

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

DÉVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTRO-CATALYTIQUE POUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL

Par
Karama Jardak

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Professeur Satinder Kaur BRAR INRS-ETE
Examineur externe	Professeur Gérald ZAGURY École polytechnique de Montréal
Examineur interne	Professeur Satinder Kaur BRAR INRS-ETE
Directeur de recherche	Professeur Patrick DROGUI INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Professeur My Ali EL KHAKANI INRS-EMT

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Laboratoire d'Électro-technologies Environnementales et Procédés Oxydatifs (LEEPO) de l'Institut National de la Recherche Scientifique - Centre Eau Terre Environnement (INRS-ETE). Je tiens à remercier le **Professeur Patrick Drogui**, mon directeur de recherche, de m'avoir accueilli chaleureusement dans son équipe et de m'avoir encadré pendant ces deux années. Grâce à sa disponibilité, sa rigueur scientifique, sa compétence et sa qualité humaine, j'ai pu terminer mon mémoire.

Je remercie également le **Professeur My Ali El khakani**, mon codirecteur, de m'avoir soutenue et orientée pendant toute la durée de ces travaux.

Je tiens à remercier le **Docteur Ahmad Dirany** pour son soutien et ses conseils pendant toute la période de mes travaux de recherches.

Tous mes respects pour les **enseignants** de l'Institut National de la Recherche Scientifique - Centre Eau Terre Environnement pour leur encadrement et la qualité de la formation fournie durant mes cours de maîtrise.

Je suis profondément reconnaissante pour **les personnels** du Laboratoire de l'INRS-ETE, **Stéphane Premont** et **Sébastien Duval**, pour leur qualité de travail et leurs conseils.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à **ma famille**, mon père **Kamel**, ma mère **Mounira**, mon frère **Najm** et ma sœur **Fedia** ainsi que mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de mes études au Canada.

RÉSUMÉ

Faisant partie de nombreuses applications industrielles, l'éthylène glycol (EG) est utilisé comme additif dans les industries pharmaceutiques et plastiques, comme agent de dégivrage dans les aéroports et en tant que fluide caloporteur dans les systèmes de refroidissements industriels. Les eaux usées générées par ce type d'industries sont fortement chargées en EG. Elles présentent des valeurs élevées de demande chimique en oxygène et de carbone organique total. Le rejet direct de ces effluents dans le milieu récepteur sans traitement préalable est en mesure de provoquer des perturbations importantes sur la faune et la flore aquatique. Dans le but de remédier à ce problème, des normes canadiennes assez strictes ont été élaborées. Selon le conseil de la Communauté Métropolitaine de Montréal (CMM), la demande chimique en oxygène (DCO) de l'EG ne doit pas dépasser les 800 mg O₂/L avant tout rejet dans les réseaux sanitaires. En vue de répondre à ces exigences, les procédés électrochimiques deviennent de plus en plus intéressants puisque contrairement aux procédés conventionnels (biologiques et chimiques), ces derniers sont capables de dégrader et minéraliser des concentrations élevées d'EG.

L'objectif principal de cette étude est de développer un procédé d'oxydation électrocatalytique (OEC) capable de traiter des effluents industriels fortement chargés en EG (concentrations initiales en DCO allant jusqu'à 16 000 mg O₂/L). L'efficacité de ce procédé est reliée à la coexistence de l'oxydation directe et l'oxydation indirecte. L'oxydation directe est basée sur la génération des radicaux hydroxyles OH° suite à l'oxydation des molécules d'eau. L'oxydation indirecte, d'une autre part, est réalisée par l'intermédiaire d'oxydants puissants (tels que S₂O₈²⁻, HOCl et HOBr) générés in situ à partir de l'effluent à traiter.

La première partie de cette étude a été réalisée dans une cellule électrochimique de configuration parallélépipédique et constituée de deux électrodes. Le bore dopé au diamant (BDD) a été utilisé en tant qu'anode et le feutre de carbone (FC) en tant que cathode.

Dans un premier temps, l'évaluation de la performance du procédé d'OEC a été effectuée en étudiant l'effet des différents paramètres opératoires (intensité de courant, temps de traitement, type d'anode, type d'électrolyte et concentration du polluant) sur l'efficacité de dégradation de l'EG (50 % inhibé).

La première partie de cette étude (basée sur une méthode itérative) a permis d'enregistrer 89 ± 0.2 % d'abattement de la DCO en imposant une intensité de courant de 5 A pendant un temps de traitement de 120 min en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 et avec une concentration initiale d'EG de 2 500 mg/L (DCO initiale de 3 600 mg O_2/L). Dans ces conditions 80 % des oxydants (H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) sont consommés pour l'oxydation de l'EG.

Afin d'optimiser les conditions opératoires, la méthodologie de surface de réponse a été adoptée. Cette méthode est basée sur un plan factoriel suivi d'un plan central composite. Elle permet, d'une part, d'étudier l'effet et les interactions entre les facteurs (concentration initiale d'EG, temps de traitement, intensité de courant et type d'électrolyte) et, d'autre part, d'optimiser le procédé électrochimique. Deux réponses expérimentales ont été suivies : la DCO et le COT. Dans les deux cas, les résultats optimaux retenus sont quasiment similaires. L'application d'une intensité de courant de 5.3 A pendant 110 min en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 et 2 500 mg/L d'EG permettent d'éliminer 91 ± 2.2 % de la DCO et 80 ± 4 % du COT. L'application de ces conditions optimales (à l'exception du temps de traitement qui est de 220 minutes) en utilisant une cellule cylindrique permet d'éliminer 80 ± 2.2 % de la DCO et 76 % du COT. Dans ces conditions, le coût de traitement électro-oxydatif d'une solution d'EG 50 % inhibée (DCO initiale de 3 600 mg O_2/L) est estimé à environ 8.16 \$CAN/m³.

En s'inspirant des conditions optimales obtenues avec la solution d'EG 50 % inhibée, le procédé d'OEC a été appliqué sur un effluent fortement chargé en EG (solution d'EG non inhibé) présentant une DCO initiale d'environ 17 000 mg O_2/L . Une intensité de courant de 25 A pendant 7 heures de traitement et en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 a été appliquée. Un abattement de 96 ± 0.3 % a été obtenu. Dans ces conditions, le coût du traitement est estimé à 45.8 \$Can/m³ alors que le coût d'acceptation d'un tel effluent dans des sites de stockage spécialisés s'élève à 300 \$Can/m³.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1 PROPRIÉTÉS DES EAUX USÉES CHARGÉES EN ÉTHYLÈNE GLYCOL	3
1.1 PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL	3
1.2 PRODUCTION ET USAGE	4
1.3 CONCENTRATIONS DANS LES EAUX USÉES	7
1.4 EFFETS TOXIQUES	9
2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES DES EAUX USÉES CHARGÉES EN ÉTHYLÈNE GLYCOL	11
2.1 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES	11
2.1.1 <i>Traitements par boues activées</i>	11
2.1.2 <i>Traitements par biofiltration</i>	13
2.2 TRAITEMENTS CHIMIQUES.....	14
2.2.1 <i>Traitements par Fenton et Photo-Fenton</i>	14
2.2.2 <i>Traitements par Ozonation</i>	15
2.2.3 <i>Traitements Photo-Catalytique</i>	15
2.2.4 <i>Traitements par oxydation humide</i>	16
3 TRAITEMENTS DES EAUX USÉES PAR UN PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTRO-CATALYTIQUE	18
3.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	18
3.1.1 <i>Oxydation directe</i>	18
3.1.2 <i>Oxydation indirecte</i>	20
3.2 FACTEURS INFLUENÇANT LE TRAITEMENT PAR OXYDATION ÉLECTRO-CATALYTIQUE	21
3.2.1 <i>Types d'électrodes</i>	21
3.2.2 <i>Écart entre les électrodes</i>	22
3.2.3 <i>Densité du courant</i>	23
3.2.4 <i>Type d'électrolyte</i>	24
3.2.5 <i>Concentration du polluant</i>	24
3.2.6 <i>Efficacité du courant et consommation énergétique spécifique</i>	25
3.2.7 <i>Avantages de l'oxydation électro-catalytique</i>	25
3.2.8 <i>Inconvénients de l'oxydation électro-catalytique</i>	26
3.2.9 <i>Principales applications de l'oxydation électro-catalytique</i>	26
3.2.10 <i>Synthèse bibliographique</i>	27

4	OBJECTIFS DE RECHERCHE, HYPOTHÈSES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE	29
4.1	OBJECTIFS DE RECHERCHE	29
4.1.1	<i>Objectif global</i>	29
4.1.2	<i>Objectifs spécifiques et approche méthodologique</i>	29
4.2	HYPOTHÈSES DE RECHERCHE.....	30
4.2.1	<i>Hypothèse 1</i>	30
4.2.2	<i>Hypothèse 2</i>	31
4.3	DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE	31
5	MATÉRIELS ET MÉTHODES	32
5.1	CARACTÉRISATION DES EAUX USÉES CHARGÉES EN ÉTHYLÈNE GLYCOL.....	32
5.2	PRÉPARATION DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE	33
5.3	MONTAGE ET CARACTÉRISTIQUES DES DEUX CELLULES D'OEC.....	34
5.3.1	<i>Cellule parallélépipédique</i>	34
5.3.2	<i>Cellule cylindrique</i>	35
5.4	FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE	36
5.4.1	<i>Fonctionnement de la cellule parallélépipédique</i>	36
5.4.2	<i>Fonctionnement de la cellule cylindrique</i>	37
5.5	MÉTHODE ITÉRATIVE	38
5.6	MÉTHODOLOGIE DE PLAN D'EXPÉRIENCE.....	38
5.6.1	<i>Plan factoriel</i>	38
5.6.2	<i>Plan central composite</i>	39
5.6.3	<i>Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale</i>	40
5.7	MESURES DU PH ET DE LA CONDUCTIVITÉ.....	41
5.8	MESURES DE LA DCO ET DU COT	42
5.9	MÉTHODE INDIRECTE DE MESURE DES OXYDANTS PAR LES IODURES.....	42
5.10	MÉTHODE DE BLANCHIMENT DE LA MOLÉCULE DE RNO	43
5.11	ÉVALUATION ÉCONOMIQUE DU TRAITEMENT	44
6	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	45
6.1	ÉTUDE DE L'EFFET DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL 50 % INHIBÉ	45
6.1.1	<i>Influence de la densité du courant</i>	45
6.1.2	<i>Influence du temps de traitement</i>	47
6.1.3	<i>Choix du type d'anode</i>	49
6.1.4	<i>Influence de la conductivité électrique</i>	51
6.1.5	<i>Choix du type d'électrolyte</i>	53
6.1.6	<i>Influence de la concentration du polluant</i>	54

6.2	DOSAGE INDIRECT DES OXYDANTS PRODUITS AU COURS DE L'OEC	56
6.2.1	<i>Méthode de mesure par les iodures</i>	56
6.2.2	<i>Méthode de blanchiment de p-Nitrosodiméthylaniline (RNO)</i>	58
6.3	OPTIMISATION DES CONDITIONS OPÉRATOIRES DE DÉGRADATION DE L'EG 50 % INHIBÉ EN UTILISANT LE PLAN FACTORIEL ET LE PLAN CENTRAL COMPOSITE	61
6.3.1	<i>Étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la réponse en appliquant le plan factoriel</i>	62
6.3.2	<i>Optimisation des conditions opératoires en appliquant le plan central composite</i>	69
6.3.3	<i>Optimisation des conditions opératoires</i>	77
6.3.4	<i>Étude de l'effet de la cathode dans les conditions optimales</i>	80
6.3.5	<i>Étude de la cinétique de dégradation de l'EG par OEC</i>	81
6.3.6	<i>Mécanisme réactionnel de l'OEC de l'EG</i>	83
6.3.7	<i>Traitement de la solution d'EG 50 % inhibée à l'échelle de la cellule cylindrique</i>	87
6.3.8	<i>Aspect économique</i>	88
6.4	VALIDATION DES PERFORMANCES ÉPURATOIRES DU PROCÉDÉ D'OEC SUR UN EFFLUENT RÉEL DE TYPE INDUSTRIEL CONTAMINÉ PAR L'EG NON INHIBÉ.....	92
6.4.1	<i>Application du procédé d'OEC sur un effluent réel fortement chargé en EG</i>	92
6.4.2	<i>Aspect économique</i>	94
7	REFERENCES	101

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (CENTRE D'ÉVALUATION DES RISQUES SUR LA REPRODUCTION HUMAINE. 2004).....	4
TABLEAU 1.2 CONCENTRATIONS DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DANS LES EAUX DE SURFACES ET LES EAUX SOUTERRAINES À PROXIMITÉ DES AÉROPORTS DU CANADA.....	8
TABLEAU 1.3 CONCENTRATIONS PRÉDITES DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL DANS L'AIR, LE SOL ET LES SÉDIMENTS	8
TABLEAU 1.4 NORMES CANADIENNES ÉLABORÉES POUR L'ÉTHYLÈNE GLYCOL EN 1997 (NORMES CANADIENNES EN EAU ET SOL. 1997).....	9
TABLEAU 1.5 DOSE LÉTALE MÉDIANE LC50 DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (STAPLES ET AL.2001).....	10
TABLEAU 2.1 TABLEAU RÉCAPITULATIF DE L'ENSEMBLE DES PROCÉDÉS BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES APPLIQUÉS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX USÉES CHARGÉES EN EG	17
TABLEAU 3.1 POTENTIEL D'ÉVOLUTION DE L'OXYGÈNE POUR DIFFÉRENTES ANODES (ABUZAIID ET AL. 1999)	22
TABLEAU 3.2 TABLEAU RÉCAPITULATIF DES AVANTAGES ET DES INCONVÉNIENTS DES PROCÉDÉS BIOLOGIQUES, CHIMIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES APPLIQUÉS DANS LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL.....	28
TABLEAU 5.1 PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE LA SOLUTION D'EG 50 % INHIBÉE	33
TABLEAU 5.2 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA SOLUTION D'EG NON INHIBÉE	33
TABLEAU 6.1 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA DENSITÉ DU COURANT SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (DUPLICATA)	46
TABLEAU 6.2 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (DUPLICATA)	48
TABLEAU 6.3 ÉTUDE DE L'EFFET DU TYPE D'ANODES SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (DUPLICATA)	50
TABLEAU 6.4 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE Na_2SO_4 SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL.....	52
TABLEAU 6.5 ÉTUDE DE L'EFFET DU TYPE D'ÉLECTROLYTES SUR LA DÉGRADATION DE L'ÉTHYLÈNE GLYCOL (DUPLICATA)	53
TABLEAU 6.6 COMPARAISON DES POTENTIELS NORMAUX D'OXYDORÉDUCTION DES PRINCIPAUX OXYDANTS UTILISÉS DANS LE DOMAINE DE TRAITEMENT DES EAUX	54
TABLEAU 6.7 DOSAGE DES OXYDANTS DANS LE CAS DE 4 G/L DE Na_2SO_4	57
TABLEAU 6.8 DOSAGE DES OXYDANTS DANS LE CAS DE 7 G/L DE Na_2SO_4	58
TABLEAU 6.9 DOSAGE DES RADICAUX HYDROXYLES PRODUITS AU COURS DE L'OEC DE L'EG	59
TABLEAU 6.10 MATRICE EXPÉRIMENTALE, PLAN D'EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS OBTENUS LORS DU TRAITEMENT PAR OEC DES EAUX USÉES CHARGÉES EN EG	63
TABLEAU 6.11 CHAMP EXPÉRIMENTAL UTILISÉ POUR LE TRAITEMENT PAR OEC DES EAUX CHARGÉES EN EG.....	70
TABLEAU 6.12 PLAN CENTRAL COMPOSITE ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ENREGISTRÉS LORS DU TRAITEMENT PAR OEC DES EAUX CHARGÉES EN EG EN PRÉSENCE DE NaCl	71

TABLEAU 6.13 PLAN CENTRAL COMPOSITE ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ENREGISTRÉS LORS DU TRAITEMENT PAR OEC DES EAUX CHARGÉES EN EG EN PRÉSENCE DE Na_2SO_4	72
TABLEAU 6.14 RÉSULTATS DU TEST D'ANOVA POUR L'ÉLIMINATION DE LA DCO ET DU COT.....	73
TABLEAU 6.15 COMPARAISON ENTRE LES RÉPONSES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES ENREGISTRÉES LORS DE L'APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES	78
TABLEAU 6.16 ÉTUDE DE L'EFFET DE LA CATHODE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES (DUPLICATA).....	80
TABLEAU 6.17 CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE L'EG EN APPLIQUANT LES CONDITIONS OPTIMALES.....	81
TABLEAU 6.18 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES SOUS-PRODUITS DE L'OEC DE L'EG.....	85
TABLEAU 6.19 TRAITEMENT ÉLECTRO-OXYDATIF DE LA SOLUTION D'EG 50 % INHIBÉE À L'ÉCHELLE DE LA CELLULE CYLINDRIQUE (TRIPLICATA).....	87
TABLEAU 6.20 ÉTUDE DE L'EFFET DE L'INTENSITÉ DU COURANT SUR LA CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE (CELLULE DE 4 LITRES).....	88
TABLEAU 6.21 CARACTÉRISTIQUES DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE D'EG 50 % INHIBÉE (AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR OEC)	89
TABLEAU 6.22 CONDITIONS OPTIMALES APPLIQUÉES AU COURS DE L'OEC DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE D'EG 50 % INHIBÉE	90
TABLEAU 6.23 ÉVALUATION DE LA CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE ET DU COÛT DU PROCÉDÉ D'OEC	91
TABLEAU 6.24 MESURE DE LA DCO D'UNE SOLUTION RÉELLE D'EG TRAITÉE PAR OEC (CELLULE D'UN LITRE)....	92
TABLEAU 6.25 MESURE DE LA DCO D'UNE SOLUTION RÉELLE D'EG TRAITÉE PAR OEC (CELLULE DE 4 LITRES)..	93
TABLEAU 6.26 CARACTÉRISTIQUES DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE D'EG NON INHIBÉE (AVANT ET APRÈS TRAITEMENT PAR OEC)	94
TABLEAU 6.27 CONDITIONS OPTIMALES APPLIQUÉES AU COURS DE L'OEC DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE D'EG NON INHIBÉE	95
TABLEAU 6.28 ÉVALUATION DE LA CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE ET DU COÛT DU PROCÉDÉ D'OEC	96

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1 QUANTITÉ D'EG PRODUITE AU CANADA EN 2001	5
FIGURE 1.2 RÉPARTITION DE L'UTILISATION DE L'EG DANS DIFFÉRENTS SECTEURS INDUSTRIELS.....	6
FIGURE 1.3 POINTS DE CONGÉLATION ET D'ÉBULLITION DU MÉLANGE EAU/EG.....	7
FIGURE 3.1 SCHÉMA RÉCAPITULATIF DE L'OXYDATION ANODIQUE D'UN COMPOSÉ ORGANIQUE	21
FIGURE 5.1 SOLUTIONS RÉELLES D'EG INHIBÉE ET NON INHIBÉE	34
FIGURE 5.2 STRUCTURE SCHÉMATIQUE DE LA CELLULE PARALLÉLÉPIPÉDIQUE.....	35
FIGURE 5.3 STRUCTURE SCHÉMATIQUE DE LA CELLULE CYLINDRIQUE	36
FIGURE 5.4 FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE CYLINDRIQUE	37
FIGURE 5.5 REPRÉSENTATION SOUS LA FORME D'UN CUBE DE LA MATRICE D'EXPÉRIMENTATION.....	39
FIGURE 5.6 REPRÉSENTATION SOUS LA FORME D'UN CUBE DE LA MATRICE D'EXPÉRIMENTATION.....	40
FIGURE 5.7 DOSAGE INDIRECT DES OXYDANTS PAR LES IODURES.....	43
FIGURE 5.8 PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE RNO	44
FIGURE 6.1 EFFET DU TYPE D'ANODES SUR L'ABATTEMENT DE LA DCO	51
FIGURE 6.2 EFFET DE LA CONCENTRATION DE L'EG SUR L'ABATTEMENT DE LA DCO	55
FIGURE 6.3 MONTAGES UTILISÉS POUR MESURER LES OXYDANTS	56
FIGURE 6.4 SUIVIE DE LA CONCENTRATION DES OH ^o PRODUITS AU COURS DU TEMPS.....	60
FIGURE 6.5 CINÉTIQUE DE BLANCHIMENT DE LA RNO.....	60
FIGURE 6.6 ANALYSE DU GRAPHIQUE PARETO : EFFET DE L'INTENSITÉ DU COURANT, DU TEMPS DE TRAITEMENT,	65
FIGURE 6.7 ANALYSE DU GRAPHIQUE PARETO : EFFET DE L'INTENSITÉ DU COURANT, DU TEMPS DE TRAITEMENT,	66
FIGURE 6.8 LA CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTS FACTEURS DANS LE TAUX D'ABATTEMENT DE LA DCO.....	67
FIGURE 6.9 LA CONTRIBUTION DES DIFFÉRENTS FACTEURS DANS LE TAUX D'ABATTEMENT DU COT.....	68
FIGURE 6.10 POURCENTAGES D'ABATTEMENT DE LA DCO EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DE L'INTENSITÉ DU COURANT	75
FIGURE 6.11 POURCENTAGE D'ABATTEMENT DU COT TOTALE EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DE L'INTENSITÉ DU COURANT.....	76
FIGURE 6.12 COMPARAISON ENTRE LES VALEURS ACTUELLES ET LES VALEURS PRÉDITES POUR L'ABATTEMENT DE LA DCO.....	76
FIGURE 6.13 COMPARAISON ENTRE LES VALEURS ACTUELLES ET LES VALEURS.....	77
FIGURE 6.14 POURCENTAGES D'ABATTEMENT DE LA DCO ENREGISTRÉS LORS DE L'APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES	79
FIGURE 6.15 POURCENTAGES D'ABATTEMENT DU COT ENREGISTRÉS LORS DE L'APPLICATION DES CONDITIONS OPTIMALES	79
FIGURE 6.16 CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DE L'EG	82

FIGURE 6.17 MÉCANISME RÉACTIONNEL DE L'OXYDATION DE L'EG PAR UV/ H ₂ O ₂	84
FIGURE 6.18 LES DEUX VOIES D'OXYDATION DE L'EG.....	86

LISTE DES ABRÉVIATIONS

OEC	Oxydation Électro-Catalytique
RNO	p-Nitrosodiméthylaniline
EG	Éthylène Glycol
LC ₅₀	Concentration létale médiane
EC ₅₀	Concentration ayant un effet sur 50 % de la population
EC ₁₀	Concentration Efficace à 10 %
DCO	Demande Chimique en Oxygène
COT	Carbone Organique Totale
g	gramme
mol	mole
Pa	Pascal
m ³	mètre cube
mg	milligrammes
mm	millimètre
K _{OW}	Coefficient de partage
Kt	kilos tonnes
L	Litre
ng	nanogramme
Kg	kilogramme
h	heure
UV	Ultra-Violet
min	minute

E_0	Potentiel Standard
Ads	Adsorbé
V	Volt
A	Ampère
ml	millilitre
cm	Centimètre
R^2	Coefficient de corrélation
$R^2_{\text{ajusté}}$	Coefficient de corrélation ajusté
nm	nanomètre
Q	Quantité d'électricité
CE	Consommation énergétique
ms	millisiemens
\$Can	Dollars canadiens
Pr	Probabilité
F	Fisher
F_c	Fisher critique
CV	Coefficient de Variation
NTU	Unité de Turbidité Néphélométrique
CMM	Communauté Métropolitaine de Montréal

INTRODUCTION

Généralement, les eaux usées chargées en éthylène glycol (EG) sont des eaux issues des industries pharmaceutiques, des industries de plastiques, des aéroports et surtout des industries alimentaires où le glycol est utilisé comme étant un fluide caloporteur dans leurs systèmes de refroidissement (Orecki *et al.*, 2006). Ces eaux industrielles rejetées dans l'environnement et qui sont fortement chargées en glycol présentent des valeurs élevées en termes de demande chimique en oxygène (DCO) et de carbone organique total (COT). Leurs rejets directs provoquent dans certains cas des dommages environnementaux importants suite à la perturbation de l'équilibre des êtres vivants. Afin d'éviter ce genre de problème, des normes strictes imposées par l'état canadien ont été élaborées. Dans le but de respecter ces normes, des traitements préalables de ces effluents s'imposent avant tout rejet dans le milieu récepteur.

Traditionnellement, les eaux de rejets sont traitées par des méthodes biologiques et chimiques (Hou *et al.*, 2001, Mericas *et al.*, 1994). Parmi les procédés biologiques qui peuvent être utilisés pour la dégradation de certains composés comme le glycol, on trouve les traitements par boues activées (Mcgahey *et al.*, 1992, Mcginnis *et al.*, 1999) et les traitements par biofiltration (Hassani *et al.*, 2014). Selon Mcginnis *et al.* (1999), le facteur limitant de la biodégradation des glycols est la forte concentration de ce composé. D'autres facteurs comme le temps de traitement et l'espace requis pour les installations limitent aussi l'application de ces procédés biologiques à l'échelle industrielle. Des méthodes chimiques comme les procédés Fenton et Photo-Fenton peuvent aussi contribuer à l'élimination des glycols. Cependant, l'ajout de réactifs chimiques génère des quantités importantes de boues (Rajeshwar *et al.*, 1997) et augmente le coût de traitement ce qui limite l'application industrielle de ce type de procédé.

Afin de limiter l'ajout des réactifs chimiques, des procédés électrochimiques ont été élaborés. L'intérêt de ces procédés réside dans leurs aspects non polluants (Doan *et al.*, 2009). Parmi les procédés électrochimiques les plus utilisés se trouvent les procédés d'oxydation avancée. Ces derniers peuvent permettre une dégradation complète des polluants organiques.

L'oxydation électro-catalytique (OEC) est l'un des procédés d'oxydation avancée qui est de plus en plus utilisé dans le domaine du traitement des eaux usées.

En effet, l'OEC des polluants organiques peut avoir lieu à travers deux différents mécanismes : l'oxydation anodique directe où le polluant est détruit à la surface de l'anode et l'oxydation indirecte où des espèces oxygénées (HClO, HOBr, H₂S₂O₈, H₂O₂, etc.) oxydent le polluant organique en solution (Anglada *et al.*, 2009a).

Dans cette étude, on s'intéresse à développer spécifiquement un procédé d'OEC dans le but de traiter des effluents industriels chargés en glycol, et plus spécifiquement en Éthylène Glycol (EG). Dans ce contexte, nous porterons une attention particulière sur les points suivants : le premier chapitre de cette étude présente les propriétés des eaux usées chargées en EG. Le deuxième chapitre s'intéresse aux traitements biologiques et chimiques utilisés pour traiter ce type de polluant. Le troisième chapitre présente les traitements électro-oxydatifs de l'EG. Le quatrième chapitre traite des objectifs spécifiques et globaux de cette étude ainsi que la démarche expérimentale. Le cinquième chapitre de ce mémoire expose la méthodologie de recherche utilisée. Finalement, le sixième chapitre présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations relatives à ceux-ci.

1 PROPRIÉTÉS DES EAUX USÉES CHARGÉES EN ÉTHYLÈNE GLYCOL

Le rejet des eaux usées industrielles présente un danger pour l'environnement. Dans certains cas, ces eaux sont rejetées dans le milieu récepteur sans traitement préalable ou après un traitement inefficace. Au Québec et partout dans le monde, l'EG est un composé couramment utilisé pour la production de solvants, de produits pharmaceutiques, et de résines. Généralement la concentration de l'EG dans les eaux usées varie d'une industrie à une autre. Le rejet sans traitement préalable de ce type de composé peut nuire à la faune et à la flore aquatique. Dans le but de protéger les organismes vivants, des normes canadiennes ont été élaborées et imposées par le gouvernement. Dans cette section, l'accent sera mis sur les propriétés et les caractéristiques de l'EG, sur sa concentration dans l'environnement ainsi que sur ses effets toxiques.

1.1 Propriétés et caractéristiques de l'éthylène glycol

L'EG est un alcool aliphatique caractérisé par deux groupes fonctionnels hydroxyles liés à des sous unités méthyles d'une chaîne aliphatique. Ce produit forme un liquide clair, incolore et inodore avec une masse moléculaire de 62.07 g/mol. C'est un produit qui est relativement non volatil ayant une pression de vapeur de 8 Pa à 20 °C et 12.2 Pa à 25 °C. Le coefficient de partage K_{ow} de l'EG se situe entre -1.36 et -1.93 ce que le rend soluble dans l'eau. En plus de sa solubilité dans l'eau, l'EG est miscible dans l'alcool et l'acétone. En effet, l'EG présente un caractère hygroscopique car il peut absorber une quantité d'eau jusqu'au double de sa masse, ce qu'il le rend très utilisable dans le domaine de séchage (agent de séchage) ainsi que dans le domaine de production des solvants industriels. D'autres propriétés importantes comme son caractère hydrophile et son point d'ébullition élevé rendent cette substance très utilisable dans le domaine industriel ainsi que dans le domaine commercial (Kim *et al.*, 2008b) . Le Tableau 1.1 présente quelques propriétés de l'EG.

Tableau 1.1 Propriétés physico-chimiques de l'éthylène glycol (Centre d'évaluation des risques sur la reproduction humaine. 2004)

Propriétés	Valeurs
Pression de vapeur	0.0092 mm Hg à 25 °C
Point de fusion	-13 °C
Point d'ébullition	197.6 °C à 760 mm Hg
Gravité spécifique	1.1088 à 20 °C
Solubilité dans l'eau	Miscible
Log k_{ow}	-1.36
Stabilité	Stable
Réactivité	Réactive (avec acide et base)
Odeur	0.23 mg/m ³

1.2 Production et usage

Il existe différentes méthodes pour produire l'EG. Selon le centre d'évaluation des risques sur la reproduction humaine (2004), l'EG peut être produit suite à une oxydation de l'éthylène en éthylène oxyde suivie de son hydratation. Il peut être produit aussi suite à une acétoxylation (réaction entre l'éthylène et l'acide acétique) pour produire un mélange de mono et diacétate qui seront hydrolysés par la suite en EG. L'oxydation catalytique de l'éthylène est une autre méthode de production de l'EG. Celle-ci conduit à la formation d'un diacétate qui sera hydrolysé antérieurement en EG.

Au Canada, les trois compagnies les plus productrices de l'EG sont Alberta & orient glycol, Dow et Shelle (Figure 1.1). En 2001, la production annuelle de ce composé a été estimée à environ 1440 Kt dont 50 % ont été utilisés pour la fabrication des liquides d'antigel, des liquides de dégivrage et des liquides de refroidissements (Environnement Canada).

