
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Akli MOHAND OULHADJ-Bouira

Faculté des Sciences & des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

MILOUDI Imane

KARIM Noura

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique



Traitement d'un effluent industriel liquide par Electrocoagulation, cas d'étude ; effluent de la production de la résine



Soutenue le - / - / -- devant le jury composé de :

Mr. KERNANI R.	MCB, Univ. Bouira	Encadreur
Mr. AOUDJIT F.	MCA, Univ. Bouira	Examinateur
Mr. HAMDACHE A.	MCB, Univ. Bouira	Examinateur

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents

À toute la famille

Imane

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes parents

À mes frères et sœurs

À Toute la famille.

Noura

Remerciement

Nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donné force et patience, pour mener à terme ce modeste travail.

Nous tenons à remercier Mr. KERNANI Redha, notre encadreur, pour son aide, sa patience, ses conseils et pour sa disponibilité, surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et à enrichir nos connaissances.

Nous tenons à témoigner ici notre respectueuse reconnaissance à Mr. AOUDJIT F., MCA à l'université de Bouira, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail, en acceptant d'examiner ce travail. Il nous est agréable de remercier profondément Mr HAMDACHE A., MCB à l'université de Bouira de nous avoir aussi fait l'honneur de juger ce travail. Qu'ils soient assurés de notre profonde reconnaissance.

Nous adressons aussi nos plus vifs remerciements à Mr le directeur de la SARL LORN Résine qui nous a permis d'effectuer notre stage pratique au sien de son entreprise.

Que tous ceux qui nous ont aidée, de pré ou de loin, à mener à bien ce travail, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance et notre profonde gratitude.

Table des matières

List of Figures	vii
List of Tables	ix
Introduction générale	1
I Etude bibliographique	3
1 Les résines : formulation, mécanismes réactionnel et aspect environnementales	4
1.1 Théorie de la poly-estérification	4
1.2 Les résines Alkydes	5
1.3 Formulation des résines Alkydes	5
1.3.1 La méthode de fusion	6
1.3.2 La méthode au solvants	6
1.3.3 Procédés aux triglycerides et aux acides gras libres	7
1.4 La chimie des résines polyester	7
1.5 Formulation des résines polyester	8
1.5.1 Matières premières	8
1.5.2 Mécanismes réactionnels	11
1.5.2.1 Polycondensation	12
1.5.2.2 Dissolution de polymère	12
1.5.3 Propriétés des résines et composites	13
1.5.3.1 le poids	13
1.5.3.2 Force	13
1.5.3.3 Propriétés électriques	14
1.5.3.4 Propriétés thermiques	14
1.5.4 Applications des résines	14
1.5.5 Aspect environnementales	15
1.5.5.1 Émission de styrène	15
1.5.5.2 Les eaux usées de résines	16
2 Stratégies de traitement des effluents de la production de résine	17
2.1 Les effluents de la production de résine	18

2.1.1	Les eaux usées de résine alkydes	18
2.2	Procédés de traitement biologique	19
2.3	Procédé de traitement par électrocoagulation	20
II	Matériels & Méthodes Analytiques	22
3	Matériels	23
3.1	Introduction au site de production	23
3.2	Échantillonnage des effluents	24
3.3	Analyses physico-chimiques	24
III	Résultats & discussion	27
4	Résultats et discussion	28
4.1	Caractérisation de l'effluent	28
4.2	Traitement de l'effluent par électrocoagulation	29
4.2.1	Effet de l'intensité de courant et de la vitesse d'agitation	29
4.2.2	Effet du pH	30
4.3	Traitement par hydrodistillation	31
	Conclusion	33
	Bibliographie	34

Table des figures

1.1	Acides dicarboxyliques insaturés pour la production de résines polyester insaturées a) Anhydride maléique b) Acide maléique c) Acide fumarique .	9
1.2	Acides dicarboxyliques saturés pour la production de résines de polyester insaturé a) Anhydride phtalique b) Acide orthophtalique c) Anhydride tétrahydrophthalique d) Acide isophtalique e) Anhydride d'acide HET f) Acide adipique g) Acide téréphtalique	9
1.3	Glycols pour la production de résines de polyester insaturé a) Diéthylène glycol b) Dipropylène glycol c) 1,6-hexanediol d) Néopentyl glycol e) Bisphénol A alcoxylé	10
1.4	La conversion du DCPD en CPD (en haut) et l'intégration du CPD dans le squelette polymère b signifie une réaction avec l'ester d'acide maléique .	11
1.5	Réaction d'addition entre l'acide maléique et le DCPD pour former le maléate de DCPD	11
1.6	Réacteur de polycondensation	12
2.1	Schéma mécanistique d'oxydation anodique de composés organiques avec dégagement simultané d'oxygène sur des anodes non actives (réactions a, b et c) et sur des anodes actives (réactions a, c, d et f). (a) Formation de radicaux hydroxyles, OH* ; (b) dégagement d'oxygène par oxydation électrochimique de radicaux hydroxyle ; (c) formation de l'oxyde métallique supérieur, MO ; (d) dégagement d'oxygène par décomposition chimique de l'oxyde métallique supérieur ; (e) combustion électrochimique du composé organique via des radicaux hydroxyles ; (f) conversion électrochimique du composé organique, R, via l'oxyde de métal supérieur [1]	21
3.1	courbe détalonnage DCO	25
3.2	Schéma de principe de la cellule d'électro-coagulation	26
4.1	Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 200 rpm, anode/cathode : Cu/graphite	29
4.2	Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 2 A vitesse d'agitation = 200 rpm, anode/cathode : Cu/graphite	30
4.3	Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite	30

4.4	Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=7, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite	31
4.5	Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=10, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite	31

Liste des tableaux

4.1	Valeur de la DCO de l'effluent Alkyde, polyester et leur mélange	28
4.2	Paramètres de pollution de l'effluent Alkyde, polyester et leur mélange .	28
4.3	Valeur de la DCO des échantillons Alkyde, polyester et leur mélange après traitement par hydrodistillation	31

Introduction Générale

Dans notre pays, la gestion des effluents industriels est loin d'être conforme à la réglementation en vigueur. A ce jour, les effluents industriels ont souvent été rejetés soit dans la nature causant des dégâts immenses aux milieux récepteurs ou dans des stations d'épuration publiques pour être traités, avec les eaux usées domestiques. Cependant, les substances toxiques présentes dans les effluents industriels peuvent inhiber l'activité biologique de la biomasse de la station d'épuration. Il y a aussi la possibilité de volatilisation des toxiques dans les égouts, les bassins de décantation et les bassins d'aération avant la biodégradation. Les substances toxiques peuvent également s'accumuler dans les boues produites, entraînant des risques potentiels pour les opérateurs de l'unité, la santé publique, ainsi que des problèmes d'élimination des boues [2].

Dans les pays développés, il y a plus de 30 ans, ces préoccupations pratiques et environnementales ont conduit à des réglementations imposant un prétraitement à la source des effluents industriels avant leur rejet dans les stations d'épuration publiques [3]. Bien qu'il s'agisse d'une tendance mondiale de nos jours, les stations d'épuration publiques de notre pays sont toujours aux prises avec des déchets industriels toxiques et il n'y a pas de consensus sur un vaste programme de prétraitement concernant les déchets dangereux.

D'autre part, le rejet des effluents industriels est strictement encadré et réglementé, l'arrêté ministériel du 2 février 1998 définit les modalités de surveillance de ces rejets. Une auto-surveillance est donc imposée aux pollueurs considérant que ces industriels sont responsables du contrôle de la qualité de leurs rejets. Un autre arrêté prescrit la nature et la fréquence des mesures à réaliser par l'industriel lui-même, tout en suivant les normes de prélèvement et d'analyse des échantillons.

Le souci des industriels est donc de mieux connaître et de comprendre la nature de leurs effluents en premier lieu. Cela consiste à la nécessité d'une caractérisation plus large des eaux usées industrielles, notamment en ce qui concerne les composés dangereux et leur toxicité potentielle. Et secundo, déterminer la meilleure technologie de traitement praticable disponible pour éliminer ou réduire les polluants dangereux et de respecter les valeurs limites imposées au rejet, ces technologies elles doivent être aussi conçues de manière à faire face aux variations de débit, de température ou de composition des effluents à traiter en particulier à l'occasion de leur démarrage ou arrêt [4].

Dans cette étude, les eaux usées d'une usine de fabrication de résine polyester à grande échelle ont été étudiées expérimentalement pour l'évaluation de leurs caractéristiques pertinentes et de leur traitabilité. Un traitement par électrocoagulation, évaporation et adsorption ont été testés à cet effet.

