. Rapport Final, Convention no. 01/13243, Liège, Belgique, 137 p.
- Butler D., E. Friedler et K. Gatt 1995. Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows. *Water Sci. Technol.* 31, 13-24.
- Butler D., K. Gatt 1996. Synthesising dry weather flow input hydrographs: a Maltese case study. *Water Sci. Technol.* 34, 55-62.
- Butler D., N.J.D. Graham 1995. Modelling dry weather wastewater flow in sewer networks. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 121, 161-173.
- Canizares P., F. Larrondo, J. Lobato, M.A. Rodrigo, C. Saez 2005. Electrochemical synthesis of peroxodiphosphate using borondoped diamond anodes. *J. Electrochem. Soc.* 152, 191-196.
- Canler J.P. 2005. *Dysfonctionnements biologiques des stations d'épuration – Origines et solutions*. Document technique FNDAE no. 33, CEMAGREF Éditions, Paris, France, 120 p.
- Cantrell C.A., R.E. Shetter, J.G. Calvert 1995. Peroxy radical concentrations at several contrasting sites. *J. Atmos. Sci.* 52, 3408-3412.
- CCME 2006. *Stratégie pancanadienne sur la gestion des effluents d'eaux usées municipales: Règlement type relatif aux rejets à l'égout*. Document technique no. 4, Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada, 321 p. Site web: http://www.ccme.ca/assets/pdf/mwwe_cda_wide_strategy_consultation_f.pdf.

- CEAEQ 2000. *Recherche et dénombrement des coliformes fécaux; méthode par filtration sur membrane*. Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 25 p.
- Chen G.H. 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, 11-41.
- Chen W.S., J.S. Liang 2008. Decomposition of nitrotoluenes from trinitrotoluene manufacturing process by electro-Fenton oxidation. *Chemosphere* 72, 601-607.
- Cheng S.A., K.Y. Chan 2004. Electrolytic generation of ozone on an antimony doped tin dioxide coated electrode. *Electrochem. Solid State Lett.* 7, 4-6.
- Chou T.C., Y.L. Chen 1996. *Recovery and regeneration of sulfuric acid*. Brevet américain no. 5, 547-655.
- Chromostat N., J. De Laat, M. Doré, H. Suty, M. Pouillot 1993. Étude de la dégradation de triazine par O_3/H_2O_2 et O_3 . Cinétique et sous-produits de dégradation. *Water Supply* 11, 149-157.
- Colobert L., B. Montagnon, C. Nofre 1962. Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur* 102, 278-291.
- Comninellis C. 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochemical Acta* 39, 1857-1862.
- Comninellis C., C. Pulgarin 1993. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 108-112.
- Contreras L., D. Mella, A. Moenne, J.A. Correa 2009. Differential responses to copper-induced oxidative stress in the marine macroalgae *Lessonia nigrescens* and *Scytosiphon lomentaria* (Phaeophyceae) *Aquat. Toxicol.* 94, 94-102.
- Cook E.N., E.G. Foree 1974. Aerobic biostabilization of sanitary landfill leachate. *J. Water Pollut. Control Fed.* 46, 380-392.
- Cooper V.A., J.A. Nicell 1996. Removal of phenols from a foundry wastewater using horseradish peroxidase. *Water Res.* 30, 954-996.
- Cossu R., A.M. Polcaro 1998. Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO_2 and Ti/SnO_2 anodes. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3570-3573.
- Crémieux A., J. Freney 1995. Mécanisme d'action sur les bactéries et les champignons. Dans: *Antiseptie et désinfection*. Fleurette J., J. Freney, E. Reverdy (Éditeurs), Eska, Paris, France, pp. 23-37.
- Crites R., G. Tchobanoglous 1998. *Small and decentralized wastewater management systems*. McGraw Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New-York, NY, 1084 p.
- Crittenden J.C., J.K. Berriganand, D.W. Hand 2005. *Water treatment: Principles and design*. Second edition. John Wiley & Sons Inc., New York, NY, 2 056 p.
- Daughton C.G., T.A. Ternes 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Persp.* 107, 907-938.

- Daumer M.L. 2007. *Analyse des transformations du phosphore lors du stockage et du traitement biologique et physico-chimique des lisiers de porc en vue d'un recyclage*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 200 p.
- De cuyper K., S. Loutz 1992. Les caractéristiques des eaux usées domestiques. *Tribune de l'eau*, 6, 7-19.
- Denil L. 2003. *Électrooxydation du phénol à l'aide de couples médiateurs*. Mémoire de maîtrise, Unité PCIM, Université Catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, Belgique.
- Deronzier G., J.M. Choubert 2004. *Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration en boues activées*. Document technique FNDAE no.29, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, CEMAGREF Éditions, Paris, France, 24 p.
- Dhooge 1994. Catalyzed, mediated electrochemical oxidation of organic compound with iron(III). *Electrochem. Soc. Proc.* 94, 152-163.
- Diamadopoulos E. 1994. Characterization and treatment of recirculation-stabilized leachate. *Water Res.* 28, 2439-2445.
- Dirany A. 2010. *Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieu aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement*. Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, Marne-La-Vallée, France, 185 p.
- Do J.S., W.C. Yeh 1996. Paired electrooxidative degradation of phenol with in situ generated hydrogen peroxide and hypochlorite. *J. Appl. Electrochem.* 26, 673-678.
- Do J.S., W.C. Yeh 1998. *In situ* paired electrooxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite ion. *J. Appl. Electrochem.* 28, 703-710.
- Doré M. 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier, Tec & Doc, Paris, France, 332 p.
- Drogui P., J.F Blais, G. Mercier 2007. Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Patent Eng.* 1, 257-272.
- Drogui P., S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud 2001. Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Res.* 35, 3235-3241.
- Falconer I.R., H.F. Chapman, M.R. Moore, G. Ranmuthugala 2006. Endocrine-disrupting compounds: A review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse. *Environ. Toxicol.* 2, 181-191.
- FBR 2005. *Greywater recycling: Planning fundamentals and operation information*. Information sheet H 201, Fachvereinigung Betriebs- und Regenwassernutzung E.V., 28 p. Site web: <http://www.fbr.de/publikation/engl%20H%20201.pdf>.
- Fenton H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.*, 65, 899-910.
- Filali-Meknassi Y., M. Auriol, C. Adams, R.D. Tyagi 2004b. Natural and synthetic hormones removal by enzymatic degradation. *Compte rendu*, 20^{ième} Congrès du Canada sur la Qualité de l'Eau (ACQE), Ottawa, ON, Canada, pp. 15-16.

- Filali-Meknassi Y., R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, C. Barata, M.C. Riva 2004a. Endocrine disrupting compound in wastewater, sludge treatment processes and receiving waters: Overview. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.* 8, 39-56.
- Fockedey E., A. Van Lierde 2002. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Res.* 36, 4169-4175.
- Foller P.C., G.H. Kelsall 1993. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes. *J. Appl. Electrochem.* 23, 996-1010.
- FNDAE 1986. *Définition des caractéristiques techniques de fonctionnement et domaine d'emploi des appareils de désinfection.* Document technique FNDAE no.2, Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau, CEMAGREF Editions, Paris, France, 58 p.
- Foti G., D. Gandini, C. Comninellis 1999. Oxidation of organics by intermediates of waste discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 228-230.
- Froese K.L., W.B Kindzierski 1998. Health effects associated with wastewater treatment, disposal, and reuse. *Water Environment Res.* 70, 962-968.
- Fujishima A., Y.T. Einaga, N. Rao, D.A. Tryk 2005. *Diamond electrochemistry.* Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 586 p.
- Furuta M., M. Yamaguchi, T. Tsukamoto, B. Yim, C.E. Stavarache, K. Hasiba, Y. Maeda. 2004. Inactivation of *Escherichia coli* by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 11, 57-60.
- Gandini D., C. Comninellis, N. Belhadj Tahar, A. Savall 1998. Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique* 10, 68-73.
- Gandini D., E. Mahe, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis 2000. Oxidation of carboxylic acids at borondoped diamond electrodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 30, 1345-1350.
- Gao Y., Y. Jiao, G. Moineville, T. Racher, L. Taherally 2007. *Gestion de l'assainissement des eaux usées domestiques dans le bassin versant de la Nièvre d'Arzembouy.* Initiation à l'ingénierie de projet (INIP) sur la problématique de la gestion de l'eau dans un bassin versant, Agro Paris Tech Institut des Sciences et industries du vivant et de l'environnement, Nièvre, France, 54 p.
- Gardner E.A. 2003. Some examples of water recycling in Australian urban environments: A step towards environmental sustainability. *Water Sci. Technol. Water Supply* 39(4), 21-331.
- Godfrey E., W. Woessner, M.J. Benotti 2007. Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, Western Montana. *Ground Water* 45, 263-71.
- Graham D.W. 1981. *Biological-chemical treatment of landfill leachate.* Mémoire de maîtrise, Department of Civil Engineering, University of British Columbia, Vancouver, CB, Canada, 106 p.
- Green M.B., P. Griffin, J.K Seabridge, D. Dhobie 1997. Removal of bacteria in subsurface flow wetlands. *Water Sci. Technol.* 35, 109-116.