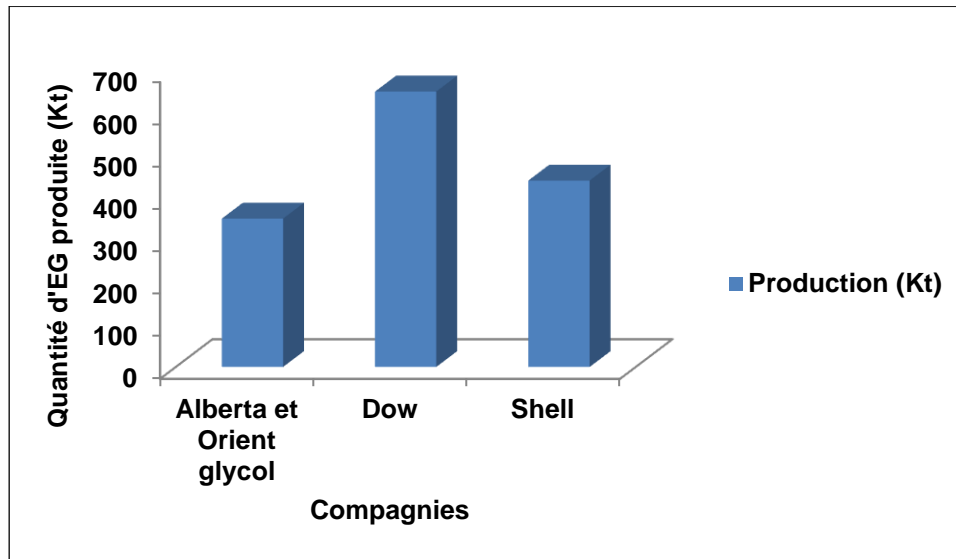


Figure 1.1 Quantité d'EG produite au Canada en 2001

L'EG ainsi produit est fréquemment utilisé dans les échangeurs de chaleur vu qu'il présente un point d'ébullition assez élevé, dans les produits pharmaceutiques, dans la production de plastiques (Orecki *et al.*, 2006) ainsi que dans le dégivrage des avions et des routes (Snellings *et al.*, 2013).

Selon Environnement Canada, 49 % de la production totale de l'EG en 2001 a été destiné à la production des liquides d'antigels, de dégivrages et de refroidissements, 30 % pour fabriquer le polyéthylène téréphtalate, 7 % pour les traitements du pétrole et du gaz et 12.5 % pour diverses utilisations industrielles. La Figure 1.2 présente la répartition de l'utilisation de l'EG dans différents secteurs industriels.

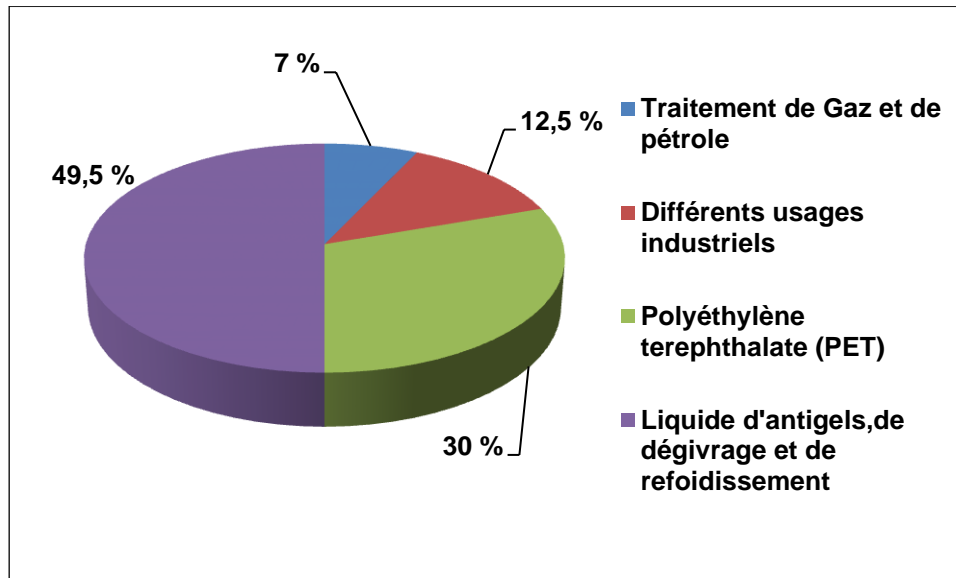


Figure 1.2 Répartition de l'utilisation de l'EG dans différents secteurs industriels

L'utilisation de l'EG en tant qu'un fluide caloporteur a suscité beaucoup d'attention ces dernières années. En effet, ce composé est présent dans les radiateurs d'automobiles, dans les ordinateurs, dans les climatiseurs et dans les systèmes de refroidissement d'une manière générale. L'eau seule ne peut pas être utilisée dans ces systèmes car elle présente un point de congélation ($t = 0^{\circ}\text{C}$) et d'ébullition ($t = 100^{\circ}\text{C}$) assez faibles. Dans le but d'améliorer sa fonction, l'eau est mélangée avec l'EG qui est un antigel capable de résister à des températures extrêmes (-50°C et 200°C). La Figure 1.3 montre qu'un mélange de 40 % d'eau et 60 % d'EG ne congèle qu'à des températures inférieures à -45°C . L'EG seule se congèle à -12°C , mais mélangé avec l'eau, son point de congélation diminue progressivement. Dans le cas de l'ébullition, le point d'ébullition augmente progressivement avec le pourcentage d'EG ajouté et dépasse largement les 100°C . Cela indique que le mélange de l'EG avec l'eau permet à la fois de diminuer le point de congélation de l'eau et d'augmenter son point d'ébullition (Peyghambarzadeh *et al.*, 2011).

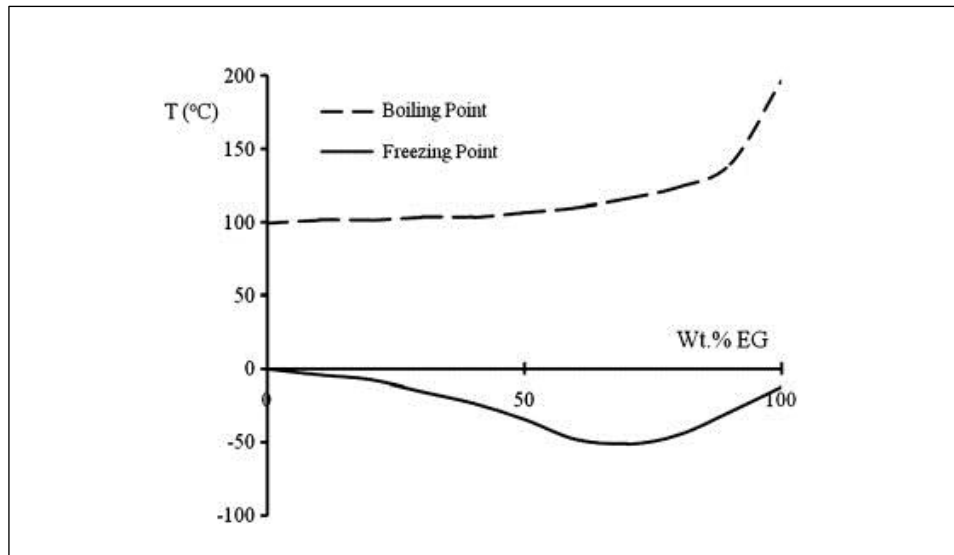


Figure 1.3 Points de congélation et d'ébullition du mélange Eau/EG

1.3 Concentrations dans les eaux usées

Des recherches effectuées par Araña *et al.* (2012) indiquent que la concentration de l'EG dans les eaux usées varie entre 1 000 et 25 000 mg/L et peut même dépasser les 250 000 mg/L dans certains cas . Au niveau des lacs, des concentrations d'EG de l'ordre de 19 000 mg/L ont été détectées. D'autres études montrent que les eaux usées provenant des industries d'impression peuvent contenir jusqu'aux 2 000 mg/L d'EG (Teamkao *et al.*, 2010). De même, les effluents provenant des industries pétrolières peuvent contenir jusqu'aux 2 500 mg/L d' EG (Silva *et al.*, 2004). L'utilisation de ce composé en tant qu'un liquide de dégivrage dans les aéroports canadiens augmente sa concentration dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines situées à proximité. Le Tableau 1.2 montre les différentes concentrations d'EG mesurées dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines liées aux activités de dégivrages dans les aéroports de Canada (Centre d'évaluation des risques sur la reproduction humaine .2004).

Tableau 1.2 Concentrations de l'éthylène glycol dans les eaux de surfaces et les eaux souterraines à proximité des aéroports du Canada

Eaux de surface	Concentrations (mg/L)
Winnipeg	2 - 660
Toronto	< 25
Newfoundland	5 (limite de détection) à 170 (médiane = 12 mg/L)
Eaux souterraines	
Calgary	4 - 38
Montréal	8 - 42

L'EG peut également pénétrer dans les eaux de surface et les eaux souterraines suite à des déversements accidentels. Selon Barber *et al.* (1999), le déraillement d'un train canadien en Colombie-Britannique a engendré un déversement de 268 m³ d'EG dans la rivière North Thompson induisant ainsi une forte contamination. Il existe aussi des déversements accidentels mineurs tels que ceux qui sont causés par une fuite au niveau des radiateurs d'automobiles ce qui engendre des problèmes dans les ruissellements urbains. L'EG n'existe pas uniquement au niveau des eaux de surface et des eaux souterraines, mais également au niveau des sols. En 2006, 1 088 tonnes d'EG ont été relâché dans le sol. Les sources majeures de contamination de l'EG dans le sol sont les liquides de dégivrages et de refroidissement qui sont constamment utilisés. Des recherches effectuées par Staples *et al.* (2001) s'intéressent aux concentrations d'EG détectées dans l'air, le sol et les sédiments (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 Concentrations prédites de l'éthylène glycol dans l'air, le sol et les sédiments

Compartiments	Distribution (%)	Concentrations prédites
Air	0.43	25 (ng/m ³)
Sol	57.2	0.0126 (mg/kg)
Sédiments	< 0.1	0.00055 (mg/kg)

D'après la loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999), la durée de demi-vie de l'EG dans l'air, l'eau de surface, l'eau souterraine et le sol varie entre 0.35 et 3.5 jours, entre 2 et 12 jours, entre 4 et 24 jours, et entre 2 et 12 jours, respectivement.

Dans le but de protéger l'environnement, des normes canadiennes en eau et sol (1997) ont été élaborées pour limiter les concentrations de l'EG dans l'eau et le sol (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 Normes canadiennes élaborées pour l'éthylène glycol en 1997 (Normes canadiennes en eau et sol. 1997)

Compartiments	Secteurs	Normes
Sols	Agriculture	97 mg/kg
	Parc résidentiel	97 mg/kg
	Commerce	410 mg/kg
	Industrie	410 mg/kg
Eaux	Eau douce	192 mg/L

1.4 Effets toxiques

L'EG est un composé très utilisé aux États Unis et au Canada. La toxicité de l'EG est relativement faible. Cependant, le rejet d'un tel effluent dans le milieu récepteur sans traitement préalable contribue à l'augmentation de la DCO et peut induire un effet néfaste sur la faune aquatique (Dietrick Mcginnis *et al.*, 2001).

En effet, la présence de l'EG dans l'environnement peut engendrer différents problèmes tels que : la destruction de l'écosystème aquatique, la pollution du sol, des lésions au niveau du cerveau, destruction du système nerveux et surtout la toxicité des organismes aquatiques et terrestres (Hassani *et al.*, 2014). Ce produit peut causer aussi des problèmes écologiques significatifs sur les plantes (Silva *et al.*, 2004). Généralement, LC₅₀ (concentration nécessaire pour tuer 50 % de la population) et EC₅₀ (Concentration ayant un effet sur 50 % de la population) de l'EG dépassent les 10 000 mg/L (Staples *et al.*, 2001).

Le Tableau 1.5 montre des valeurs de LC₅₀ de l'EG pour certains microorganismes aquatiques (amphibiens et invertébrés).

Tableau 1.5 Dose létale médiane LC₅₀ de l'éthylène glycol (Staples et al.2001)

Amphibiens	LC₅₀ (mg/L)
<i>Xenopus laevis</i>	15 700
<i>Brachionus calyciflorus</i>	118 000
<i>Daphnia magna</i>	500 000
<i>Poecilia reticulata</i>	500 000
<i>Oncorhynchus mykiss</i>	22 800 – 50 800
<i>Pimephales promelas</i>	47 330 – 72 860
Invertébrés	LC₅₀ (mg/L)
<i>Procambarus sp</i>	91 430
<i>D.pulex</i>	60 400
<i>Streptocephalus proboscideus</i>	54 500

D'autres études réalisées par Barber *et al.* (1999) montrent que l'EG présente des EC₅₀ pour l'espèce aquatique d'angiosperme *Lemna gibba* de l'ordre de 10 920 mg/L, respectivement. Des recherches faites sur des bactéries (*Pseudomonas putida*), des algues vertes (*Scenedesmus quadricauda*) et des protozoaires (*Entosiphon sulcatum*) présentent des valeurs de LC₅₀ de 10 000 mg/L ou plus. L'ensemble des recherches effectuées montrent qu'à des fortes concentrations dépassant les 10 000 mg/L, l'EG peut être considéré comme étant un produit toxique.

Tel que décrit précédemment, la pénétration de l'EG dans les eaux souterraines est capable de contaminer les nappes phréatiques. Le centre d'évaluation des risques sur la reproduction humaine (2004) indique que l'EG peut exister dans les eaux potables à des concentrations arrivant jusqu'à 70 mg/L. La présence de cet alcool ainsi que ses métabolites dans l'organisme humain et chez les êtres vivants peut conduire à un dysfonctionnement des reins.

Parmi les métabolites les plus connus, on trouve l'oxalate de calcium qui provoque une néphropathie et endommage par conséquent le système rénal (Upadhyay *et al.*, 2008). Dans le but de protéger les organismes aquatiques et terrestres, un traitement préalable des eaux usées contaminées par l'EG doit être pris en compte.

2 TRAITEMENTS BIOLOGIQUES ET CHIMIQUES DES EAUX USÉES CHARGÉES EN ÉTHYLÈNE GLYCOL

L'EG rejeté directement dans l'environnement se trouve généralement à des concentrations qui dépassent les normes. Les eaux de surfaces et les eaux souterraines ainsi contaminées par cette substance présentent des valeurs de demandes chimiques et biologiques en oxygène assez élevées (Switzenbaum *et al.*, 2001). Dans le but de respecter les normes et d'éviter toute sorte de contamination, des traitements préalables avant tout rejet sont ainsi exigés. Dans les lignes qui suivent, nous présentons les différentes techniques de traitements biologiques et chimiques capables de dégrader des polluants organiques existant dans les eaux usées et plus spécifiquement l'EG.

2.1 Traitements biologiques

La dégradation biologique des composés organiques est l'élimination des polluants par des organismes vivants qui sont généralement des micro-organismes. Parmi ces micro-organismes, on trouve les bactéries et les champignons présents dans l'eau et dans le sol (Oller *et al.*, 2011). Cette technique est très répandue dans le domaine du traitement des eaux usées. Cela peut être due au fait qu'elle est peu coûteuse et simple à réaliser (Zhang *et al.*, 2014). Les traitements biologiques qui seront discutés dans la section suivante sont les traitements par boues activées et les traitements par biofiltration.

2.1.1 Traitements par boues activées

Le traitement par boues activées est la méthode la plus utilisée dans le domaine de traitements biologiques des eaux usées. En effet, les boues activées, qui sont une agrégation de microbes, utilisent leurs métabolismes pour l'élimination des composés organiques (Zhang *et al.*, 2014). Comme il est très connu, le traitement par boues activées est un processus de métabolisation et d'exploitation de micro-organismes présents dans les boues.

Ce procédé peut être divisé en deux étapes : la première étape est la phase d'adsorption du composé organique et la deuxième est la phase de la dégradation de ce dernier par la communauté microbienne (Fujita *et al.*, 2005, Zhang *et al.*, 2014).

La dégradation par boues activée de l'EG peut être soit aérobie ou anaérobie. La biodégradation aérobie dépend de l'agent microbiologique utilisé, de la durée du test, du type de nutriments disponibles et de la méthode de biodégradation utilisée (Staples *et al.*, 2001). En effet, les systèmes fonctionnant en mode aérobie sont des systèmes très connus dans l'ingénierie environnementale car ils sont très robustes et efficaces dans la conversion des produits toxiques en produits non toxiques. Cependant, ils présentent quelques inconvénients vis-à-vis de leur consommation énergétique élevée ainsi que leur production élevée de boues qui doivent être traitées avant tout rejet (Switzenbaum *et al.*, 2001).

Selon Staples *et al.* (2001), un composé est biodégradable que si la bio-oxydation de ce dernier est supérieur ou égale à 60 % de la demande théorique en oxygène (DO_{th}) ou de la formation théorique du dioxyde de carbone (CO_{2th}). Les recherches élaborées par ce même groupe de chercheurs montrent que la biodégradation aérobie de l'EG peut être complète en quelques heures à quelques semaines.

Plusieurs groupes de bactéries aérobies sont capables de dégrader l'EG. Des recherches faites avec la bactérie *Flavobacterium* montrent que la dégradation aérobie de l'EG conduit à la formation d'intermédiaires comme le glyoxylate, le glycolate et le pyruvate. Le pyruvate est par la suite métabolisé en acetyl-COA qui est lui-même oxydé en CO₂ par le cycle de l'acide tricarboxylique. Il n'y a donc pas d'accumulation de produits intermédiaires toxiques au cours de la dégradation de l'EG par voie aérobie. Selon Klotzbücher *et al.* (2007), la dégradation aérobie complète de 111 mg/L d'EG nécessite un temps de demi-vie entre 0.27 et 0.9 jours.

La dégradation anaérobie est une autre forme d'élimination de l'EG. C'est un procédé qui met en jeu la décomposition de la matière organique en absence d'oxygène. Il en résulte la production de méthane (CH₄) et du dioxyde de carbone (CO₂). C'est une technique qui est moins coûteuse et génère moins de boues par rapport à la dégradation aérobie (Lew *et al.*, 2009). Ce type de procédé est réalisé par de bactéries anaérobies qui utilisent différents mécanismes tels que : l'hydrolyse anaérobie, l'acidogenèse et la méthanogenèse qui produit le gaz de méthane en premier lieu (Wong *et al.*, 2014). Des travaux réalisés par Klotzbücher *et al.* (2007) montrent que des bactéries fermentaires sont capables de dégrader l'EG en acides (acétate et propionate) et en alcool (éthanol et propanol). La dégradation peut être plus poussée jusqu'à la formation du méthane (CH₄) et/ou de l'hydrogène H₂.

D'autres intermédiaires comme les aldéhydes (acétaldéhyde, propionaldéhyde) peuvent être générées aussi au cours de ce processus. Selon Switzenbaum *et al.* (2001), les inconvénients majeurs de la dégradation anaérobie sont la faible vitesse de croissance des micro-organismes méthanogènes et la difficulté de l'opération.

À titre d'exemple, la biodégradation anaérobie par *Consortia* des eaux pétrochimiques contaminées par l'EG permet d'éliminer 75 % à 100 % d'EG. Ce procédé nécessite une durée de traitement assez longue allant d'une à plusieurs semaines (Staples *et al.*, 2001).

2.1.2 Traitements par biofiltration

Les systèmes de biofiltration sont très compacts et résistants ce qui les rend plus appropriés pour le traitement des polluants organiques industriels (Eldyasti *et al.*, 2010, Hassani *et al.*, 2014, Lai *et al.*, 2009). En effet, ces systèmes présentent plusieurs avantages en comparaison avec les boues activées. Les réacteurs utilisés pour ce genre de procédé occupent très peu d'espace, la séparation de la biomasse n'est pas nécessaire dans la plupart des cas et la biomasse qui forme les biofilms est de plus en plus spécialisée puisque le système de retour de boues n'existe pas (Ødegaard, 1999).

Les systèmes de biofiltration sont des bactéries immobilisées à la surface d'un support. L'immobilisation présente plusieurs avantages en comparaison avec les systèmes de bactéries libres (Jurecska *et al.*, 2013). Entre autres, l'immobilisation permet d'avoir des vitesses de décomposition très élevées, un âge de biomasse plus important ainsi qu'une croissance plus contrôlée (Jurecska *et al.*, 2013, Lazarova *et al.*, 2000). Les micro-organismes qui forment le biofilm possèdent une forte résistance aux composés toxiques ainsi qu'à la variation des charges. Les meilleures caractéristiques des biofilms sont leurs surfaces spécifiques élevées et leurs résistances mécaniques.

Les systèmes de biofiltration les plus connus sont à lit mobile. Ces derniers présentent plusieurs caractéristiques telles que l'efficacité de dégrader des polluants organiques, la simplicité de leurs utilisations, le lavage naturel, la production élevée de biomasse, le non-retour de boues, la tolérance aux variations de charges et la forte résistance mécanique (Bassin *et al.*, 2011, Dong *et al.*, 2011, Hassani *et al.*, 2014). L'application d'un système de biofiltration à lit mobile pour la dégradation de 600 et 1 800 mg/L d'EG pendant un temps de rétention variant entre 6 et 12 h conduit respectivement à une élimination de 95.1 % et 60.7 % de la DCO (Hassani *et al.*, 2014). Cela indique alors que la concentration initiale d'EG ainsi que son temps de rétention influencent l'efficacité de son élimination (Hassani *et al.*, 2013).

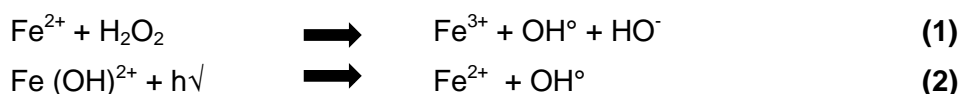
2.2 Traitements chimiques

Généralement, les méthodes biologiques conventionnelles sont incapables de dégrader des composés organiques récalcitrants. Dans le but d'appliquer les normes de rejet, des méthodes d'oxydation avancée sont ainsi développées (Tan *et al.*, 2011).

Dans la section suivante, quelques techniques d'oxydation avancée utilisées dans la purification des eaux usées chargées en EG seront discutées.

2.2.1 Traitements par Fenton et Photo-Fenton

Le principe fondamental se base sur la réaction entre les ions ferreux Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui produit des radicaux hydroxyles OH° libres capables d'attaquer les molécules organiques présentes dans les eaux usées. Ces radicaux peuvent provenir aussi de la décomposition du complexe $Fe(OH)^{2+}$ sous l'effet des radiations UV (Mcginnis *et al.*, 2000). Les réactions (1) et (2) résument ce principe.



Dans la littérature, les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 sont les deux paramètres qui limitent la vitesse des réactions (1) et (2). Généralement une augmentation de la concentration des ions Fe^{2+} est suivie d'une augmentation du taux de dégradation du polluant (Lin *et al.*, 1997). Le ratio optimal de Fe^{2+} et H_2O_2 est d'environ 11 (Jiang *et al.*, 2007). Le pH est aussi un paramètre important dans les procédés de fenton et de photo-fenton. Un pH aux alentours de 3 est considéré comme optimal (Ponnusami *et al.*, 2014).

Les recherches faites par Araña *et al.* (2012) sur la dégradation de 350 mg/L d'EG par un procédé de photo-fenton montrent que ce dernier est efficacement dégradable. En effet, une minéralisation de 91 % d'EG après 30 min de traitement est réalisée pour des concentrations de H_2O_2 et de Fe^{2+} de l'ordre de 120 g/L et 200 mg/L, respectivement. Les sous-produits libérés au cours du traitement sont les acides formiques, les acides acétiques et les acides oxaliques.

2.2.2 Traitements par Ozonation

L'ozone est parmi les oxydants les plus efficaces dans le domaine de traitement des eaux usées ($E_0 = 2.07 \text{ V}$) (Arslan *et al.*, 2002). Cet agent oxydant puissant est utilisé pour réduire des composés organiques et inorganiques existants dans l'eau. Au cours du procédé de dégradation, deux mécanismes peuvent se dérouler.

En effet, l'ozone attaque la molécule organique soit directement par la molécule d'ozone elle-même ou indirectement à travers les radicaux hydroxyles libres ($E_0 = 2.8 \text{ V}$) formés au cours de la décomposition de l'ozone (Muthukumar *et al.*, 2004). Parmi les polluants organiques qui peuvent être dégradés par l'ozone, on trouve l'EG. Les études réalisées par (Hassani *et al.*, 2013) montrent que la dégradation par ozonation (5 L/min) de 5 mg/L d'EG peut atteindre les 95.8 % après une durée de traitement de 180 min. Pour la même durée de traitement, l'augmentation de la concentration de l'EG (10, 20 et 50 mg/L) induit une diminution de son élimination jusqu'aux 93 %, 89 % et 83 %, respectivement.

2.2.3 Traitements Photo-Catalytique

Parmi les techniques d'oxydation avancée les mieux étudiées est la photocatalyse. Cette méthode permet l'élimination de plusieurs composés organiques retrouvés dans les eaux usées. Le principe de son fonctionnement repose sur la production dans l'eau de radicaux hydroxyles capables d'attaquer les polluants organiques. Plusieurs semi-conducteurs peuvent être utilisés dans la photocatalyse, mais le plus commun est le dioxyde de titane (Daghrir *et al.*, 2012).

Le dioxyde de titane peut se présenter sous deux formes. Il est utilisé soit sous forme de poudre ou sous forme immobilisée. Dans le cas où on l'utilise sous forme immobilisée, on parle de la catalyse hétérogène. L'un des inconvénients majeurs les plus prononcés dans la photocatalyse est la recombinaison rapide entre les électrons et leurs trous (Herrmann, 1999). Dans certains cas, cette technique est remplacée par l'électro-photocatalyse qui permet de retarder cette recombinaison et donc améliorer l'efficacité du traitement.

L'application de la photocatalyse pour la dégradation de l'EG est considérée comme étant efficace. En effet, un traitement de 180 min de 62 mg/L d'EG aboutit à une minéralisation complète de ce dernier. Au cours de la réaction des sous-produits tels que l'acide formique et le formaldéhyde peuvent se former ce qui diminue le pH de 7 à 5 et produit donc une acidification du milieu (Kim *et al.*, 2008a).

2.2.4 Traitements par oxydation humide

L'oxydation par voie humide utilise l'air ou l'oxygène pour l'oxydation complète des composés organiques et inorganiques récalcitrants présents dans la phase liquide. C'est une technique non polluante puisqu'elle n'utilise pas de réactifs chimiques et ne génère que CO₂ et H₂O comme produits finaux. Cependant, l'un des inconvénients majeurs est l'utilisation de température et de pression élevées ce qui augmente considérablement le coût du procédé (Suresh K. Bhargava *et al.*, 2006). Selon Mishra *et al.* (1995) la température et la pression de l'oxygène peuvent varier entre 125 - 320 °C pour la température et 20 MPa pour la pression. Dans le but de minimiser les coûts, différents types de catalyseurs sont utilisés dans l'oxydation par voie humide. On parle alors d'oxydation catalytique. Les catalyseurs sont de deux types, homogène ou hétérogène et à base de métal de transition ou de métal noble.

En ce qui concerne les catalyseurs homogènes, ces derniers sont très efficaces dans la dégradation des polluants récalcitrants, mais leurs séparations après le traitement sont difficiles ce qui concentre toutes les recherches sur les catalyseurs hétérogènes à base de métal non noble (Yadav *et al.*, 2014). Parmi les polluants organiques traités par l'oxydation catalytique par voie humide se trouve l'EG. Des études élaborées par Silva *et al.* (2004) montrent qu'une oxydation complète de 2 500 mg/L d'EG est possible après un traitement de 40 min en utilisant Mn-Ce-O (70/30) comme catalyseur. Au cours de la dégradation, l'acide formique est libéré ce qui diminue le pH du milieu. À la fin de cette réaction d'oxydation, tout l'acide formique est minéralisé en CO₂ et H₂O.

Ainsi, l'ensemble des procédés biologiques et chimiques appliqués pour le traitement des eaux usées chargées en EG est capable de dégrader 60 à 100 % de ce polluant. Cependant, les concentrations en EG étudiées dans la plupart des cas sont assez faibles et la durée de traitement est assez élevée (Tableau 2.1). Cela est en mesure de limiter l'application des procédés biologiques et chimiques et de favoriser les procédés électrochimiques.

Tableau 2.1 Tableau récapitulatif de l'ensemble des procédés biologiques et chimiques appliqués pour le traitement des eaux usées chargées en EG

Types de traitements	Concentration initiale d'EG (mg /L)	Durée de traitement (heures)	Élimination de la DCO (%)	Références
Biologique				
Boues activées	111	13-43	100	(Klotzbücher <i>et al.</i> , 2007)
Biofiltration	600-1800	6-12	60.7-95.1	(Hassani <i>et al.</i> , 2014)
Chimiques				
Photo-Fenton	350	0.5	91	(Araña <i>et al.</i> , 2012)
Ozonation	50	3	83	(Hassani <i>et al.</i> , 2013)
Photocatalyse	62	3	100	(Kim <i>et al.</i> , 2008b)

3 TRAITEMENTS DES EAUX USÉES PAR UN PROCÉDÉ D'OXYDATION ÉLECTRO-CATALYTIQUE

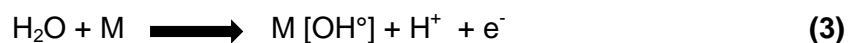
Les méthodes électrochimiques utilisent principalement l'électricité pour traiter les eaux. Durant plusieurs années, l'application de l'électrochimie était limitée par sa consommation énergétique et son coût élevés. Cependant, l'élaboration de normes assez strictes par la législation a permis à cette technique de regagner sa place et son importance. En effet, cette technique est intéressante car elle offre plusieurs avantages distinctifs tels que sa versatilité, son efficacité énergétique élevée, sa facilité d'automatisation et son faible coût car le réactif majeur est l'électron lui-même (Yan *et al.*, 2014). Les méthodes électrochimiques sont capables de dégrader efficacement les composés récalcitrants. Elles permettent aussi la transformation des composés toxiques en composés non toxiques ou en CO₂ et H₂O (Samet *et al.*, 2006). Dans cette section, il est présenté un bref résumé de la technique d'OEC utilisée pour traiter les eaux usées chargées en EG.