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre 1

Les résines : formulation, mécanismes réactionnel et aspect environnementales

1.1 Théorie de la poly-estérification

Berzelius, faisant réagir du glycérol avec de l'acide tartrique, fut probablement le premier à produire un polyester synthétique réticulé [5]. Le premier polyester linéaire avec une structure définie a été préparé 80 ans plus tard par Carothers [6]. Flory et Carothers sont généralement reconnus pour avoir jeté les bases de la théorie de la polyestérification.

Les polyesters peuvent être préparés soit par condensation directe d'au moins des acides difonctionnels et d'au moins des alcools difonctionnels, soit en employant des dérivés réactifs de l'acide ou du composant alcool. Le premier type de réaction est réversible, et pour déplacer l'équilibre vers le côté produit, l'eau formée doit être éliminée de la réaction. En pratique, une telle élimination peut être réalisée de différentes manières, telles que la distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique, le balayage des vapeurs au moyen d'un courant de gaz inerte, ou la mise sous vide. Si, dans une polyestérification, des quantités équimolaires d'un glycol et d'un acide dibasique sont mises à réagir, les deux réactifs sont capables d'atteindre leur fonctionnalité maximale de deux et un polymère infini ayant à la fois des groupes terminaux hydroxyle et carboxyle sera obtenu ?? :

des composants insaturés. Dans les phases initiales de la réaction, la chute de l'indice d'acide est rapide et l'augmentation de la viscosité est lente. Vers les stades ultérieurs de la réaction, l'inverse est vrai. La préparation peut être réalisée par un procédé sans solvant, le procédé de fusion, ou en utilisant une petite quantité d'un solvant qui forme un azéotrope avec l'eau, le procédé au solvant. En outre, dans la préparation de polyesters modifiés par des acides gras, soit le triglycéride soit l'acide gras dérivé de celui-ci peut être utilisé comme matières de départ. Ces deux procédures sont appelées respectivement procédé monoglycéride et procédé aux acides gras.

1.3.1 La méthode de fusion

La méthode de fusion est le procédé le plus ancien mais encore largement utilisé, notamment pour les alkydes d'une longueur d'huile de 60% et plus. La réaction est effectuée à une température de 220-250°C, et le barbotage de gaz inerte, qui est utilisé pour la déshydratation, provoque également une certaine perte de polyols volatils et d'anhydride phtalique. Ainsi, la méthode de fusion entraîne des problèmes considérables liés à la perte par volatilisation, et ce n'est pas la méthode de choix pour préparer des alkydes avec des limites de spécification étroites [39 1.

1.3.2 La méthode au solvants

La méthode au solvants (parfois appelée méthode azéotropique) est préférée pour les alkydes à haute teneur en solides où la composition de la résine est critique. Dans ce procédé, l'estérification est effectuée en présence d'une petite quantité de solvant non miscible à l'eau, généralement du xylène. Le procédé est réalisé sous distillation azéotropique continue du solvant. Le mélange xylène-vapeur d'eau est condensé, l'eau est séparée et le distillat organique est renvoyé au réacteur. La température de réaction est régie par la température de reflux qui, à son tour, dépend de la quantité de xylène utilisée, 5% étant une valeur normale.

La méthode au solvant offre un bien meilleur contrôle de la composition de la résine, car il n'y a pratiquement aucune perte de polyols ou d'autres matériaux de faible poids moléculaire par volatilisation, et la quantité d'anhydride phtalique perdue par sublimation est également nettement réduite. De plus, la réduction de la viscosité du mélange

réactionnel et le meilleur contrôle du transfert de chaleur minimisent la surchauffe locale et permettent de préparer un alkyde plus homogène, exempt de particules de gel. Il a été affirmé que la présence d'un solvant inerte modifie le point de gel et permet la préparation de résines de poids moléculaire plus élevé que celles pouvant être produites par le procédé de fusion [40]. Ceci est particulièrement pertinent pour la préparation de résines alkydes à haute teneur en solides, car ceux-ci sont souvent formulés pour donner un poids moléculaire inférieur à celui souhaité du point de vue des performances du film.

1.3.3 Procédés aux triglycérides et aux acides gras libres

Étant donné que les triglycérides, tels que l'huile de soja et l'huile de carthame, sont la source ultime d'acides gras, il semble évident de les utiliser comme matières premières dans la production d'alkydes et de s'appuyer sur des réactions de transestérification pour obtenir une répartition uniforme des acides gras le long de la chaîne. colonne vertébrale en polyester. Cependant, lorsqu'une huile de triglycéride est chauffée avec des polyols et des acides dibasiques, les polyols réagissent préférentiellement avec les acides et un mélange hétérogène de triglycéride et de polyester non modifié est obtenu. Le moyen de pallier ce problème est d'effectuer une transestérification contrôlée des acides gras avant l'étape de condensation. Cela se fait habituellement en faisant réagir une mole de triglycéride avec deux moles de glycérol (ou la quantité équivalente d'un autre polyol) à une température de 220-250°C jusqu'à ce que le stade monoglycéride soit atteint. La réaction d'alkoolyse, lorsqu'elle est effectuée avec du glycérol, est supposée donner un monoester avec le groupe acyle en position 1. En réalité, bien entendu, le produit de la réaction est un mélange complexe de glycérol libre, de mono- et de diglycérides. Les catalyseurs préférés sont les savons PbO, Ca(OH)₂ et Ca [41] 3.2

Après formation du monoglycéride, les acides di- et tribasiques et le reste des polyols sont ajoutés et la condensation est effectuée jusqu'à ce que la relation viscosité-indice d'acide souhaitée soit atteinte..

1.4 La chimie des résines polyester

Une résine de polyester est une solution du polyester insaturé dans un monomère à faible viscosité, qui contient également des doubles liaisons carbone-carbone. Le monomère

le plus couramment utilisé est le styrène. Les doubles liaisons carbone-carbone dans une résine de polyester peuvent réagir avec les doubles liaisons carbone-carbone dans le monomère au moyen d'une réaction de polymérisation radicalaire. Ce processus est appelé durcissement ou réticulation. Le résultat est un réseau tridimensionnel (réticulé). Le produit devient un matériau solide, qui ne fond plus (contrairement aux polymères thermoplastiques) lors du chauffage.

Il existe une grande variété de matières premières disponibles pour la production de résines polyester. Le choix de différents acides dicarboxyliques, di-alcools et monomères se traduit par une large gamme de produits aux propriétés très étendues, qui conviennent à de nombreuses applications industrielles, telles que la construction navale, l'industrie des transports ou le bâtiment et résistant à la corrosion

1.5 Formulation des résines polyester

Les matières premières les plus couramment utilisées pour la production de résines et les mécanismes réactionnels sont présentées dans les paragraphes suivants.

1.5.1 Matières premières

- **les acides dicarboxyliques insaturés** : la caractéristique essentielle des résines est la présence de doubles liaisons carbone-carbone dans la molécule. Ces doubles liaisons sont introduites par les acides dicarboxyliques insaturés. Bien qu'il existe théoriquement de nombreuses possibilités, en pratique, les acides dicarboxyliques insaturés les plus couramment utilisés sont l'anhydride maléique, l'acide maléique et l'acide fumarique (Fig. 1.1). Ces acides offrent les meilleures possibilités de réticulation avec le monomère styrène (c'est-à-dire la possibilité de former des copolymères avec le styrène).
- **Les acides dicarboxyliques saturés** : le degré d'insaturation est une caractéristique importante des résines. Il influence la réactivité de la réaction de durcissement ainsi que les propriétés mécaniques du produit final. Un mélange d'acides dicarboxyliques saturés et insaturés est normalement utilisé pour ajuster le degré d'insaturation. Les acides dicarboxyliques saturés les plus couramment utilisés sont l'acide orthophtalique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide adipique et

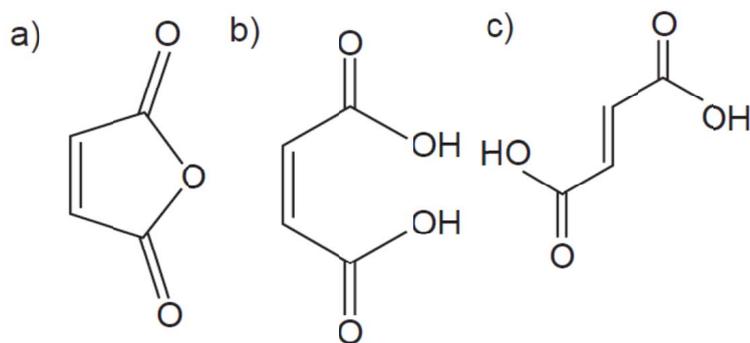


FIGURE 1.1: Acides dicarboxyliques insaturés pour la production de résines polyester insaturées a) Anhydride maléique b) Acide maléique c) Acide fumarique

l'acide hexachloro-endométhylène tétrahydrophthalique (acide HET) (FIG.1.2).