- Guivarch Z.E. 2004. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Électro-Fenton»*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, Institut Francilien des Géosciences, Marne-la-Vallée, France, 235 p.
- Haber F., J. Weiss 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. Royal. Soc. Lond.* 147, 332-351.
- Haddou M. 2010. *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: Procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. Thèse de doctorat, chimie macromoléculaire et supramoléculaire, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, France, 189 p.
- Häfliger D., P. Hübner, J. Lüthy 2000. Outbreak of viral gastroenteritis due to sewage-contaminated drinking water. *Int. J. Food Microbiol.* 54, 123-126.
- Heberer T. 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131, 5-17.
- Hoigné J., H. Bader 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.* 10, 377-386.
- Hoigné J., H. Bader 1983. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II: Dissociating organic compounds. *Water Res.* 17, 185-194.
- Ibanez J.G., M.M. Singh, Z. Szafran 1988. Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. *J. Chem. Educ.* 75, 1040-1041.
- Iniesta J., P.A. Michaud, C. Comninellis 2001. Electrochemical oxidation of phenol at boron doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 46, 3573-3578.
- Ishigure M., M. Ota, N. Takaoka, M.K. Konan 1985. *Overcurrent condition display*. Brevet américain no. 4,559,530.
- ISO (2005) *Norme ISO 18857-1:2005. Qualité de l'eau -- Dosage d'alkylphénols sélectionnés – Partie 1: Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse*. Genève, Suisse, 18 p.
- Jardé E. 2002. *Composition organique des boues résiduelles de stations d'épuration lorraines: Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy, France, 251 p.
- Jeong J., J.Y. Kim, J. Yoon 2006. The role of reactive oxygen species in the electrochemical inactivation of microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6117-6122.
- Jeong J., J.Y. Kim, J. Yoon 2009. The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Res.* 43, 895-901.
- Jeong T.Y., G.C. Cha, S.H. Yeom, S.S. Choi 2008. Comparison of hydrogen production by four representative hydrogen-producing bacteria. *J. Ind. Eng. Chem.* 14, 333-337.
- Jiries A., H. Hussain, J. Lintelmann 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak Province, Jordan. *Water Air Soil Pollut.* 121, 217-228.

- Johnston M.D., S. Lawson, J.A. Otter 2005. Evaluation of hydrogen peroxide vapour as a method for the decontamination of surfaces contaminated with *Clostridium botulinum* spores. *J. Microbiol. Methods* 60, 403-411.
- Jurgens M.D., K.I.E. Holthaus, A.C. Johnson, J.J.L. Smith 2002. The potential for estradiol and ethynilestradiol degradation in English rivers. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 480-488.
- Kahnert A., P. Seiler, M. Stein, B. Aze, G. McDonnell, S.H. Kaufmann 2005. Decontamination with vaporized hydrogen peroxide is effective against *Mycobacterium tuberculosis*. *Lett. Appl. Microbiol.* 40(6), 448-452.
- Kapalka A., B. Lanova, H. Baltruschat, G. Fóti, C. Comninellis 2008. Electrochemically induced mineralization of organics by molecular oxygen on boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Comm.* 10, 1215-1218.
- Katsuki N., E. Takashashi, M. Toyoda, T. Kurosu, M. Iida, S. Wakita, Y. Nishiki, T. Shimamune 1998. Water electrolysis using diamond thin-film electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 145, 2358-2362.
- Khan S.J., J.E. Ongerth 2004. Modelling of pharmaceutical residues in Australian sewage by quantities of use and fugacity calculations. *Chemosphere* 54, 355-367.
- Kim G.T., G. Webster, J.W.T. Wimpenny, B.H. Kim, A.J. Weightman 2006. Bacterial community structure, compartmentalization and activity in a microbial fuel cell. *J. Appl. Microbiol.* 101, 698-710.
- Kim J., G.V. Korshin 2008. Examination of *in situ* generation of hydroxyl radicals and ozone in a flow-through electrochemical reactor. *Ozone Sci. Eng.* 30, 113-119.
- Kinoshita K. 2001. *Electrochemical oxygen technology*. John Wiley & Sons Inc., New York, NY, 431 p.
- Kraft A. 2008. Electrochemical water disinfection: a short review. *Platinum Metals Rev.* 52, 177-185.
- Kraft A., M. Stadelmann, M. Wunsche, M. Blaschke 2006. Electrochemical ozone production using diamond anodes and a solid polymer electrolyte. *Electrochem. Comm.* 8, 883-886.
- Kuramitza H., M. Matsushita, S. Tanaka 2004. Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode. *Water Res.* 38, 2331-2338.
- Lamiot F. 2005. schéma illustrant le principe du lagunage naturel Site Web : <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:LagunageNaturelSch%C3%A9ma.jpg?uselang=fr>
- Tran L.H., P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais 2009. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1118-1129.
- Laughton E., K.L. Andersen, G. Petersen 1990. Zero discharge through innovative application of intensive silviculture to effluent disposal from a small Canadian wastewater plant. *Water Sci. Technol.* 22, 217-224.
- Lazarova V., S. Hills, R. Birks 2003. Using recycled water for non-potable, urban uses: A review with particular reference to toilet flushing. *Water Sci. Technol. Water Supply* 3, 69-77.

- Le Bozec N. 2000. *Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion*. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, 191 p. Site Web: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/223/>.
- Liénard A., C. Boutin, P. Molle, Y. Racault, F. Brissaud, B. Picot 2004. Filtres plantés de roseaux à flux vertical et lagunage naturel en traitement d'eaux usées domestiques en France : comparaison des performances et des contraintes d'exploitation en termes de pérennité et fiabilité, *Ingénieries-EAT*, 87-99.
- Lissemore L., C. Hao, P. Yang, P.K. Sibley, S. Mabury, K.R. Solomon 2006. An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario. *Chemosphere* 64, 717-29.
- Lombrana J.L., F. Varona, C. Martinez 1997. Analysis of hydrogen peroxide efficiency in a chemical oxidation model system in presence of Fe(II) as catalyst. *Recent Res. Dev. Chem. Eng.* 1, 41-48.
- Maestre P. 1991. *Radical hydroxyle et métaux redox: Application à la toxicité des quinones*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France, 237 p.
- Maillet I. 1997. Le traitement des déchets grasieus. État des moyens proposés et étude d'une solution privilégiée, le biolix. *Tribune de l'eau* 50, 15-20.
- Mann R.A. 1996. *Phosphorus removal by constructed wetlands: substratum adsorption*. Thèse de doctorat, Department of Environmental Science, University of Western Sidney, Hawkesbury, Australia, 564 p.
- Marselli B., J. Garcia-Gomez, P.A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis 2003. Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150, 79-83.
- Martinez-Huitle C.A., E. Brillas 2008. Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *Angew. Chem. Int.* 47, 1998-2005.
- Martinez-Huitle C.A., S. Ferro 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324-1340.
- Martin-Lagardette J.L. 2001. Sewerage of the small collectivities: Choice of rustic processes. *Moniteur des travaux publics et du bâtiment* 6, 16-23.
- Martinen S.K., R.H. Kettunen, J.A. Rintala 2003. Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Sci. Total Environment* 301, 1-12.
- Mauvieux P. 2001. Impact, enjeu et cadre réglementaire. Colloque Pollutec, Déchets grasieus: Quelles solutions et à quels coûts?, Paris, France, 5 p.
- McIntyre J.A. 1995. Hydrogen synthesis: an old solution finds an application. Synthesis of hydrogen peroxide via the partial electroreduction of oxygen in alkaline solution. *Electrochem. Soc. Interface* 4, 29-40.
- MDDEP 2008. *Guide technique sur le traitement des eaux usées des résidences isolées*. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 23 p. Site web: http://www.mddep.gouv.qc.ca/Eau/eaux-usees/residences_isolees/guide_interpretation/index.htm.