3.1 Principe de fonctionnement

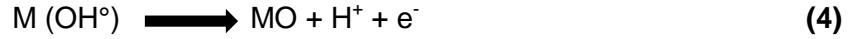
L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer à un grand nombre de polluants. Le principe d'OEC repose sur deux phénomènes qui peuvent coexister. Le premier est l'oxydation directe du polluant à la surface de l'anode et le deuxième est l'oxydation indirecte de ce composé par des oxydants puissants (H₂O₂, HClO, S₂O₈²⁻, etc.) qui sont générés dans la solution (Cheng *et al.*, 2012).

3.1.1 Oxydation directe

L'OEC débute toujours par l'oxydation directe. Ce phénomène correspond à l'oxydation de la molécule d'eau à la surface de l'anode pour former des radicaux hydroxyles connus aussi sous le nom d'« oxygènes adsorbés » (réaction 3) (Comninellis, 1994).



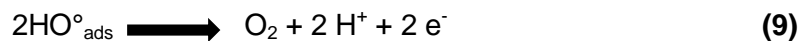
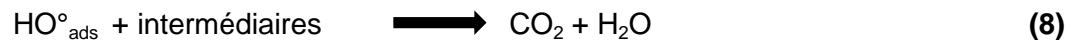
Lorsqu'il s'agit d'une anode active (à faible surtension en oxygène), les radicaux hydroxyles formés sont fortement liés à la surface de l'anode. Cette forte liaison permet de former un couple redox MO/M intermédiaire (réaction 4) capable d'attaquer les composés organiques (réaction 5).



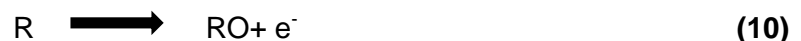
La réaction 5 peut être accompagnée par une réaction parasite (réaction 6). Cette dernière correspond à la production de l'oxygène à partir de la décomposition de MO.

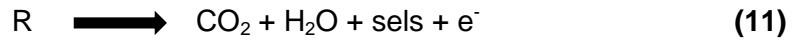


Dans le cas où l'électrode est non active (à forte surtension en oxygène), les radicaux hydroxyles formés sont faiblement liés à la surface de l'anode. Cette situation permet aux radicaux hydroxyles de dégrader les polluants en composés intermédiaires et de les minéraliser en étape finale (réactions 7 et 8). Dans la plupart des cas, les réactions de dégradation sont accompagnées par une réaction parasite (9) qui consiste à la production des molécules d'oxygène à partir des radicaux hydroxyles.



Il existe deux types d'OEC qui se déroulent successivement ou parallèlement. On peut parler dans un premier temps de la conversion électrochimique qui consiste à oxyder partiellement le polluant organique suivant la réaction (10). Dans un deuxième temps, on peut parler aussi de la combustion électrochimique au cours de laquelle le polluant organique est totalement minéralisé suivant la réaction (11). Il faut noter aussi que dans un processus d'OEC, l'efficacité de la dégradation d'un composé organique dépend fortement de la relation entre le transfert de masse et le transfert d'électrons qui est lui-même déterminé par l'activité de l'électrode et de la densité du courant (Anglada *et al.*, 2009a).

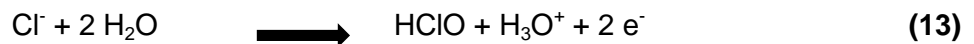
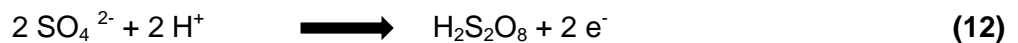




Selon Lakshmi Kruthika *et al.* (2013), l'OEC est une technique très efficace pour la dégradation des polluants organiques. Les facteurs qui peuvent influencer le procédé d'OEC sont le type et le potentiel des électrodes utilisées, la densité de courant, le transfert de masse, le type d'électrolytes et le type de la cellule électrochimique (Panizza *et al.*, 2008). En effet, l'élément le plus important dans l'oxydation anodique est l'anode elle-même. Récemment, toutes les attentions sont concentrées sur le Bore dopé au diamant (BDD) qui montre une grande efficacité dans le domaine de traitement des eaux. C'est une électrode non active à forte surtension en oxygène. Ces propriétés ont permis l'utilisation du BDD dans plusieurs applications comme l'oxydation des polluants organiques, la dégradation des surfactants, la décoloration des solutions, l'oxydation des composés benzoïques, l'oxydation des acides carboxyliques et la dégradation des triazines. Il est important de souligner que l'OEC, en utilisant le BDD comme anode, permet dans la plupart du temps une minéralisation complète des composés organiques (Linares-Hernandez *et al.*, 2010).

3.1.2 Oxydation indirecte

L'ajout ou la présence du sel dans l'eau à traiter par OEC permet d'une part d'améliorer la conductivité de la solution et d'une autre part de générer in situ des oxydants capables de dégrader les composés organiques. L'utilisation du chlorure de sodium (NaCl) et du sulfate de sodium (Na₂SO₄) produit l'acide persulfurique H₂S₂O₈ (réaction 12) et l'acide hypochloreux HClO (réaction 13) qui sont des oxydants assez puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des composés organiques réfractaires (Canizares *et al.*, 2005a).



La figure 3.1 récapitule les différentes réactions produites au cours de l'OEC directe sur une anode active et non active.

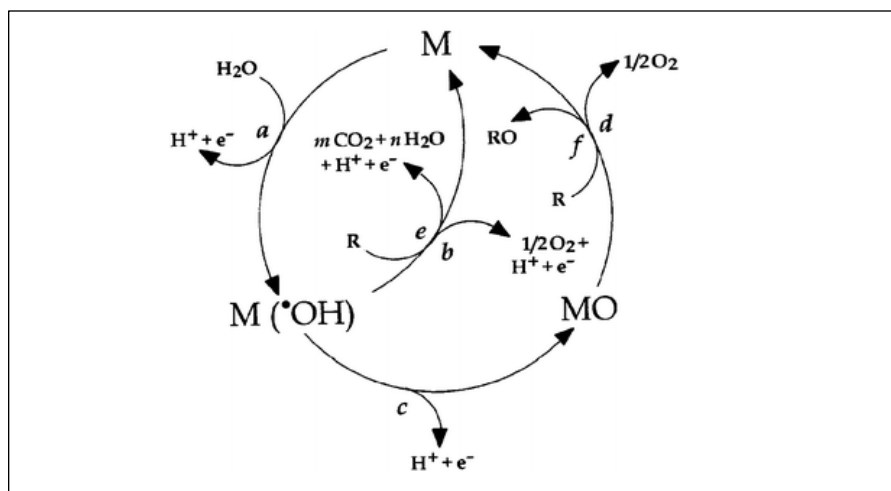


Figure 3.1 Schéma récapitulatif de l'oxydation anodique d'un composé organique

3.2 Facteurs influençant le traitement par oxydation électro-catalytique

L'efficacité d'un traitement électro-oxydatif des eaux usées dépend de plusieurs paramètres. Un bon choix du type d'électrode, de l'écart entre les électrodes, de la densité du courant, du type d'électrolyte et de la concentration du polluant au cours du traitement s'avère nécessaire pour un bon fonctionnement du procédé. Ces différents facteurs seront mieux détaillés dans les sections suivantes.

3.2.1 Types d'électrodes

Le choix de l'électrode dans un procédé électrochimique est crucial car il influence considérablement la sélectivité et l'efficacité du procédé. Une électrode doit avoir les critères suivants : (1) une stabilité physique et chimique élevée et donc une forte résistance à la corrosion, (2) une conductivité électrique élevée, (3) la présence d'une activité catalytique et (4) un faible rapport entre le coût et la durée de vie (Anglada *et al.*, 2009a).

Il faut noter aussi qu'une anode doit avoir un potentiel d'évolution d'oxygène assez élevée (forte surtension en oxygène) afin de produire une concentration de radicaux hydroxyles relativement élevée (Samet *et al.*, 2006). D'autres critères comme le type de substrat, la méthode de déposition ainsi que le type de dopant s'il existe sont importants à souligner (Aquino *et al.*, 2014). En effet, il existe deux types d'anodes. Il y a des anodes actives comme le graphite, le platine, l'oxyde d'iridium et l'oxyde de ruthénium, etc.

Ces électrodes présentent une faible surtension en oxygène et favorisent par conséquent les réactions secondaires. On trouve aussi les anodes inactives comme le BDD qui présentent une forte surtension en oxygène et qui sont donc capables de minéraliser les polluants organiques via les radicaux hydroxyles (Panizza *et al.*, 2008) (Tableau 3.1). Des électrodes rectangulaires, circulaires et concentriques sont couramment employées dépendamment du type de réacteur et des conditions hydrodynamiques souhaitées (écoulement laminaire ou turbulent). Il est préférable que la configuration de l'électrode soit déployée et non pas pleine dans le but d'améliorer le coefficient de transfert de masse et d'augmenter la surface d'échange entre l'électrode et l'électrolyte.

Tableau 3.1 Potentiel d'évolution de l'oxygène pour différentes anodes (Abuzaid et al. 1999)

Anode	Potentiel (V)	Conditions
Pt	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
IrO₂	1.6	0.5 M H ₂ SO ₄
Graphite	1.7	0.5 M H ₂ SO ₄
PbO₂	1.9	1M HClO ₄
SnO₂	1.9	0.5 M H ₂ SO ₄
Si/BDD	2.3	0.5 M H ₂ SO ₄
Ti/BDD	2.7	0.5 M H ₂ SO ₄

3.2.2 Écart entre les électrodes

Le choix de la distance inter-électrode est important au cours du traitement des eaux usées. En se basant sur la loi d'Ohm (équation 1), on remarque que pour une intensité de courant (I) constante, l'augmentation de la distance inter-électrode implique l'augmentation de la résistance (R). Par conséquent la tension (U) entre les électrodes augmente aussi.

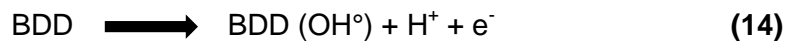
Dans le but de minimiser le coût du traitement, qui est directement lié au voltage, la distance entre les électrodes doit être minimale, mais appropriée afin d'éviter les coupes circuits.

Équation 1

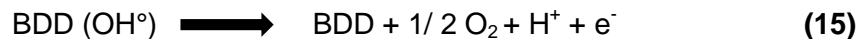
$$U = R * I$$

3.2.3 Densité du courant

La densité du courant est un paramètre très important car il influence la cinétique de l'électrolyse ainsi que le coût du procédé. Il peut être défini comme étant le rapport entre l'intensité du courant et la surface de l'électrode. Une augmentation de la densité du courant provoque une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles produits à l'anode (Réaction 14) (Rabaaoui *et al.*, 2013).



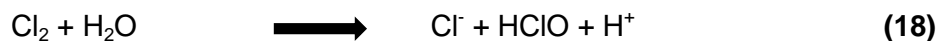
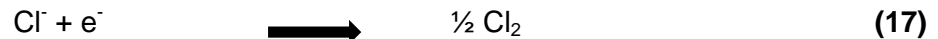
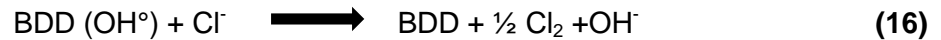
Cependant, l'augmentation de la densité du courant au-dessus d'une valeur optimale diminue l'efficacité de la dégradation et peut dans certains cas ne pas avoir un effet sur la dégradation (Daghrir *et al.*, 2013a). Cela peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la densité du courant, il y aura une évolution importante des réactions secondaires et génération de l'O₂ à l'anode (réaction 15). De plus, les bulles de gaz produites minimisent le nombre des sites actifs de l'électrode et diminuent par la suite le transfert de masse et la vitesse de dégradation du polluant (Zhang *et al.*, 2013).



Dans certains cas, une diminution de la densité du courant au cours du temps peut être observée. Cela est dû soit à l'empoisonnement des électrodes par les intermédiaires d'oxydation soit à l'épuisement des composés organiques à proximité des électrodes suite à la diminution du transfert de masse. Le choix de l'intensité dans un procédé électrochimique est donc crucial puisqu'il contrôle l'efficacité et le coût du procédé.

3.2.4 Type d'électrolyte

L'efficacité d'un procédé électrochimique dépend fortement du type de l'électrolyte utilisé (Zhang *et al.*, 2012). En effet, plusieurs sels comme le Na_2SO_4 , le NaCl , le NaBr et le NaNO_3 peuvent être utilisés. L'augmentation de la concentration de ces électrolytes permet : (1) l'amélioration de la conductivité de la solution et donc la diminution de la tension et (2) la formation d'oxydants assez puissants impliqués dans la dégradation des composés organiques (González *et al.*, 2011). À titre d'exemple, l'oxydation anodique de Cl^- permet de générer des oxydants tels que le chlore Cl_2 (réaction 16 et 17) et l'acide hypochloreux HClO mais qui sont moins puissants que OH^\bullet (réaction 18) (Jeong *et al.*, 2009).



Dans certains cas, le gaz produit sous forme de Cl_2 va réagir immédiatement avec les composés organiques intermédiaires chlorés pour former des composés stables et cancérigènes. Ce genre de réaction limite l'utilisation de NaCl dans les procédés électrochimiques (Li *et al.*, 2012). Concernant le Na_2SO_4 , son oxydation anodique produit le persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui est un oxydant puissant. La génération de ce genre d'oxydants dépend de plusieurs paramètres tels que le type et la composition de l'électrode, le courant appliqué, le pH, la température et le type d'électrolyte (Jeong *et al.*, 2009, Martínez-Huitle *et al.*, 2008) .

3.2.5 Concentration du polluant

Selon Mohan *et al.* (2007), l'efficacité d'un procédé électrochimique dépend fortement de la concentration du polluant organique et de sa nature. Dans certains cas, l'augmentation de la concentration du polluant est suivie par l'amélioration de sa vitesse de dégradation.

En effet, la probabilité de rencontre molécule – électrode est d'autant plus élevée que la concentration du polluant cible augmente. Cependant, à partir d'une certaine concentration, la vitesse de dégradation baisse suite à une compétition entre les composés organiques ciblés et les sous-produits pour les radicaux hydroxyles générés à l'anode (Zhang *et al.*, 2013).

3.2.6 Efficacité du courant et consommation énergétique spécifique

L'efficacité du courant est le rapport entre la charge utilisée pour oxyder un composé organique donné et la charge totale utilisée durant l'électrolyse. Dans la littérature, on peut parler de l'efficacité instantanée du courant (EIC) ou de l'efficacité générale du courant (EGC). Il existe deux méthodes pour calculer (EIC) : soit à partir du débit d'oxygène ou à partir de la demande chimique en oxygène (DCO). L'EIC peut être calculée à partir de l'équation 2.

Équation 2

$$EIC = \frac{COD_t - COD_{(t+dt)}}{8 \cdot I \cdot dt} * F * V$$

Avec DCO_t et DCO_{t+dt} sont la demande chimique en oxygène aux instants respectifs «t» et «t+dt». «I» est l'intensité du courant appliquée. «F» est la constante de Farady (96485 C mol⁻¹) et «V» est le volume traité.

La consommation énergétique spécifique (E_{sp}) est un autre paramètre important qui permet de déterminer le coût d'un procédé électrochimique. L' E_{sp} est la quantité d'énergie nécessaire pour atteindre un abattement particulier de la DCO (équation 3). En d'autres termes, c'est la quantité d'énergie consommée (KWh) pour éliminer un kilogramme de DCO durant un intervalle de temps (t). Ce paramètre est basé sur le voltage (u) et l'Intensité (I) appliqués dans le but de traiter un volume (V) (Panizza *et al.*, 2009).

Équation 3

$$Esp = \left(\frac{t \cdot u \cdot I}{v} \right) * \left(\frac{1}{\Delta DCO} \right)$$

3.2.7 Avantages de l'oxydation électro-catalytique

Le traitement par OEC présente plusieurs avantages. C'est une technique non polluante au cours de laquelle l'ajout de réactifs chimiques n'est pas forcément nécessaire. D'autres avantages sont importants à mentionner tels que : (1) la versatilité. Dans ce cas, le procédé d'OEC peut traiter plusieurs types de polluants comme les effluents textiles, les effluents pharmaceutiques, les effluents d'industries pétrolières etc. (2) la possibilité d'opérer à température et à pression ambiantes (3) et la facilité d'automatisation.

L'OEC permet dans la plupart des cas soit de transformer les composés organiques toxiques et récalcitrants en produits biodégradables (et donc traitable par la suite par la méthode biologique) soit de les minéraliser (Samet *et al.*, 2006). De plus, ce procédé peut être couplé à d'autres techniques biologiques, chimiques ou électrochimiques pour mesurer l'efficacité épuratoire d'un effluent donné (B. *et al.*, 2013).

Finalement, l'OEC peut être utilisée comme étant un traitement tertiaire ou comme étant un prétraitement précédent un procédé biologique.

3.2.8 Inconvénients de l'oxydation électro-catalytique

Bien que le procédé d'OEC possède plusieurs avantages, il a tout de même quelques inconvénients. Certains auteurs prévoient que l'inconvénient majeur de l'OEC est sa consommation énergétique élevée qui conduit à l'augmentation de son coût de traitement (Anglada *et al.*, 2009b). Afin de remédier à ce problème, la solution à traiter doit être suffisamment conductrice. Cependant, dans certains cas les effluents à traiter ne possèdent pas suffisamment de conductivité ce qui rend l'ajout d'électrolyte nécessaire pour le bon fonctionnement du procédé. La formation de composés organochlorés au cours de l'OEC suite à l'utilisation des ions Cl⁻ pendant l'oxydation indirecte peut présenter aussi un grand inconvénient (Li *et al.*, 2012). D'autres désavantages tels que l'encrassement des électrodes suite à la formation de couches à la surface présente un obstacle au cours du traitement. Par conséquent, un nettoyage régulier doit être effectué afin d'éviter ce genre de problèmes (Anglada *et al.*, 2009a). Finalement, la diminution de l'efficacité du courant au cours du temps ainsi que la présence des réactions parasites limitent dans certains cas l'utilisation de l'OEC.

3.2.9 Principales applications de l'oxydation électro-catalytique

L'OEC est une technique largement étudiée pour l'élimination des polluants organiques présents dans divers types d'effluents tels que les effluents huileux composés de phénols, de lipides, de sucre et de tannins.

Des concentrations de DCO allant jusqu'à 220 g/L peuvent être mesurées dans ces effluents (Gotsi *et al.*, 2005). L'utilisation de l'OEC permet ainsi d'éliminer 52 % de la DCO et 38 % du COT en imposant une quantité d'électricité de 28 Ah /L (Papastefanakis *et al.*, 2010).

Cette technique a été exploitée aussi pour traiter les eaux provenant des lixiviats industriels (Anglada *et al.*, 2010). Ces eaux sont composées de produits récalcitrants.

L'application de l'OEC permet donc d'éliminer 92 % de la DCO après 4 h de traitement (Chiang *et al.*, 1995). Un autre type d'effluent peut être traité par OEC. Il s'agit des eaux usées chargées en colorants. L'oxydation électrochimique des eaux réelles contenant ce type de polluant permet une élimination de 90 % de la DCO après 180 min de traitement (Chatzisyneon *et al.*, 2006).

3.2.10 Synthèse bibliographique

Au cours de ces dernières décennies, l'utilisation de l'éthylène glycol dans divers secteurs industriels (ex : fluide calorifique dans les systèmes de refroidissements, dégivrage des avions, etc.) a gagné beaucoup d'attention. Après utilisation, des quantités importantes de ce composé sont rejetées dans les eaux réceptrices sans traitements préalables. Des concentrations qui peuvent aller jusqu'aux 250 000 mg/L d'EG ont été détectées dans certaines zones industrielles. Étant donné que l'EG présente des LC50 dépassant les 10 000 mg/L pour certains microorganismes aquatiques, les concentrations élevées d'EG ainsi rejetés peuvent perturber l'équilibre de l'écosystème aquatique. Afin de remédier à ces problèmes environnementaux, divers procédés de traitements ont été développés. Un tableau récapitulatif (Tableau 3.2) présentant les différents procédés biologiques, chimiques et électrochimiques appliqués pour le traitement des eaux usées chargées en EG ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Tableau 3.2 Tableau récapitulatif des avantages et des inconvénients des procédés biologiques, chimiques et électrochimiques appliqués dans la dégradation de l'éthylène glycol

Types de traitements	Avantages	Inconvénients	Références
Biologique			
Boues activées	<ul style="list-style-type: none"> • Robuste et efficace • Dégradation complète de l'EG 	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de boues • Temps de traitement élevé • Consommation énergétique élevée • Traitement de faibles concentrations d'EG 	(Klotzbücher <i>et al.</i> , 2007)
Biofiltration	<ul style="list-style-type: none"> • Forte résistance aux composés toxiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Génération de boues • Durée de traitement élevé • Consommation énergétique élevée 	(Hassani <i>et al.</i> , 2014)
Chimiques			
Photo-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Générations d'oxydants puissants 	<ul style="list-style-type: none"> • Ajout de produits chimiques (Fe^{2+}, H_2O_2) 	(Araña <i>et al.</i> , 2012)
Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation efficace d'EG à faible concentrations 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût élevé de l'ozone 	(Hassani <i>et al.</i> , 2013)
Photocatalyse		<ul style="list-style-type: none"> • Recombinaison rapide entre les électrons et leurs trous • Efficacité réduite 	(Kim <i>et al.</i> , 2008b)
Électrochimiques			
Électro-oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Dégradation efficace des composés récalcitrants • Dégradation efficace d'EG à forte concentration • Temps de traitement réduit • Précède un traitement biologique • Traitement tertiaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation énergétique élevée • Nettoyage régulier des électrodes • Présence de réactions parasites 	(Samet <i>et al.</i> , 2006) (Anglada <i>et al.</i> , 2009a) (Anglada <i>et al.</i> , 2009b)

4 OBJECTIFS DE RECHERCHE, HYPOTHÈSES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

4.1 Objectifs de recherche

4.1.1 Objectif global

L'objectif principal du projet est de développer un procédé d'oxydation électro-catalytique (OEC) pour décontaminer les eaux industrielles des polluants organiques tels que l'EG. L'EG est couramment utilisé en tant que fluide caloporteur dans de nombreux systèmes fermés industriels (ex. refroidissement, géothermie, etc.).

4.1.2 Objectifs spécifiques et approche méthodologique

Le *premier objectif* est de concevoir et tester un procédé d'OEC utilisant des électrodes appropriées permettant un traitement efficace des eaux résiduaires industrielles contaminées par l'EG. Pour ce faire, certains nombres de paramètres pouvant avoir un effet sur le procédé électrolytique doivent être étudiés. Ces paramètres sont l'intensité du courant, le temps d'électrolyse, le type d'électrodes, la concentration initiale du polluant, le type et la concentration d'électrolyte. Le *deuxième objectif* est de mettre en évidence la contribution des oxydants dans l'OEC de l'EG. Le *troisième objectif* est de développer un modèle mathématique et statistique capable de prédire en fonction des quatre paramètres (intensité de courant, temps de traitement, concentration du polluant et le type d'électrolyte), le pourcentage de dégradation de l'EG. Ce modèle, basé sur une méthodologie de plan de surface de réponse (plan factoriel suivi d'un plan central composite), permettrait notamment d'optimiser le procédé d'OEC pour le traitement de l'EG de manière à atteindre les objectifs environnementaux de rejet ($\text{DCO} < 800 \text{ mg O}_2/\text{L}$). Le *quatrième objectif* est de valider les performances épuratoires du procédé d'OEC sur un effluent réel de type industriel contaminé par l'EG.

4.2 Hypothèses de recherche

Lors de la vidange des systèmes de refroidissement, pour des raisons de nettoyage, de travaux ou de renouvellement de fluide, les liquides calorifiques rejetés peuvent atteindre des valeurs de DCO supérieures à 100 000 mg O₂/L, alors que les limites de rejet sont nettement inférieures, avec une norme maximale de 800 mg O₂/L pour les déversements en station d'épuration dans la communauté métropolitaine de Montréal (règlement de la CMM 2008-47 sur l'assainissement des eaux usées). Ces effluents doivent donc obligatoirement être traités avant tout rejet dans les réseaux sanitaires. Actuellement, il n'existe pas de solution pour la décontamination de ces fluides qui puisse être déployée facilement et directement sur le site. L'ensemble des eaux résiduaires contaminées par l'EG, qui atteint généralement des volumes de plusieurs dizaines de milliers de litres par réseau, doit donc être expédié à un centre de traitement ou simplement disposé en tant que matière dangereuse dans les centres spécialisés. La décharge de tels effluents dans le milieu récepteur cause une demande excessive en oxygène et une diminution de la concentration en oxygène dissous dans les eaux réceptrices. Cette diminution de la concentration en O₂ dans le milieu récepteur peut entraîner des effets néfastes sur la faune aquatique. Le développement d'un procédé d'OEC exploitant à la fois les réactions anodique et cathodique pour la production *in situ* d'oxydants (H₂S₂O₈, H₂O₂, OH° etc.) pourrait constituer une avenue potentielle de traitement d'effluents industriels contaminés par des polluants organiques tels que l'EG.

4.2.1 Hypothèse 1

L'approche technologique du procédé d'OEC consiste à exploiter à la fois les réactions anodiques et cathodiques pour produire respectivement le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le persulfate (H₂S₂O₈). Le peroxyde d'hydrogène pourrait s'obtenir par réduction cathodique de l'oxygène dissous sur une électrode de feutre vitreux (FC) ou de graphite (Gr), alors qu'il est possible de produire simultanément à l'anode les persulfates par oxydation des ions sulfates sur une électrode de bore dopé en diamant (BDD). Aussi, les radicaux hydroxyles (OH°) peuvent être également formés sur l'électrode anodique, lesquelles sont efficaces pour l'oxydation des composés organiques.

4.2.2 Hypothèse 2

La génération *in situ* d'espèces oxygénées réactives ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et H_2O_2) et l'utilisation d'électrodes catalytiques offrant la plus grande surface effective possible (utilisation d'électrode volumique ou sous forme de métal déployée) constituent les deux éléments clés pour décontaminer les eaux industrielles des polluants organiques tels que l'EG, soit directement à la surface des électrodes ou indirectement par les espèces oxygénées réactives.

4.3 Démarche expérimentale

La première partie de cette étude porte sur le développement d'une méthode itérative qui permet d'étudier l'effet des différents paramètres opératoires tels que : l'intensité du courant, le temps de traitement, le type d'anode, la concentration de l'électrolyte, le type d'électrolyte utilisé, et la concentration du polluant, sur la dégradation de l'EG.

L'application des conditions opératoires obtenues dans cette première partie permettra aussi de mettre en évidence la contribution des oxydants dans la dégradation de l'EG en se basant sur la méthode des iodures et la méthode de blanchiment de la RNO.

À l'issue de ces essais exploratoires, le choix de la gamme de chaque paramètre est réalisé afin de concevoir un plan factoriel et un plan central composite qui permettent à la fois d'étudier la contribution de chaque facteur sur la réponse et l'optimisation des conditions opératoires. Une fois les conditions optimales déterminées, des essais seront effectués en triplicata afin de démontrer la reproductibilité du traitement dans ces conditions. L'optimisation du traitement de l'EG va nous permettre par la suite d'étudier la cinétique de dégradation de ce composé.

La dernière partie de cette étude est basée sur l'application des conditions opératoires optimales pour traiter un effluent réel fortement chargé en EG. L'ensemble des essais effectués au cours de cette étude permettra donc de développer une démarche expérimentale efficace pour dégrader l'EG.

5 MATÉRIELS ET MÉTHODES

La majeure partie de cette étude a consisté à travailler avec une solution d'EG 50 % inhibée afin de pouvoir étudier l'effet des différents paramètres (intensité de courant, temps de traitement, type d'anodes, concentration d'électrolyte, type d'électrolyte et concentration de l'EG). Les travaux de recherches effectués dans le cadre de ce mémoire se sont basés sur l'utilisation de deux types de cellules électrochimiques (parallélépipédique et cylindrique) conçues spécialement pour le traitement par OEC. Différentes méthodes analytiques ont été utilisées afin de déterminer l'efficacité du procédé. Une description détaillée de la démarche méthodologique sera présentée dans les sections suivantes.

5.1 Caractérisation des eaux usées chargées en éthylène glycol

Les eaux usées chargées en EG étudiées dans le cadre de ce mémoire sont des fluides antigels utilisés dans les systèmes de refroidissement de Magnus (industrie qui élabore et commercialise des produits chimiques). Pour assurer le bon fonctionnement des systèmes de refroidissement, ces fluides ont été initialement introduits dans les échangeurs de chaleurs permettant ainsi de capter la chaleur et de conserver les produits chimiques. Lors de la vidange de ces systèmes, les fluides chargés en EG ont été récupérés dans le but de les traiter. Dans notre cas, la solution envoyée par Magnus renferme de l'EG 50 % inhibé avec des concentrations allant jusqu'aux 530 g/L. La demande chimique en oxygène (DCO) qui a été détectée dans ce cas est supérieure à 100 000 mg O₂/L. Une partie de cette étude a été réalisée en utilisant une solution d'EG non inhibée et présentant une DCO initiale d'environ 600 000 mg O₂/L. La composition du fluide antigel est très variée. En plus de l'EG qui joue le rôle d'un antigel, on trouve des inhibiteurs de corrosion tels que : les phosphates (Additifs minéraux) et l'Azole (Additifs organiques) qui protègent les surfaces métalliques.

Les Tableaux 5.1 et 5.2 présentent les principales caractéristiques de la solution d'EG 50 % inhibée et de la solution d'EG non inhibée.

Tableau 5.1 Principales caractéristiques de la solution d'EG 50 % inhibée

Paramètres	Normes	Échantillon
DCO initiale (mg O ₂ /L)	800	>100 000
pH	8 - 10	9.5
Alcalinité (ml HCl 0.1 N)	>8	15.8
Éthylène Glycol (% glycol v/v)	-	50.6
Température de congélation (°C)	-	-37.9
Azole (mg/L)	-	595
Phosphate (mg/L PO ₄)	>1 500	8 725

Tableau 5.2 Propriétés physico-chimiques de la solution d'EG non inhibée

DCO _(i) (mg O ₂ /L)	pH _i	Turbidité (NTU)	Conductivité (ms/cm)
600 000	8	225	9

5.2 Préparation de la solution synthétique

Une première solution synthétique d'un litre a été préparée à partir de l'eau distillée et de la solution mère d'EG 50 % inhibée (Figure 5.1). Différentes concentrations ont été utilisées au cours de cette étude allant de 2 500 mg/L jusqu'aux 5 000 mg/L à partir d'une concentration initiale d'environ 530 g/L d'EG. Pour assurer une bonne conductivité de la solution à traiter, une quantité de Na₂SO₄ allant de 7 g/L jusqu'à 10 g/L a été ajoutée dans le milieu réactionnel.