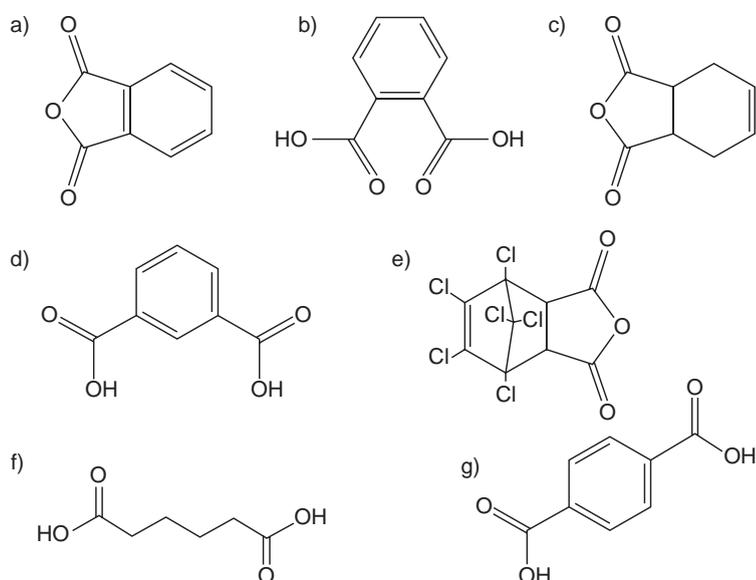


FIGURE 1.2: Acides dicarboxyliques saturés pour la production de résines de polyester insaturé a) Anhydride phtalique b) Acide orthophtalique c) Anhydride tétrahydrophthalique d) Acide isophtalique e) Anhydride d'acide HET f) Acide adipique g) Acide téréphtalique

Le choix de l'acide dicarboxylique saturé a également une influence sur les propriétés du polyester insaturé (telles que la solubilité dans le styrène) ainsi que sur les propriétés du produit final (par exemple sa résistance à la corrosion et ses propriétés mécaniques). Les matières premières contenant des halogènes ont joué un rôle important dans la production de résines. Ils sont toujours utilisés, mais sont de plus en plus remplacés de nos jours par des formulations de résine sans halogène, car les composés halogénés dégagent des gaz toxiques en cas d'incendie.

- **Les Glycols** : Il existe une large gamme de glycols (alcools bivalents ou di-alcools) utilisés dans la production de résines. Les plus couramment utilisés sont le diéthylène glycol et le dipropylène glycol. Dans de nombreuses formulations, des mélanges de différents dialcools sont utilisés pour obtenir certaines propriétés du produit final. Pour des applications plus spécifiques, par exemple celles qui demandent une bonne résistance aux agressions chimiques, des produits tels que le néopentylglycol, le 1,6-hexanediol et le bisphénol A alcoylé sont utilisés (FIG.1.3).

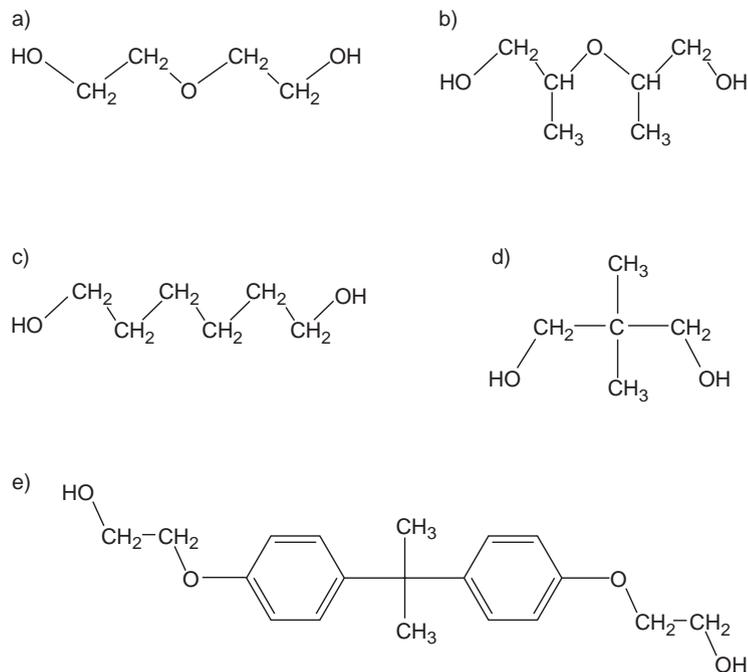


FIGURE 1.3: Glycols pour la production de résines de polyester insaturé a) Diéthylène glycol b) Dipropylène glycol c) 1,6-hexanediol d) Néopentyl glycol e) Bisphénol A alcoylé

- **Dicyclopentadiène** : Le dicyclopentadiène (DCPD) est une matière première qui se forme comme sous-produit lors du craquage du naphtha. Il est utilisé depuis de nombreuses années pour la synthèse de résines. Le DCPD peut conférer un certain nombre de propriétés spécifiques aux résines UP telles que :
 - la résistance accrue à la chaleur ;
 - moins de retrait de polymérisation, ce qui se traduit par une meilleure qualité de surface du produit final ;
 - meilleur mouillage et imprégnation des fibres de verre.

Il existe deux manières différentes d'incorporer le DCPD dans un squelette polymère. Dans la première voie, le DCPD est mis à réagir à 170 à 190°C au moyen d'une réaction rétro-Diels-Alder pour former du cyclopentadiène (CPD). Le CPD réagit ensuite immédiatement avec l'ester d'acide maléique ou l'ester d'acide fumarique pour former le polymère final (Fig.1.4).

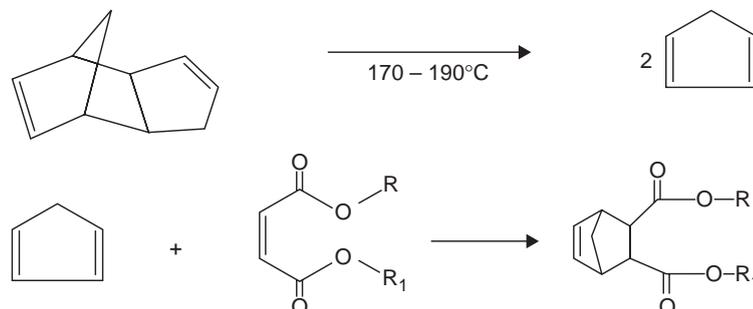


FIGURE 1.4: La conversion du DCPD en CPD (en haut) et l'intégration du CPD dans le squelette polymère b signifie une réaction avec l'ester d'acide maléique

La deuxième méthode pour former des résines DCPD est basée sur une réaction d'addition d'acides insaturés (tels que l'acide maléique) sur le cycle de DCPD. Cette réaction se déroule à des températures comprises entre 80 et 130°C. L'hemi-ester formé réagit avec la chaîne polyester et se positionne en bout de chaîne. De cette manière, des polymères de faible poids moléculaire sont formés (Fig.1.4).

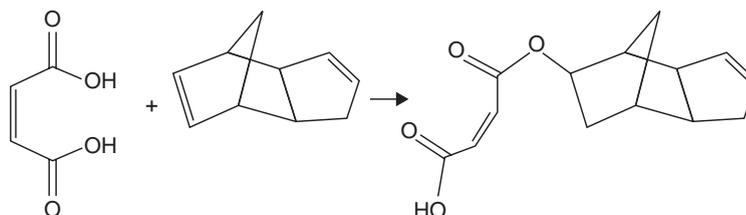


FIGURE 1.5: Réaction d'addition entre l'acide maléique et le DCPD pour former le maléate de DCPD

1.5.2 Mécanismes réactionnels

Les résines sont produites en deux étapes distinctes. Dans la première étape, le polyester insaturé est formé par la réaction de polycondensation des acides dicarboxyliques et des glycols. Dans la deuxième étape, la résine est dissous dans le monomère et formulé en produit final.

1.5.2.1 Polycondensation

En pratique, toutes les matières premières - propylène glycol, diéthylène glycol, anhydride phtalique et anhydride maléique-sont chargées dans le réacteur. Le volume des cuves de réaction est de 20 à 25 m³, mais récemment des cuves de réaction d'un volume d'environ 55 m³ ont été installées. Afin d'éviter une décoloration du produit de réaction causée par la présence d'oxygène, l'espace d'air dans le réacteur est balayé avec de l'azote gazeux. Le contenu du réacteur est ensuite chauffé entre 200 et 210°C (Fig.1.6).