- MDDEP 2009. *Bilan des lacs et cours d'eau touchés par les fleurs d'eau de cyanobactéries au Québec*. Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Québec, QC, Canada, 16 p Site web: http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/algues-bv/milieux_affectes/index.asp.
- Mercoiret L., S. GARNAUD, P. Molle 2010. Qualité des eaux usées produites par les petites collectivités. Application aux agglomérations d'assainissement inférieures à 2 000 Équivalents Habitants. Rapport final. Convention ONEMA CEMAGREF 2009, Groupe de travail EPNAC. Centre de Lyon, France, 49p + annexes 5p.
- Mesplède J., J. Randon 2004. *100 manipulations de chimie générale et analytique*. Bréal édition, Rosny-sous-Bois, France, 249 p.
- Metcalf C.D., A.C. Alder, B. Halling-Sorensen, K. Krogh, K. Fenner, M. Larsbo, J.O. Straub, T.A. Ternes, E. Topp, D.R. Lapen, A.B.A. Boxall 2008. Exposure assessment methods for veterinary and human use medicines in the environment: PEC vs MEC comparisons. Dans: *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks*. Kümmerer, K. (Éditeur), Springer, Berlin, Allemagne, pp. 147-171.
- Michaud P.A., M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, C. Comninellis 2003. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.* 33, 151-154.
- Millet M. 1992a. L'oxygène et les radicaux libres (1^{ère} partie). *Bios.* 23, 67-70.
- Millet M. 1992b. L'oxygène et les radicaux libres (2^{ème} partie). *Bios.* 23, 45-50.
- Mollah M.Y.A., P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke 2004. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 114, 199-210.
- Montiel A. 2006. Les résidus de médicaments et le traitement des effluents d'hôpitaux. *Environnement Risques Santé* 5, 296-300.
- Moret S., L.S. Conte 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. *J. Chromatography A* 882, 245-253.
- Mortula M. 2006. *Phosphorus removal from small-scale wastewater application using alum sludge*. Thèse de doctorat, Dalhousie University, Halifax, Nouvelle-Écosse, Canada, 211 p.
- Muff J., L.R. Bennedsen, E.G. Sogaard 2011. Study of electrochemical bleaching of p-nitrosodimethylaniline and its role as hydroxyl radical probe compound. *J. Appl. Electrochem.* 41, 599-607.
- Murillo M. 2004. *Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue. Application à la réduction de la production de boue*. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, France, 165 p.
- Murphy O.J., H.G. Duncan 1999. *Electrochemical production of ozone and hydrogen peroxide*. Brevet américain no. 5,972,196.
- Myers R.H., D.C. Montgomery 2002. *Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, NY, 798 p.

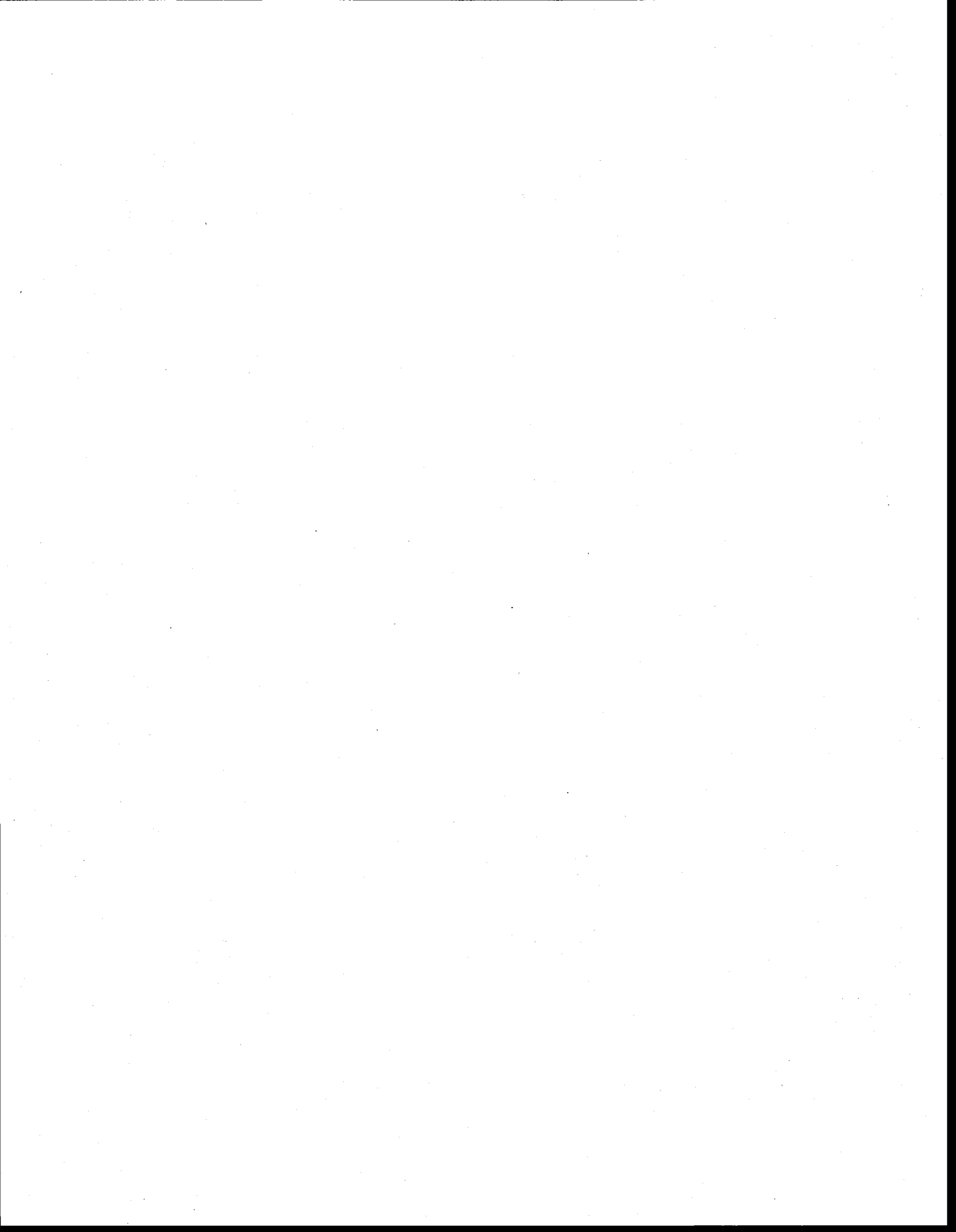
- Nagata, R., M. Prosnansky, Y. Sakakibara 2006. Electrochemical treatment of trace endocrine disrupting chemicals with a three-dimensional electrode system. *J. Adv. Oxidation Technol.* 9, 97-102.
- Nowak A., S. Nowak, K. Spalek 2003. Red list of vascular plants of Opole Province. *Nature J.* 36, 5-20.
- Ölmez T. 2009. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electro coagulation using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 162, 1371-1378.
- Oloman C., A.P. Watkinson 1979. Hydrogen peroxide production in trickle-bed electrochemical reactors. *J. Appl. Electrochem.* 9, 117-123.
- OMS 2000. *Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 – Critères d'hygiène et documentation à l'appui.* 2^{ème} Édition, Organisation Mondiale de la Santé, Genève, Suisse, 1 050 p. Site web: www.who.int/water_sanitation_health/GDWQ/Summary_tables/.
- Onda K., T. Ohba, H. Kusunoki, S. Takezawa, D. Sunakawa, T. Araki 2005. Improving characteristics of ozone water production with multilayer electrodes and operating conditions in a polymer electrolyte water electrolysis cell. *J. Electrochem. Soc.* 152, 177-183.
- Ort C. 2007 *Micropolluants: Vue d'ensemble dans les cours d'eau en Suisse par l'analyse SIG.* Forum ARPEA – VSA, Eawag Aquatic Research, Fribourg, Suisse, 8 p.
- Ottoson J., T.A. Stenstrom 2003. Faecal contamination of greywater and associated microbial risks. *Water Res.* 37, 645-655.
- Oturan M.A., J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson 1999. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pestic. Sci.* 55, 558-562.
- Paillard H., R. Brunet, M. Dore 1988. Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system. *J. Water Res.* 22, 91-103.
- Panizza M., G. Cerisola 2005. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochim. Acta* 51, 191-199.
- Panizza M., G. Cerisola 2006. Olive mill wastewater treatment by anodic oxidation with parallel plate electrodes. *Water Res.* 40, 1179-1184.
- Panizza M., M. Zolezzi, C. Nicoletta 2006. Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 225-232.
- Paxéus N. 1996a. Vehicle washing as a source of organic pollutants in municipal wastewater. *Water Sci. Technol.* 33, 1-8.
- Paxéus N. 1996b. Organic pollutants in the effluents of large wastewater treatment plants in Sweden. *Water Res.* 30, 1115-1122.
- Perera P. et B. Baudot 2001. *Procédés extensifs d'épuration des eaux usées adaptés aux petites et moyennes collectivités.* Office des publications officielles des Communautés Européennes. Luxembourg, 40 p.
- Pham T., S. Proulx 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River. *Water Res.* 8, 1887-1898.