La deuxième solution synthétique a été préparée à partir d'une solution d'EG non inhibée (Figure 5.1) présentant une DCO initiale d'environ 600 000 mg O₂/L. Celle-ci est assez conductrice avec une conductivité de 9 ms/cm.

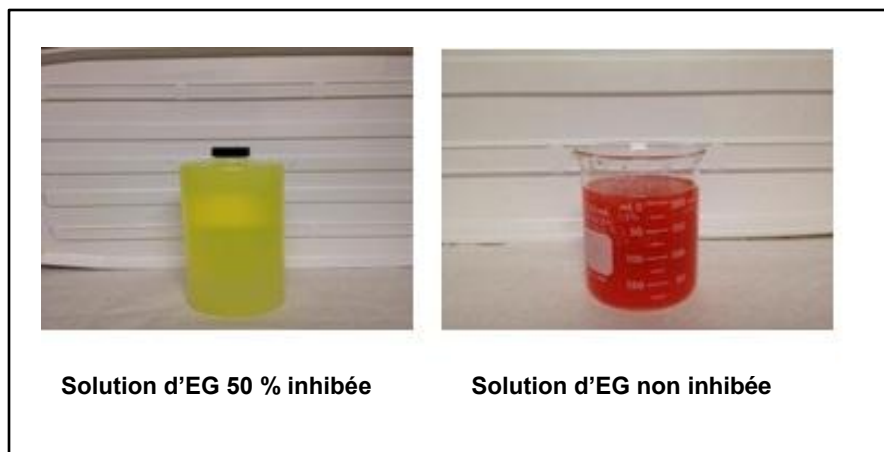


Figure 5.1 Solutions réelles d'EG inhibée et non inhibée

5.3 Montage et caractéristiques des deux cellules d'OEC

5.3.1 Cellule parallélépipédique

Une première cellule électrochimique en PVC d'une capacité de 2 L a été utilisée durant cette étude. Cette cellule présente les dimensions suivantes: 17 cm de profondeur, 5 cm de largeur et 15 cm de longueur (Figure 5.2), dans laquelle, l'anode et la cathode ont été placées verticalement avec une distance interélectrode d'environ 1 cm. L'anode présente une surface totale de 65 cm^2 avec une surface de vide de 45 cm^2 . Dans les cas étudiés, le feutre de carbone est utilisé comme cathode et présente une surface totale de 127 cm^2 . Différentes anodes ont été utilisées durant ces travaux de recherches telles que : le bore dopé au diamant (BDD), l'oxyde d'iridium (Ti/IrO_2), l'oxyde de plomb (Ti/PbO_2), le titane platiné (Ti/Pt) et finalement le MMO (oxyde de métal mixte ou $\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$). Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant de capacité maximale 70 A et 40 V. L'unité expérimentale est munie d'un bac de recirculation de dimensions de 15 cm de profondeur, 14 cm de longueur et 9 cm de largeur. Ce bac permet de mélanger la solution à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 170 ml/min.

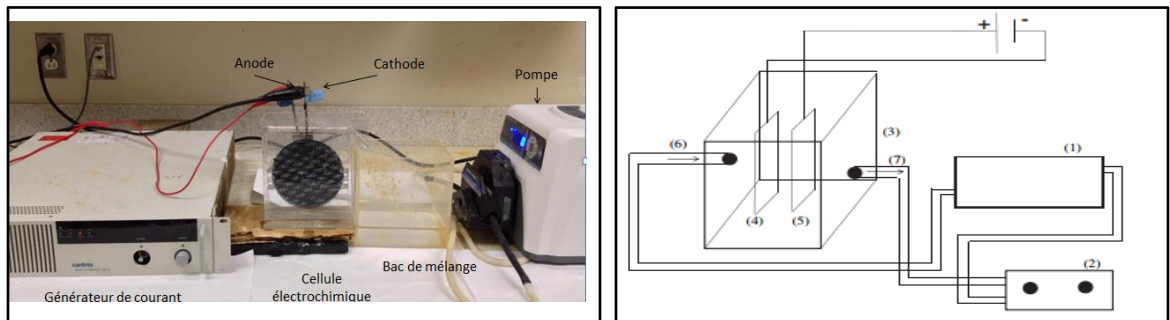


Figure 5.2 Structure schématique de la cellule parallélépipédique

(1) Bac de mélange, (2) Pompe, (3) cellule, (4) Anode, (5) cathode

(6) entrée de la solution et (7) sortie de la solution

5.3.2 Cellule cylindrique

Une deuxième cellule électrochimique de forme cylindrique et d'une capacité de 10 litres a été utilisée au cours de cette étude. Tout comme la cellule parallélépipédique décrite précédemment, la cellule cylindrique a permis de traiter deux types de solutions : une solution d'EG 50 % inhibée et une solution non inhibée et fortement chargée en EG. La cellule cylindrique dans ce cas comporte deux anodes et deux cathodes placées parallèlement et séparées d'une distance de 1 cm.

En plus de la cellule électrochimique, le montage expérimental comporte un bac de mélange relié à une pompe, à un régulateur de pression et à un débitmètre où le débit varie entre 1 et 7 L/min (Figure 5.3). L'application du courant est assurée par un générateur de capacité maximale 70 A et 40 V.



Figure 5.3 Structure schématique de la cellule cylindrique

- 1) Anodes : 2 BDD, 2) Cathodes : 2 titanes, 3) Débitmètre,
4) Régulateur de pression, 5) Bac de mélange, 6) Entrée, 7) Sortie, 8) Pompe

5.4 Fonctionnement de la cellule électrochimique

5.4.1 Fonctionnement de la cellule parallélépipédique

Le réacteur électrolytique décrit schématiquement en Figure 5.2 fonctionne en circuit fermé. La solution d'un litre (50 % inhibée ou non inhibée) introduite dans la cellule électrochimique a été partagée entre celle-ci et le bac de mélange. Les deux éléments sont connectés par une pompe qui permet à la solution de circuler à un débit de 170 ml/min. Les électrodes utilisées sont connectées à un générateur de courant de modèle Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada) permettant d'imposer une intensité maximale de 70 A et une tension maximale de 40 V.

5.4.2 Fonctionnement de la cellule cylindrique

La cellule cylindrique décrite schématiquement dans la figure 5.3 fonctionne aussi en circuit fermé (Figure 5.4). Un volume de 4 litres de la solution synthétique (50 % inhibée ou non inhibée) a été introduit dans la cellule. Celle-ci comporte deux anodes (BDD) et deux cathodes (titanes) séparées par une distance interélectrode d'environ 1 cm. La circulation du fluide entre le bac de mélange et la cellule elle-même a été assurée par la présence d'une pompe. Un débit de 2 L/min a été fixé tout au long des essais effectués. De même qu'avec la cellule parallélépipédique, les électrodes utilisées sont connectées à un générateur de courant de modèle Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix, Mississauga, Ontario, Canada) permettant d'imposer une intensité maximale de 70 A et une tension maximale de 40 V.

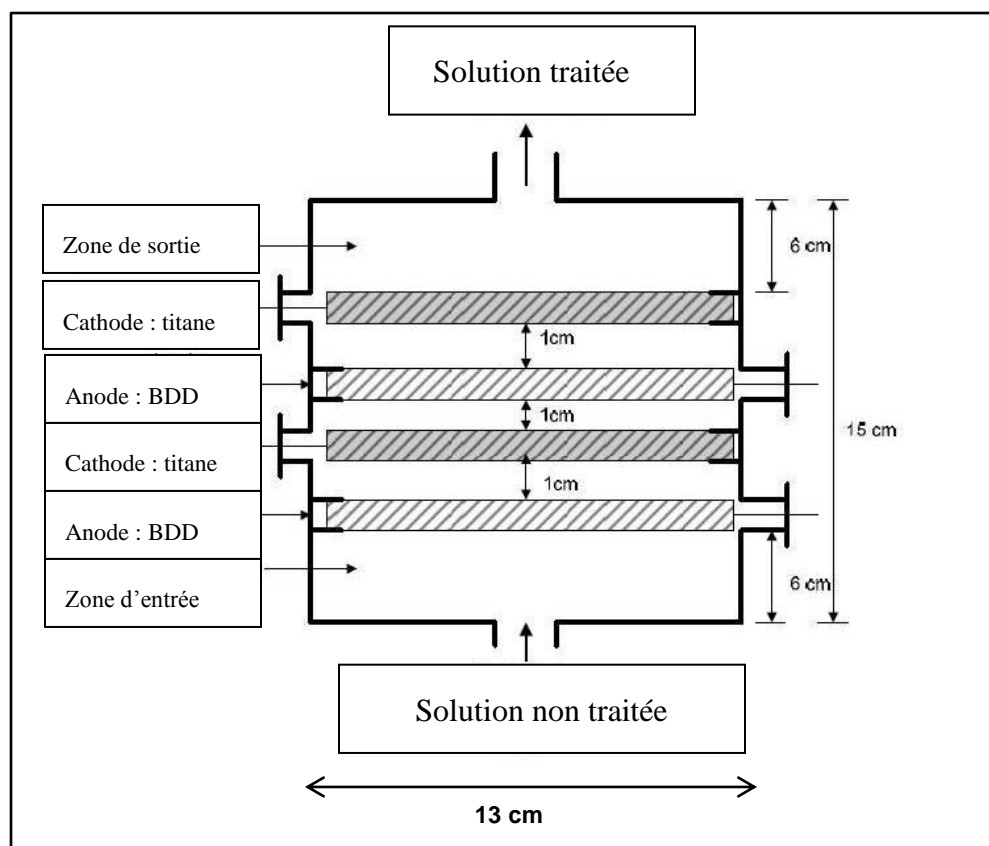


Figure 5.4 Fonctionnement de la cellule cylindrique

5.5 Méthode itérative

La première méthode utilisée au cours de cette étude est la méthode itérative. Cette méthode permet d'évaluer la performance de la cellule électrochimique en étudiant l'effet des différents paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé. Pour ce faire, différents paramètres tels que l'intensité du courant, le temps de traitement, le type d'anode, le type et la concentration d'électrolyte et finalement la concentration du polluant, ont été testés. Les résultats issus de cette méthode permettront par la suite d'optimiser le procédé d'OEC de l'EG en se basant sur la méthodologie de plan d'expérience.

5.6 Méthodologie de plan d'expérience

La méthodologie de plan d'expérience est un outil indispensable couramment utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Cette méthode statistique est applicable à plusieurs disciplines à partir du moment où l'on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i .

L'utilisation du plan d'expérience permet de tirer le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences réalisées. Cette méthode permet d'étudier les différentes interactions qui existent entre les facteurs, de calculer l'erreur expérimentale, d'optimiser et de prédire avec justesse n'importe quelle valeur appartenant au domaine expérimental. Dans le but de rendre faciles les calculs statistiques, un logiciel statistique spécialisé est utilisé. Il s'agit du design expert 7 qui permet de définir et valider le modèle mathématique caractérisant un processus donné.

La méthodologie de plan d'expérience comporte le plan factoriel et le plan central composite. Dans la section qui suit, ces deux plans seront plus détaillés.

5.6.1 Plan factoriel

Le plan factoriel est parmi les plans expérimentaux les plus simples et les plus faciles à réaliser. Le but de ce plan est de mettre en évidence l'effet et les interactions existantes entre les différents facteurs. Le plan factoriel se base sur le codage des facteurs. En effet, chaque facteur aura la valeur la plus basse codée en (-1) et la valeur la plus haute codée en (+1) afin de pouvoir normaliser les facteurs et de les comparer entre eux. Sur cette base, une matrice d'expérience sera conçue afin de planifier les différents essais à réaliser.

Ainsi, pour «k» facteurs, 2^k expériences seront réalisées suivies d'une série d'analyse statistique permettant d'identifier les facteurs influençant significativement la réponse. Dans le cas de 3 facteurs (X_1 , X_2 et X_3), 2^3 expériences doivent être réalisées correspondant aux sommets du cube représentés dans la figure 5.5.

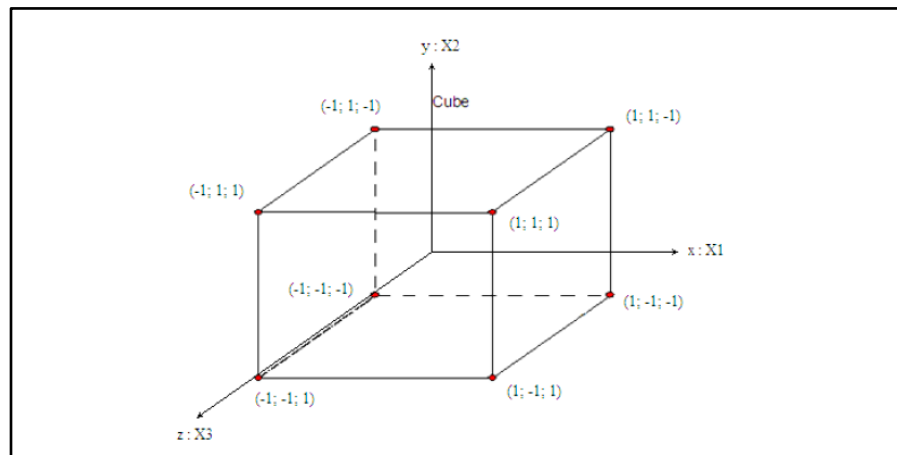


Figure 5.5 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan factoriel pour k=3

Cependant, le plan factoriel seul n'est pas suffisant pour trouver les conditions optimales puisqu'il se limite aux bornes du domaine expérimental. Afin de chercher des informations supplémentaires à l'intérieur et à l'extérieur du domaine expérimental, un plan central composite doit être réalisé permettant ainsi de déterminer les conditions optimales désirées.

5.6.2 Plan central composite

Le plan central composite est basé sur un plan factoriel (2^k) complété par un plan en « étoile » où chaque facteur varie un à un à une distance $\pm \alpha$ du centre (les autres facteurs sont au centre du domaine). Il permet ainsi à partir d'un plan factoriel d'évoluer vers un plan en surface de réponse. La valeur de α assure l'isovariance par rotation du plan central composite. L'isovariance par rotation est la propriété de pouvoir calculer la réponse avec la même précision pour tous les points situés à une même distance du centre du domaine. La figure 5.6 présente un plan central composite à 3 facteurs (X_1 , X_2 et X_3).

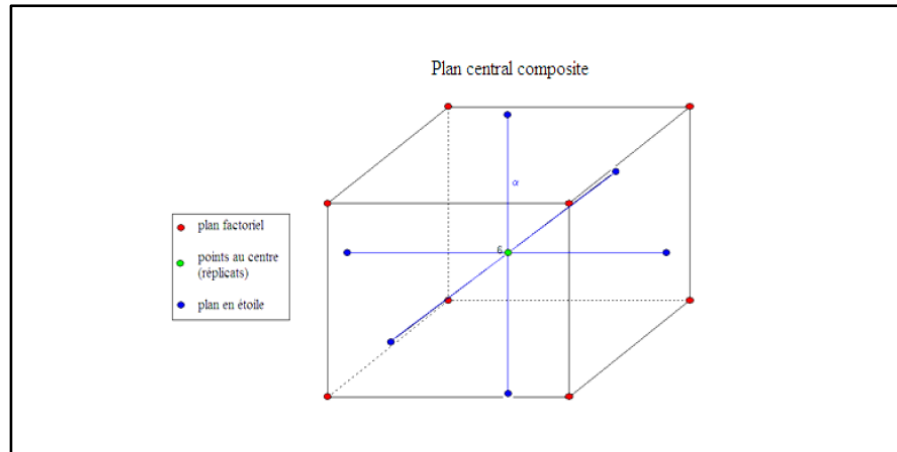


Figure 5.6 Représentation sous la forme d'un cube de la matrice d'expérimentation d'un plan central composite pour k=3.

5.6.3 Exploitation des résultats issus de la matrice expérimentale

En se basant sur la matrice expérimentale, un modèle mathématique peut être établi. Ce modèle permet de relier entre la réponse et les facteurs choisis. Il s'agit d'un modèle quadratique qui inclut un modèle linéaire. L'ensemble peut être décrit de la façon suivante (équation 4) :

Équation 4
$$y = b_0 + \sum b_j \cdot x_j + \sum b_{jj} \cdot x_{jj} + \sum \sum b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e_i$$

Où y est la réponse, x_i et x_j sont les variables ($i=1-4$), b_0 est la moyenne, b_j , b_{ij} et b_{jj} (i et $j = 1-4$) sont les coefficients d'interactions linéaires, quadratiques et de second degré et e_i l'erreur. Les modèles de degré supérieur à 2 (3, 4, 5, 6) ne peuvent pas être retenus puisque le nombre de points du plan utilisés pour déterminer l'ensemble des termes du modèle est insuffisant.

Dans le but d'exploiter le modèle mathématique choisi par le logiciel, une série de tests statistiques doit être établie. Le test d'ANOVA est parmi les tests les plus utilisés qui permettent d'évaluer la significativité d'un modèle (effets significatifs ou non significatifs).

Ce test est basé sur le test de Fisher-Snédecor qui estime la significativité du modèle par rapport au résidu ainsi que la significativité de l'erreur liée au manque d'ajustement du modèle par rapport à l'erreur pure expérimentale.

L'évaluation de la qualité d'ajustement du modèle nécessite le calcul du coefficient de détermination R^2 dont les valeurs se situent entre 0 et 1. Ce coefficient mesure le degré de variabilité de la réponse «y» en utilisant les variables de régressions X_1, X_2, \dots, X_k du modèle (équation 5). Cependant, l'ajout de variables significatives ou non significatives augmente la valeur de R^2 et la différence entre les deux types de variables ne peut pas être distinguée. Afin d'arriver à des meilleures conclusions, il est préférable de déterminer le $R^2_{\text{ajusté}}$ (équation 6) dont la valeur diminue en introduisant dans le modèle des variables non significatives. Un bon ajustement du modèle permet par la suite de passer à l'étape de validation. Une fois le modèle mathématique est validé en termes de significativité, tout le domaine expérimental peut être exploité ce qui permet de prédire n'importe quelle réponse à partir des données expérimentales.

Équation 5

$$R_2 = \frac{SSR}{SSR+SSE}$$

Équation 6

$$R_{2\text{ajusté}} = 1 - \frac{SSE/ddIE}{(SSR+SSE)/ddIT}$$

Avec SSR est la variation due à la régression, SSE est la variation due à l'erreur, le ddIE est le degré de liberté de l'erreur et ddIT est le degré de liberté total (ddl= nombre de données expérimentales - 1).

5.7 Mesures du pH et de la conductivité

Au cours de cette étude, différents paramètres opératoires ont été suivis afin d'assurer une bonne interprétation du procédé électrochimique. Au cours de l'électrolyse, le pH et la conductivité ont été déterminés à l'aide d'équipements spécialisés. En effet, un pH-mètre (Fisher Acumet, modèle 915) équipé d'une électrode Cole-Palmer à double jonction (référence Ag/AgCl) permet de mesurer le pH. Un conductimètre (Oakton, modèle 510) a également été utilisé afin de déterminer la conductivité électrique initiale et finale de l'effluent.

5.8 Mesures de la DCO et du COT

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toute la matière organique et minérale présente dans la solution. Généralement, la mesure de la DCO permet de déterminer l'efficacité d'un procédé électrochimique. L'analyse de la DCO a été effectuée selon la méthode prescrite par le ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (Méthode d'analyse – MA. 315-DCO 1.0) (CEAEQ, 2003).

En ce qui concerne le carbone organique total (COT), celui-ci permet de déterminer la quantité exacte de la matière organique qui a subi une minéralisation au cours du procédé. La mesure du COT a été effectuée grâce à un appareil TOC-5000A Shimadzu (Corporation Shimadzu, Japon).

5.9 Méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures

La méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures est une méthode chimique capable de déterminer la quantité des oxydants produits au cours de la réaction d'OEC. L'utilisation du sulfate de sodium au cours de l'électrolyse génère des ions persulfates $S_2O_8^{2-}$ à l'anode. Ces derniers sont des oxydants puissants capables de dégrader la matière organique. D'autres oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ont été produits à la cathode par réduction de l'oxygène dissous. En présence d'oxydants, les ions iodures sont oxydés en diiode ce qui confère à la solution une coloration jaune (réaction 19). L'ensemble de la solution est ensuite dosé par une solution de thiosulfate jusqu'à l'équivalence (réaction 20) ce qui permettra de quantifier les oxydants produits au cours de l'OEC. La figure 5.7 illustre la méthode indirecte de mesure des oxydants par les iodures.

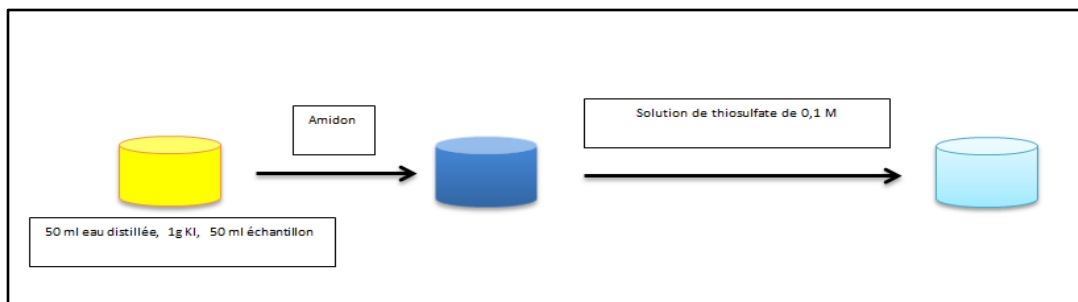


Figure 5.7 Dosage indirect des oxydants par les iodures



5.10 Méthode de blanchiment de la molécule de RNO

La méthode de blanchiment de RNO est une méthode qui a été utilisée pour mesurer des espèces oxygénées réactives incluant l’ozone et les radicaux hydroxyles. Au cours de l’OEC d’une molécule organique, des radicaux hydroxyles générés à l’anode sont capables d’assurer le blanchiment de RNO par oxydation chimique. Le taux de blanchiment a été suivi par mesure de l’absorbance de RNO à 440 nm en utilisant le spectrophotomètre UV-Visible. Il faut noter que la vitesse de disparition de RNO est équivaux à la vitesse d’apparition des OH° .

La figure 5.8 décrit le mode opératoire suivi pour la préparation de la solution de RNO.

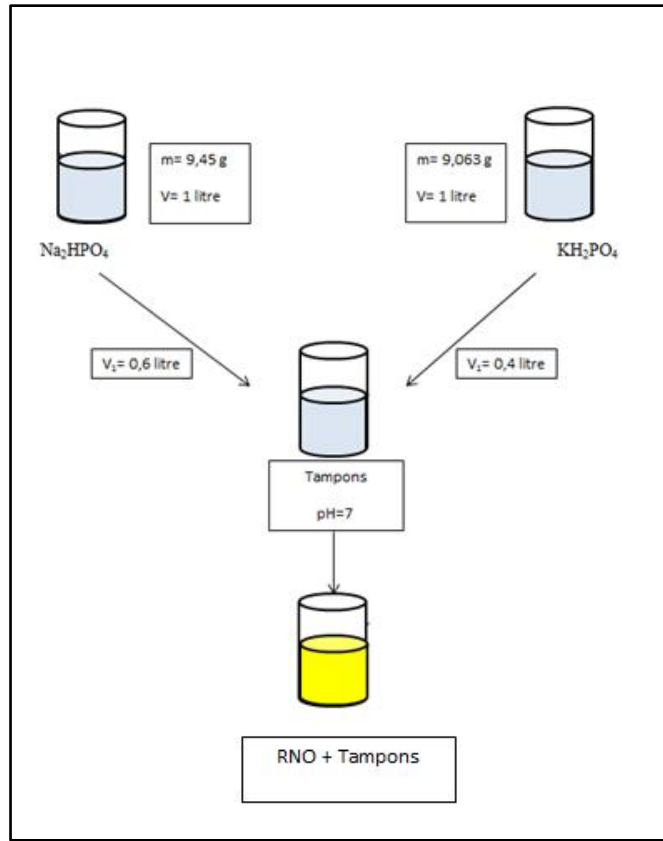


Figure 5.8 Préparation de la solution de RNO

5.11 Évaluation économique du traitement

Au cours du traitement électrochimique, différents réactifs tels que le sulfate de sodium Na_2SO_4 et la soude NaOH ont été utilisés. Un coût unitaire de 0.1 \$ / Kg pour Na_2SO_4 a été considéré, alors que pour NaOH , un coût unitaire de 3.84 \$ / kg a été utilisé. Lors de l'évaluation économique du procédé électrochimique, le coût unitaire de l'énergie électrique a été mis en considération. En effet, un coût unitaire d'environ 0.06 \$ / KWh a été fixé pour calculer le coût énergétique du traitement.

L'ensemble des informations fournies permet alors d'estimer le coût du traitement par OEC de l'effluent industriel contaminé par l'EG.

6 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Cette section est subdivisée en quatre grandes parties. La première partie présentera les résultats issus de l'étude de l'effet de certains paramètres (intensité du courant, temps de traitement, type d'anode, concentration d'électrolyte, type d'électrolyte et concentration du polluant) sur la dégradation de l'EG. La deuxième partie permettra de mettre en évidence la contribution des oxydants dans l'OEC de l'EG. La troisième partie indiquera les résultats obtenus à partir du plan de surface de réponse qui vise à optimiser le procédé d'OEC. La quatrième partie exposera les résultats issus de l'application des conditions optimales dans l'OEC d'un effluent réel fortement chargé en EG.

6.1 Étude de l'effet des paramètres opératoires sur la dégradation de l'éthylène glycol 50 % inhibé

Dans le but de tester la performance du procédé d'OEC dans le traitement des eaux usées chargées en EG, différents paramètres opératoires tels que : intensité du courant, temps de traitement, type d'anode, concentration d'électrolyte, type d'électrolyte et concentration du polluant ont été étudiés. Les résultats obtenus seront discutés dans les sections suivantes.

6.1.1 Influence de la densité du courant

La génération des oxydants tels que les radicaux hydroxyles au cours d'un procédé d'OEC est très influencée par la densité du courant. Le but de cette première série d'expériences est de mettre en évidence l'effet de la densité du courant sur la dégradation de l'EG. Pour ce faire, un réacteur électrolytique constitué d'une anode (BDD) et d'une cathode (FC) a été utilisé. L'intensité du courant variait de 1 à 10 A (0.015 à 0.15 A/cm^2) en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 et d'une concentration initiale d'EG d'environ 2 500 mg/L. Pour chaque intensité de courant imposée, un temps de traitement de 120 min a été fixé. Le Tableau 6.1 présente les conditions initiales et finales de chaque essai ainsi que les résultats d'abattement de la DCO mesurés pour chaque intensité de courant.

Tableau 6.1 Étude de l'effet de la densité du courant sur la dégradation de l'éthylène glycol (Duplicata)

Intensité (A)	Densité de courant (A/cm ²)	Tension (v)	DCO Initiale	DCO Finale	Abattement (%)	CE (KWh/m ³)	Q (Ah/L)
1	0.015	5	3 500 ± 71	2800 ± 3.5	20 ± 0.7	10	2
2	0.031	9	3 500 ± 71	1240 ± 173	64.6 ± 5.9	36	4
5	0.077	13	3 500 ± 71	490 ± 0.3	86 ± 0.4	130	10
8	0.12	18	3 500 ± 71	17 ± 2.4	99.5 ± 0,3	288	16
10	0.15	20	3 500 ± 71	23 ± 1.3	99.3 ± 0.0	410	20

À partir des résultats enregistrés lors de cette série d'expériences, on constate qu'une augmentation de l'intensité du courant de 1 à 10 A (0.015 à 0.15 A/cm²) est suivie d'une augmentation du taux d'abattement de 20 ± 0.7 % à 99 ± 0.0 %. Le maximum d'abattement de la matière organique, autour de 99 %, est atteint en fixant une intensité de 8 A et 10 A, respectivement. En revanche, le choix de l'intensité optimale doit tenir compte non seulement de l'efficacité d'élimination de la matière organique, mais aussi de la quantité d'énergie consommée. La consommation énergétique est proportionnelle à l'intensité du courant (I) et à la tension (U). Lors du traitement, la consommation énergétique augmente avec l'augmentation de l'intensité. Elle passe de 10 KWh/m³ pour 1 A à 410 KWh/m³ pour 10 A. On a pu constater au cours de ces essais qu'en imposant une intensité de courant de 5 A (10 Ah/L), on atteint la norme (DCO < 800 mg O₂/L) tout en consommant moins d'énergie (130 KWh/m³) comparativement à 8 A et à 10 A.

Il est important de souligner que la structure chimique des glycols n'influence pas l'efficacité de l'OEC et que l'effet des conditions opératoires est similaire pour tous les glycols (Louhichi *et al.*, 2008). Dans ce sens, il est donc possible de comparer les résultats obtenus dans notre cas (pour 5 A et 10 Ah/L) avec les résultats obtenus dans la littérature.

À titre d'exemple, l'OEC de 2 000 mg/L de 2-propanol en appliquant une quantité d'électricité de 10 Ah/L permet la dégradation d'environ 87 % de ce composé ce qui est similaire aux résultats enregistrés ci-dessus.

D'une façon générale, la quantité de matière organique dégradée au cours d'un traitement électrochimique est influencée par la densité du courant et la quantité d'électricité appliquée. Selon Daghrir *et al.* (2014), l'augmentation du taux d'abattement de la DCO avec l'augmentation de la densité du courant peut être expliquée par la génération des radicaux hydroxyles et des ions persulfates à l'anode (BDD) et du peroxyde d'hydrogène à la cathode (FC).

6.1.2 Influence du temps de traitement

Les essais précédents ont montré que la norme (800 mg O₂/L) peut être atteinte en appliquant une intensité de 5 A pendant 120 min avec une consommation énergétique de 130 KWh/m³. Afin de minimiser la consommation énergétique, des essais complémentaires avec 5 A et 8 A ont été effectués en imposant des temps de traitements électrolytiques de 30, 60, 90 et 120 min pour chaque intensité. Les informations relatives aux essais et les résultats obtenus sont présentés au Tableau 6.2.