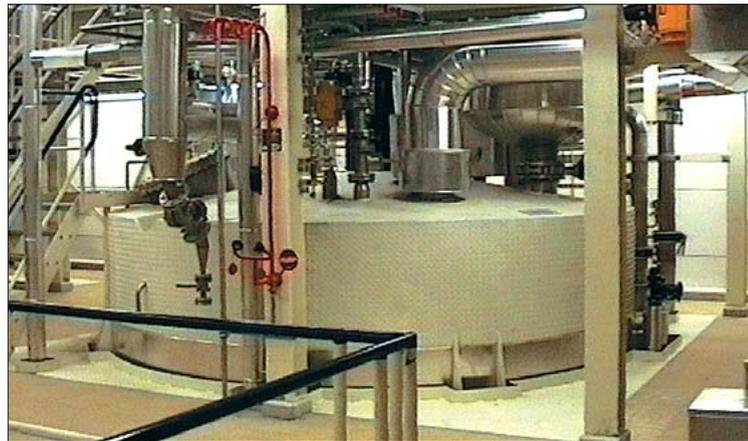


FIGURE 1.6: Réacteur de polycondensation

La réaction de polycondensation commence pendant la phase de chauffage, formant le polymère polyester sous la séparation de l'eau. L'eau est distillée à travers un refroidisseur à reflux et un condenseur. La réaction est poursuivie à 210°C sous addition d'azote jusqu'à ce que le degré de polymérisation souhaité soit obtenu. A ce moment, le vide est appliqué pour distiller les dernières traces d'eau. Le polymère fondu est ensuite refroidi entre 60 et 80°C.

1.5.2.2 Dissolution de polymère

Dans la deuxième étape, le polymère fondu est introduit dans un mélangeur où il est dissous dans du styrène monomère. Des additifs sont ajoutés pour obtenir les propriétés requises du produit telles que la réactivité, la viscosité et la durée de conservation. La résine finie est versée dans des fûts en acier de 200 kg, des conteneurs d'une tonne ou des camions-citernes.

1.5.3 Propriétés des résines et composites

Les résines UP sont très souvent utilisées comme matériau de construction en combinaison avec des fibres de renforcement. Les fibres de verre sont les fibres de renfort les plus couramment utilisées (GRP : glass fibre reinforced plastic). Il y a une croissance dans l'application des fibres de carbone comme renfort, mais pour des raisons de coût, leur utilisation est limitée à des applications spécialisées et très exigeantes. Les combinaisons de fibres de renfort et d'une matrice résineuse sont appelées matériaux composites ou *composites*. Les composites sont essentiellement des matériaux inhomogènes et anisotropes : les propriétés diffèrent d'un endroit à l'autre dans le matériau et diffèrent également dans différentes directions. Dans les composites, les bonnes propriétés des fibres de renfort (résistance, rigidité) sont associées aux bonnes propriétés de la résine (protection contre l'humidité, résistance à la corrosion, etc.). Par rapport aux matériaux de construction habituels tels que l'acier, le béton, le bois et l'aluminium, les composites ont un certain nombre de propriétés matérielles uniques. Ces propriétés sont causées en partie par le matériau lui-même et en partie par les méthodes de traitement utilisées dans la production des matériaux composites.

1.5.3.1 le poids

L'acier a un poids spécifique de $7,8 \text{ kg/dm}^3$, l'aluminium de $2,7 \text{ kg/dm}^3$ et les composites d'env. $2,2 \text{ kg/dm}^3$. En volume, les composites ont le poids le plus faible. Cependant, le poids seul n'est pas toujours le facteur décisif lors du choix d'un matériau de construction ; les propriétés mécaniques sont également d'une grande importance.

1.5.3.2 Force

Les dimensions de la plupart des matériaux changent sous la charge. En comparant différents matériaux sous charge, la rigidité est mesurée. Le degré de rigidité est exprimé par le module d'élasticité, abrégé en Emodulus. L'acier, par exemple, a un module E d'env. $210\,000 \text{ MPa}$, alors que les composites ont un module E compris entre $7\,000$ et $40\,000 \text{ MPa}$, en fonction de la teneur en verre et de l'orientation des fibres de verre dans le composite.

1.5.3.3 Propriétés électriques

Les composites sont des isolants électriques. Ils peuvent donc être utilisés dans de nombreuses applications électriques là où les métaux ne le peuvent pas. Des exemples sont les coffrets électriques, les échelles et les gouttières.

1.5.3.4 Propriétés thermiques

Les résines de polyester insaturé sont des polymères thermodurcissables. Ils ne peuvent pas être rendus liquides par augmentation de la température, comme le peuvent les polymères thermoplastiques (polyéthylène, polyamide, etc.). La réaction de polymérisation est irréversible.

Malgré cela, lorsque les résines UP sont exposées à des températures plus élevées, elles deviennent plus flexibles. Les propriétés mécaniques changent. Il est donc important de savoir à quelles températures les matériaux composites peuvent encore être utilisés. La température de fléchissement thermique δ (HDT ; ISO 75) est une indication de la température maximale qui peut être appliquée aux matériaux composites. Pour les résines polyester standard, la HDT est comprise entre 60 et 100°C. La résistance à la chaleur à long terme est une autre propriété importante des composites.

1.5.4 Applications des résines

L'industrie marine est un exemple classique d'application pour les résines UP renforcées de fibres de verre. Vers les années 1950, les premiers petits bateaux à rames, à voile et à moteur sont produits en série à partir de résines orthophtaliques standards. Dans un domaine où de nombreuses pièces étaient fabriquées à la main, le GRP a montré un énorme potentiel en tant que nouveau matériau de construction pour la production de coques et de ponts de navires complets en série. Il a révolutionné l'industrie de la construction navale.

Aujourd'hui, l'industrie maritime reste un domaine d'application majeur pour les résines UP renforcées de fibres de verre. De plus en plus, des bateaux, des yachts et des bateaux à moteur sont fabriqués à partir de ces résines. Ce ne sont pas seulement leurs propriétés impressionnantes qui convainquent, mais aussi leur rapport qualité-prix favorable.

Tôles plates et ondulées, dômes lumineux et lucarnes, gouttières, couvertures complètes pour stations d'épuration, lavabos, cabines de douche, lucarnes et ornements de porte - cette liste de produits, qui peut être facilement étendue à une grande longueur, montre la polyvalence de l'utilisation de résines comme matériau de construction dans l'industrie du bâtiment.

Dans les usines chimiques, les matériaux de construction doivent pouvoir résister à des conditions difficiles telles que l'exposition à l'eau, aux acides et aux solvants, aux milieux oxydants et aux changements de température. Il n'y a guère de matériau mieux adapté à ces conditions que les résines UP renforcées de fibres de verre.

1.5.5 Aspect environnementales

1.5.5.1 Émission de styrène

Le styrène est un liquide incolore à légèrement jaune, plutôt volatil avec une odeur douce et piquante. Il a un point d'ébullition d'env. 145°C et une pression de vapeur de 10 hPa à 20°C. Le styrène a un seuil olfactif très bas, c'est-à-dire que la présence de styrène peut déjà être remarquée à des concentrations aussi faibles que 0,15 ppm (parties par million) ou 0,64 mg/m³.

Bien que le styrène soit présent dans la nature (par exemple, de nombreux aliments tels que les fraises, les haricots, les noix, la bière, le vin, les grains de café et la cannelle contiennent de faibles concentrations de styrène), la plupart des gens n'entrent jamais directement en contact avec cette matière première, sauf sous sa forme chimiquement modifiée. . La situation est différente pour les personnes qui travaillent dans les usines où il est produit. Dans tous les pays européens, des réglementations strictes pour limiter l'exposition des travailleurs au styrène sont en vigueur. Dans la plupart des cas, la valeur MAC (la concentration maximale admissible) pour le styrène est limitée entre 20 et 50 ppm. Bien que nocif pour la santé à des concentrations élevées, il n'y a aucun danger à manipuler le styrène à condition que les valeurs MAC spécifiées soient respectées.

1.5.5.2 Les eaux usées de résines

Comme mentionné dans les sections précédentes, les résines de polyester insaturé ont une bonne résistance mécanique, électrique, thermique et chimique à un coût relativement faible pour une variété d'applications, allant de l'équipement automobile et électronique à l'emballage et matériaux de construction [7]. Cependant, dans la production de résine de polyester, environ 0,2 à 0,3 m³ d'eaux usées par tonne de résine de polyester sont générées avec une concentration de demande chimique en oxygène (DCO) de 3 à 20 g L⁻¹.

Les eaux usées de résine de polyester sont très intensives en produits chimiques dans lesquelles deux composés chimiques importants, l'acide téréphtalique (acide 1,4 benzène-carboxylique) (PTA) et le phénol, sont les principaux polluants. En outre, il contient d'autres produits chimiques liés à la synthèse et leurs dérivés qui augmentent considérablement ses charges organiques lors du traitement des eaux usées [8]. Ces composés ont un impact environnemental important en raison de leur forte toxicité [9].