- Pimentel M., N. Oturan, M. Dezotti, M.A. Oturan 2008. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl. Catal. B: Environ.* 83, 140-149.
- Pirard F. 2002. *Les différents systèmes d'épuration individuelle. Épuration individuelle des eaux usées domestiques.* Journée organisée par la DGRNE et le Centre culturel du Brabant wallon, Namur, Belgique, 20 p.
- Polcaro A.M. 1999. On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.* 29, 147-151.
- Pomati F., S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari 2006. Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2442-2447.
- Programme National de Recherche (PNR) 2001. *Perturbateurs endocriniens: Importance pour les êtres humains, les animaux et les écosystèmes. Plan d'exécution.* Fonds national Suisse de la recherche scientifique Division IV, Berne, Suisse, 10 p. Site web: http://www.nrp50.ch/fileadmin/user_upload/Dokumente/News Media Releases/Archive/Presentation Althaus 02.pdf.
- Pulgarin C., J. Kiwi 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia* 50, 50-55.
- Pulgarin C., N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis 1994. Electrochemical detoxification of 1,4 benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28, 887-893.
- Qiang Z., J.H. Chang, C.P. Huang 2002. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Res.* 36, 85-94.
- Racault Y., A. Vachon 1990. Sewage treatment for small local authorities: Choice of process and recent trends in France. *Water Sci. Technol.* 22, 17-24.
- Rajeshwar K., J. Ibanez 1997. *Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement.* Academic Press, San Diego, CA, 776 p.
- Rajkumar D., K. Palanivelu, N. Mohan 2003. Electrochemical degradation of resorcinol using mixed metal oxide coated titanium for waste water treatment-A kinetic study. *Indian J. Chem. Technol.* 10, 396-401.
- Rice E.W., C.H. Johnson, D.K. Wild, D.J. Reasoner 1992. Survival of *Escherichia coli* O157:H7 in drinking water associated with a waterborne disease outbreak of hemorrhagic colitis. *Lett. Appl. Microbiol.* 15, 38-40.
- Rice E.W., R.M. Clark et C.H. Johnson 1999. Chlorine inactivation of *Escherichia coli* O157:H7. *Emerging Infectious Diseases* 5, 461-463.
- Rouhart J. 1986. L'épuration des eaux usées domestiques. *Tribune du Cebedeau*, 39, 1-54.
- Santé Canada 2002. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Documentation à l'appui.* Direction de l'hygiène du milieu, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, 22 p. Site web: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/water-eau/drink-potab/guide/doc_sup-appui_f.html.

- Santé Canada 2004. *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: Documentation à l'appui - La turbidité*. Bureau de la qualité de l'eau et de la santé, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, 42 p.
- Santé Canada 2010. *Recommandations canadiennes sur les eaux domestiques recyclées destinées à alimenter les chasses d'eau des toilettes et des urinoirs*. Direction de la qualité de l'eau, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa, ON, Canada, 50 p. Site web: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/reclaimed_water-eaux_recyclees/reclaimed_water-eaux_recyclees-fra.pdf.
- Saracco G., L. Solarino, V. Specchia, M. Maja 2001. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation processes. *Chem. Eng. Sci.* 56, 1571-1578.
- Schaller V. 1996. *Oxydation électrochimique du phénol sur les électrodes du type métal support/dépôt conducteur*. Thèse de Doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse, 264 p.
- Scheytt T., P. Mersmann, R. Lindstadt, T. Heberer 2005. Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazépine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60, 245-253.
- Schwartz J., R. Levin, R. Goldstein 2000. Drinking water turbidity and gastrointestinal illness in the elderly of Philadelphia. *J. Epidemiol. Community Health* 54, 45-51.
- Seigneur C., C. Pulgarin, P. Peringer, C. Comninellis, E. Plattner 1992. Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment. *Swiss Chem.* 14, 25-30.
- Servos M.R., D.T. Bennie, B.K. Burnison, A. Jurkovic, R. Mcinnis, T. Neheli, A. Schnell, P. Seto, S.A. Smyth, A. Ternes 2005. Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 336, 155-170.
- Siddiqui M.S., G.L. Amy, B.D. Murphy 1997. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Res.* 31, 3098-3106.
- Simonsen M.E., J. Muff, L.R. Bennedsen, K.P. Kowalski, E.G. Sogaard 2010. Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. *J. Photochem. Photobiol. A* 216, 244-249.
- Staehelin J., J. Hoigné 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide. *Environ Sci. Technol.* 16, 676-681.
- Striolo P. 1992. *Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température. Procédé WPO*. Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, Toulouse, France, 262 p.
- Stucki K. 1991. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. *J. Appl. Electrochem.* 21, 99-104.
- Svrcek C., D.W. Smith 2004. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 3, 155-185.

- Swerdlow D.L., B.A. Woodruff, R.C. Brady, P. Griffin, S. Tippen, H.D. Nonnell, E. Geldreich, B.J. Payne, A. Meyer, J.G. Wells, K.D. Greene, M. Bright, N.H. Bean, P.A. Blake 1992. A waterborne outbreak in Missouri of *Escherichia coli*O157:H7 associated with bloody diarrhea and death. *Annals Internal Medicine* 117, 812-819.
- Ternes T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment. Plants and rivers. *Water Res.*, 32, 3245-3260.
- Ternes T.A. 2001 Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 20, 419-434.
- Ternes T.A., A. Joss 2006. *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management.* IWA Publishing, Londre, Angleterre, 249 p.
- Ternes T.A., M. Meisenheimer, D. Mcdowell, F. Sacher, H.J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme, N. Zulei-Seibert 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855-3863.
- Thomas O. 1995. *Métriologie des eaux résiduaires.* Cebedeau, Liege, Belgique, 136 p.
- Tröster I., M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M., Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann 2002. Electrochemical advanced oxidation process for water treatment using DiaChem® electrodes. *Diamond Related Mater.* 11, 640-645.
- USEPA 1997. *Special report on environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis.* EPA/630/R-96/012, USEPA Risk Assessment Form, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 111 p.
- Verma M., S.K. Brar, J.F. Blais, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli 2006. Aerobic biofiltration processes-advances in wastewater treatment. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioactive Waste Manag.* 10, 264-276.
- Ville de Québec 2004. *Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées.* Québec, QC, Canada, 20 p.
- Wabner D., C. Grambow 1985. Reactive intermediates during oxidation of water lead dioxide and platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 195, 95-108.
- Wang Y.H., S. Cheng, K.Y. Chan, X.Y. Li 2005. Electrolytic generation of ozone on antimony and nickel doped tin oxide electrode. *J. Electrochem. Soc.* 152, 197-200.
- Warnier L. 2007. *Dégradation électrochimique de composés organiques réfractaires présents dans des effluents toxiques.* Thèse de Doctorat, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique, 374 p.
- Weiss E. 2007. *Étude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore : application à la dépollution d'effluents aqueux.* Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, France, 323p.
- Wigle D.T. 1998. *Bureau des opérations, planification et politiques, laboratoire de lutte contre la maladie.* Santé Canada, Ottawa, ON, Canada.
- Wilkie P.J., G. Hatzimihalis, P. Koutoufides, M.A. Connor 1996. The contribution of domestic sources to levels of key organic and inorganic pollutants in sewage: the case of Melbourne, Australia. *Water Sci. Technol.* 34, 63-70.

- Xekoukoulotakis N.P., D. Mantzavinos and N. Kalogerakis 2008. Electrochemical disinfection of secondary treated municipal wastewater over boron doped diamond electrodes, In *Proceed. Protection & Restoration of the Environment IX, Kefalonia, poster presentation*, 231 p.
- Yoon Y., P. Westerhoff, S.A. Snyder, E.C. Wert, J. Yoon 2007. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 202, 16-23.
- Yu M.J., J.S. Koo, G.N. Myung, Y.K. Cho, Y.M. Cho 2005. Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Sci. Technol.* 51, 231-239.
- Yue J., A.J. Epstein, A.G. MacDiarmid 1999. Sulfonic acid ring-substituted. Substitute polyaniline, a self-doped conducting polymer. *Molecular Crystals and Liquid. Annual Technical Conference (ANTEC)* 99, 1560-1562.
- Zaviska F., P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier 2010. Electrochemical oxidation of chlortetracycline using Ti/IrO₂ and Ti/PbO₂ anode electrodes: Application of the experimental design methodology. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* (accepté sous presse).
- Zhang H.Q., H. Yamada, H. Tsuno 2008. Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated by products control. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3375-3380.



ANNEXES



ANNEXES 1

CARACTÉRISTIQUES ET PROPRIÉTÉS DE L'ÉLECTRODE VOLUMIQUE DE FC

Les fibres de carbone sont commercialisées sous forme de fil de feutre d'une épaisseur uniforme avec une densité apparente de 0.1 g/cm^3 et une porosité de 95 %. Ce matériel est utilisé comme isolant thermique dans les installations de métallisation sous vide ou dans les fours de frittage sous vide, dans lesquels les températures dépassent $1\ 000^\circ\text{C}$. Il est également utilisable comme filtres résistants à la corrosion et matériel de protection résistant aux hautes températures utilisé dans les secteurs de l'aéronautique ou la course automobile.