Tableau 6.2 Étude de l'influence du temps de traitement sur la dégradation de l'éthylène glycol (Duplicata)

Temps (min)	Intensité (A)	Tension (V)	DCO initiale	DCO finale	Abattement (%)	CE (KWh/m ³)
0	0	0		3600 ± 223	0	0
30				2015 ± 187	44.0 ± 2.4	64
60	8	16	3600 ± 223	1015 ± 121	71.8 ± 5.1	128
90				465 ± 25	87.1 ± 0.3	192
120				180 ± 31	95.0 ± 0,7	256
0	0	0		3600 ± 223	0	0
30				2040 ± 114	43.3 ± 1.4	32.5
60	5	13	3600 ± 223	1130 ± 31	68.6 ± 1.9	65
90				725 ± 81	79.9 ± 1.5	97.5
120				375 ± 28	89.6 ± 0.2	130

Le Tableau 6.2 présente l'évolution de la concentration résiduelle de la DCO et de la consommation énergétique pour différents temps d'imposition du courant électrique. On constate que la concentration résiduelle de la DCO diminue au cours du temps de traitement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en augmentant la durée du traitement, des oxydants (ex. H₂O₂, S₂O₈²⁻) sont davantage générés. Ces oxydants sont capables de dégrader l'EG ainsi que les sous-produits issus de l'oxydation du polluant initial (Skoumal *et al.*, 2009). Il faut noter aussi qu'une augmentation du temps de traitement est suivie de l'augmentation de la consommation énergétique et du coût du procédé.

Selon les résultats obtenus, la DCO résiduelle est au-dessous de la norme (800 mg O₂/L) pour des temps d'électrolyse de 90 et 120 min en utilisant respectivement 8 A et 5 A.

En se basant sur la quantité d'énergie consommée dans chaque cas, on remarque qu'un traitement de 120 min à 5 A (130 KWh/m³) est plus rentable qu'un traitement de 90 min à 8 A (192 KWh/ m³).

Dans ce sens, un temps de traitement de 120 min en imposant une intensité de 5 A sera le temps requis pour assurer une concentration résiduelle de DCO qui respecte la norme. Comparativement à d'autres études, la dégradation complète de 2 200 mg/L d'EG par le système de boues activées requiert 52 jours. Ainsi, une augmentation du temps de traitement induit une augmentation du volume du réacteur ce qui peut conduire à des coûts d'investissement élevés (Klotzbücher *et al.*, 2007). D'autres études faites par McGinnis *et al.* (2000) montrent que la dégradation complète de 1 000 mg/L d'EG par le procédé de Photo-Fenton est possible en appliquant un temps de traitement de 43 min. Par analogie, le traitement de 2 500 mg/L d'EG par Photo-Fenton nécessite probablement 107 min ce qui est similaire aux résultats obtenus dans le Tableau 6.2. Cependant, l'ajout de réactifs chimiques tel que le fer au cours du procédé de Photo-Fenton limite son application à l'échelle industrielle.

6.1.3 Choix du type d'anode

Le but principal de ces séries d'essais visait à identifier l'anode la plus appropriée pour l'élimination de la matière organique lors de l'application du procédé d'OEC. Pour ce faire, quatre types d'anodes ont été testées : MMO (oxyde de métal mixe ou Ti/ IrO₂/ RuO₂), IrO₂ (oxyde d'iridium), PbO₂ (dioxyde de plomb), Ti/Pt (titane platiné) et le BDD (Bore dopé au diamant). Tous les essais ont été réalisés avec le FC en tant que cathode.

Une intensité de courant de 5 A a été imposée pendant un temps de traitement de 120 min en présence de 7 g/L de Na₂SO₄ et de 2 500 mg/L d'EG. Dans ces séries d'essais, l'efficacité du traitement sera évaluée suivant la concentration résiduelle de la DCO et le taux d'abattement obtenu. Le Tableau 6.3 présente les conditions expérimentales utilisées lors des essais, ainsi que les principaux résultats correspondants.

Tableau 6.3 Étude de l'effet du type d'anodes sur la dégradation de l'éthylène glycol (Duplicata)

Anodes	DCO initiale	DCO finale	Abattement (%)
BDD	3600 ± 223	375 ± 28	89.6 ± 0,2
PbO₂	3451 ± 87.1	1610 ± 60	53.3 ± 2.1
MMO	3451 ± 87.1	2200 ± 200	36.3 ± 5.1
Ti/Pt	3451 ± 87.1	2240 ± 194	35.1 ± 5.6
IrO₂	3451 ± 87.1	2720 ± 116	21.2 ± 1.8

Les résultats enregistrés au Tableau 6.3 montrent que la plus faible concentration résiduelle de DCO (375 mg O₂/L) ainsi que le plus fort taux d'abattement (89.6 ± 0.2 %) est obtenu en utilisant le BDD. La deuxième électrode la plus performante est le PbO₂ avec un taux d'abattement de la DCO de 53 ± 2.1 %. Selon Jeong *et al.* (2009), le BDD et le PbO₂ appartiennent à la catégorie des électrodes non actives. Une électrode non active présente une surtension élevée en O₂ ce qui lui permet de minimiser les réactions secondaires (réactions d'évolution de l'O₂) et d'avoir un pouvoir oxydatif élevé. Cependant, le pouvoir oxydatif du BDD est plus élevé que celui du PbO₂ conduisant à une meilleure dégradation de la matière organique. Cette différence peut être attribuée au fait que l'enthalpie d'adsorption des radicaux hydroxyles à la surface du PbO₂ est supérieure à celle du BDD. Par conséquent, les radicaux hydroxyles générés à la surface du BDD sont plus réactifs et réagissent plus vite (Zhang *et al.*, 2013). Les résultats obtenus avec le MMO (36.3 ± 5.1 %) et le Ti/Pt (35.1 ± 5.6 %) sont quasiment similaires (Figure 6.1). En effet, les électrodes composées de Pt, d'IrO₂ et de RuO₂ sont des électrodes actives. En d'autres termes, les réactions d'évolution de l'oxygène sont plus favorisées ce qui diminue le pouvoir oxydatif des électrodes et conduit à une oxydation partielle de la matière organique (Mhemdi *et al.*, 2013). Le plus faible taux d'abattement (21.2 ± 1.8 %) est obtenu en utilisant l'IrO₂.

Des études faites par Zhang *et al.* (2013) ont montré que le IrO₂ ne produit pas suffisamment de radicaux hydroxyles ce qui conduit à une oxydation incomplète de la matière organique. Compte tenu de ces résultats, il est recommandé dans la suite des essais d'utiliser le BDD pour assurer un traitement électro-oxydatif efficace des effluents chargés en EG.

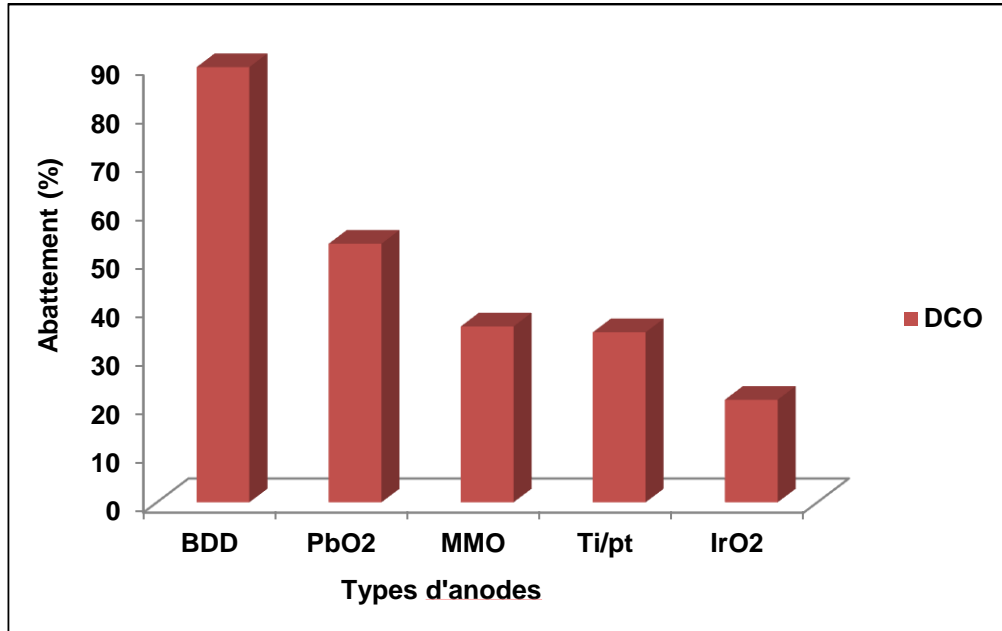


Figure 6.1 Effet du type d'anodes sur l'abattement de la DCO

6.1.4 Influence de la conductivité électrique

La conductivité électrique de l'eau est un facteur qui influence la qualité de traitement électrolytique de l'effluent à traiter puisqu'il facilite le passage du courant électrique et assure un bon transfert des ions à travers la solution (Nidheesh *et al.*, 2012). En effet, l'efficacité du courant électrique ainsi que la tension aux bornes des électrodes et la consommation énergétique dépendent de la conductivité électrique de la solution à traiter.

Afin d'améliorer la conductivité d'un effluent, l'ajout d'électrolyte s'avère nécessaire. Selon Jiang *et al.* (2007), Na₂SO₄ est l'électrolyte le plus utilisé dans le traitement électro-catalytique des eaux. Dans le cadre de cette étude, l'influence de la concentration de Na₂SO₄ sur la concentration résiduelle de la DCO a été étudiée.

Des concentrations de 1, 2, 4, 7 et 10 g/L de Na₂SO₄ ont été choisies. Les résultats obtenus suite à l'ajout de Na₂SO₄ dans l'effluent chargé en EG sont présentés dans le Tableau 6.4.

Tableau 6.4 Étude de l'influence de la concentration de Na₂SO₄ sur la dégradation de l'éthylène glycol

C ^a (g/L)	Intensité (A)	Tension (V)	Conductivité (ms/cm)	DCO initial	DCO final	Abattement (%) 120 min	CE (KWh/m ³)	Coût (\$Can)
1	5	18.7	1.52	3700	905	75.5	187	11
2	5	18	2.97	3700	590	84.3	180	11
4	5	16.9	5.44	3700	600	83.8	169	10.6
7	5	18	8.95	3600	375	89.6	130	8.5
10	5	11.2	12	3700	390	89.5	112	7.72

^a Concentration de Na₂SO₄

Les résultats enregistrés dans le Tableau 6.4 montrent que l'ajout de Na₂SO₄ dans l'effluent à traiter (0.001 ms/cm) augmente la conductivité électrique de la solution jusqu'aux 12 ms/cm pour 10 g/L d'électrolyte. L'augmentation de la conductivité électrique suite à la génération des ions sulfate SO₄²⁻ et des ions persulfates S₂O₈²⁻ (oxydation anodique de SO₄²⁻ à la surface du BDD) est accompagnée par une augmentation du taux d'abattement de la DCO. Il est nécessaire de signaler qu'au cours des essais réalisés, les valeurs de la concentration résiduelle de la DCO changent d'une façon remarquable. En présence de 2, 4, 7 et 10 g/L, la concentration résiduelle de la DCO est au-dessous de la norme (800 mg O₂/L). En se basant sur la consommation énergétique et le coût de chacun de ces essais, on constate que 7 et 10 g/L sont les concentrations les plus rentables avec des coûts de 8.5 et 7.72 \$Can, respectivement.

De point de vue environnemental, il est préférable de minimiser la concentration du Na₂SO₄ rejeté dans le milieu récepteur. Par conséquent, le choix de 7 g/L d'électrolyte sera plus approprié pour la suite des essais.

6.1.5 Choix du type d'électrolyte

Tel que discuté précédemment, il est possible grâce à la présence d'électrolytes d'améliorer la conductivité de la solution à traiter. L'ajout d'électrolyte dans la solution permet aussi d'améliorer l'efficacité du courant. En effet, l'oxydation anodique des électrolytes (Na_2SO_4 , NaCl et NaBr) à la surface du BDD génère des oxydants ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HOCl , et HOBr) capables d'oxyder la matière organique par oxydation indirecte. Afin d'étudier l'influence du type d'électrolytes sur l'OEC de l'EG, des essais préliminaires ont été réalisés. Le Tableau 6.5 présente les conditions expérimentales^b utilisées lors des essais ainsi que les résultats correspondants.

Tableau 6.5 Étude de l'effet du type d'électrolytes sur la dégradation de l'éthylène glycol (Duplicata)

Type d'électrolytes	Intensité (A)	Tension (v)	DCO initiale	DCO finale	Abattement %	CE (kwh/m ³)
Na_2SO_4	5	18	3600 ± 223	375 ± 28	89.6 ± 0.2	130
NaCl	5	12	3660 ± 29	730 ± 54	80.1 ± 2.1	120
NaBr	5	14.6	3660 ± 29	900 ± 142	75.4 ± 4.9	146
NaNO_3	5	13	3567 ± 12	1780 ± 187	50.1 ± 6.3	130

^b [EG]= 2 500 mg/L, t= 120 min , I= 5 A, [Électrolyte]= 7 g/L, Anode= BDD, Cathode= FC

D'après les résultats présentés au Tableau 6.5, le taux d'abattement de la matière organique dépend du type d'électrolyte. Le meilleur taux d'abattement 89.6 ± 0.2 % (375 mg O_2 /L) est obtenu en présence de Na_2SO_4 . En utilisant NaCl au cours du traitement, on peut aboutir aussi à une concentration résiduelle de DCO (730 mg O_2 /L) qui respecte la norme. Cependant, l'OEC de l'EG en présence de Na_2SO_4 est plus efficace qu'en présence de NaCl dans nos conditions opératoires. En plus, l'oxydation anodique de Cl^- génère des oxydants tels que le chlore Cl_2 capable de réagir immédiatement avec des composés organiques pour former des composés organochlorés et cancérigènes (Jeong *et al.*, 2009).

Il est nécessaire de signaler que la différence de l'efficacité des différents électrolytes est attribuée au fait que leurs pouvoirs oxydants ne sont pas les mêmes. Le Tableau 6.6 montre que le pouvoir oxydant du couple ($S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$) est supérieur à celui des couples ($HOCl/Cl^-$) et ($HOBr/Br^-$) ce qui est concordant avec les résultats trouvés ci-dessus.

Tableau 6.6 Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine de traitement des eaux

Couple Redox	Potentiel (V/ENH), 25 °C	Références
OH°/H_2O	2.81	ZAVISKA (2011)
$S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$	2.05	ZAVISKA (2011)
$HOCl/Cl^-$	1.49	ZAVISKA (2011)
$HOBr/Br^-$	1.33	(Canizares <i>et al.</i> , 2005b)

Étant donné que NO_2^- générés en présence de $NaNO_3$ n'est pas un oxydant, il est possible d'estimer le pourcentage de dégradation de l'EG due à l'oxydation directe seule (environ 50 %). En comparaison, l'ajout de $NaBr$, Na_2SO_4 et $NaCl$ (respectivement utilisés comme électrolytes supports) permet d'évaluer à la fois la contribution de l'oxydation directe et indirecte (entre $75 \pm 4.9\%$ et $89 \pm 0.2\%$).

En tenant compte des résultats trouvés, il est donc souhaitable de poursuivre cette étude avec Na_2SO_4 .

6.1.6 Influence de la concentration du polluant

Jusqu'à cette étape de détermination des meilleures conditions opératoires de traitement électrolytique, l'abattement maximal de la DCO, qui se situe entre 86 % et 89.6 %, a été obtenu dans les conditions suivantes : utilisation du BDD, une intensité de courant de 5 A, un temps de traitement de 120 min et 7 g/L de Na_2SO_4 .

Dans l'optique d'étudier l'influence de la concentration du polluant sur le taux d'abattement de la DCO, une série d'essais additionnels a été réalisée. La concentration de l'EG variait entre 2 500 mg/L et 5 000 mg/L. La Figure 6.2 illustre les résultats obtenus.

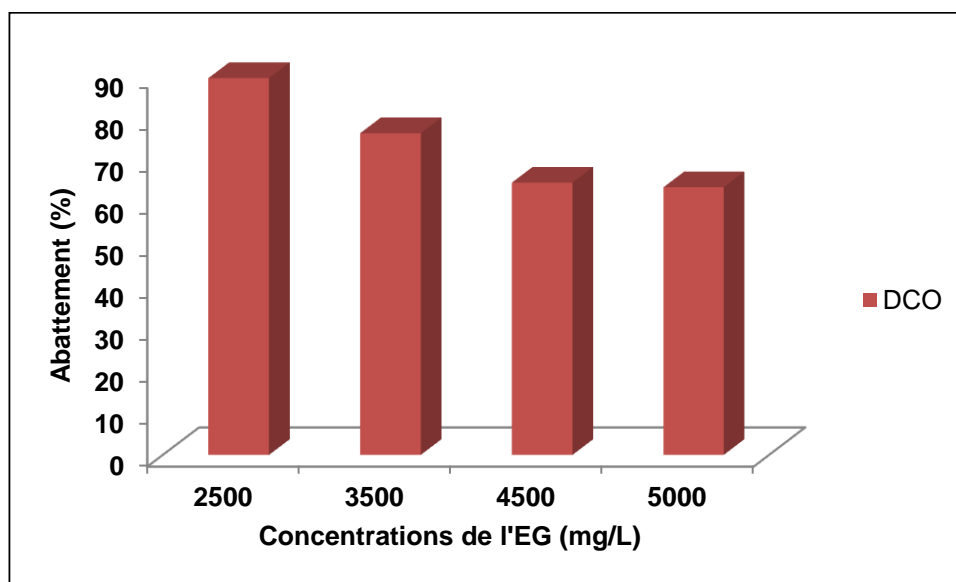


Figure 6.2 Effet de la concentration de l'EG sur l'abattement de la DCO

Il est possible de constater à partir de la Figure 6.2 que le taux d'abattement de la DCO est estimé à 89.6 % pour 2 500 mg/L (40 mM) d'EG et à 76.5 %, 64.7 % et 63.6 % pour des concentrations en EG de 3 500 mg/L (56 mM), 4 500 mg/L (72 mM) et 5 000 mg/L (80 mM), respectivement. Une étude similaire réalisée par Lin *et al.* (2013) sur l'EG a montré qu'une augmentation de la concentration de ce polluant de 2 mM à 20 mM, 0.1 M et 1 M entraîne une diminution du taux d'abattement. Ces résultats montrent donc que l'augmentation de la concentration de l'EG est généralement accompagnée par la diminution de l'efficacité du procédé électrolytique. Selon la littérature, pour des faibles concentrations d'EG les sites actifs nécessaires pour l'électrolyse de l'eau à l'anode demeurent libres. La quantité des radicaux hydroxyles produite dans ce cas est suffisante pour avoir une oxydation complète de l'EG (Lin *et al.*, 2013). Cependant, des fortes concentrations d'EG facilitent l'encombrement des électrodes ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du procédé. De plus, l'augmentation de la concentration de ce polluant est accompagnée par l'augmentation des ions phosphates. Ces derniers sont susceptibles de piéger les radicaux libres.

À ce stade de l'étude, les meilleures conditions qui peuvent être retenues sont : une intensité de courant de 5 A, un temps de traitement de 120 min, le BDD en tant qu'anode, 7 g/L de Na_2SO_4 , et une concentration d'EG de 2 500 mg/L.

6.2 Dosage indirect des oxydants produits au cours de l'OEC

Au cours de l'OEC de l'EG 50 % inhibé, différents oxydants peuvent être produits. Les radicaux hydroxyles générés à l'anode contribuent à l'oxydation directe de ce polluant. Afin de déterminer la quantité des OH° produits, la méthode de blanchiment de p-Nitrosodiméthylaniline (RNO) a été adoptée. D'autres oxydants tels que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 peuvent être générés au cours de ce procédé. La méthode de mesure par les iodures est un outil important qui permet de mettre en évidence la contribution des oxydants dans l'oxydation indirecte de l'EG. Les sections suivantes présenteront ces deux différentes méthodes.

6.2.1 Méthode de mesure par les iodures

Comme il a été dit précédemment, l'augmentation de la quantité de Na_2SO_4 est accompagnée par l'augmentation du taux d'abattement de la DCO. Cela est probablement dû à l'augmentation de la concentration des ions persulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ produits au cours de l'électrolyse. Non seulement les ions persulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sont capables de dégrader l'EG par oxydation indirecte, mais aussi le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 généré à la cathode (par réduction de O_2). Afin de mettre en évidence la contribution des oxydants ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2) dans la dégradation de l'EG, des essais complémentaires permettant de mesurer indirectement les oxydants par les iodures en absence et en présence de l'EG, ont été réalisés. De ce fait, deux concentrations de Na_2SO_4 (4 g/L et 7 g/L) ont été choisies. La Figure 6.3 présente les différents montages utilisés pour déterminer la quantité des oxydants produits en absence et en présence d'EG.

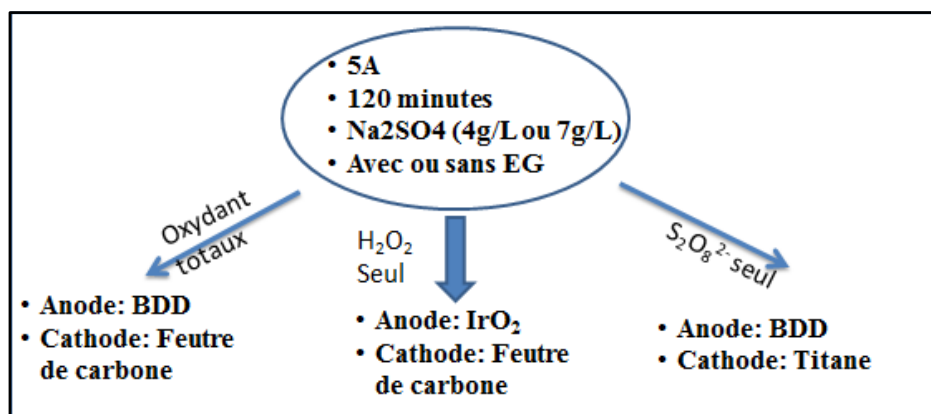


Figure 6.3 Montages utilisés pour mesurer les oxydants

Il est important de rappeler que la production des oxydants $S_2O_8^{2-}$ et H_2O_2 se fait respectivement aux électrodes anodique (BDD) et cathodique (FC). L'utilisation simultanée de ces deux types d'électrodes permet alors de produire les oxydants nécessaires pour l'oxydation indirecte de la matière organique. Dans le cas où on veut se limiter à la production de H_2O_2 , il est possible de remplacer le BDD par IrO_2 qui est connu pour son faible pouvoir oxydatif (production faible de $S_2O_8^{2-}$). De même, l'utilisation du titane au lieu du FC permet d'éviter la production de H_2O_2 et de se limiter qu'à la génération de $S_2O_8^{2-}$. Les résultats obtenus dans le cas de l'utilisation de 4 g/L et 7 g/L de Na_2SO_4 en absence et en présence de l'EG sont présentés dans les Tableaux 6.7 et 6.8.

Tableau 6.7 Dosage des oxydants dans le cas de 4 g/L de Na_2SO_4

	[oxydant]_{total}	[H_2O_2]	[$S_2O_8^{2-}$]
Concentrations produites par la cellule en (10^{-4} M) (Absence d'EG)	8	4	2
Concentrations résiduelles en (10^{-4} M) (présence d'EG)	2	1	0.5
Oxydants consommés (%)	75	75	75

Tableau 6.8 Dosage des oxydants dans le cas de 7 g/L de Na₂SO₄

	[oxydant] _{total}	[H ₂ O ₂]	[S ₂ O ₈ ²⁻]
Concentrations produites par la cellule en (10 ⁻⁴ M) (Absence d'EG)	20	12	8
concentrations résiduelles en (10 ⁻⁴ M) (présence d'EG)	4	0.5	3
oxydants consommés (%)	80	95.8	62.5

Il est clair à partir des résultats enregistrés dans les Tableaux 6.7 et 6.8 que la quantité des oxydants (S₂O₈²⁻ et H₂O₂) produits en absence d'EG est plus importante dans le cas où 7 g/L de Na₂SO₄ sont ajoutés.

En effet, l'augmentation de la concentration de Na₂SO₄ (de 4 g/L à 7 g/L) permet de produire davantage les ions persulfates S₂O₈²⁻ (de 2.10⁻⁴ M à 8.10⁻⁴ M). Il faut noter aussi que l'augmentation de la concentration de Na₂SO₄ améliore la conductivité de la solution ce qui diminue la tension aux bornes des électrodes de 17 V (pour 4 g/L de Na₂SO₄) à 13 V (pour 7 g/L de Na₂SO₄). Ainsi, la diminution de la tension favorise la réaction de production de H₂O₂ (de 4.10⁻⁴ M à 12.10⁻⁴ M) à partir de la réduction de l'O₂ à la cathode.

Lors des essais réalisés en présence de l'EG, une partie importante des oxydants variant entre 75 % et 80 % a été consommée. Cela prouve que la dégradation de l'EG peut se faire par oxydation indirecte via S₂O₈²⁻ et H₂O₂.

6.2.2 Méthode de blanchiment de p-Nitrosodiméthylaniline (RNO)

Dans la section précédente, le dosage des oxydants (S₂O₈²⁻ et H₂O₂) a été réalisé en utilisant la méthode des iodures. Cette méthode ne permet pas de doser la quantité des radicaux hydroxyles OH° libérés au cours de l'OEC.

Pour ce faire, la méthode de blanchiment de la RNO a été utilisée. La dégradation de la molécule de RNO a été suivie au cours du temps (10, 20, 30 et 40 min) à partir d'une concentration initiale de 6 mg/L. L'ensemble des essais ainsi que les résultats correspondants sont enregistrés dans le Tableau 6.9.

Tableau 6.9 Dosage des radicaux hydroxyles produits au cours de l'OEC de l'EG

Temps (min)	[RNO] (mg/L)	[RNO] disparu (10 ⁻⁵ M)	[OH°] apparu (10 ⁻⁵ M)
0	6	4	0
10	1.5	1	3
20	0.27	0.18	3.82
30	0.02	0.013	3.98
40	0.005	0	4

On peut constater à partir des résultats obtenus ci-dessus que la disparition des molécules de RNO au cours du temps est accompagnée par l'apparition des radicaux hydroxyles OH°. Selon Daghrir *et al.* (2013b), la vitesse d'apparition de OH° est égale à la vitesse de disparition de RNO (équation 7). En d'autres termes, la génération d'une mole de OH° induit le blanchiment d'une mole de RNO.

Équation 7
$$r = \left(\frac{d[RNO]}{dt} \right) = -k [RNO]$$

Avec r est la vitesse de disparition de RNO. t est le temps de traitement. [RNO] est la concentration de RNO et k est la constante de vitesse (t⁻¹).

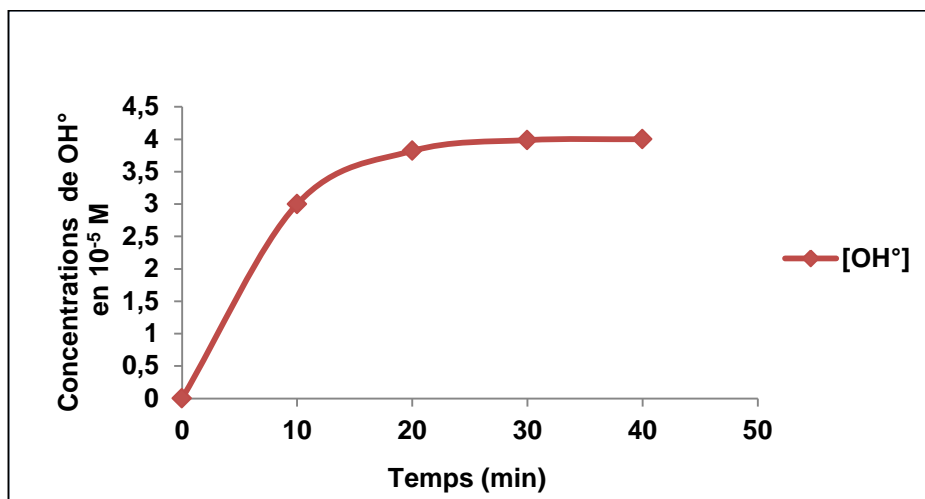


Figure 6.4 Suivre de la concentration des OH° produits au cours du temps

Comme le montre la Figure 6.4, la quantité de OH° produite reste quasiment constante (aux alentours de $4 \cdot 10^{-5}$ M) à partir d'un temps de traitement d'environ 30 min. Ainsi, la réaction de blanchiment de la RNO est une réaction de premier ordre (dépend uniquement de la concentration de RNO). Afin de déterminer la constante de vitesse k , la cinétique de blanchiment de la RNO a été suivie (Figure 6.5).

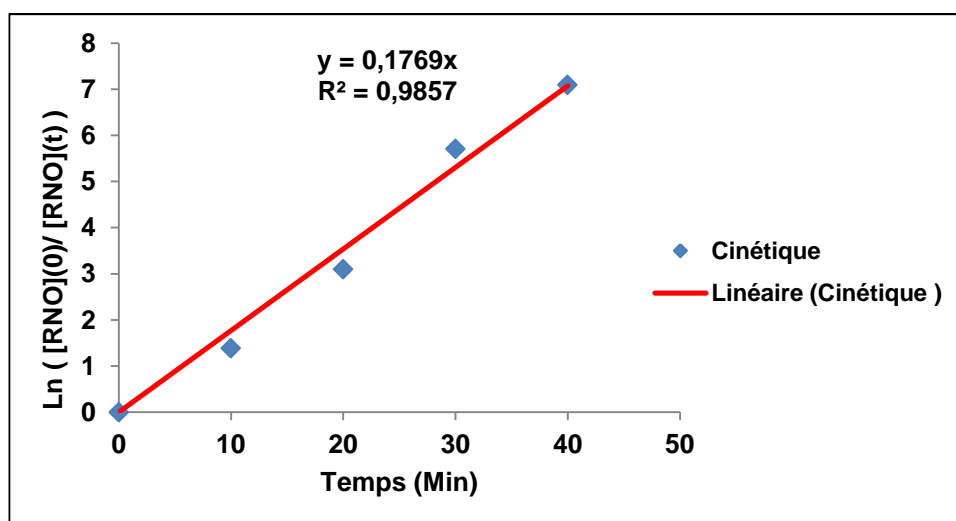


Figure 6.5 Cinétique de blanchiment de la RNO

La régression linéaire permet de déterminer la constante de vitesse k . Ce paramètre est estimé à environ $0,17 \text{ min}^{-1}$. En se basant sur l'équation 8, il est possible de calculer la vitesse moyenne d'apparition de OH° .

Équation 8
$$V_{\text{moy}} = \frac{C_f - C_i}{t_f - t_i}$$

Avec V_{moy} est la vitesse moyenne d'apparition des OH° (mM/h). C_i et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale de OH° . t_f et t_i sont respectivement le temps de traitement initial et final.