Pendant ce temps, la plupart des traitements conventionnels des eaux usées les procédés de coagulation, le stripage à l'air et l'adsorption et les boues activées ne sont pas très efficaces pour leur traitement. Les processus d'oxydation avancée et la photocatalyse. Néanmoins, il est encore difficile de mettre en œuvre de telles technologies à l'échelle industrielle en raison de la forte demande de produits chimiques, de la consommation d'énergie, des coûts opérationnels et des besoins en compétences techniques inhabituelles.

Chapitre 2

Stratégies de traitement des effluents de la production de résine

Introduction

La résine est utilisée dans un grand nombre d'agents de revêtement et d'adhésivité. L'Algérie a actuellement une capacité de production à l'échelle de milliers de tonnes. La quantité d'eaux usées qui produite est également très considérable, qui représente 10 % en poids de résine de produite. Ces effluents contiennent dans leurs compositions des fractions de l'éther de glycol, de l'anhydride maléique, et de l'anhydride phtalique, de l'huile et de l'eau acide, son pH est inférieur à 3, et la demande chimique en oxygène DCO est comprise entre 60000 à 80000 mg/L, à ceci s'ajoute une puanteur très grave. Le contrôle et la récupération de cet effluent dans les usine sont donc importants pour le suivie de la pollution. D'autre part, le traitement de ces eaux usées nécessite la combinaison de plusieurs étapes de méthodes de traitement conventionnelles et avancées. D'autres alternatives de gestion et d'élimination des eaux usées, telles que l'incinération, l'évaporation ont également été mentionnées. La littérature spécifique sur le sujet est rare. Les techniques d'oxydation chimique ont été suggérées principalement pour fournir une oxydation partielle et de cette façon, pour améliorer la traitabilité biologique. Des

méthodes avancées d'oxydation ont également été développées et mises en œuvre pour une variété d'eaux usées, y compris la fabrication de polymères.

2.1 Les effluents de la production de résine

L'effluent est constitué d'eau produite par des réactions d'estérification qui diffèrent par les matières premières. Cette eau, puisque formée au contact des réactifs et des produits, est fortement polluée et inhérente à la fabrication du produit [10].

Les résines sont largement utilisées dans plusieurs applications industrielles. Les eaux usées provenant de la production de résine sont extrêmement troubles, de couleur blanche et contiennent une teneur élevée en solides en suspension, des agents de suspension, des agents tensioactifs, des catalyseurs, des émulsions, de petites quantités de monomère n'ayant pas réagi et des quantités importantes de très fines particules du produit polymère. Le traitement de ce type de déchets est devenue de plus en plus problématique en raison des quantités annuelles importantes rejetées dans l'environnement et du coût croissant du traitement. Une façon de résoudre ce problème environnemental a été de réutiliser ces déchets et eaux usées à d'autres fins comme l'industrie de la construction en particulier la production de béton en incorporant cet effluent de résine dans les mélanges de béton pour remplacer l'eau douce. Les options d'utilisation de ces boues après compostage comme additif pour améliorer la qualité du sol, ajouter des nutriments et favoriser la croissance des plantes ont également été étudiées avec succès [11].

Le contenu de ces eaux usées (également appelées eaux de procédé) provenant des industries de production de résine dépend du procédé de fabrication ainsi que des matières premières utilisées et du produit final. Cependant, ces eaux usées sont généralement caractérisées par des niveaux élevés de matière organique et de composés organiques azotés nécessitant un traitement pour répondre aux normes de rejet des effluents [12].

2.1.1 Les eaux usées de résine alkydes

Les résines alkydes sont le produit principal des réactions de polycondensation entre les acides polycarboxyliques et les polyalcools présents dans les acides gras ou les huiles végétales. Ces résines sont plus utilisées pour les applications de peinture décorative que

les autres liants en raison de leur faible coût ; matière première peu coûteuse, fabrication facile et solubilité élevée de la résine dans des solvants moins coûteux [13].

plupart des pays en développement, ce qui représente 15% du total des installations. D'énormes quantités d'eau sont consommées pour les procédés industriels, ce qui entraîne des eaux usées riches en polluants dangereux. Ces contaminants sont principalement rejetés dans le réseau d'égouts et/ou les cours d'eau en raison d'un manque de sensibilisation et de ressources financières causant de graves problèmes de santé [14].

Plusieurs méthodes ont été développées pour la décontamination de plusieurs effluents ou eaux usées industrielles. Ceux-ci comprennent la coagulation, la filtration, l'échange d'ions, le traitement biologique aérobie et anaérobie, les procédés d'oxydation avancés, l'extraction par solvant, l'adsorption, l'électrolyse, la réduction microbienne et les boues activées [12, 15, 16].

2.2 Procédés de traitement biologique

Les effluents des industries productrices de résine sont caractérisés par la présence de matières organiques Réfractaire et toxiques. Cheng et al. (1996) [17] ont étudié le traitement des eaux usées d'une industrie de production de résine à l'aide d'un système de pré-dénitrification à l'échelle du laboratoire. Des efficacités d'élimination de la demande chimique en oxygène (DCO) de 95,3 % a été obtenue à des charges organique comprises entre 0,27 et 0,72 kg DCO/m³.J. Garrido et al. (2000)[18] ont également analysé le traitement des eaux usées d'une industrie de production de résine à l'aide d'un système de pré-dénitrification (anoxique-aérobie) à l'échelle du laboratoire. À des taux de charge organique de 0,7 à 1,9 kg DCO/m³.J, les éliminations de DCO se situaient entre 70 % et 85 %.

En ce qui concerne les eaux usées de résine polyester, tenu de leurs caractéristiques complexes, de nombreuses méthodes physico-chimiques, telles que le stripage à l'air, l'incinération, l'oxydation électrique et l'oxydation Fenton, ont été étudiées pour son traitement des eaux usées [5]. Cependant, ces méthodes sont très coûteuses. En comparaison, le procédé biologique semble présenter des avantages évidents en raison de sa

capacité à éliminer efficacement les polluants de manière plus respectueuse de l'environnement et plus rentable [6]. Cependant, à ce jour, très peu d'applications biologiques réussies ont été développées pour les eaux usées de résine polyester.

Tsuno et Kawamura [19] ont développé un réacteur anaérobie à lit expansé avec une fonction d'adsorption sur charbon actif granulaire, dans lequel plus de 90 % de la DCO pouvait être éliminée au taux de chargement de $4 \text{ kg de DCO m}^{-3}\text{j}^{-1}$.

Macaire et al. [20] ont documenté que le traitement anaérobie des eaux usées a été appliqué avec succès dans un réacteur à film fixe au taux d'élimination de $1,41 \text{ kg DCO m}^{-3}\text{j}^{-1}$. Cependant, ils ont également observé que le processus était facilement inhibé dans le réacteur à couverture de boues anaérobies à flux ascendant.

2.3 Procédé de traitement par électrocoagulation

Ces dernières années, les applications de l'électrochimie pour la réduction de la pollution de l'environnement ont été largement étudiées. La faisabilité de la conversion/destruction électrochimique des substrats organiques dans les eaux usées, en particulier, a attiré beaucoup d'attention depuis les études pionnières de Dabrowski [21] dans les années 70, Watkinson [22] dans les années 80 à nos jours.

Brièvement, l'oxydation électrochimique est réalisée par l'action d'oxydants forts, similaire à la destruction chimique, mais l'électro-génération in-situ permet une meilleure efficacité de l'abattement des substrats organiques. L'oxydation électrochimique des polluants peut se produire directement au niveau des anodes par la génération d'"oxygène actif" physiquement adsorbé (radicaux hydroxyle adsorbés, OH^*) ou d'"oxygène actif" chimisorbé (oxygène dans le réseau d'oxyde, MO_{x+1})[1]. Ce processus est généralement appelé "oxydation anodique" ou "oxydation directe" et le déroulement de l'oxydation anodique a été décrit par Comninellis [1] la destruction complète du substrat organique ou sa conversion sélective en produits d'oxydation est schématiquement représentée à la Figure 2.1 .