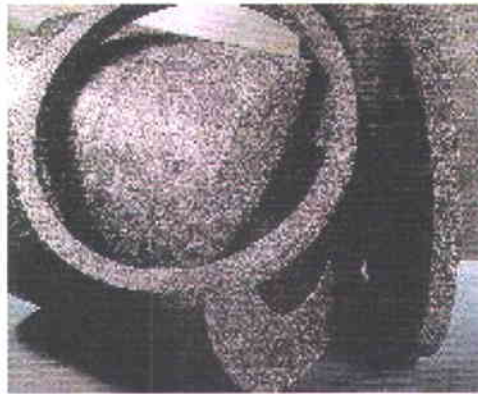


Figure A.1 Feutre de carbone

Tableau A.1 Utilisation des feutres de carbone (Vignes et al., 1997; Gray 1997; Laperrousaz, 1997; Pettit Moussaly et al., 2002, Pimentel, 2008)

Secteurs d'utilisation	Exemples d'utilisation
Sports et loisirs (40%)	Clubs de golf, raquettes de tennis, cannes à pêche, bâtons de ski, vélos, éléments de bateau (mât, coque), etc.
Applications industrielles (40%)	Rouleaux de machines d'imprimerie, pièces de machines textiles, pales d'éoliennes, axes de transmission, réservoirs de gaz sous pression, bétons renforcés (Japon, États-Unis)
Aéronautique (20%)	Freins d'Airbus, empennages, volets, trappes d'atterrisseurs, traitement des rejets de décapage d'avions
Autres applications	Freins de voiture de formule 1, prothèses de hanche, tables des radiographie, feutres pour isolation à température élevée, matériaux isolants (fours sous vide, fours sous atmosphère inerte, fours de traitement thermique, de frittage et de croissance cristalline du silicium dans lesquels les températures dépassent 3 000°C)

ANNEXE 2

IDENTIFICATION DES SOUS-PRODUITS D'OXYDATION

La cellule électrolytique cylindrique C1 comprenant des électrodes concentriques (anode: Ti/PbO₂; et cathode: Ti) a été testée en terme de sa capacité à la désinfection et l'abattement de la matière organique. Le traitement est appliqué sur les eaux usées de type FS provenant de la région de St-Joseph de Kamouraska, dans la province de Québec. Elles ont été prélevées dans une fosse à la sortie d'une unité de traitement par biofiltration. Un Q_R de l'effluent de 2 L min⁻¹ a été utilisé sous une intensité de 3 A pendant un temps de traitement de 90 min.

Tableau A.2 Concentrations en HMA-HHT (mg/L) mesurées avant et après traitement par un laboratoire accrédité par le Ministère de l'Environnement (EXOVA)

Acide haloacétique (AHA)	Effluent	
	Non traité	Traité
HMA-HHT (HAM-HAC)		
Chlorure de vinyle	< 0.20	< 0.20
1.1-Dichloroéthène	< 0.10	< 0.10
Dichlorométhane	< 0.90	< 0.90
1.2-Dichloroéthène [trans]	< 0.10	< 0.10
1.1-Dichloroéthane	< 0.10	< 0.10
1.2-Dichloroéthène [cis]	< 0.10	< 0.10
Chloroforme	< 0.10	< 3.3
1.1.1-Trichloroéthane	< 0.10	< 0.10
Tétrachlorure de carbone	< 0.10	< 0.10
1.2-Dichloroéthane	< 0.10	< 0.10
Benzène	< 0.20	< 0.20
Trichloroéthène (TCE)	< 0.10	< 0.10
1.2-Dichloropropane	< 0.10	< 0.10
Bromodichlorométhane	< 0.10	< 0.11
1.3-Dichloropropène [cis]	< 0.10	< 0.10
Toluène	< 0.30	< 0.30
1.3-Dichloropropène [trans]	< 0.10	< 0.10
Tétrachloroéthane	< 0.10	< 0.10
1.3-Dichloropropane	< 0.10	< 0.10
Tétrachloroéthène	< 0.10	< 0.10
Dibromichlorométhane	< 0.10	< 0.10
Chlorobenzène	< 0.10	< 0.10
Éthylbenène	< 0.10	< 0.10
m- et p-Xylène	< 0.20	< 0.20
o-Xylène	< 0.10	< 0.10
Styrène	< 0.10	< 0.10
Bromoforme	< 0.10	< 0.10
1.1.2.2-Tétrachloroéthane	< 0.10	< 0.10
1.3.5-Triméthylbenzène	< 0.10	< 0.10
1.2.4-Triméthylbenzène	< 0.10	< 0.10
1.3-Dichlorobenzène	< 0.20	< 0.20
1.4-Dichlorobenzène	< 0.10	< 0.10
1.2-Dichlorobenzène	< 0.10	< 0.10

Tableau A.3 Concentrations en composés phénoliques (mg/L) mesurées avant et après traitement par un laboratoire accrédité par le Ministère de l'Environnement (EXOVA)

Composés phénoliques	Effluent	
	Non traité	Traité
Composés chlorés		
2-Chlorophénol	< 0.3	< 0.3
3-Chlorophénol	< 0.3	< 0.3
4-Chlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.3-Dichlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.4-Dichlorophénol	< 0.4	< 0.4
(2.5+2.6)-Dichlorophénol	< 0.6	< 0.6
3.4-Dichlorophénol	< 0.3	< 0.3
3.5-Dichlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.3.4-Trichlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.3.5-Trichlorophénol	< 0.4	< 0.4
2.3.6-Trichlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.4.5-Trichlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.4.6-Trichlorophénol	< 0.3	< 0.3
3.4.5-Trichlorophénol	< 0.4	< 0.4
2.3.4.5-Tétrachlorophénol	< 0.4	< 0.4
2.3.4.6-Tétrachlorophénol	< 0.3	< 0.3
2.3.5.6-Tétrachlorophénol	< 0.3	< 0.3
Pentachlorophénol	< 0.3	< 0.3
Composés non chlorés		
Phénol	< 0.6	< 0.3
o-Crésol	< 0.4	< 0.3
m-Crésol	< 0.3	< 0.4
p-Crésol	< 0.4	< 0.4
2-Nitrophénol	< 0.3	< 0.3
2.4-Diméthylphénol	< 0.3	< 0.3
2.4-Dinitrophénol	< 0.3	< 0.3



ANNEXE 3

TESTS D'ESTIMATION DE LA TOXICITÉ DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE DOPÉE EN CBZ

Des tests de toxicité de l'effluent traité versus l'effluent non traité ont été réalisés par le laboratoire (EXOVA). Une série d'essais de létalité aiguë sur *Daphnia magna* (Environnement Canada, 2000) a été effectuée. Ces essais consistent à déterminer la concentration létale à 50% (CL₅₀) d'un échantillon ou d'un produit, après une exposition de 48 h, du crustacé (*Daphniamagna*) en conditions contrôlées. Une série de dilutions de l'échantillon a été effectuée (au moins 5 concentrations et 1 contrôle).

Une deuxième série d'essais de toxicité sur une bactérie luminescente a parallèlement été effectuée. Ces essais consistaient à déterminer la concentration d'inhibition de bioluminescence à 50% (CI₅₀) d'un échantillon ou d'un produit après une exposition de 5, 15 ou 30 min de la bactérie luminescente (*Vibrio fischeri*) en conditions contrôlées (Environnement Canada, 1992). Une série de dilutions de l'échantillon a été effectuée (au moins 6 concentrations et 1 contrôle).

La cellule électrolytique cylindrique C1 comprenant des électrodes concentriques (anode: Ti/PbO₂; et cathode: Ti) a été testée en terme de sa capacité à dégrader la CBZ. Le traitement est appliqué sur une solution synthétique de 20 mg/L de CBZ contenant 0.5 g/L d'électrolyte Na₂SO₄. Un Q_R de l'effluent de 4.0 L min⁻¹ a été utilisé sous une intensité de 1 A pendant un temps de traitement de 100 min.

Des unités de toxicité (UT) sur le crustacé *Daphnia magna* et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri* de 10.5 UT et < 20 UT ont été respectivement mesurées dans la solution de CBZ non traité. En comparaison, des unités de toxicités de 14.3 et 8.1 UT ont été respectivement mesurées dans solution traitée par électrolyse, soit augmentation relative de toxicité sur le crustacé *Daphnia magna* et sur la bactérie luminescente *Vibrio fischeri*, qui pourrait s'expliquer par la rémanence du peroxyde d'hydrogène, présent en fin d'électrolyse.