Dans notre cas, la vitesse moyenne d'apparition de OH° est 6.10^{-2} mM/h .

6.3 Optimisation des conditions opératoires de dégradation de l'EG 50 % inhibé en utilisant le plan factoriel et le plan central composite

Le plan factoriel (PF) et le plan central composite (PCC) sont deux méthodes statistiques couramment utilisées dans le domaine de la recherche. En s'appuyant sur ces deux méthodes, une étude complète de la dégradation de l'EG par OEC a été réalisée. Au cours de ces expériences, différentes variables opérationnelles ont été étudiées. On dispose de trois variables numériques (la concentration de l'EG (X_1), l'intensité de courant appliquée (X_2) et le temps d'électrolyse imposé (X_3)) et d'une variable catégorique (le type d'électrolyte (X_4)). Deux réponses ont été étudiées : le taux d'abattement de la DCO (Y_1) et le taux d'abattement du COT (Y_2). À partir des données obtenues par la méthode itérative (Section 6.1), on a pu sélectionner les valeurs du domaine expérimental. Les résultats obtenus ont été analysés à l'aide d'un logiciel Design-Expert 7 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, 2007) afin d'évaluer les effets et les interactions entre les différentes variables et déterminer les conditions optimales de dégradation de l'EG par un traitement électro-oxydatif.

6.3.1 Étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la réponse en appliquant le plan factoriel

Le plan factoriel est une méthode qui repose sur une matrice factorielle (2^k) avec «k» le nombre de facteurs étudiés. Afin de réaliser ce plan, quatre facteurs ont été étudiés: la concentration de l'EG (X_1), l'intensité du courant appliquée (X_2), le temps d'électrolyse imposé (X_3), et le type d'électrolyte (X_4). Les réponses étudiées dans ce cas sont le taux d'abattement de la DCO (Y_1) et le taux d'abattement du COT (Y_2). Le but principal du plan factoriel est de calculer l'effet de chaque facteur sur la réponse ainsi que les différentes interactions entre les facteurs. Pour ce faire, le modèle mathématique ci-dessous a été proposé (équation 9) :

Équation 9
$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{14} X_1 X_4 + b_{24} X_2 X_4 + b_{34} X_3 X_4$$

Il faut se rappeler que les valeurs des effets des facteurs et leurs interactions sont confondues avec les coefficients du polynôme. Dans ce modèle, le coefficient « b_0 » représente la moyenne de la réponse des 16 essais effectués. Les coefficients « b_1 », « b_2 », « b_3 » et « b_4 » représentent les effets principaux des facteurs sur la réponse. Les coefficients « b_{12} », « b_{13} », « b_{23} », « b_{14} », « b_{24} » et « b_{34} » représentent les interactions entre les facteurs.

Dans le but de déterminer ces différents coefficients, une matrice factorielle a été effectuée. Le Tableau 6.10 présente le plan expérimental et les résultats correspondants.

Tableau 6.10 Matrice expérimentale, plan d'expérimentation et résultats obtenus lors du traitement par OEC des eaux usées chargées en EG

Essais	Matrice factorielle				Plan d'expérimentation				Réponse	
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	U ₁ (mg/L)	U ₂ (A)	U ₃ (min)	U ₄	DCO éliminée (%)	COT éliminé (%)
1	-1	-1	-1	-1	2 500	3	60	Na ₂ SO ₄	43.3	49.2
2	-1	-1	+1	-1	2 500	3	120	Na ₂ SO ₄	72.3	68.3
3	-1	+1	-1	-1	2 500	6	60	Na ₂ SO ₄	67.6	55.4
4	-1	+1	+1	-1	2 500	6	120	Na ₂ SO ₄	93.6	94.1
5	-1	-1	-1	+1	2 500	3	60	NaCl	41.4	10.5
6	-1	-1	+1	+1	2 500	3	120	NaCl	68.3	53.2
7	-1	+1	-1	+1	2 500	6	60	NaCl	72.8	45.5
8	-1	+1	+1	+1	2 500	6	120	NaCl	80	87.1
9	+1	-1	-1	-1	3 500	3	60	Na ₂ SO ₄	35	8.3
10	+1	-1	+1	-1	3 500	3	120	Na ₂ SO ₄	63.2	39.4
11	+1	+1	-1	-1	3 500	6	60	Na ₂ SO ₄	61.2	45.3
12	+1	+1	+1	-1	3 500	6	120	Na ₂ SO ₄	84.4	87.8
13	+1	-1	-1	+1	3 500	3	60	NaCl	28	8.1
14	+1	-1	+1	+1	3 500	3	120	NaCl	50	22.8
15	+1	+1	-1	+1	3 500	6	60	NaCl	57.6	34.5
16	+1	+1	+1	+1	3 500	6	120	NaCl	83	61.2

L'exploitation des données enregistrées dans le Tableau 6.10 permet de concevoir deux modèles mathématiques (équations 10 et 11) dans lesquels les coefficients des effets et des interactions sont définis.

Équation 10

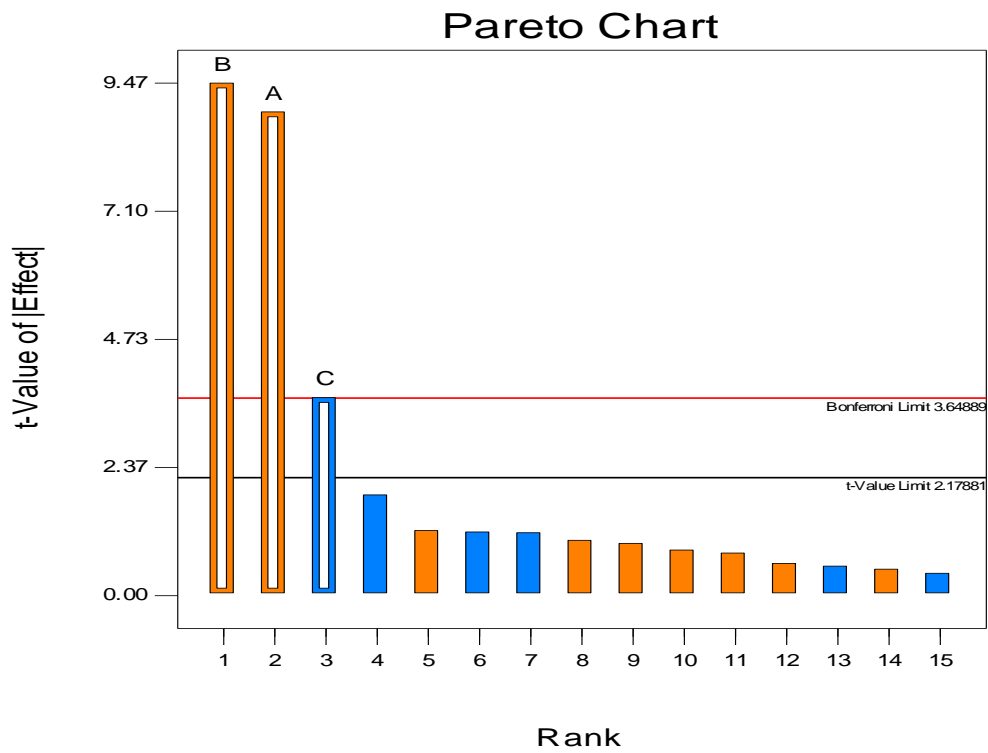
$$Y_1 = 62.54 - 4.81 X_1 + 12.44 X_2 + 11.74 X_3$$

Équation 11

$$Y_2 = 48.11 - 9.8 X_1 + 15.65 X_2 + 16.03 X_3 - 7.76 X_4$$

Avec X_i varie de -1 à 1, Y_1 est le pourcentage de la DCO éliminée et Y_2 le pourcentage du COT éliminé.

Il est clair à partir de l'équation 10 que le coefficient des effets « b_4 » ainsi que les coefficients d'interactions « b_{12} », « b_{13} », « b_{23} », « b_{14} », « b_{24} » et « b_{34} » ont été négligés. L'étude visera dans ce cas les trois facteurs suivants : la concentration de l'EG (X_1), l'intensité du courant appliquée (X_2) et le temps d'électrolyse (X_3). Ainsi, une augmentation du temps de traitement (X_3) et/ ou de l'intensité du courant (X_2) augmente le taux d'abattement de la DCO ce qui est le cas inverse avec la concentration du polluant (X_1). Les mêmes résultats ont été enregistrés avec l'équation 11 à l'exception du coefficient de l'effet du type d'électrolyte « b_4 » qui n'a pas été négligé. À l'issue du test ANOVA, le coefficient de corrélation R^2 obtenu est environ 0.93 pour la DCO et 0.92 pour le COT. Par conséquent, les deux modèles obtenus sont significatifs et il existe une bonne corrélation entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales. Il est possible dans ce cas de mettre en évidence l'importance de l'ensemble des facteurs étudiés en utilisant le graphique «Pareto» (Figure 6.6 et 6.7).



**Figure 6.6 Analyse du graphique Pareto : effet de l'intensité du courant, du temps de traitement, de la concentration de l'EG et du type d'électrolyte sur l'abattement de la DCO
(B = Intensité de courant, A = Temps de traitement, C = concentration de l'EG)**

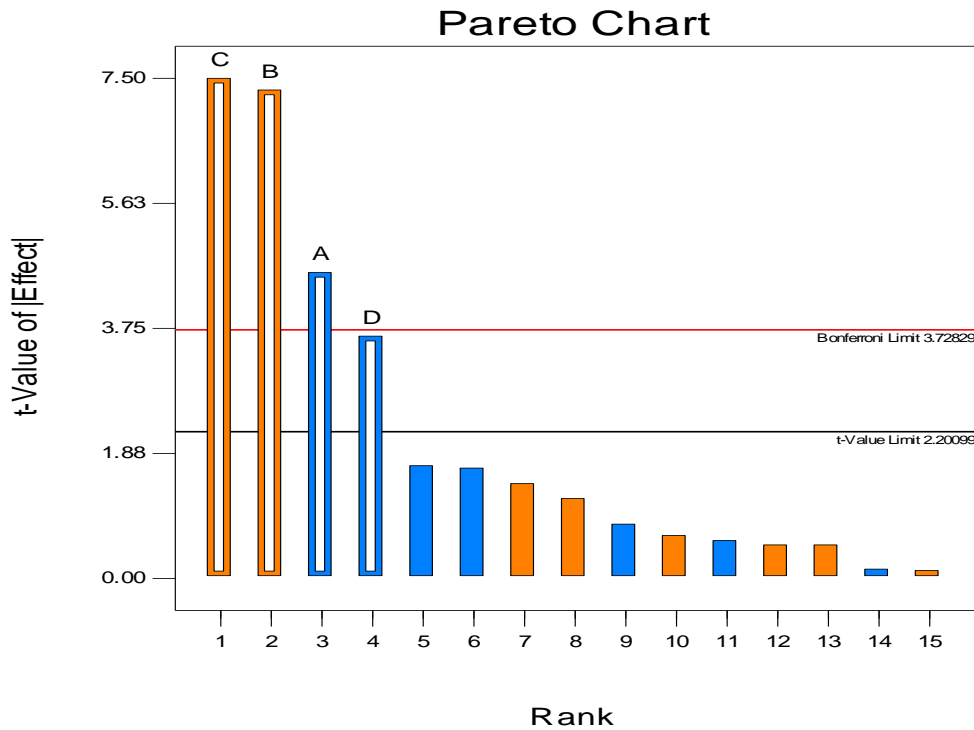


Figure 6.7 Analyse du graphique Pareto : effet de l'intensité du courant, du temps de traitement, de la concentration de l'EG et du type d'électrolyte sur le taux d'abattement du COT

(C = Temps de traitement, B = Intensité de courant, A= concentration de l'EG, D = type d'électrolyte)

Selon Han *et al.* (2006), la représentation graphique «Pareto» permet de réaliser un arrangement hiérarchique de l'influence (effets et interactions) des différents facteurs sur la réponse. Il est possible de constater à partir de la Figure 6.6 que les facteurs intensité de courant (X_2), temps de traitement (X_3) et concentration (X_1) dépassent la limite «t». Ainsi, ces trois facteurs présentent un effet significatif sur le taux d'abattement de la DCO avec la prédominance de l'intensité du courant (X_2). Le taux d'abattement du COT a été significativement influencé par le temps de traitement (X_3) et l'intensité (X_2) suivie de la concentration (X_1) et le type d'électrolyte (X_4) (Figure 6.7).

Dans le but d'approfondir cette étude, il est possible de calculer la contribution de chaque facteur dans l'élimination de la DCO et du COT (équation 12).

Équation 12

$$P_i = \left(\frac{b_{i2}}{\sum b_{i2}} \right) * 100 \quad (i \neq 0)$$

Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 6.8 et 6.9.

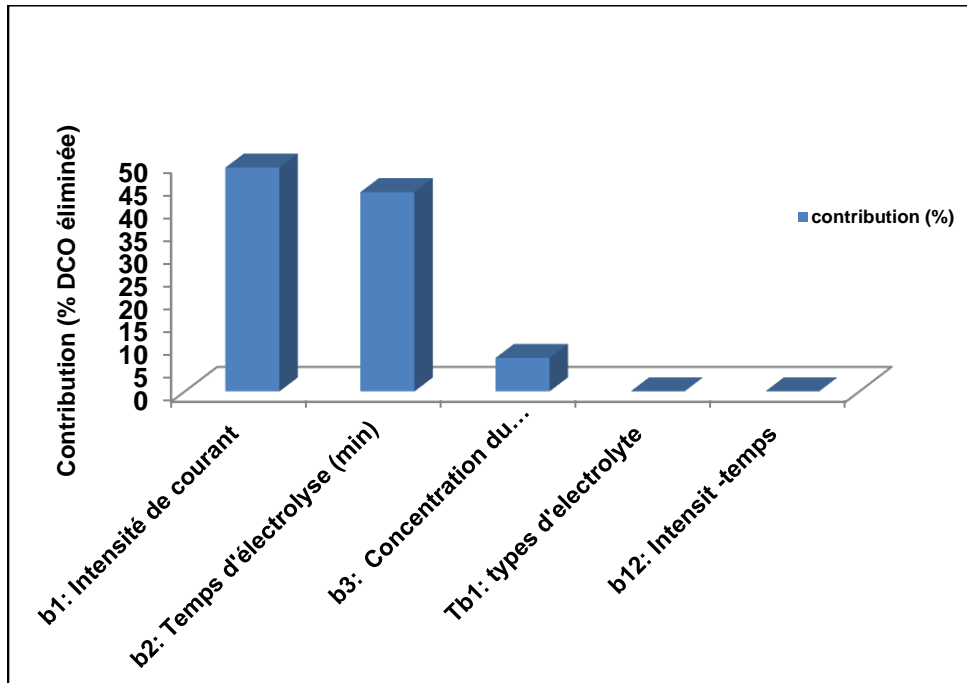


Figure 6.8 La contribution des différents facteurs dans le taux d'abattement de la DCO

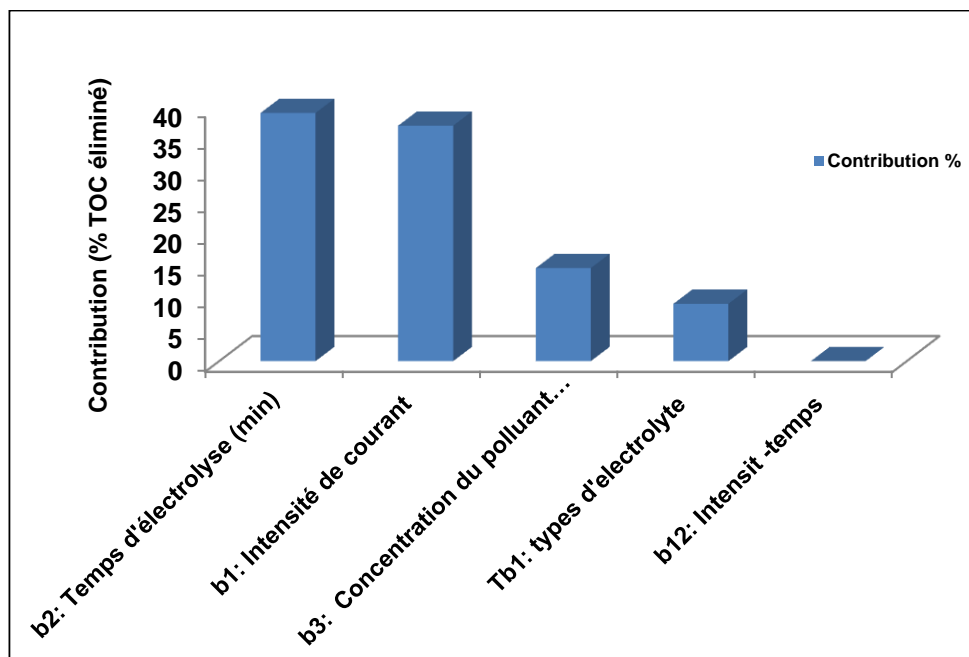


Figure 6.9 La contribution des différents facteurs dans le taux d'abattement du COT

L'intensité de courant (X_2) et le temps de traitement (X_3) contribuent le plus sur la dégradation de l'EG. En effet leurs contributions sont respectivement 49 % et 43 % dans le cas de la DCO (Figure 6.8). La concentration du polluant, d'une autre part, présente une contribution relativement faible (7.3 %). En ce qui concerne le taux d'abattement du COT, les facteurs temps de traitement (X_3) ainsi que l'intensité du courant (X_2) contribuent majoritairement dans la réponse. Leurs contributions sont aux alentours de 39 % et 37 %, respectivement (Figure 6.9). Cependant, la contribution de la concentration du polluant (X_1) et du type d'électrolyte (X_4) dans la minéralisation de la matière organique est relativement faible (9 % et 14 % respectivement).

Finalement, le plan factoriel est une méthode très utilisée dans la détermination des effets et des interactions entre les différents facteurs sur la réponse désirée. Cependant, cette méthode ne peut pas être utilisée pour prédire les conditions optimales. Pour ce faire, une méthodologie de surface de réponse doit être utilisée afin de déterminer les conditions optimales de la dégradation de l'EG.

6.3.2 Optimisation des conditions opératoires en appliquant le plan central composite

Un plan central composite (PCC) est un modèle mathématique de second degré (équation 13) (Amalraj Appavoo *et al.*, 2014). Il comprend la matrice factorielle, les expériences réalisées au centre du domaine et les expériences réalisées en dehors du domaine. D'une façon générale, le PCC permet d'explorer l'ensemble du domaine expérimental (Daghrir *et al.*, 2014).

Équation 13
$$Y = b_0 + \sum b_i * X_i + \sum b_{ii} * X_i^2 + \sum \sum b_{ij} X_i * X_j + e_i$$

Avec « Y » représente la réponse expérimentale. « X_i » et « X_j » sont les variables indépendantes. « b_0 » est la moyenne de la réponse des 40 essais. « b_i » est l'estimation de l'effet principal du facteur i sur la réponse Y. « b_{ij} » est l'estimation de l'effet secondaire du facteur i sur la réponse Y. « b_{ij} » est l'estimation de l'effet de l'interaction entre les facteurs i et j sur la réponse Y. « e_i » est l'erreur expérimentale.

À partir de l'équation 14, il est possible de calculer la valeur des variables codées en se basant sur la valeur des variables expérimentales (Daghrir *et al.*, 2014).

Équation 14
$$X_i = \frac{U_i - U_{i0}}{\Delta U_i}$$

Avec $U_{i0} = \left(\frac{U_{imax} + U_{imin}}{2}\right)$ représente la valeur de U_i au centre du domaine expérimental.

$$\Delta U_{i0} = \left(\frac{U_{imax} - U_{imin}}{2}\right) \text{ représente le pas de la variation.}$$

Dans le but de réaliser une matrice expérimentale, le niveau des variables ainsi que le domaine expérimental ont été définis (Tableau 6.11).

Tableau 6.11 Champ expérimental utilisé pour le traitement par OEC des eaux chargées en EG

Variables codées (X_i)	Facteur (U_i)	Champ expérimental		$U_{i,0}$	ΔU_i
		Valeurs min (-1)	Valeur max (+1)		
X_1	U_1 : Concentration (mg/L)	2 500	3500	3 000	500
X_2	U_2 : Intensité (A)	3	6	4.5	1.5
X_3	U_3 : Temps (min)	60	120	90	30
X_4	U_4 : Électrolyte	NaCl	Na ₂ SO ₄	-	-

La matrice expérimentale ainsi que les résultats obtenus sont par la suite scindés en deux parties selon le type d'électrolyte. Les Tableaux 6.12 et 6.13 résument l'ensemble des résultats enregistrés.

Tableau 6.12 Plan central composite et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement par OEC des eaux chargées en EG en présence de NaCl

Essais	Matrice expérimentale			Plan expérimental			Réponses	
	X1	X2	X3	U1 (mg/L)	U2 (A)	U3 (min)	DCO éliminée (%)	COT éliminé (%)
Pour NaCl								
	0	0	-1.41	3 000	4.5	39.55	25	39.5
	0	0	0	3 000	4.5	90	56.4	42.5
	0	0	+1.41	3 000	4.5	140.45	79	79.8
	0	0	0	3 000	4.5	90	58.9	65.9
	0	0	0	3 000	4.5	90	58.5	52.3
	0	0	0	3 000	4.5	90	63.5	82
	0	0	0	3 000	4.5	90	56	66.6
	0	0	0	3 000	4.5	90	62	45.8
	0	-1.41	0	3 000	1.98	90	45.8	18.3
	0	+1.41	0	3 000	7	90	79.1	62.4
	+1.41	0	0	3840,9	4.5	90	50.7	40.3
	-1.41	0	0	2 159	4.5	90	70.4	64.3

Tableau 6.13 Plan central composite et résultats expérimentaux enregistrés lors du traitement par OEC des eaux chargées en EG en présence de Na₂SO₄

Essais	Matrice expérimentale			Plan expérimental			Réponses	
	X1	X2	X3	U1 (mg/L)	U2 (A)	U3 (min)	DCO éliminée (%)	COT éliminé (%)
Pour Na₂SO₄								
	0	0	-1.41	3 000	4.5	39.55	40.1	34.8
	0	0	0	3 000	4.5	90	79.2	70.2
	0	0	+1.41	3 000	4.5	140.45	96.9	96.3
	0	0	0	3 000	4.5	90	76.5	52.3
	0	0	0	3 000	4.5	90	74.9	55.7
	0	0	0	3 000	4.5	90	74.4	60.8
	0	0	0	3 000	4.5	90	69	82.4
	0	0	0	3 000	4.5	90	78.3	86.1
	+1.41	0	0	3840,9	4.5	90	51.1	34.4
	-1.41	0	0	2 159	4.5	90	71.5	66.4
	0	+1.41	0	3 000	7	90	92.1	92
	0	-1.41	0	3 000	1.98	90	51.3	41.1

À partir des résultats enregistrés dans les deux tableaux ci-dessus, deux modèles quadratiques (équations 15 et 16) en termes de variables codées (pour la DCO et le COT) ont été définis.

Équation 15
$$Y_1 = 64.7 - 4.37 X_1 + 12.77 X_2 + 12.78 X_3 + 4.1 X_4 + 2.93 X_1 X_2 - 0.96 X_1 X_3 - 0.56 X_1 X_3 - 0.56 X_1 X_4 - 3.11 X_2 X_3 - 0.92 X_2 X_4 + 2 X_3 X_4 - 1.91 X_1^2 + 0.27 X_2^2 - 2.15 X_3^2$$

Équation 16
$$Y_2 = 61.09 - 9.16 X_1 + 15.05 X_2 + 15.69 X_3 + 4.66 X_4 + 3.08 X_1 X_2 - 1.69 X_1 X_3 - 1.1 X_1 X_4 + 2.62 X_2 X_3 - 0.17 X_2 X_4 + 1.56 X_3 X_4 - 4.92 X_1^2 - 4.11 X_2^2 - 1.08 X_3^2$$

Avec X_i varie de -1.41 à +1.41, Y_1 le pourcentage de la DCO éliminée et Y_2 le pourcentage du COT éliminé.

En s'appuyant sur les équations précédentes, il est possible de constater que les facteurs intensité du courant (X_2) et temps de traitement (X_3) présentent des effets importants sur les taux d'abattelements de la DCO et du COT. En effet, une augmentation de l'intensité du courant et/ou du temps de traitement augmente la dégradation de la matière organique ainsi que sa minéralisation. À partir de ces deux modèles, il est possible de définir deux hypothèses H_0 et H_1 . L'hypothèse H_0 considère le modèle non significatif alors que l'hypothèse H_1 considère le modèle significatif. Afin d'évaluer la signification statistique des deux modèles étudiés ainsi que leurs termes de régression, un test ANOVA a été élaboré en appliquant le logiciel design expert. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6.14.

Tableau 6.14 Résultats du test d'ANOVA pour l'élimination de la DCO et du COT

Source	Analyse de la variance				
	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur de F	Pr > F
Résultats de l'élimination de la DCO					
Modèle	13	10788	829.85	16.53	< 0.0001
Résidus	26	1305	50.21	-	-
Manque d'ajustement	16	1191.1	74.45	6.52	0.0024
Erreur pure	10	114.25	11.42	-	-
Résultats de l'élimination du COT					
Modèle	13	17563	1351	16.66	<0.0001
Résidus	26	2108	81.11	-	-
Manque d'ajustement	16	1741	108.87	2.97	0.043
Erreur pure	10	367	36	-	-

Dans le but d'accepter ou de rejeter l'hypothèse H_0 , deux stratégies peuvent être utilisées. La première stratégie vise à comparer la valeur de F à la valeur de F critique (F_c) obtenue à partir du tableau de Fisher (niveau de confiance 95 %). Dans ce cas, les résultats enregistrés dans le Tableau 6.14 montrent que les valeurs de F ($F= 16.53$ ou 16.66) pour l'élimination de la DCO et du COT sont supérieures aux valeurs de F critique ($F=16.53 > F_{c(0.05,4,35)} = 2.64$ et $F=16.66 > F_{c(0.05,13,26)} = 2.12$). Par conséquent, l'hypothèse H_0 est rejetée et les deux modèles sont donc significatifs. La même conclusion peut être tirée en comparant les valeurs de « $Pr > F$ » pour l'élimination de la DCO et du COT à la valeur de α ($\alpha=0.05$). Selon Muhamad *et al.* (2013), pour des valeurs « $Pr > F$ » inférieur à 0.05, les termes du modèle mathématique étudié sont significatifs. Dans notre cas, les valeurs de « $Pr > F$ » (« $Pr > F$ » < 0.0001) montrent que les deux modèles précédemment décrits sont significatifs.

Les coefficients de corrélations pour l'abattement de la DCO et du COT peuvent être calculés à partir du test ANOVA. Comme le montre l'équation 17, le coefficient de corrélation R^2 est le rapport entre la variation due à la régression du modèle et la variation totale. Selon Joglekar *et al.* (1987), pour des valeurs de R^2 supérieures ou égales à 0.8, le modèle est acceptable et il existe une bonne corrélation entre le modèle et le procédé étudié. Dans notre cas, les coefficients de corrélation pour l'abattement de la DCO ($R^2=0.89$) et pour l'abattement du COT ($R^2= 0.89$) indiquent qu'il existe une bonne corrélation entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales.

Équation 17
$$R_2 = \left(\frac{SSR}{SST} \right) = 1 - \left(\frac{SSE}{SST} \right)$$

Avec SSR est la somme des carrés des écarts à la moyenne pour la régression. SSE est la somme des carrés des écarts à la moyenne pour le résiduel. SST représente la somme totale des carrés des écarts à la moyenne.

Dans certains cas, il est préférable de déterminer le coefficient de corrélation d'ajustement $R^2_{ajusté}$ (équation 18). Contrairement à R^2 , la valeur de $R^2_{ajusté}$ diminue lorsqu'on introduit dans le modèle des termes non significatifs. Cela permettra donc un meilleur ajustement du modèle. Dans notre cas $R^2_{ajusté}$ pour l'abattement de la DCO et du COT est de l'ordre de 0.83.

Équation 18
$$R_{2ajusté} = 1 - \left(\frac{SSE}{SST} \right) * \left(\frac{ddlT}{ddlE} \right)$$

Avec «ddIT» est le degré de liberté total. «ddIE» est le degré de liberté de l'erreur.

Tel que mentionné précédemment, les deux modèles étudiés sont significatifs et il existe une bonne corrélation entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales. Ainsi, une exploitation de l'ensemble du domaine expérimental est possible (Figures 6.10 et 6.11).

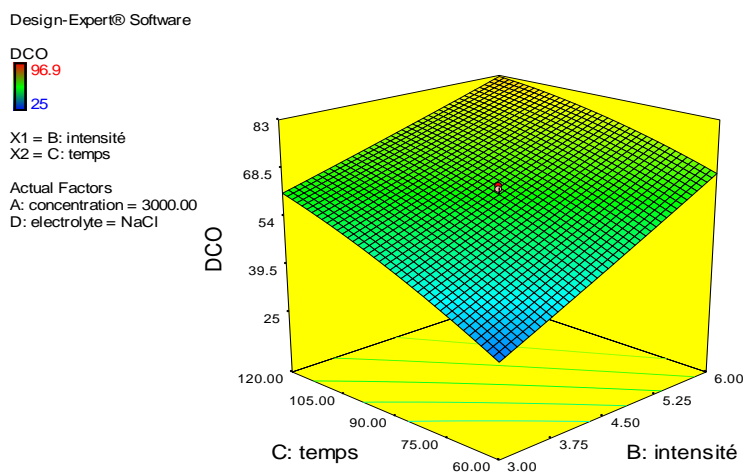


Figure 6.10 Pourcentages d'abattement de la DCO en fonction du temps de traitement et de l'intensité du courant

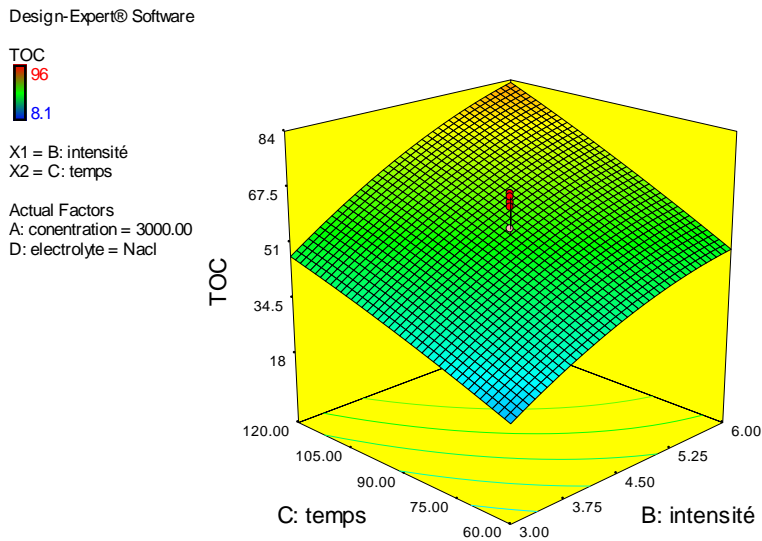


Figure 6.11 Pourcentage d'abattement du COT totale en fonction du temps de traitement et de l'intensité du courant

Il est donc possible de prédire n'importe quelle valeur à partir des deux modèles étudiés. Les Figures 6.12 et 6.13 comparent les valeurs actuelles avec les valeurs prédites de point de vue abattement de la DCO et abattement du COT.