Lorsqu'un polluant toxique non biocompatible est traité, la conversion électrochimique transforme le substrat organique en divers métabolites ; souvent, des matières organiques biodégradables sont générées et un traitement biologique est toujours nécessaire après

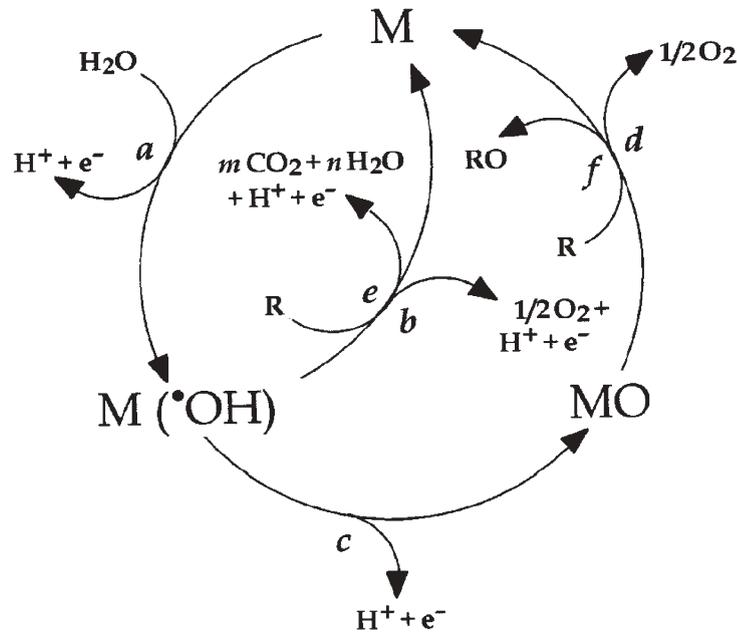


FIGURE 2.1: Schéma mécanistique d'oxydation anodique de composés organiques avec dégagement simultané d'oxygène sur des anodes non actives (réactions a, b et c) et sur des anodes actives (réactions a, c, d et f). (a) Formation de radicaux hydroxyles, OH* ; (b) dégagement d'oxygène par oxydation électrochimique de radicaux hydroxyle ; (c) formation de l'oxyde métallique supérieur, MO ; (d) dégagement d'oxygène par décomposition chimique de l'oxyde métallique supérieur ; (e) combustion électrochimique du composé organique via des radicaux hydroxyles ; (f) conversion électrochimique du composé organique, R, via l'oxyde de métal supérieur [1]

l'oxydation électrochimique. Néanmoins, la faisabilité de ce procédé dépend de trois paramètres : (1) la génération de radicaux hydroxyles chimiquement ou physiquement adsorbés, (2) la nature du matériau anodique et (3) la compétition du procédé avec la réaction de dégagement d'oxygène [23].

Les données obtenues à différentes anodes pour la dégradation des polluants, dans différentes conditions, peut être trouvée dans la littérature [1, 23–26] et différents paramètres peuvent être reprises comme : la densité de courant, l'efficacité de courant (CE) et d'autres paramètres de rendement.

Comme on peut le constater de la littérature, des anodes en matériaux carbonés (ex. carbone vitreux, carbone feutre, charbon granulé, graphite ont été utilisés pour l'oxydation des polluants [27–29]. Pour les anodes en graphite, le CE maximal était d'environ 70 %, obtenu à des densités de courant très faibles (allant de 0,03 à 0,32 A m⁻²)[30].

Deuxième partie

Matériels & Méthodes

Analytiques

Chapitre 3

Matériels

3.1 Introduction au site de production

L'usine de production de la résine LORN, située à BOUIRA, fabrique principalement deux types de produits, la résine polyester et alkyde, les deux basés sur des réactions de polycondensation ; et qui forme un effluent liquide en réaction d'estérification. La matière première couramment utilisée dans la production est l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'éther de glycol, l'huile de soja, la glycérine, l'acide phtalique, l'acide maléique.

La production se déroule en plusieurs étapes qui consistent à charger les réacteurs de matières premières, suivie d'un chauffage pour initier la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi et les produits sont mélangés avec du styrène monomère pour ajuster leurs viscosité. L'anhydride d'acide phtalique et l'anhydride d'acide maléique sont les acides utilisés dans la production.

L'eau de réaction provenant des réactions d'estérification et après un procédé de distillation, constituait les sources d'eaux usées provenant de l'usine. L'eau de réaction est récupérée par gravité et par application de vide. Cet effluent est récupéré pour être utilisé soit dans la production, ou distillé pour la récupération des matériaux ou enfin stocké dans un réservoir d'équilibre et acheminée vers la station d'épuration pour réduire sa charge. Le fabricant adopte deux procédés pour traiter cet effluent, coagulation floculation suivie d'un traitement biologique.

3.2 Échantillonnage des effluents

Les principaux flux d'eaux usées résultant de la production de résine sont le mélange de condensation résine-eau et les eaux de lavage provenant du nettoyage des réacteurs de production. Le mélange résine-eau condensé est acheminé vers un séparateur par gravité pour l'élimination de la résine liquide, qui est recyclée vers le réacteur tandis que l'eau résultante est traitée dans un incinérateur spécial et utilisée comme combustible. Une fois le processus terminé, les réacteurs sont lavés avec une solution de soude caustique (2%) à 90°C et les eaux usées sont rejetées vers l'installation de traitement actuelle.

Les échantillons ont été collectés dans des conteneurs en verre ombrés propres et lavés à partir du point de rejet des effluents de résine. L'usine génère environ 10 m⁻³/jour (pour les deux ligne de production) d'effluents à forte charge polluante. Les échantillons obtenus étaient de type grabcomposite représentant une complète de fonctionnement incluant le nettoyage. Les échantillons ont été conservés à 4°C pour éviter toute modification de leurs caractéristiques physico-chimiques et ont été réfrigérés pendant les essais de traitement expérimental. Les paramètres de pollution de base pour ces échantillons d'eaux usées ont été déterminés selon des méthodes standard [31]

3.3 Analyses physico-chimiques

Sauf indication contraire, toutes les analyses physiques et chimiques ont été effectuées conformément aux méthodes standards [31]. Les analyses de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été effectuées par la méthode du reflux fermée. Les valeurs de la DCO des échantillons avant et après traitement, ont été déterminée à l'aide de la courbe détalonnage représentée par la figure 3.1.

Étant donné que l'effluent contient des polluants toxiques et que sa production se produit à haute température (200 °C), il a été supposé que l'ensemencement serait nécessaire pour l'analyse de la demande biochimique en oxygène (DBO) de l'effluent. L'ensemencement a été réalisé par ensemencement de l'eau de dilution de la DBO avec 0,2 mL.L⁻¹ de boues activées.

Les méthodes analytiques suivantes ont été utilisées :

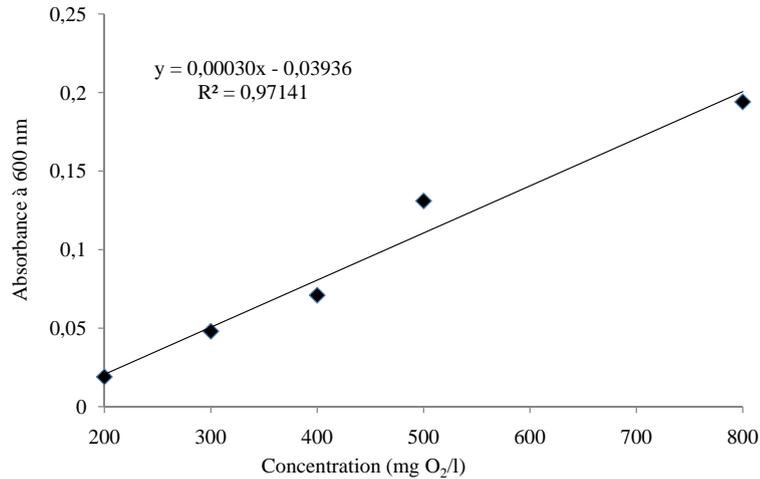


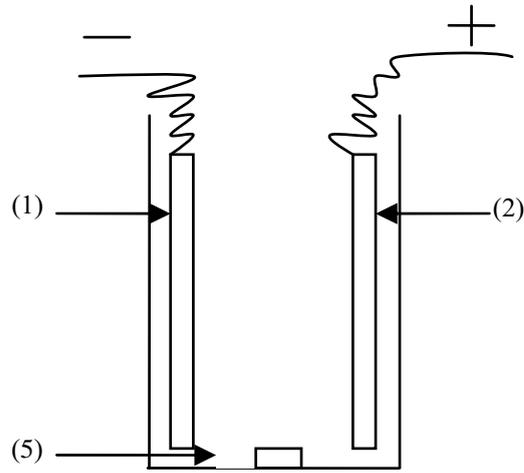
FIGURE 3.1: courbe détalonnage DCO

- Matières Solides : méthode gravimétrique ;
- La conductivité a été mesurée par un conductimètre de marque WTW serie 1970i
- Le pH a été mesuré par un pH-metre modèle HANNA.