Tableau A.4 Concentrations de paramètres liés à la matière organiques et mesures de toxicité avant et après traitement lors de l'application des conditions optimales de traitement de la solution synthétique de CBZ à l'aide de la cellule cylindrique C1

Paramètres	Effluent	
	Non traité	Traité
Paramètres liés à la matière organique		
(Cl ₅₀ – 48h) (% v/v)	9.5	7.0
DCO (mg/L)	9.0	9.1
Mesures de toxicité		
Test de <i>Daphnia magna</i> (UT)	10.5 (létale)	14.3 (létale)
Test de <i>Vibrio fischeri</i> (UT)	< 2.0	8.1

ANNEXE 4

OPÉRATION EN MODE CONTINU DE L'UNITÉ EXPÉRIMENTALE

Tableau A.5 Première série d'essais: $I = 3.0 \text{ A}$; $Q_R = 4.0 \text{ L/min}$ et $Q_E = 150 \text{ mL/min}$

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH	7.01	7.13	6.93	6.86	7.07	7.14	7.08	7.11	6.78	6.86	6.88	6.86	-	-	-	-
Conduct. (mS)	288	291	299	310	266	264	264	281	271	276	271	277				
DCO (mg/L)	57	50	55	68	46	46	46	48	46	41	41	46				
Couleur résid. (mg/L)	58	60	57	61	63	64	66	65	60	61	60	58				
Turbidité résid. (NTU)	1.30	1.25	1.15	1.13	1.41	1.15	1.70	3.20	1.18	1.52	1.17	1.67				
CFrésid. (UFC/mL)	7.0x 10 ³	7.6x 10 ³	2.7x 10 ⁴	1.3x 10 ⁵	7.0x 10 ³	7.0x 10 ³	1.0x 10 ⁴	3.5x 10 ⁴	6.0x 10 ³	5.9 x10 ³	8.0x 10 ³	1.9x 10 ⁴				
Effluent traité au point B																
pH	7.48	7.46	7.46	7.36	7.51	7.55	7.50	7.54	7.39	7.38	7.44	7.42				
Conduct. (mS)	284	286	298	305	256	262	264	273	276	276	264	273				
DCO (mg/L)	46	55	53	53	66	46	57	50	43	43	53	46				
Couleur résid. (mg/L)	50	46	43	45	47	50	47	50	45	47	46	50				
Turbidité résid. (NTU)	1.00	0.90	1.00	0.82	0.87	0.98	0.91	1.81	1.15	1.09	0.90	1.23				
CF résid. (UFC/mL)	410	110	136	10	370	330	1.0x 10 ³	1.1x 10 ³	590	550	450	1.1x 10 ³				
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	7.31	7.31	7.87	7.87	7.31	7.31	7.31	7.31	5.32	5.32	5.60	5.60				
Effluent traité au point C																
pH	7.51	7.51	7.46	7.44	7.61	7.65	7.55	7.63	7.47	7.45	7.49	7.53				
Conduct. (mS)	288	288	299	304	249	266	264	277	275	264	267	276				
DCO (mg/L)	55	55	50	57	50	50	55	50	43	43	48	48				
Couleur résid. (mg/L)	50	45	43	44	48	49	48	49	48	47	45	45				
Turbidité résid. (NTU)	0.85	0.85	1.14	0.79	0.86	0.86	1.09	1.21	0.92	0.90	0.82	0.93				
CFrésid. (UFC/mL)	127	20	70	10	170	300	430	370	230	250	370	470				
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	7.31	7.31	7.87	7.87	6.74	6.74	7.31	7.31	6.17		6.17	7.53				
Enlèvement (%)																
DCO	3.5	-10	9.1	16.2	-8.7	-8.7	-19.6	-4.2	6.5	-4.9	-17.1	-4.4				
Couleur	13.8	25.0	24.6	27.9	23.8	23.4	27.3	24.6	20.0	23.0	25.0	22.4				
Turbidité	34.6	32.0	0.9	30.1	39.0	25.2	35.9	62.2	22.0	40.8	29.9	44.3				
CF	98.19	99.74	99.74	99.99	97.57	95.71	95.70	98.94	96.17	95.76	95.38	97.53				

Tableau A.6 Deuxième série d'essais: I = 3.0 A; Q_R = 4.0 L/min et Q_E = 300 mL/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH	7.14	7.20	7.16	7.03	6.92	7.05	6.95	6.95	7.09	7.19	7.13	7.03	6.94	7.06	6.98	6.88
Conduct. (mS)	246	263	248	246	234	234	249	255	262	325	247	258	248	254	251	250
DCO (mg/L)	30	37	39	48	46	46	46	43	43	46	48	46	43	43	37	46
Couleur résid. (mg/L)	52	59	57	57	63	66	690	63	60	61	60	61	59	57	56	56
Turbidité résid. (NTU)	1.80	1.27	1.54	1.70	1.40	1.44	2.30	3.00	1.88	1.64	1.69	3.20	1.39	1.55	1.64	2.70
CFrésid. (UFC/mL)	4.5x 10 ³	4.2x 10 ³	4.2x 10 ³	7.0x 10 ³	3.7x 10 ³	6.0x 10 ³	1.7x 10 ⁴	3.7x 10 ⁴	1.6x 10 ⁴	1.5x 10 ⁴	2.0x 10 ⁴	3.1x 10 ⁴	8.0x 10 ³	5.6x 10 ³	1.6x 10 ⁴	2.6x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH	7.48	7.52	7.44	7.34	7.22	7.40	7.33	7.33	7.38	7.55	7.58	7.48	7.29	7.43	7.38	7.32
Conduct. (mS)	237	231	239	243	239	245	241	253	268	254	238	258	255	240	238	240
DCO (mg/L)	48	41	39	50	46	43	41	43	43	50	43	46	39	37	39	37
Couleur résid. (mg/L)	44	47	48	40	55	59	57	55	51	53	55	51	48	49	49	48
Turbidité résid. (NTU)	1.49	1.14	1.54	1.70	1.22	1.35	1.70	1.60	1.43	1.30	1.25	2.50	1.25	1.45	1.50	1.70
CF résid. (UFC/mL)	700	900	2.0x 10 ³	1.9x 10 ³	1.4x 10 ³	1.8x 10 ³	2.2x 10 ³	3.3x 10 ³	800	440	1.2x 10 ³	55	400	380	900	91
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	4.47	5.04	5.04	-	2.48	3.62	2.48	3.33	2.20	2.48	2.48	2.76	1.63	2.20	1.91	2.20
Effluent traité au point C																
pH	7.53	7.50	7.51	7.48	7.34	7.44	7.38	7.45	7.47	7.56	7.68	7.59	7.32	7.50	7.45	7.48
Conduct. (mS)	255	237	247	244	243	236	243	260	253	252	254	255	247	244	242	247
DCO (mg/L)	59	43	39	62	46	46	46	41	48	48	43	46	34	48	41	39
Couleur résid. (mg/L)	43	43	43	44	51	55	55	53	52	54	53	51	48	50	49	48
Turbidité résid. (NTU)	0.95	1.10	1.46	1.21	1.47	1.20	1.48	1.70	1.27	1.21	0.93	2.10	1.19	1.18	1.41	1.49
CFrésid. (UFC/mL)	190	450	600	1.9x 10 ³	600	1.2x 10 ³	1.4x 10 ³	1.8x 10 ³	520	230	280	<10	50	90	10	136
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	4.47	4.47	4.47	4.47	2.76	3.90	3.90	3.90	2.20	2.20	2.48	2.48	2.20	1.91	1.63	1.63
Enlèvement (%)																
DCO	-96.7	-16.2	0.0	-29.2	0.0	0.0	0.0	4.7	-11.6	-4.4	10.4	0.0	20.9	-11.6	10.8	15.2
Couleur	17.3	27.1	24.6	22.8	19.1	16.7	20.3	15.9	13.3	11.5	11.7	16.4	18.6	12.3	12.5	14.3
Turbidité	47.2	13.4	5.2	28.8	16.8	16.7	35.7	43.3	32.5	26.2	45.0	34.4	14.4	23.9	14.0	44.8
CF	95.78	89.29	85.71	72.86	83.78	80.00	91.76	95.14	96.75	98.47	98.60	>99.9	99.38	98.39	99.94	99.48

Tableau A.7 Troisième série d'essais: I = 3.0 A; Q_R = 4.0 L/min et Q_E = 450 mL/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH													6.63	6.67	6.65	6.6
Conduct. (mS)													273	265	265	268
DCO (mg/L)	50	37	32	37	43	55	43	37	39	53	43	39	41	48	46	46
Couleur résid. (mg/L)	75	69	62	58	55	60	56	54	58	67	56	52	46	46	48	45
Turbidité résid. (NTU)																
CF résid. (UFC/mL)	3.2x 10 ³	3.0x 10 ³	9.6x 10 ³	3.9x 10 ⁴	1.8x 10 ⁴	1.1x 10 ⁴	2.4x 10 ⁴	5.6x 10 ³	1.4x 10 ⁴	5.9x 10 ³	1.5x 10 ⁴	3.8x 10 ⁴	1.1x 10 ⁴	5.3x 10 ³	1.0x 10 ⁴	1.3x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH													6.97	7.01	7.04	6.94
Conduct. (mS)													268	265	266	270
DCO (mg/L)	41	43	37	32	43	43	50	43	43	53	41	37	48	41	48	46
Couleur résid. (mg/L)	62	74	58	51	46	52	52	45	51	53	57	47	39	44	43	43
Turbidité résid. (NTU)													0.75	0.83	1.13	1.19
CF résid. (UFC/mL)	1.4x 10 ³	1.7x 10 ³	3.2x 10 ³	1.6x 10 ⁴	4.2x 10 ³	1.8x 10 ³	4.2x 10 ³	1.0x 10 ⁴	1.6x 10 ³	1.1x 10 ³	3.4x 10 ³	5.4x 10 ³	8.0x 10 ³	1.7x 10 ³	1.0x 10 ³	2.4x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.91	2.20	1.91	2.20
Effluent traité au point C																
pH													7.08	7.09	7.1	7.09
Conduct. (mS)													262	270	269	271
DCO (mg/L)	53	48	43	34	43	48	48	46	41	41	43	39	50	64	41	41
Couleur résid. (mg/L)	62	64	56	52	49	52	49	45	62	66	57	51	41	41	43	41
Turbidité résid. (NTU)													0.51	0.72	0.93	0.95
CF résid. (UFC/mL)	1.0x 10 ³	1.9x 10 ³	4.6x 10 ³	1.1x 10 ⁴	4.2x 10 ³	2.7x 10 ³	7.0x 10 ³	9.0x 10 ³	2.5x 10 ³	2.5x 10 ³	3.5x 10 ³	5.6x 10 ³	1.2x 10 ³	700	100	1.6x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.63	1.63	1.91	1.91
Enlèvement (%)																
DCO	-6.0	-29.7	-34.4	8.1	0.0	12.7	-11.6	-24.3	-5.1	22.6	0.0	0.0	-22.0	-33.3	10.9	10.9
Couleur	17.3	7.3	9.7	10.3	10.9	13.3	12.5	16.7	-6.9	1.5	-1.8	1.9	10.9	10.9	10.4	8.9
Turbidité													43.3	23.4	31.1	32.1
CF	68.75	36.67	52.08	71.79	76.67	75.45	70.83	83.93	82.14	57.63	76.67	85.26	89.09	86.79	99.00	87.69