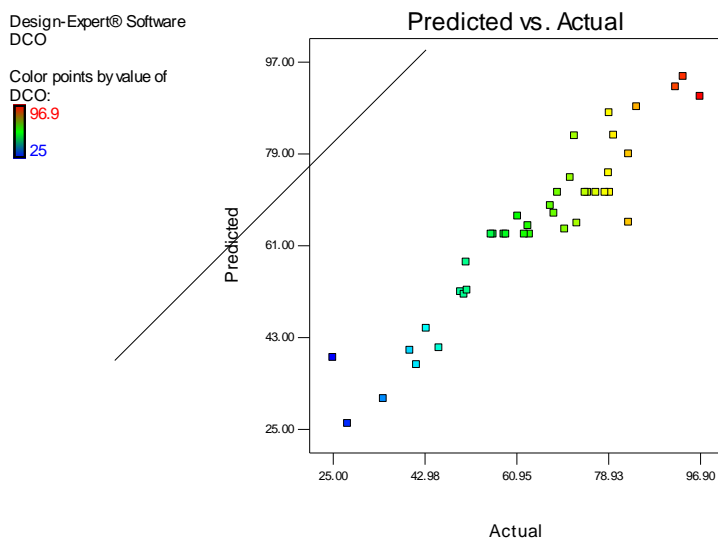


Figure 6.12 Comparaison entre les valeurs actuelles et les valeurs prédites pour l'abattement de la DCO

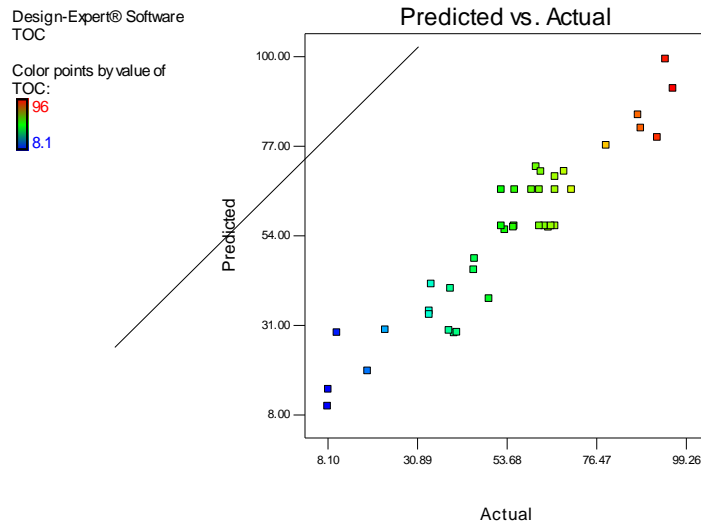


Figure 6.13 Comparaison entre les valeurs actuelles et les valeurs prédites pour l'abattement du COT

Il est important de souligner qu'au niveau de la droite de 45 degrés, les valeurs actuelles et les valeurs prédites sont confondues. Dans notre cas, les points qui représentent les valeurs actuelles sont assez proches de la droite.

Cela signifie que les valeurs actuelles sont proches des valeurs prédites par le modèle ce qui justifie le choix des modèles d'abattement de la DCO et du COT.

6.3.3 Optimisation des conditions opératoires

L'exploitation de l'ensemble du domaine expérimental permet de déterminer les conditions optimales de dégradation de l'EG par OEC. Le choix de ces conditions dépend de l'efficacité et du coût du procédé. Pour ce faire, certains critères doivent être retenus : (1) minimiser l'intensité du courant, (2) minimiser le temps de traitement et (3) maximiser la réponse (DCO ou COT) haut de là de 84 % afin de respecter la norme. En s'appuyant sur ces critères, le logiciel design expert propose une seule solution dans le cas de l'abattement de la DCO. Pour les mêmes critères précédemment cités, une seule solution a été retenue dans le cas de l'abattement du COT. L'ensemble des solutions ainsi que les réponses prédites et expérimentales sont enregistrées dans le Tableau 6.15.

Tableau 6.15 Comparaison entre les réponses théoriques et expérimentales enregistrées lors de l'application des conditions optimales

Solutions	Facteurs				Réponses théoriques		Réponses	Expérimentales
	U1 (mg/L)	U2 (A)	U3 (min)	U4	DCO éliminée (%)	COT éliminé (%)	DCO éliminée (%)	COT éliminé (%)
1	2500	5.3	110	Na ₂ SO ₄	87.5	-	91 ± 2.2	-
2	2500	5.2	111	Na ₂ SO ₄	-	89	-	80 ± 4

Dans le cas de l'abattement de la DCO, La valeur théorique prédite par le modèle (87.5 %) est proche de celle obtenue expérimentalement (91 ± 2.2 %), soit une déviation de 2.5 points. Concernant l'abattement du COT, les valeurs théorique (89.4 %) et expérimentale (80 ± 4 %) présentent une déviation d'environ 9.4 points. Ainsi, les modèles étudiés peuvent être adaptés au traitement par OEC des eaux chargées en EG.

Il est possible à partir des Figures 6.14 et 6.15 de localiser respectivement les points présentant les conditions optimales d'abattement de la DCO et du COT.

Design-Expert® Software



X1 = A: concentration
X2 = B: intensité

Actual Factors
C: temps = 110.50
D: electrolyte = Na2SO4

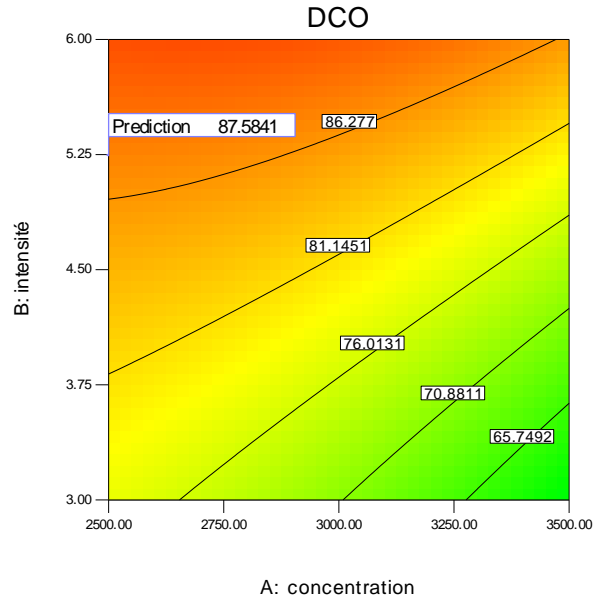


Figure 6.14 Pourcentages d'abattement de la DCO enregistrés lors de l'application des conditions optimales

Design-Expert® Software



X1 = A: concentration
X2 = B: intensité

Actual Factors
C: temps = 111.32
D: electrolyte = Na2SO4

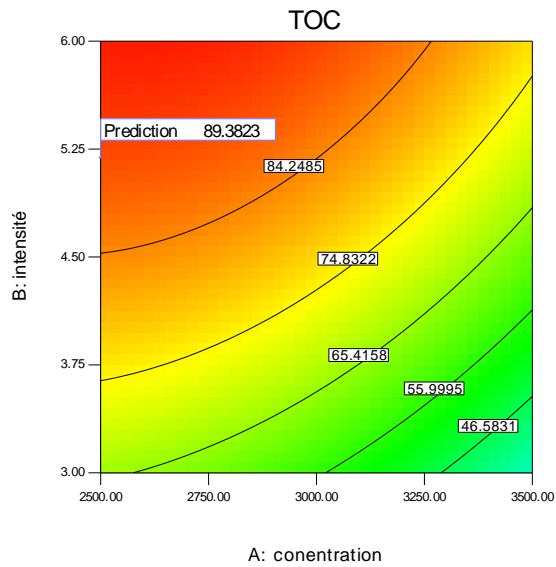


Figure 6.15 Pourcentages d'abattement du COT enregistrés lors de l'application des conditions optimales

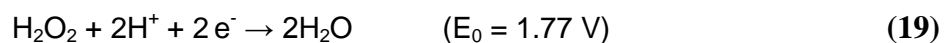
6.3.4 Étude de l'effet de la cathode dans les conditions optimales

L'efficacité d'un procédé d'OEC est basée principalement sur les conditions opératoires imposées telles que l'intensité du courant, le temps de traitement, le type d'électrolyte et la concentration du polluant. L'optimisation de ces conditions a été précédemment réalisée en utilisant le plan central composite. La nature de la cathode est un autre paramètre pouvant s'ajouter à cette étude. Dans la section suivante, l'efficacité de trois différentes cathodes (feutre de carbone, titane et graphite) a été comparée. Le Tableau 6.16 résume l'ensemble des résultats enregistrés.

Tableau 6.16 Étude de l'effet de la cathode dans les conditions optimales (Duplicata)

Cathodes	Surface active (cm ²)	DCO _(i) (m O ₂ /L)	DCO _(f) (m O ₂ /L)	DCO éliminée (%)	COT _(i) (mg/L)	COT _(f) (mg/L)	COT éliminé (%)
Feutre de carbone	127	3482 ± 162	319 ± 63	91 ± 2.2	996	200	80
Titane	65	3482 ± 162	462 ± 32	86.8 ± 0.7	996	126	87
Graphite	127	3482 ± 162	665 ± 3.5	81 ± 0.7	996	225	78

En s'appuyant sur le taux d'abattement de la DCO et du COT, on constate que l'efficacité de dégradation et de minéralisation de l'EG est quasiment similaire pour les trois types de cathodes (CV = 5.7 %). Étant donné que ces essais ont été réalisés en appliquant une intensité de courant assez élevée (I= 5 A), l'oxydation directe de la matière organique par les radicaux hydroxyles OH° sera donc prédominante (Section 6.1.5). En d'autres termes, la différence entre l'oxydation indirecte par H₂O₂, généré au niveau du feutre de carbone et du graphite (Réaction 19), et par le superoxyde HO₂ produit par le titane (réaction 20), ne s'observe pas pour des intensités de courant élevées.



6.3.5 Étude de la cinétique de dégradation de l'EG par OEC

En se basant sur les conditions optimales élaborées par le biais du plan central composite, il est possible de suivre la cinétique de dégradation de l'EG. La concentration résiduelle de la DCO ainsi que la consommation énergétique ont été évaluées au cours du temps. Le Tableau 6.17 résume les différents essais qui ont été exécutés ainsi que les résultats correspondants.

Tableau 6.17 Cinétique de dégradation de l'EG en appliquant les conditions optimales

Temps (min)	DCO résiduelle (mg O ₂ /L)	DCO _(i) /DCO _(t)	ln(DCO _(i) /DCO _(t))	CE (KWh/m ³)
0	3465	1	0	0
20	1850	1.87	0.63	23.3
40	1380	2.51	0.92	46.5
60	850	4.08	1.41	69.8
80	615	5.63	1.73	93.1
110	425	8.15	2.1	128

Afin de déterminer la constante de vitesse k ainsi que le temps de demi-vie $t_{(1/2)}$ de la réaction de dégradation de l'EG, une régression linéaire a été réalisée (Figure 6.16).

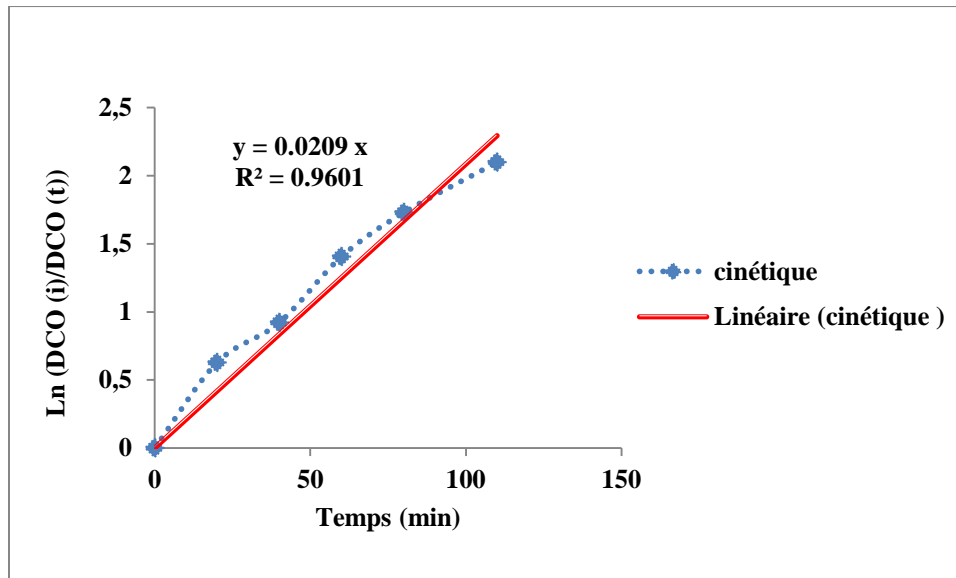


Figure 6.16 Cinétique de dégradation de l'EG

Tel qu'il a été décrit dans les sections précédentes, la dégradation de l'EG se fait principalement par oxydation directe (par OH° générés à l'anode). Selon la littérature, la concentration des OH° au cours du temps est quasiment constante (Samet *et al.*, 2006). La réaction dans ce cas ne dépend que de la concentration du polluant. Il s'agit donc d'une réaction de pseudo-premier ordre avec une constante cinétique de l'ordre de 0.02 min^{-1} . Il est possible aussi de déterminer $t_{(1/2)}$ de la réaction étudiée suivant l'équation 19.

Équation 19

$$t_{\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{\text{Ln}(2)}{k}$$

Le temps de demi-vie $t_{(1/2)}$ de la réaction de dégradation de l'EG est le temps nécessaire pour dégrader 50 % de la matière organique. Dans notre cas, il est estimé à environ 34.6 min.

6.3.6 Mécanisme réactionnel de l'OEC de l'EG

Tel que mentionné précédemment, l'oxydation électro-catalytique de l'EG peut se faire à la surface de l'anode via OH° (oxydation directe) et dans la solution via d'autres oxydants tels que $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 , etc (oxydation indirecte). À l'issue de ces deux types de réactions, différents sous-produits peuvent être générés. Parmi ces molécules organiques, on trouve le glycol aldéhyde, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique, l'acide oxalique, l'acide formique ainsi que CO_2 et H_2O en tant que produits finaux. Un mécanisme réactionnel a été proposé par (Dietrick McGinnis *et al.*, 2001) tel qu'illustré dans la figure 6.17.

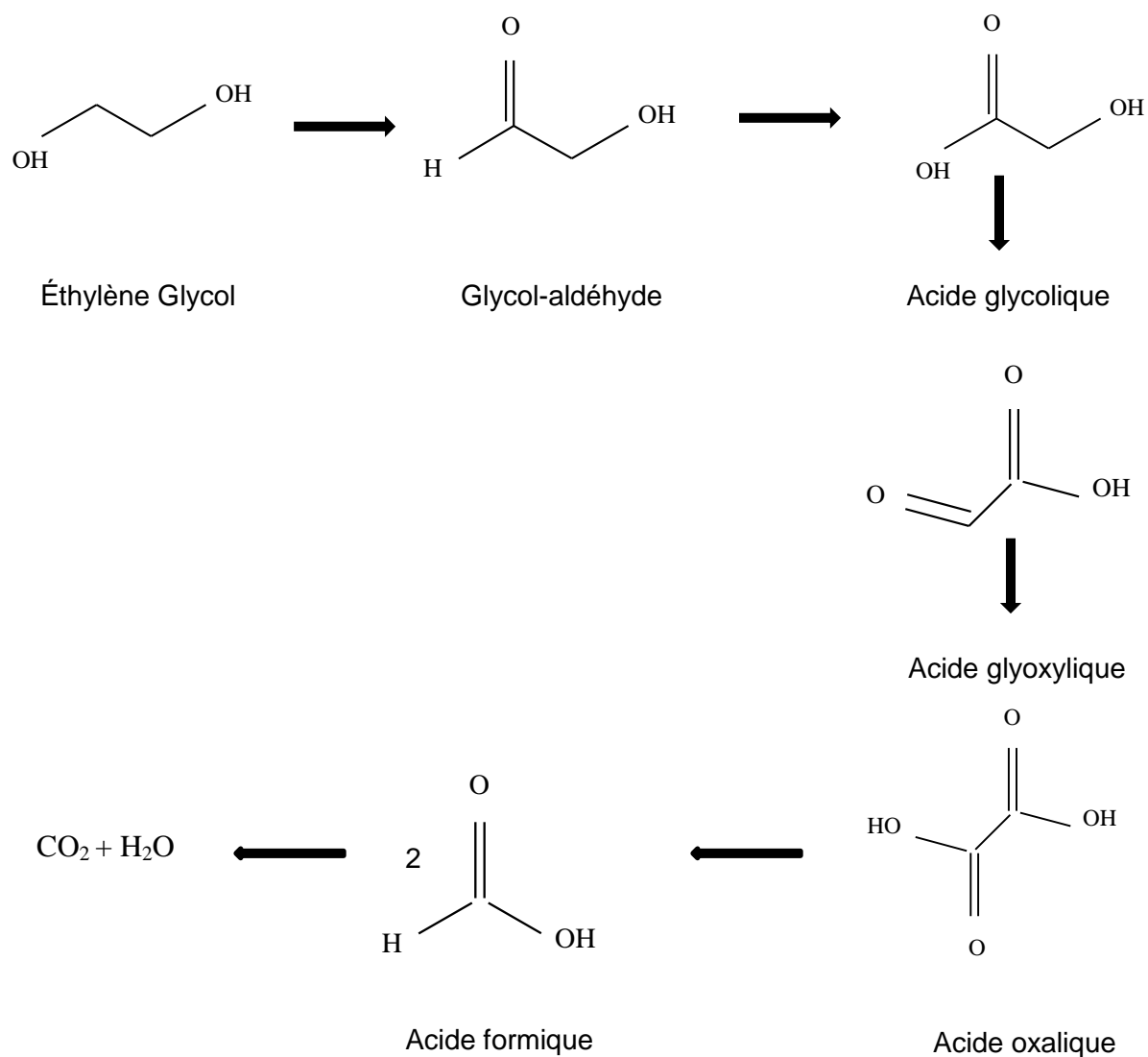


Figure 6.17 Mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'EG par UV/ H₂O₂

Dans cette présente étude, deux sous-produits ont été identifiés et quantifiés par chromatographie liquide. Les résultats trouvés sont enregistrés dans le Tableau 6.18.

Tableau 6.18 Identification et quantification des sous-produits de l'OEC de l'EG

Échantillon	A. Oxalique mg/ L	A. Formique mg/ L
Initial	< 10	< 10
10 min	< 10	< 10
20 min	11	86
30 min	20	131
40 min	26	157
60 min	38	189
90 min	46	171
110 min	40	119

Le suivi de la quantité d'acide oxalique et d'acide formique produite au cours du temps a montré que ces deux sous-produits sont effectivement générés au cours de l'OEC de l'EG (Tableau 6.18). Durant les 10 premières minutes, l'acide oxalique et l'acide formique ne sont pas encore produits dans la solution. Cela peut être expliqué par l'insuffisance de la quantité des oxydants capables de dégrader l'EG jusqu'à l'étape de formation de ces deux d'acides. À fur et à mesure que les oxydants (OH° , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 , etc.) sont produits, les concentrations d'acide oxalique et d'acide formique augmentent progressivement jusqu'à atteindre 46 mg/L (t= 90 min) et 189 mg/L (t= 60 min), respectivement. Ces résultats montrent que la concentration de l'acide formique est plus élevée que celle de l'acide oxalique. En effet, une molécule d'acide oxalique peut générer deux molécules d'acides formiques tels qu'illustré dans la figure 6.17. De plus, l'oxydation électro-catalytique de l'EG peut se faire par deux voies possibles : (i) par voie directe où la molécule d'EG est divisée en deux sous-produits (Acide formique) qui seront par la suite oxydés en CO_2 et H_2O , (ii) par voie indirecte qui consiste à oxyder l'EG en sous-produits tels que le glycol-aldéhyde, l'acide glycolique, l'acide glyoxylique et l'acide oxalique dont l'oxydation poussée génère de l'acide formique (Fig 6.18). Ainsi produit, l'acide formique sera minéralisé en CO_2 et H_2O (Wang *et al.*, 2009).

En tenant compte de ces deux voies, la concentration de l'acide formique sera donc plus élevée que celle de l'acide oxalique. Par conséquent, les résultats enregistrés dans le tableau 1 coïncident bien avec les hypothèses étudiées par Wang et al. (2009).

À la fin du traitement, une baisse des concentrations de l'acide oxalique et de l'acide formique a été enregistrée. En se basant sur le mécanisme réactionnel proposé ci-dessus (figure 6.17), il est possible que cette baisse soit due à la minéralisation de l'acide oxalique et de l'acide formique en CO_2 et H_2O . En effet, environ 13 % et 37 % de l'acide oxalique et de l'acide formique ont été respectivement minéralisés. Selon la littérature, l'acide oxalique est un composé organique récalcitrant dont la minéralisation est difficile même en présence des radicaux hydroxyles (Tong *et al.*, 2010). D'autres études ont montré que la minéralisation de l'acide formique peut être réduite en présence de H_2O_2 ce qui explique les faibles taux de minéralisation obtenus précédemment (Araña *et al.*, 2006). Selon certains auteurs, l'acide oxalique est un composé relativement toxique (Shahidi *et al.*, 2014). Présent dans l'eau potable, il peut provoquer une néphrotoxicité qui est principalement due à la présence de l'oxalate de calcium (précipitation de l'acide oxalique en présence du calcium). Généralement, l'acide oxalique est considéré mortel chez les humains pour des doses létales allant de 375 à 380 mg/kg de la masse corporelle. Par contre, à des faibles doses, ce composé est non toxique.

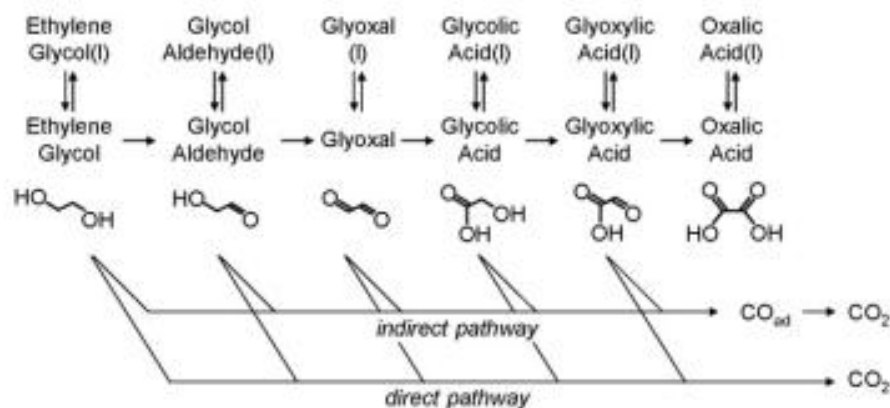


Figure 6.18 Les deux voies d'oxydation de l'EG

En ce qui concerne l'acide formique, ce composé est considéré comme étant toxique pour les microorganismes, les animaux et les êtres humains. Sa présence dans l'eau diminue considérablement le pH ce qui perturbe le système aquatique.

De plus, l'acide formique est capable d'engendrer des lésions au niveau des reins ce qui peut nuire à la santé des êtres humains (Viggi *et al.*, 2010).

6.3.7 Traitement de la solution d'EG 50 % inhibée à l'échelle de la cellule cylindrique

Dans les sections précédentes, les conditions optimales de dégradation de la solution synthétique d'EG (50 % inhibée) en utilisant la cellule parallélépipédique ont été déterminées. En s'appuyant sur ces résultats, le traitement par OEC de la même solution à l'échelle de la cellule cylindrique (volume de 4 litres) a été mis en œuvre. En effet, la cellule cylindrique comporte deux anodes (BDD) et deux cathodes (Titane). Chacune des deux anodes présente une surface active d'environ 65 cm².

Dans le but garder la même densité de courant ($d=0.08 \text{ A/cm}^2$), une intensité de courant d'environ 10.6 A doit être appliquée en présence de 2 500 mg/L d'EG et 7 g/L de Na₂SO₄. Les résultats obtenus sont enregistrés dans le Tableau 6.19.

Tableau 6.19 Traitement électro-oxydatif de la solution d'EG 50 % inhibée à l'échelle de la cellule cylindrique (Triplicata)

DCO _(i) (mg/L)	Temps (min)	DCO _(f) (mg O ₂ /L)	Abattement (%)
	110	1467 ± 95	56 ± 2.8
3355 ± 63	220	670 ± 14	80 ± 2.2

À partir des résultats obtenus dans le Tableau 6.19, on peut constater que l'application des conditions optimales pour une intensité de 10.6 A durant 110 min n'est pas suffisante pour avoir une DCO résiduelle inférieure ou égale à la norme exigée. Cela peut être expliqué par le fait que le volume traité par chacune des deux anodes au niveau de la cellule cylindrique (volume de 2 litres par anode) est deux fois plus important qu'avec la cellule parallélépipédique (volume d'un litre par anode). Dans le but de remédier à ce problème, le temps de traitement a été doublé ($t = 220 \text{ min}$). Dans ce cas, 80 ± 2.2 % de la DCO a été éliminée aboutissant à une DCO résiduelle (DCO= 670 ± 14 mg O₂/L) inférieure à la norme de rejet.

Il est possible de réduire le temps de traitement du procédé tout en gardant la même DCO résiduelle (DCO= 670 mg O₂/L). Pour ce faire, différentes intensités (I₂= 21.2 A et I₃= 30 A) ont été ajoutées à cette étude. Le Tableau 6.20 résume l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau 6.20 Étude de l'effet de l'intensité du courant sur la consommation énergétique (cellule de 4 litres)

Intensité (A)	Tension (V)	Temps (min)	DCO _(i) (m O ₂ /L)	DCO _(f) (m O ₂ /L)	Q (Ah/L)	CE (kwh/m ³)
10.6	11	220	3355	670	9.72	107
21.2	13	120	3545	625	10.8	140
30	16	90	3545	680	11.25	180

À partir des résultats ci-dessus, on remarque qu'en augmentant l'intensité du courant le temps de traitement diminue tout en gardant la même efficacité de traitement (CV= 4.4 %). De plus, la même quantité d'électricité (Q= 9.72 Ah/L) est consommée dans les trois cas (CV= 7.3 %).

Afin de réduire le temps de traitement, il est donc recommandé d'appliquer une intensité de 30 A pendant 90 min. Cependant, en comparant la consommation énergétique enregistrée dans chacun des trois cas (CV= 25 %), on constate que le traitement le plus rentable est obtenu à une intensité de 10.6 A pendant un temps de traitement de 220 min.

6.3.8 Aspect économique

L'évaluation économique d'un procédé d'OEC est basée principalement sur son efficacité et son coût. Dans la section précédente, un traitement électro-oxydatif d'une solution d'EG 50 % inhibée en utilisant la cellule cylindrique (V = 4 litres) a été envisagé. Dans cette section, nous sommes intéressés aux caractéristiques initiales et finales de la solution traitée (Tableau 6.21), aux conditions optimales de traitement (Tableau 6.22) et au coût du procédé (Tableau 6.23).

Tableau 6.21 Caractéristiques de la solution synthétique d'EG 50 % inhibée (avant et après traitement par OEC)

Caractéristiques initiales (mg/L)	Résultats
COT (mg/L)	1000
DCO (mg/L)	3355
pH initial	7.43
conductivité (ms/cm)	9.1
Caractéristiques finales (mg/L)	
COT (mg/L)	244
DCO (mg/L)	670
pH final après électrolyse	3.6
pH final avant rejet	7
conductivité (ms/cm)	8.4
Rendement (% enlèvement)	
COT	76
DCO	80

Tableau 6.22 Conditions optimales appliquées au cours de l'OEC de la solution synthétique d'EG 50 % inhibée

Paramètres	Résultats
Volume traité (V_{tot}) (ml)	4000
Durée (h)	3.7
Intensité (A)	10.6
Tension (V)	11
Cellule électrolytique	cylindrique
Forme d'électrode	Circulaire
Matériau des cathodes	titane
Matériau des anodes	BDD
Nb de cathodes	2
Nb d'anodes	2
Distance interélectrode (cm)	1
Diamètres électrode anodique (cm)	12
Diamètre électrode cathodique (cm)	12
Aire géométrique active cathodes (SA_{ca}) (cm^2)	130
Aire géométrique active anode (SA_{an}) (cm^2)	130
Ratio SA_{ca}/V_{tot} (cm^2/cm^3)	0,03
Ratio SA_{an}/V_{tot} (cm^2/cm^3)	0,03
Ratio SA_{an}/SA_{ca}	1
Densité de courant anodique (A/cm^2)	0,08
Ajout de H_2SO_4 (2M) (ml)	0
Ajout de Na_2SO_4 (g)	28
Ajout de NaOH (2M) (ml)	12
Concentration Na_2SO_4 (kg/m^3)	7
Concentration NaOH (kg/m^3)	0,25

À partir des données enregistrées dans les Tableaux 6.21 et 6.22, il est possible de calculer la consommation énergétique et le coût du traitement électro-oxydatif de la solution d'EG 50 % inhibée (Tableau 6.23). En effet, la consommation énergétique dépend de l'intensité du courant imposée (10.6 A), du potentiel appliqué ($U = 11$ V), du temps de traitement (3.7 h) et du volume traité ($V = 4$ litres). Deux autres paramètres doivent également être considérés dans l'évaluation du coût du procédé : la quantité d'électrolyte ajouté et la quantité de soude nécessaire pour neutraliser la solution traitée avant son rejet. Le Tableau 6.23 illustre l'ensemble des paramètres pris en compte pour évaluer le coût total du traitement.