Les procédures réalisées reflètent les options de prétraitement physique et chimique potentiellement réalisables. Toutes les procédures ont été réalisées à température ambiante :

- Ajustement du pH : l'ajustement du pH d'environ 200 mL d'effluent a été effectué par l'ajout d'une solution de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, jusqu'à ce que le pH soit de $7,0 \pm 1,0$ ou $10 \pm 1,0$
- Tests d'électrocoagulation : Une cellule électrolytique a été utilisée pour effectuer les expériences d'électrocoagulation. L'anode et la cathode sont positionnées verticalement et parallèlement l'une à l'autre (figure??). Le matériau anodique et cathodique était un carbone graphite (type cylindrique : 5 cm x 1 cm), graphite-Cu, Fe-Cu. Avant et après chaque expérience, les électrodes ont été soigneusement lavées à l'eau. L'entrée de courant était contrôlée par une alimentation en courant continu stabilisée. Une densité de courant de 1 A.m^{-2} a été appliquée. Les expériences ont été réalisées à température ambiante. L'effet du pH a été étudié en fixant le pH de l'effluent à trois valeurs : acide (pH 2), neutre (pH 7) et basique (pH 10). Le pH de l'effluent industriel a été ajusté avec NaOH et HCl.

Ces électrodes ont été plongées dans l'échantillon d'un volume de 50 ml. La solution a été constamment agitée à 100 tr/min avec un agitateur magnétique afin de maintenir



(1) cathode; (2) anode; (5) entrée de l'eau à traiter

FIGURE 3.2: Schéma de principe de la cellule d'électro-coagulation

pour l'homogénéité. Les eaux usées traitées ont été échantillonnées pour une analyse de la DCO

- Evaporation : l'évaporation de l'échantillon a été réalisé après ajustement du pH à 3, 7 et 10. Environ 100 ml d'effluent ont été ajustés au pH souhaité et laissés pendant environ 3 h dans un ballon de 200 ml. L'échantillon a été porté à évaporation l'aide d'un chauffe ballon (température 90 °C. à des intervalle de temps régulier, 1 ml d'effluent a été filtré à travers un filtre wattman et soumis à une analyse de DCO. Après cela, le condensat (environ 90% de volume initial a été récupéré est soumis au test d'adsorption sur le charbon actif
- Adsorption sur charbon actif : le condensat récupéré de la phase d'évaporation (environ 180 ml) a été soumis à une adsorption sur le charbon par recirculation à travers un lit de charbon actif (5g) immobilisé dans une colonne de capacité de 5 g. la recirculation a été assurée par une pompe recirculation de débit 10 ml/min. à des intervalle de temps régulier, 1 ml d'effluent a été filtré à travers un filtre wattman et soumis à une analyse de DCO.

Troisième partie

Résultats & discussion

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Caractérisation de l'effluent

Les effluents de résine examinés dans la présente étude ont été collectés à partir d'une unité de production située à Bouira. Les effluents sont acides (voir le tableau 4.2) et contiennent de fortes concentrations de composés organiques avec une forte demande chimique en oxygène (DCO) (voir tablea 4.1) et une demande biologique en oxygène (DBO) moyenne de $21\ 000 \pm 100$ mg/L. Le faible rapport DBO/DCO de cet effluent (0,23) limite leur biodégradabilité et nécessite donc un traitement chimique. La présence de fortes concentrations de composés organiques récalcitrants représente le défi majeur du traitement.

TABLE 4.1: Valeur de la DCO de l'effluent Alkyde, polyester et leur mélange

Echantillon	DCO (mg/L)
Alkyde	94120.0
Polyester	116453,3
Mélange	146286,6

TABLE 4.2: Paramètres de pollution de l'effluent Alkyde, polyester et leur mélange

	Alkyde	Polyester
pH	1.8 ± 0.1	2.24 ± 0.2
Conductivité	$7,32 \pm 0.1$ ms/cm	1489 ± 0.1 ms/cm
Matière de solide totale (MST) mg/l	19.46	13.48
Teneur en cendre mg/l	2.69	4.35

4.2 Traitement de l'effluent par électrocoagulation

Les systèmes de traitement physiques ne peuvent pas traiter ces eaux usées car les polluants dans les eaux usées sont les composés dissous. D'autre part Les systèmes de traitement biologique sont inefficaces car ces eaux usées sont hautement toxiques et non biodégradables.

Dans cette étude, divers techniques ont été essayés, à savoir l'électro coagulation, évaporation suivie de l'adsorption sur charbon actif. L'électrooxydation présente un grand nombre d'avantages ; l'oxydation des polluants jusqu'aux produits finaux ou aux sous-produits moins toxiques, non sélectif et l'ajout de réactifs chimiques n'est pas nécessaire (sauf l'ajout d'électrolytes ou de catalyseurs en faible quantité) mais présente le problème de boues.

Les figures 4.1 et 4.2, représentent l'abattement de la DCO après traitement par électrocoagulation, dont les conditions opératoire sont similaire sauf l'intensité de courant qui était de 1 A 4.1 et 1.2 A pour la figure 4.2.

4.2.1 Effet de l'intensité de courant et de la vitesse d'agitation

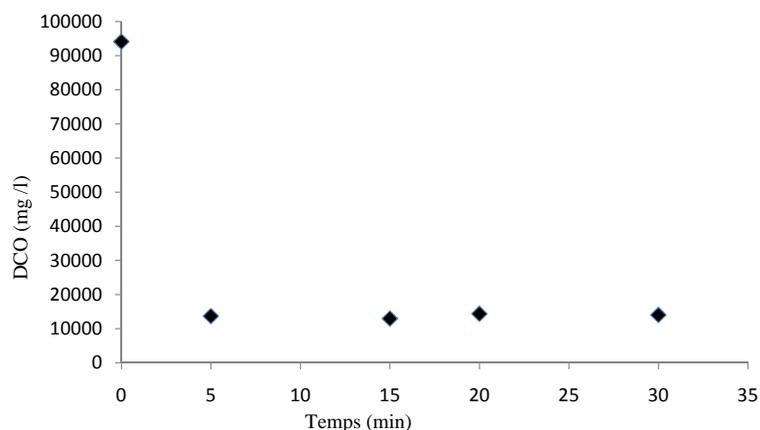


FIGURE 4.1: Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 200 rpm, anode/cathode : Cu/graphite

Les résultats montrent une diminution dans les premières minutes de traitement, puis se stabilise. L'effet de l'intensité de courant n'a pas vraiment d'effet significatif, d'autre part, à la fin de traitement, la valeur de pH de l'effluent a atteint 2.25 et 2.07, respectivement et la valeur de la DCO n'a pas atteint la valeur limite imposé par la réglementation qui est de 120 mg/l.

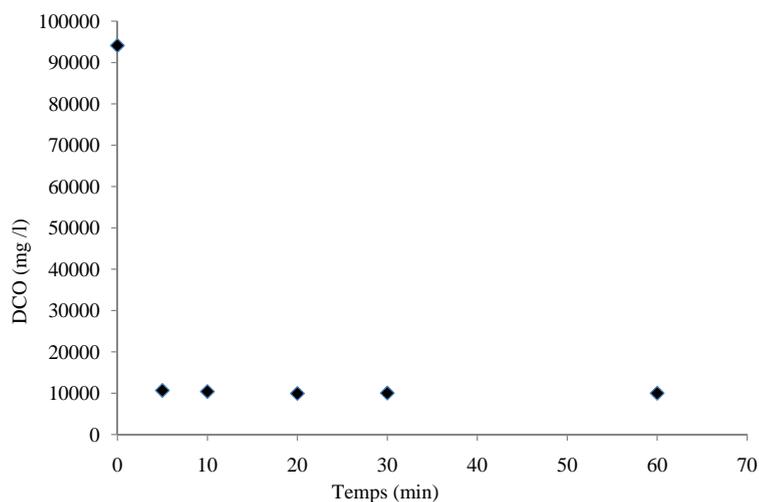


FIGURE 4.2: Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 2 A vitesse d'agitation = 200 rpm, anode/cathode : Cu/graphite

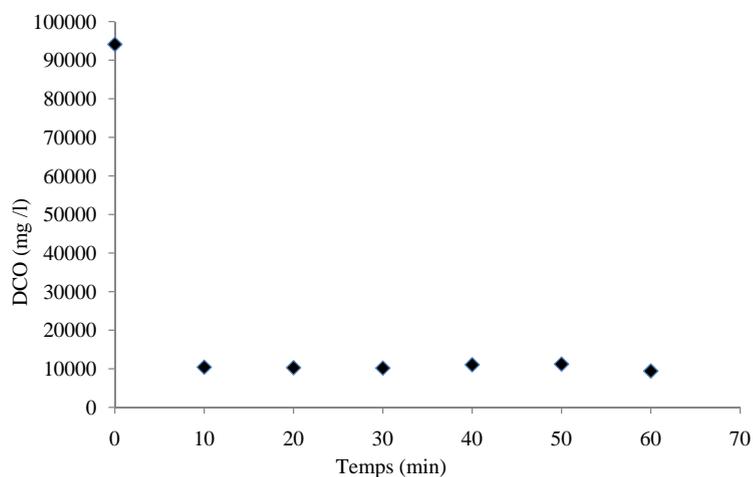


FIGURE 4.3: Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=1.74, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite

La figure 4.3, représente l'abattement de la DCO après traitement par électrocoagulation dont les conditions de traitement sont, intensité de courant 1A, vitesse d'agitation 300 rpm. Comme le montre la figure, l'allure de la courbe est similaire aux deux figures précédentes qui représentaient l'abattement de la DCO, la seule différence réside dans la vitesse d'agitation qui comme conclusion n'a pas eu d'effet significatif sur la réduction de la DCO.