Tableau A.8 Quatrième série d'essais: I = 2.0 A; Q_R = 4.0 L/min et Q_E = 150 mL/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH	7.14	7.15	7.12	7.10	6.95	7.07	7.02	6.90	7.06	7.14	7.20	7.11	6.97	7.09	7.09	7.01
Conduct. (mS)	288	282	293	308	289	281	292	289	257	246	268	264	250	251	246	273
DCO (mg/L)	46	59	59	62	430	500	410	480	39	41	39	46	34	37	39	41
Couleur résid. (mg/L)	62	61	61	67	630	660	630	690	60	66	65	68	59	58	59	59
Turbidité résid. (NTU)	1.10	1.16	1.22	1.62	1.27	1.36	1.67	3.80	1.65	1.10	1.63	3.70	1,6	1.28	1.30	1.84
CFrésid. (UFC/mL)	8.0x 10 ³	5.9x 10 ³	1.9x 10 ⁴	7.1x 10 ⁴	5.2x 10 ³	4.6x 10 ³	2.0x 10 ⁴	5.0x 10 ⁴	8.0x 10 ³	5.2x 10 ³	1.3x 10 ⁴	6.2x 10 ⁴	6.0x 10 ³	5.1x 10 ³	5.3x 10 ³	1.3x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH	7.59	7.58	7.59	7.61	7.51	7.49	7.52	6.89	7.52	7.53	7.62	7.76	7.49	7.48	7.52	7.55
Conduct. (mS)	280	283	297	300	284	282	282	289	250	251	260	264	242	249	246	248
DCO (mg/L)	62	59	58	68	43	46	43	41	43	43	41	39	46	46	37	43
Couleur résid. (mg/L)	56	56	53	52	49	51	53	52	50	51	51	53	48	50	50	49
Turbidité résid. (NTU)	1.06	0.84	0.90	1.32	1.21	1.25	1.10	1.76	1.08	1.19	1.04	1.52	0.98	0.94	1.02	1.25
CF résid. (UFC/mL)	127	300	1.2x 10 ³	<10	700	1.0x 10 ³	660	2.6x 10 ³	700	670	800	5.6x 10 ³	1.0x 10 ³	460	430	1.2x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	6.45	6.17	5.60	5.60	5.04	5.89	5.89	6.17	5.32	5.32	5.60	5.60	5.04	4.47	5.60	5.04
Effluent traité au point C																
pH	7.62	7.68	7.61	7.57	7.63	7.65	7.59	7.54	7.62	7.66	7.65	7.76	7.56	7.48	7.58	7.69
Conduct. (mS)	287	290	291	302	282	282	279	289	241	261	266	266	247	267	251	252
DCO (mg/L)	57	53	48	46	41	43	50	43	41	43	43	41	34	43	39	34
Couleur résid. (mg/L)	58	55	54	53	49	48	48	49	48	50	51	52	48	48	50	48
Turbidité résid. (NTU)	0.98	0.69	0.71	0.90	1.04	0.98	0.98	1.40	0.90	0.79	0.97	1.32	0.9	0.94	0.95	1.13
CFrésid. (UFC/mL)	80	70	260	350	360	400	470	1.0x 10 ³	510	510	600	2.0x 10 ³	420	360	280	560
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)	5.89	6.17	6.17	6.45	5.60	6.17	6.17	6.17	6.17	5.32	6.17	7.53	5.32	5.32	6.74	6.74
Enlèvement (%)																
DCO	-23.9	10.2	18.6	25.8	4.7	14.0	-22.0	10.4	-5.1	-4.9	-10.3	10.9	0.0	-16.2	0.0	17.1
Couleur	6.5	9.8	11.5	20.9	22.2	27.3	23.8	29.0	20.0	24.2	21.5	23.5	18.6	17.2	15.3	18.6
Turbidité	10.9	40.5	41.8	44.4	18.1	27.9	41.3	63.2	45.5	28.2	40.5	64.3	28.6	26.9	26.9	38.6
CF	99.00	98.81	98.63	99.51	93.08	91.30	97.65	98.00	93.63	90.19	95.38	96.77	93.0	92.94	94.72	95.69

Tableau A.9 Cinquième série d'essais: I = 2.0 A; Q_R = 4.0 L/min et Q_E = 300 mL/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH													7.13	7.12	6.95	6.91
Conduct. (mS)													327	305	301	324
DCO (mg/L)	53	59	59	53	48	48	43	46	43	46	46	48	32	37	32	32
Couleur résid. (mg/L)	76	80	71	68	58	61	56	57	52	54	51	51	46	49	45	46
Turbidité résid. (NTU)													1.81	1.18	1.73	1.95
CFrésid. (UFC/mL)	1.0x 10 ³	2.4x 10 ³	2.3x 10 ⁴	9.0x 10 ⁴	4.7x 10 ⁴	4.7x 10 ⁴	6.0x 10 ⁴	1.0x 10 ⁵	3.8x 10 ⁴	3.0x 10 ⁴	4.7x 10 ⁴	6.8x 10 ⁴	1.6x 10 ⁴	1.7x 10 ⁴	2.6x 10 ⁴	4.8x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH													7.44	7.49	7.43	7.46
Conduct. (mS)													298	302	297	327
DCO (mg/L)	53	59	62	48	43	46	46	46	48	43	48	46	34	34	32	34
Couleur résid. (mg/L)	66	73	72	67	48	50	49	47	45	46	46	44	42	43	43	40
Turbidité résid. (NTU)													1.65	1.12	1.48	1.44
CF résid. (UFC/mL)	310	310	2.810 3	1.6x 10 ³	1.7x 10 ⁴	9.0x 10 ³	8.0x 10 ³	1.5x 10 ⁴	3.0x 10 ³	3.6x 10 ³	2.0x 10 ³	1.0x 10 ⁴	2.8x 10 ³	2.0x 10 ³	3.5x 10 ³	3.8x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.63	1.63	1.63	2.48
Effluent traité au point C																
pH													7.51	7.58	7.46	7.57
Conduct. (mS)													304	310	315	316
DCO (mg/L)	55	57	59	53	41	43	50	48	48	48	43	48	34	37	55	39
Couleur résid. (mg/L)	71	71	69	66	50	51	51	49	46	46	45	43	39	43	41	40
Turbidité résid. (NTU)													1.22	0.99	1.28	0.92
CFrésid. (UFC/mL)	220	270	2.7x 10 ³	8.0x 10 ³	6.0x 10 ³	6.0x 10 ³	1.4x 10 ⁴	1.6x 10 ⁴	3.8x 10 ³	1.0x 10 ⁴	3.8x 10 ³	1.2x 10 ⁴	2.1x 10 ³	1.2x 10 ³	1.7x 10 ³	2.8x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													2.20	2.20	2.20	2.76
Enlèvement (%)																
DCO	-3.8	3.4	0.0	0.0	14.6	10.4	-16.3	-4.4	-11.6	-4.4	6.5	0.0	-6.3	0.0	-71.9	-21.9
Couleur	6.6	11.3	2.8	2.9	13.8	16.4	8.9	14.0	11.5	14.8	11.8	15.7	15.2	12.2	8.9	13.0
Turbidité													32.6	16.1	26.0	52.8
CF	78.00	88.75	88.26	91.11	87.23	87.23	76.67	84.00	90.00	66.67	91.91	82.35	86.08	92.94	93.46	94.17