Tableau 6.23 Évaluation de la consommation énergétique et du coût du procédé d'OEC

Énergie électrique	Résultats
Consommation (kWh/m ³)	108
Coûts de traitement	
Énergie électrique (\$CAN/m ³)	6.5
NaOH (\$CAN/m ³)	0.96
Na ₂ SO ₄ (\$CAN/m ³)	0.7
Total (\$CAN/m³)	8.16

Les résultats obtenus dans le Tableau 6.23 montrent que le coût du traitement d'une solution synthétique d'EG 50 % inhibée (V= 4 litres, DCO_(i)= 3355 mg O₂/L) est estimé à environ 8.16 \$ CAN/m³, alors que le coût d'acceptation d'un tel effluent dans des sites de stockage spécialisés s'élève à 300 \$Can/m³.

6.4 Validation des performances épuratoires du procédé d'OEC sur un effluent réel de type industriel contaminé par l'EG non inhibé

Lors de la vidange des systèmes de refroidissement pour des raisons de nettoyage, d'entretien ou de renouvellement, des quantités importantes d'effluents réels (fluide calorifique) contaminés par l'EG sont générées. Dans le but de décontaminer ces effluents, la méthode d'OEC a été adoptée. En s'appuyant sur les résultats d'optimisation obtenus dans le cas d'une solution d'EG 50 % inhibée, les conditions opératoires nécessaires pour traiter un effluent réel fortement chargé en EG (solution d'EG non inhibée) ont été développées.

6.4.1 Application du procédé d'OEC sur un effluent réel fortement chargé en EG

La dégradation d'une solution réelle fortement chargée en EG ($DCO_{(i)} = 600\ 000\ \text{mg O}_2/\text{L}$) a été réalisée dans la cellule parallélépipédique qui comporte une anode (BDD) et une cathode (feutre de carbone). Celle-ci permet de traiter un litre de solution afin de valider les conditions optimales obtenues précédemment. Des essais complémentaires avec la solution synthétique fortement chargée en EG non inhibée ($DCO_{(i)} = 15\ 500\ \text{mg O}_2/\text{L}$) ont été réalisés. Le Tableau 6.24 résume l'ensemble des résultats enregistrés.

Tableau 6.24 Mesure de la DCO d'une solution réelle d'EG traitée par OEC (cellule d'un litre)

Essais	Temps de traitement (heures)				Abattement Final (%)
	0	2	3	6	
1 ^a	600 000	592 000	-	-	1.3
2 ^b	600 000	577 000	-	-	3.8
3 ^c	15 500	6520	3625	1550	90

^a I= 5.3 A, U= 15 V ; ^b I= 15 A, U= 20 V, [Na₂SO₄]= 15 g/L ; ^c I= 10.6 A, U= 11 V, [Na₂SO₄]= 7 g/L

L'application des conditions optimales (Essai 1) est inefficace pour dégrader la solution réelle fortement chargée en EG. Les mêmes résultats sont obtenus en augmentant l'intensité du courant et en ajoutant Na₂SO₄ (Essai 2). Afin d'améliorer l'efficacité du procédé, une dilution de 40 fois (Essai 3) de la solution initiale ($DCO_{(i)} = 600\ 000\ \text{mg O}_2/\text{L}$) a été effectuée.

Après 2 heures de traitement, on aboutit à une élimination d'environ 42 % de la DCO sans atteindre la norme. Afin de remédier à ce problème, le temps de traitement a été élevé jusqu'à 6 heures. Ainsi, 90 % de la DCO a été éliminée. Cependant, dans ces conditions le taux d'évaporation de la solution traitée atteint les 50 %. Dans le but de continuer correctement cette étude, des essais complémentaires ont été effectués avec la cellule cylindrique (cellule fermée) tout en se basant sur les résultats trouvés avec le troisième essai (Tableau 6.25).

Tableau 6.25 Mesure de la DCO d'une solution réelle d'EG traitée par OEC (cellule de 4 litres)

Essais	Temps de traitement (heures)					Abattement Final (%)
	0	3	6	7	9	
4 ^d	15812 ± 760	8900 ± 813	5262 ± 371	4000 ± 282	1687 ± 159	90 ± 0.7
5 ^e	16250 ± 883	6562 ± 88	1412 ± 159	650 ± 71	105 ± 6	98 ± 0.2
6 ^f	16000 ± 989	8225 ± 980	525 ± 70	81 ± 10	43 ± 5	99 ± 0.0

^d I= 21.6 A, U=14, [Na₂SO₄]= 7 g/L ; ^e I= 25 A, U=17, [Na₂SO₄]= 7 g/L, ^f I= 30 A, U=21, [Na₂SO₄]= 7 g/L

Étant donné que la cellule cylindrique est composée de deux anodes (2 BDD), une intensité de 21.6 A a été imposée durant le quatrième essai afin de garder la même densité du courant ($d = 0.16 \text{ A/cm}^2$). Dans ce cas, pour aboutir à la même DCO résiduelle obtenue au cours du troisième essai (1500-1600 mg O₂/L), il a fallu augmenter le temps de traitement jusqu'au 9 heures. En effet, au niveau de la première cellule, le volume traité par anode est d'un litre alors qu'il est de 2 litres avec la deuxième. Cela est en mesure d'expliquer la nécessité d'augmenter le temps de traitement de 6 h à 9 h.

Dans le but de respecter la norme de rejet (800 mg O₂/L), des essais à 25 et 30 A ont été effectués. Les résultats montrent que la DCO résiduelle est au-dessous de la norme en imposant une intensité de 25 A pendant 7 h de traitement (CE = 743 KWh/m³) ou en imposant 30 A pendant 6 h (CE = 945 KWh/m³). Tenant compte de la consommation énergétique, il est plus rentable d'imposer 25 A pendant un temps de traitement de 7 h pour traiter une solution synthétique fortement chargée en EG (EG non inhibé).

6.4.2 Aspect économique

Tel que mentionné précédemment, l'évaluation d'un procédé électro-oxydatif est basée principalement sur son efficacité et son coût. L'efficacité du traitement par OEC d'une solution synthétique fortement chargée en EG (solution non inhibée) a été discutée dans la section précédente. Dans cette section, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux caractéristiques initiales et finales de cette solution (Tableau 6.26), aux conditions optimales de traitement (Tableau 6.27) ainsi qu'au coût du traitement nécessaire pour aboutir à des résultats conformes à la norme (Tableau 6.28).

Tableau 6.26 Caractéristiques de la solution synthétique d'EG non inhibée (avant et après traitement par OEC)

Caractéristiques initiales (mg/L)	Résultats
COT (mg/L)	4140
DCO (mg/L)	16875
pH initial	8,47
conductivité (ms/cm)	9,14
Caractéristiques finales (mg/L)	
COT (mg/L)	241
DCO (mg/L)	650
pH final après électrolyse	5.3
pH final avant rejet	7
conductivité (ms/cm)	16
Rendement (% enlèvement)	
COT	94
DCO	96

Tableau 6.27 Conditions optimales appliquées au cours de l'OEC de la solution synthétique d'EG non inhibée

Paramètres	Résultats
Volume traité (V_{tot}) (ml)	4000
Durée (h)	7
Intensité (A)	25
Tension (V)	17
Cellule électrolytique	cylindrique
Forme d'électrode	Circulaire
Matériau des cathodes	titane
Matériau des anodes	BDD
Nb de cathodes	2
Nb d'anodes	2
Distance interélectrode (cm)	1
Diamètres électrode anodique (cm)	12
Diamètre électrode cathodique (cm)	12
Aire géométrique active cathodes (SA_{ca}) (cm^2)	130
Aire géométrique active anode (SA_{an}) (cm^2)	130
Ratio SA_{ca}/V_{tot} (cm^2/cm^3)	0,03
Ratio SA_{an}/V_{tot} (cm^2/cm^3)	0,03
Ratio SA_{an}/SA_{ca}	1
Densité de courant anodique (A/cm^2)	0,19
Ajout de H_2SO_4 (2M) (ml)	0
Ajout de Na_2SO_4 (g)	28
Ajout de NaOH (2M) (ml)	6,3
Concentration Na_2SO_4 (kg/m^3)	7
Concentration NaOH (kg/m^3)	0,13

En se basant sur les données enregistrées dans les Tableaux 6.26 et 6.27, il est possible de calculer la consommation énergétique et le coût du traitement. En effet, la consommation énergétique dépend de l'intensité du courant (25 A), du potentiel appliqué (17 V), du temps de traitement (7 h) ainsi que du volume traité (4 litres) au cours de ce procédé.

Deux autres paramètres doivent également être considérés dans l'évaluation du coût du procédé : la quantité d'électrolyte ajouté et la quantité de soude nécessaire pour neutraliser la solution traitée avant son rejet. Le Tableau 6.28 illustre l'ensemble des paramètres pris en compte pour évaluer le coût total du traitement.

Tableau 6.28 Évaluation de la consommation énergétique et du coût du procédé d'OEC

Énergie électrique	Résultats
Consommation (kWh/m ³)	744
Coûts de traitement	
Énergie électrique (\$CAN/m ³)	44.6
NaOH (\$CAN/m ³)	0.5
Na ₂ SO ₄ (\$CAN/m ³)	0.7
Total (\$CAN/m³)	45.8

Les résultats obtenus dans le Tableau 6.28 montrent que le coût du traitement d'une solution réelle fortement chargée en EG (V= 4 litres, DCO_(t)= 16875 mg O₂/L) est estimé à environ 45.8 \$ CAN/m³, alors que le coût d'acceptation d'un tel effluent dans des sites de stockage spécialisés s'élève à 300 \$Can/m³.

Cependant, une étude techno-économique (incluant le taux d'amortissement et d'immobilisation) plus exhaustive doit être effectuée afin de démontrer l'intérêt économique et environnemental du procédé d'OEC.

CONCLUSION

Ces dernières années, les recherches se sont concentrées sur le développement des procédés électrochimiques permettant de traiter des eaux usées fortement chargées en matière organique. Ce type de procédé se base principalement sur la production d'oxydants assez puissants (OH° , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HOCl etc.) capables de dégrader la matière organique. Plusieurs types d'effluents peuvent être traités par les procédés électrochimiques parmi lesquels se trouvent les fluides calorifiques utilisés dans les systèmes de refroidissement industriels. Un tel effluent est fortement chargé en EG (une valeur de DCO variant entre 15 000 et 16 000) et les traitements biologiques et chimiques ne sont pas assez efficaces pour respecter la norme de rejet (DCO = 800 mg O_2/L). Pour ce faire, un procédé d'oxydation électro-catalytique a été développé en vue de dégrader efficacement l'EG.

La majeure partie de cette étude a été réalisée avec une solution synthétique d'EG 50 % inhibée. L'étude de l'effet des différents paramètres opératoires (intensité de courant, temps de traitement, type et concentration d'électrolyte, type d'anode et concentration de polluant) sur l'efficacité de dégradation de l'EG a été réalisée en utilisant une méthode itérative. Les meilleurs résultats obtenus dans ce cas sont : une intensité de courant de 5 A pendant un temps de traitement de 120 min en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 et 2 500 mg/L d'EG. L'anode et la cathode les plus appropriées dans cette première étape de l'étude sont respectivement le BDD et le FC. À l'issue de ces résultats, l'évaluation de la capacité de la cellule électrochimique (parallélépipédique) en termes de production d'oxydants a été réalisée. Dans ce cas, une concentration de $20 \cdot 10^{-4}$ M d'oxydants a été produite par la cellule dont 80 % ont été consommés pour la dégradation de l'EG. De plus, $6 \cdot 10^{-2}$ mM/h d' OH° ont été générés à la surface de l'anode. L'ensemble de ces oxydants a permis d'éliminer 89.6 ± 0.2 % de la DCO.

Cette recherche a été basée aussi sur l'étude de l'effet et des interactions des différents facteurs (concentration du polluant, intensité de courant, temps de traitement et type d'électrolyte) sur la dégradation de l'EG en utilisant un plan factoriel (2^4). La recherche a montré que l'intensité du courant et le temps de traitement sont les facteurs les plus influents dans l'élimination de la DCO et du COT. En effet, la contribution de l'intensité du courant et du temps de traitement dans l'élimination de la DCO est respectivement 49 % et 43 %. Pour le COT, des contributions de 37 % et 39 % ont été enregistrées pour les mêmes paramètres opératoires.

Subséquentement, un plan central composite a été employé pour déterminer les conditions optimales de dégradation de la solution d'EG 50 % inhibée.

Les résultats issus de cette partie de l'étude montrent que les conditions optimales de dégradation de la DCO et du COT sont quasiment similaires. Une élimination de 91 ± 2.2 % de la DCO a été enregistrée en appliquant une intensité de courant de 5.3 A pendant un temps de traitement de 110 min et en présence de 7 g/L de Na_2SO_4 et 2 500 mg/L d'EG. Ces mêmes conditions opératoires aboutissent à une élimination de 80 ± 4 % du COT. La partie d'optimisation incluait aussi le type de cathode (feutre de carbone, titane et graphite) approprié pour l'OEC de l'EG. À ce niveau, les trois types de cathodes présentent la même efficacité de dégradation. L'application de ces conditions optimales (en appliquant un temps de traitement de 220 min) pour le traitement électro-oxydatif de la solution d'EG 50 % inhibée en utilisant la cellule cylindrique aboutit à une élimination de 80 % de la DCO et 76 % du COT. Dans ces conditions, le coût du traitement est estimé à environ 8.16 \$ CAN/m³.

En s'inspirant de l'ensemble des résultats obtenus avec la solution d'EG 50 % inhibée traitée à l'aide des deux types de cellules électrochimiques (parallélépipédique et cylindriques), les meilleures conditions opératoires permettant la dégradation de la solution d'EG non inhibée et fortement chargée ($\text{DCO}_{(i)} = 16\,875$ mg O_2/L) ont été déterminées. À ce niveau, l'application d'une intensité de courant de 25 A pendant un temps de traitement de 7 h en ajoutant 7 g/L de Na_2SO_4 aboutit à une DCO final de 650 mg O_2/L . En appliquant ces conditions, la chaîne opératoire impliquait des coûts de traitement de 45.8 \$ CAN/m³.

En somme, l'ensemble de ces recherches a permis de développer un procédé d'OEC permettant le traitement d'effluents réels fortement chargés en matière organique tels que les fluides calorifiques utilisés dans les systèmes de refroidissements industriels.

RECOMMANDATIONS

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du procédé d'OEC utilisé pour le traitement des eaux usées chargées en EG. Cependant, certaines astuces doivent être étudiées dans le but d'améliorer ce travail.

- Des essais complémentaires visant à identifier les sous-produits générés au cours de l'OEC de l'EG peuvent être réalisés.
- L'évaluation de la toxicité des sous-produits sur certains micro-organismes aquatiques peut apporter une contribution importante dans cette étude.
- Une étude économique plus détaillée incluant le coût des électrodes et de la cellule électrochimique utilisée à grande échelle doit être développée afin d'avoir une idée claire sur l'aspect économique de ce procédé lors de son application à l'échelle industrielle.

7 REFERENCES

- Amalraj Appavoo I, Hu J, Huang Y, Li SFY & Ong SL (2014) Response surface modeling of Carbamazepine (CBZ) removal by Graphene-P25 nanocomposites/UVA process using central composite design. *Water Res.* 57:270-279.
- Anglada A, Ortiz D, Urtiaga A & Ortiz I (2010) Electrochemical oxidation of landfill leachates at pilot scale: evaluation of energy needs. *Water Sci. Technol.* 61(9).
- Anglada A, Urtiaga A & Ortiz I (2009a) Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84(12):1747-1755.
- Anglada A, Urtiaga A & Ortiz I (2009b) Pilot scale performance of the electro-oxidation of landfill leachate at boron-doped diamond anodes. *Environ. Sci. Technol.* 43(6):2035-2040.
- Aquino JM, Rocha-Filho RC, Ruotolo LAM, Bocchi N & Biaggio SR (2014) Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA® anodes. *Chem. Eng. J.* 251:138-145.
- Araña J, Ortega Méndez JA, Herrera Melián JA, Doña Rodríguez JM, González Díaz O & Pérez Peña J (2012) Thermal effect of carboxylic acids in the degradation by photo-Fenton of high concentrations of ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114:107-115.
- Araña J, Rodríguez JMD, Díaz OG, Melián JAH & Peña JP (2006) Comparative study on the photocatalytic mineralization of homologous aliphatic acids and alcohols. *Applied Surface Science* 252(23):8193-8202.
- Arslan A, Anja K & Martin RJ (2002) Ozonation of Spent Reactive Dye-Baths: Effect of HCO₃. *Environ. Eng. Sci.* 128:686-696.
- B. S, Dimitrijević, Stevan P. Dimitrijević, Vuković MD & Metallurgy Ma (2013) MODERN WATER TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION.
- Barber JT, Thomas DA, Yatsu LY & Ensley HE (1999) The physiological consequences of ethylene glycol-induced changes in the frond structure of *Lemna gibba*. *Aquat. Toxicol.* 45(4):253-264.
- Bassin JP & Dezotti M (2011) Nitrification of industrial and domestic saline wastewaters in moving bed biofilm reactor and sequencing batch reactor. *J. Hazard. Mater.* 185(1):242-248.
- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo M & Sáez C (2005a) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res.* 39(12):2687-2703.
- Canizares P, Lobato J, Paz R, Rodrigo MA & Saez C (2005b) Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res.* 39(12):2687-2703.

- Chatzisyneon E, Xekoukoulotakis NP, Coz A, Kalogerakis N & Mantzavinos D (2006) Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *J. Hazard. Mater.* 137(2):998-1007.
- Cheng W, Singh N, Maciá-Agulló JA, Stucky GD, McFarland EW & Baltrusaitis J (2012) Optimal experimental conditions for hydrogen production using low voltage electrooxidation of organic wastewater feedstock. *Int. J. Hydrogen Energy* 37(18):13304-13313.
- Chiang L-C, Chang J-E & Wen T-C (1995) Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 12(1):71-82.
- Cominellis C (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39(11):1857-1862.
- Daghrir R, Drogui P, Delegan N & El Khakani MA (2013a) Electrochemical degradation of chlortetracycline using N-doped Ti/TiO₂ photoanode under sunlight irradiations. *Water Res.* 47(17):6801-6810.
- Daghrir R, Drogui P, Ka I, El Khakani MA & Robert D (2013b) Photoelectrocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a pulsed laser deposition process. *J. Appl. Electrochem.* 43(4):467-479.
- Daghrir R, Drogui P & Robert D (2012) Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 238:41-52.
- Daghrir R, Drogui P, Tshibangu J, Delegan N & El Khakani MA (2014) Electrochemical treatment of domestic wastewater using boron-doped diamond and nanostructured amorphous carbon electrodes. *Environmental Science and Pollution Research* 21(10):6578-6589.
- Dietrick McGinnis B, Dean Adams V & Joe Middlebrooks E (2001) Degradation of ethylene glycol using Fenton's reagent and UV. *Chemosphere* 45(1):101-108.
- Doan HD, Weli A & Wu J (2009) A combined photocatalytic and electrochemical treatment of wastewater containing propylene glycol methyl ether and metal ions. *Chem. Eng. J.* 151(1-3):51-58.
- Dong Z, Lu M, Huang W & Xu X (2011) Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *J. Hazard. Mater.* 196:123-130.
- Eldyasti A, Chowdhury N, Nakhla G & Zhu J (2010) Biological nutrient removal from leachate using a pilot liquid–solid circulating fluidized bed bioreactor (LSCFB). *J. Hazard. Mater.* 181(1):289-297.
- Fujita Y, Hata T, Nakamaru M, Iyo T, Yoshino T & Shimamura T (2005) A study of boron adsorption onto activated sludge. *Bioresour. Technol.* 96(12):1350-1356.
- González T, Domínguez JR, Palo P, Sánchez-Martín J & Cuerda-Correa EM (2011) Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination* 280(1-3):197-202.
- Gotsi M, Kalogerakis N, Psillakis E, Samaras P & Mantzavinos D (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Water Res.* 39(17):4177-4187.

- Han A, Pillon G, Nichici A, Vannes B & Grevey D (2006) Study and evaluation of fretting critical slip conditions by applying the design of experiments method. *Wear* 261(10):1080-1086.
- Hassani AH, Borghei SM, Samadyar H & Ghanbari B (2014) Utilization of moving bed biofilm reactor for industrial wastewater treatment containing ethylene glycol: kinetic and performance study. *Environ. Technol.* 35(4):499-507.
- Hassani AH, Borghei SM, Samadyar H, Mirbagheri SA & Javid AH (2013) <ozonation 6.pdf>.
- Herrmann J-M (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53(1):115-129.
- Hou W-J, Tsuneda S & Hirata A (2001) TOC removal of diethylene glycol mono-n-hexyl ether synthetic wastewater and 1, 4-butanediol diglycidyl ether synthetic wastewater with H₂O₂/UV in a batch reactor. *J. Chem. Eng. Japan* 34(10):1279-1284.
- Jeong J, Kim C & Yoon J (2009) The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Res.* 43(4):895-901.
- Jiang C-c & Zhang J-f (2007) Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 8(7):1118-1125.
- Joglekar A & May A (1987) Product excellence through design of experiments. *Cereal Foods World* 32(12):857-&.
- Jurecska L, Barkács K, Kiss É, Gyulai G, Felföldi T, Törő B, Kovács R & Zárny G (2013) Intensification of wastewater treatment with polymer fiber-based biofilm carriers. *Microchem. J.* 107:108-114.
- Kim KN & Hoffmann aMR (2008a) Heterogeneous photocatalytic degradation of ethylene glycol and propylene glycol *chemical engineering journal* 25 89-94.
- Kim KN & Hoffmann MR (2008b) Heterogeneous photocatalytic degradation of ethylene glycol and propylene glycol. *Korean J. Chem. Eng.* 25(1):89-94.
- Klotzbücher T, Kappler A, Straub KL & Haderlein SB (2007) Biodegradability and groundwater pollutant potential of organic anti-freeze liquids used in borehole heat exchangers. *Geothermics* 36(4):348-361.
- Lai P, Zhao H-z, Zeng M & Ni J-r (2009) Study on treatment of coking wastewater by biofilm reactors combined with zero-valent iron process. *J. Hazard. Mater.* 162(2):1423-1429.
- Lakshmi Kruthika N, Karthika S, Bhaskar Raju G & Prabhakar S (2013) Efficacy of electrocoagulation and electrooxidation for the purification of wastewater generated from gelatin production plant. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3):183-188.
- Lazarova V & Manem J (2000) Innovative biofilm treatment technologies for water and wastewater treatment. *ChemInform* 31(32).
- Lew B, Tarre S, Beliavski M & Green M (2009) Anaerobic degradation pathway and kinetics of domestic wastewater at low temperatures. *Bioresour. Technol.* 100(24):6155-6162.
- Li H & Ni J (2012) Electrogenation of disinfection byproducts at a boron-doped diamond anode with resorcinol as a model substance. *Electrochim. Acta* 69:268-274.

- Lin J-L, Ren J, Tian N, Zhou Z-Y & Sun S-G (2013) In situ FTIR spectroscopic studies of ethylene glycol electrooxidation on Pd electrode in alkaline solution: The effects of concentration. *J. Electroanal. Chem.* 688:165-171.
- LIN SH & LO CC (1997) fenton process for the treatment of desizing wastewater *Water Res.* 31(8):2050-2056.
- Linares-Hernandez I, Barrera-Diaz C, Bilyeu B, Juarez-GarciaRojas P & Campos-Medina E (2010) A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 175(1-3):688-694.
- Louhichi B, Bensalah N & Gadri A (2008) ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF GLYCOLS ON BORON-DOPED DIAMOND ANODES. *Environ. Eng. Sci.* 18(3):231-237.
- Martínez-Huitle CA & Brillas E (2008) Electrochemical alternatives for drinking water disinfection. *angew chemical international* 47(11):1998-2005.
- McGahey C & Bouwer E (1992) Biodegradation of ethylene glycol in simulated subsurface environments. *Water Sci. Technol.* 26(1-2):41-49.
- McGinnis BD, Adams VD & Middlebrooks EJ (1999) Evaluation of methylene blue and riboflavin for the photosensitized degradation of ethylene glycol. *Environ. Int.* 25(8):953-959.
- McGinnis BD, Adams VD & Middlebrooks EJ (2000) Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. *Water Res.* 34(8):2346-2354.
- Mericas D & Wagoner B (1994) Balancing safety an the environment. *Water Environ. Technol.* 6(12):38-43.
- Mhemdi A, Oturan MA, Oturan N, Abdelhédi R & Ammar S (2013) Electrochemical advanced oxidation of 2-chlorobenzoic acid using BDD or Pt anode and carbon felt cathode. *J. Electroanal. Chem.* 709:111-117.
- Mishra VS, Mahajani VV & Joshi JB (1995) Wet air oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(1):2-48.
- Mohan N, Balasubramanian N & Basha CA (2007) Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *J. Hazard. Mater.* 147(1):644-651.
- Muhamad MH, Sheikh Abdullah SR, Mohamad AB, Abdul Rahman R & Hasan Kadhum AA (2013) Application of response surface methodology (RSM) for optimisation of COD, NH₃-N and 2, 4-DCP removal from recycled paper wastewater in a pilot-scale granular activated carbon sequencing batch biofilm reactor (GAC-SBBR). *J. Environ. Manage.* 121:179-190.
- Muthukumar M & Selvakumar N (2004) Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments* 62(3):221-228.
- Nidheesh P & Gandhimathi R (2012) Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination* 299:1-15.
- Ødegaard H (1999) The moving bed biofilm reactor. *Water Environmental Engineering and Reuse of Water*:250-305.

- Oller I, Malato S & Sánchez-Pérez J (2011) Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci. Total Environ.* 409(20):4141-4166.
- Orecki A, Tomaszewska M, Karakulski K & Morawski AW (2006) Separation of ethylene glycol from model wastewater by nanofiltration. *Desalination* 200(1-3):358-360.
- Panizza M, Brillas E & Comninellis C (2008) application of boron doped diamond electrodes for wastewater treatment *Environ. Eng. Sci.* 18(3):139-153.
- Panizza M & Cerisola G (2009) Direct And Mediated Anodic Oxidation of organic pollutants *Chem. Rev.* 109:6541-6569.
- Papastefanakis N, Mantzavinos D & Katsaounis A (2010) DSA electrochemical treatment of olive mill wastewater on Ti/RuO₂ anode. *J. Appl. Electrochem.* 40(4):729-737.
- Peyghambarzadeh S, Hashemabadi S, Hoseini S & Seifi Jamnani M (2011) Experimental study of heat transfer enhancement using water/ethylene glycol based nanofluids as a new coolant for car radiators. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 38(9):1283-1290.
- ponnusami AB & Muthukumar K (2014) A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Environmental chemical engineering* 2:557-572.
- Rabaaoui N, Moussaoui Y, Allagui MS, Ahmed B & Elaloui E (2013) Anodic oxidation of nitrobenzene on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *Sep. Purif. Technol.* 107:318-323.
- Rajeshwar K & Ibanez JG (1997) *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement.* Academic Press,
- Samet Y, Elaoud SC, Ammar S & Abdelhedi R (2006) Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes. *J. Hazard. Mater.* 138(3):614-619.
- Shahidi D, Roy R & Azzouz A (2014) Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):20-30.
- Silva AMT, Oliveira ACM & Quinta-Ferreira RM (2004) Catalytic wet oxidation of ethylene glycol: kinetics of reaction on a Mn–Ce–O catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 59(22-23):5291-5299.
- Skoumal M, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Arias C & Brillas E (2009) Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochim. Acta* 54(7):2077-2085.
- Snellings WM, Corley RA, McMartin KE, Kirman CR & Bobst SM (2013) Oral Reference Dose for ethylene glycol based on oxalate crystal-induced renal tubule degeneration as the critical effect. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 65(2):229-241.

- Staples CA, Williams JB, Craig GR & Roberts KM (2001) Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review. *Chemosphere* 43(3):377-383.
- Suresh K. Bhargava, James Tardio JP, Fo K & Grocott SC (2006) Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(1221-1258).
- Switzenbaum MS, veltman S, Mericas D, wagoner b & schoenberg t (2001) Best management practices for airport deicing stormwater *Chemosphere* 43:1051-1062.
- Tan C, Xiang B, Li Y, Fang J & Huang M (2011) Preparation and characteristics of a nano-PbO₂ anode for organic wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 166(1):15-21.
- Teamkao P & Thiravetyan P (2010) Phytoremediation of ethylene glycol and its derivatives by the burhead plant (*Echinodorus cordifolius* (L.)): effect of molecular size. *Chemosphere* 81(9):1069-1074.
- Tong S, Shi R, Zhang H & Ma C (2010) Catalytic performance of Fe₃O₄-CoO/Al₂O₃ catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water. *Journal of Environmental Sciences* 22(10):1623-1628.
- Upadhyay S, Carstens J, Klein D, Faller TH, Halbach S, Kirchinger W, Kessler W, Csanády GA & Filser JG (2008) Inhalation and epidermal exposure of volunteers to ethylene glycol: kinetics of absorption, urinary excretion, and metabolism to glycolate and oxalate. *Toxicol. Lett.* 178(2):131-141.
- Viggi CC, Dionisi D, Miccheli A, Valerio M & Majone M (2010) Metabolic analysis of the removal of formic acid by unacclimated activated sludge. *Water Res* 44(11):3393-3400.
- Wang H, Jusys Z & Behm RJ (2009) Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C₂ oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study. *Electrochimica Acta* 54(26):6484-6498.
- Wong Y-S, Teng T-T, Ong S-A, Norhashimah M, Rafatullah M & Leong J-Y (2014) Methane gas production from palm oil wastewater—An anaerobic methanogenic degradation process in continuous stirrer suspended closed anaerobic reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(3):896-900.
- Yadav BR & Garg A (2014) Catalytic wet oxidation of ferulic acid (a lignin model compound) in the presence of non-noble metal based catalysts at mild conditions. *Chem. Eng. J.* 252:185-193.
- Yan L, Wang Y, Li J, Ma H, Liu H, Li T & Zhang Y (2014) Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment. *Desalination* 341:87-93.
- Zhang C, Liu L, Wang J, Rong F & Fu D (2013) Electrochemical degradation of ethidium bromide using boron-doped diamond electrode. *Sep. Purif. Technol.* 107:91-101.
- Zhang C, Yang L, Rong F, Fu D & Gu Z (2012) Boron-doped diamond anodic oxidation of ethidium bromide: Process optimization by response surface methodology. *Electrochim. Acta* 64:100-109.
- Zhang X, Li X, Zhang Q, Peng Q, Zhang W & Gao F (2014) New insight into the biological treatment by activated sludge: the role of adsorption process. *Bioresour. Technol.* 153:160-164.