Tableau A.10 Sixième série d'essais: I = 2.0 A; Q_R = 4.0 L/min et Q_E = 450 mL/min; Q_s = 450 mL/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH													6.91	7.00	6.94	6.91
Conduct. (mS)													246	237	242	245
DCO (mg/L)	39	43	41	41	37	39	39	37	-	39	39	37	39	39	37	41
Couleur résid. (mg/L)	53	54	54	54	52	55	52	52	-	52	53	50	48	49	48	49
Turbidité résid. (NTU)													0.82	1.46	1.52	1.65
CFrésid. (UFC/mL)	1.5x 10 ⁴	1.4x 10 ⁴	2.5x 10 ⁴	5.2x 10 ⁴	9.0x 10 ³	1.2x 10 ⁴	1.6x 10 ⁴	3.4x 10 ⁴	-	1.5x 10 ⁴	1.1x 10 ⁴	3.0x 10 ⁴	1.2x 10 ³	7.0x 10 ³	1.0x 10 ⁴	2.4x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH													7.16	7.22	7.30	7.29
Conduct. (mS)													241	230	240	244
DCO (mg/L)	41	43	43	41	39	41	41	41	37	39	43	41	39	46	43	41
Couleur résid. (mg/L)	50	53	54	50	47	48	50	46	46	47	49	46	45	46	46	47
Turbidité résid. (NTU)													0.76	0.93	1.32	1.14
CF résid. (UFC/mL)	30	800	1.3x 10 ³	2.0x 10 ³	1.5x 10 ³	1.9x 10 ³	3.0x 10 ³	5.2x 10 ³	2.1x 10 ³	2.1x 10 ³	2.2x 10 ³	2.3x 10 ³	1.1x 10 ³	1.2x 10 ³	1.7x 10 ³	2.7x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.06	1.06	1.06	1.06
Effluent traité au point C																
pH													7.30	7.36	7.32	7.33
Conduct. (mS)													243	230	242	241
DCO (mg/L)	39	46	50	46	39	39	43	43	46	41	41	41	41	43	53	46
Couleur résid. (mg/L)	53	51	54	53	47	48	48	48	48	49	50	50	46	45	46	45
Turbidité résid. (NTU)													0.70	0.54	0.63	0.99
CFrésid. (UFC/mL)	200	600	800	2.4x 10 ³	2.4x 10 ³	1.9x 10 ³	3.0x 10 ³	5.7x 10 ³	2.2x 10 ³	2.5x 10 ³	2.8x 10 ³	2.4x 10 ³	800	1.2x 10 ³	1.3x 10 ³	1.1x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.06	1.06	1.06	1.06
Enlèvement (%)																
DCO	9.3	-12.2	-22.0	-0.1	-5.4	0.0	-10.3	-16.2	-	-5.1	-5.1	-10.8	-5.1	-10.3	-43.2	-12.2
Couleur	0.0	5.6	0.0	1.9	9.6	12.7	7.7	11.5	-	5.8	5.7	0.0	4.2	8.2	4.2	8.2
Turbidité													14.6	63.0	58.6	40.0
CF	98.67	95.71	96.80	95.80	73.33	84.17	80.63	83.24	-	83.33	74.55	92.00	93.33	82.86	87.00	95.40

Tableau A.11 Septième série d'essais: I = sélectionné; Q_E = sélectionné et Q_R = 2 L/min

Paramètres	Jour 1				Jour 2				Jour 3				Jour 4			
	1 h	2 h	3 h	4 h	21 h	22 h	23 h	24 h	45 h	46 h	47h	48h	69 h	70 h	71 h	72 h
Effluent initial (eau brute) au point A																
pH													7.09	7.07	7.03	7.01
Conduct. (mS)													299	295	291	285
DCO (mg/L)	43	43	43	48	37	41	39	39	46	39	48	41	42	39	42	48
Couleur résid. (mg/L)	71	73	69	67	56	62	57	55	53	58	53	52	50	53	54	53
Turbidité résid. (NTU)													1.00	1.43	1.89	2.10
CFrésid. (UFC/mL)	2.4x 10 ³	3.4x 10 ³	8.0x 10 ³	3.2x 10 ⁴	1.7x 10 ⁴	1.4x 10 ⁴	2.2x 10 ⁴	5.1x 10 ⁴	8.0x 10 ³	8.0x 10 ³	2.2x 10 ⁴	3.4x 10 ⁴	5.5x 10 ³	5.6x 10 ³	1.3x 10 ⁴	3.5x 10 ⁴
Effluent traité au point B																
pH													7.58	7.55	7.54	7.49
Conduct. (mS)													293	293	283	330
DCO (mg/L)	46	50	43	41	39	39	37	43	39	39	41	59	43	41	43	39
Couleur résid. (mg/L)	62	61	64	57	49	48	47	48					43	45	45	42
Turbidité résid. (NTU)									46	46	43	41	0.83	1.25	0.76	1.19
CF résid. (UFC/mL)	182	310	520	2.1x 10 ³	2.2x 10 ³	2.3x 10 ³	2.7x 10 ³	7.0x 10 ³	1.6x 10 ³	3.8x 10 ³	2.4x 10 ³	5.3x 10 ³	1.3x 10 ³	1.3x 10 ³	2.0x 10 ³	3.6x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.63	1.63	1.63	1.63
Effluent traité au point C																
pH													7.56	7.55	7.56	7.57
Conduct. (mS)													293	289	288	290
DCO (mg/L)	50	50	46	43	41	41	43	41	39	41	59	48	41	43	46	41
Couleur résid. (mg/L)	59	58	59	56	48	49	50	47	43	46	43	42	41	43	43	42
Turbidité résid. (NTU)													0.75	0.74	1.24	0.92
CFrésid. (UFC/mL)	100	164	250	1.3x 10 ³	1.3x 10 ³	1.7x 10 ³	1.9x 10 ³	3.8x 10 ³	1.4x 10 ³	2.7x 10 ³	2.8x 10 ³	3.8x 10 ³	1.4x 10 ³	600	900	2.5x 10 ³
H ₂ O ₂ résiduel (mg/L)													1.06	1.34	1.34	1.34
Enlèvement (%)																
DCO	16.3	-16.3	-7.0	10.4	-10.8	0.0	-10.3	-5.1	15.2	-5.1	-22.9	-17.1	2.4	-10.3	-9.5	14.6
Couleur	16.9	20.6	14.5	16.4	14.3	21.0	12.3	14.6	18.9	20.7	18.9	19.2	18.0	18.9	20.4	20.8
Turbidité													49.0	49.6	50.8	54.8
CF	95.83	95.18	96.88	95.94	92.35	87.86	91.36	92.55	82.50	66.25	87.27	88.82	74.55	89.29	93.08	92.86

Tableau A.12 Concentrations (mg/L) en fer, azote, chlore et phosphore mesurées avant et après traitement

Éléments	Échantillons	Effluent non traité	Effluent traité
Fer	1	nd	nd
	2	nd	nd
	3	nd	nd
Azote	1	nd	nd
	2	nd	nd
	3	nd	nd
Chlore	1	nd	nd
	2	nd	nd
	3	nd	nd
Phosphore	1	2.11	2.08
	2	1.91	1.76
	3	1.90	1.75

nd: non détecté.



Figure A.2 Photographie montrant l'entartrage des électrodes lors des essais en continue pendant 1 mois

Tableau A.13 Composition du tartre avant et après traitement

Éléments	mg/g	%
Al	0,826 ± 0,063	0,083 ± 0,006
As	0,127 ± 0,042	0,013 ± 0,004
B	0,084 ± 0,020	0,008 ± 0,002
Ca	235,73 ± 9,5	23,57 ± 0,95
Cod	0,009 ± 0,003	0,0009 ± 0,0003
Co	0,012 ± 0,004	0,001 ± 0,0004
Cr	0,029 ± 0,010	0,003 ± 0,001
Cu	0,350 ± 0,011	0,035 ± 0,001
Fe	1,170 ± 0,260	0,117 ± 0,026
K	1,465 ± 0,007	0,147 ± 0,0007
Mg	424,40 ± 8,23	42,44 ± 0,823
Na	2,781 ± 0,017	0,278 ± 0,002
Ni	0,032 ± 0,001	0,003 ± 0,0001
P	43,84 ± 2,57	4,384 ± 0,257
S	4,726 ± 3,37	0,473 ± 0,034
Zn	0,878 ± 0,032	0,088 ± 0,003
Total	717,01 ± 18,79	71,70 ± 1,88

Tableau A.14 Traitement d'effluent après bio filtre par UV en mode continu

Paramètres	7 Juin			21 Juin			5 Juillet			21 Août	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Effluent (VNP)											
Couleur (UCV)	61	68	60	61	61	62	65	64	65	42	
CF (UFC/100 ml)	6.3x10 ⁴	1.0x10 ⁵	1.0x10 ⁵	3.0x10 ⁴	3.2x10 ⁴	4.3x10 ⁴	4.8x10 ⁴	4.9x10 ⁴	7.1x10 ⁴		
Effluent (UV)											
Couleur (UCV)											
CF (UFC/100 ml)	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2	2	1	<2	<2