4.2.2 Effet du pH

Les figures 4.4 et 4.5 représentent l'évolution de l'abattement de la DCO dans les conditions neutre et alcalin. Les figures montrent une diminution de la DCO dans les premières

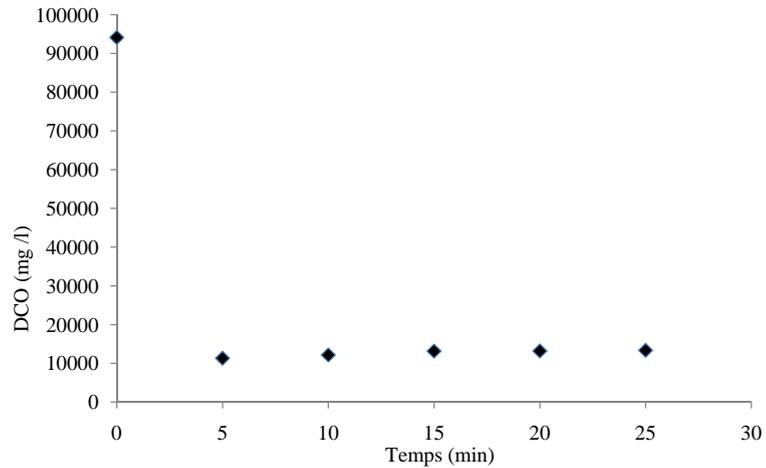


FIGURE 4.4: Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=7, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite

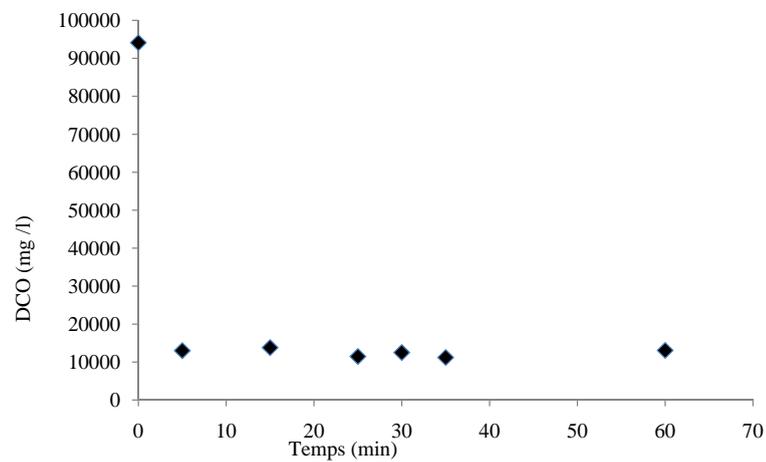


FIGURE 4.5: Abattement de la DCO (mg/l) de l'échantillon alkyde. pH initial=10, Intensité de courant = 1 A vitesse d'agitation = 300 rpm, anode/cathode : Cu/graphite

minutes et reste constante au-delà des premières cinq minutes. L'effet de pH ne montre pas un effet significatif par rapport aux traitements réalisés à au pH neutre et alcalin.

4.3 Traitement par hydrodistillation

TABLE 4.3: Valeur de la DCO des échantillons Alkyde, polyester et leur mélange après traitement par hydrodistillation

	DCO (mg/L)
Alkyde	7078,66
Polyester	7878,66
Mélange	5978,66

Le tableau 4.3 récapitule les valeurs de la DCO des trois échantillons qui représentent les résidus obtenus après traitement par électrocoagulation. Les résultats montrent que le procédé est efficace dans la réduction de la DCO de l'effluent mais pas au point de ramener la valeur de la DCO à la valeur limite de rejet imposée par la réglementation.

Conclusion

Dans cette étude, le processus d'électrocoagulation utilisant des électrodes de cuivre et de graphite a été utilisé pour étudier l'efficacité du traitement des eaux usées de fabrication de résine. Il a été observé que le pH, l'intensité de courant influençaient peu l'élimination de la DCO. Les conditions optimales pour obtenir un faible rendement en abattement de la DCO en peu de temps étaient une densité de courant de $1\text{A}/\text{cm}^2$, un pH de 2 (pH naturel des eaux usées).. Malgré une efficacité d'élimination significative, la valeur finale de DCO (au voisinage de 10000 mg/L) est toujours supérieure à la norme de rejet standard. Néanmoins, le procédé d'électrocoagulation s'est avéré efficace pour l'élimination d'une teneur initialement élevée en DCO d'un effluent réel provenant de l'industrie. Ainsi, le procédé d'électrocoagulation serait utile comme étape de prétraitement de ce type d'eaux usées avant un procédé de traitement.

Bibliographie

- [1] Ch. Comninellis. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochem. Acta*, 39 :1857–1862, 1994.
- [2] S. Ren. Assessing wastewater toxicity to activated sludge : recent research and developments. *Environ. Int.*, 30 :1151–1164, 2004.
- [3] United States Environmental Protection Agency. EPA's national pretreatment program, 1973-2003 : Thirty years of protecting the environment. Technical report, Office of Water, USEPA, Washington, DC, 2003.
- [4] H.D. Stensel G. Tchobanoglous, F.L. Burton. *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*. Metcalf and Eddy, Inc. McGraw Hill, Boston, fourth ed. edition, 2003.
- [5] J.J. Berzelius. *Rapp. Ann.*, 26 :226–234, 1847.
- [6] W. H. Carothers. Studies on polymerization and ring formation. i. an introduction to the general theory of condensation polymers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 51 :2548–2560, 1929.
- [7] A.M. Gorb S. Dacko M. Kostrzewa A. Ingram B.M. Gorelov, O.I. Polovina. Fumed silica concentration effect on structure and dielectric properties of a styrene-cross-linked unsaturated polyester resin. *J. Appl. Phys.*, 112 :315–321, 2012.
- [8] G.A. Umbuzeiro M.J. Grossman L.R. Durrant R.A. Caffaro-Filho, R. Wagner. Identification of alpha-beta unsaturated aldehydes as sources of toxicity to activated sludge biomass in polyester manufacturing wastewater. *Water Sci. Technol.*, 61 :2317–2324, 2010.

- [9] R. Wagner L.R. Durrant R.A. Caffaro-Filho, D.M. Morita. Toxicity-directed approach of polyester manufacturing industry wastewater provides useful information for conducting treatability studies. *J. Hazard. Mater*, 163 :92–97, 2009.
- [10] P.S. Minor. Organic chemical industry’s waste waters. *Environ. Sci. Technol.*, 8 :620–625, 1974.
- [11] Zainab Z. Ismail and Enas A. Al-Hashmi. Assessing the recycling potential of industrial wastewater to replace fresh water in concrete mixes : application of polyvinyl acetate resin wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 19 :197–203, 2011.
- [12] O. S. Amuda and A. O. Ibrahim. Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent. *African Journal of Biotechnology*, 5 :1483–1487, 2006.
- [13] R. Talbert. *Paint Technology Handbook*. CRC Press, Taylor and Francis Group ; NY, US, 2008.
- [14] Basheer-A.A. Khattab R.A. Ali I. Alharbi, O.M.L. Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *J. Mol. Liq.*, 263 :442–453, 2018.
- [15] A. Akyol. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 285 :91–99, 2012.
- [16] A. Yaacoubi M.A. Aboulhassan, S. Souabi and M. Baudu. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *J. Hazard. Mater*, B138 :40–45, 2006.
- [17] Lin Y. Chen S. Cheng, S. Enhanced biodegradation of organic nitrogenous compounds in resin manufacturing wastewater by anoxic denitrification and oxic nitrification process. *Water Sci. Technol.*, 34(10) :35 – 41, 1996.
- [18] Met’ndez R. Lema J.M. Garrido, J.M. Treatment of wastewaters from a formaldehyde-urea adhesives factory. *Water Sci. Technol.*, 42(5-6) :293–300, 2000.
- [19] M. Kawamura H. Tsuno. Development of an expanded-bed gas reactor for anaerobic treatment of terephthalate-containing wastewater. *Water Res.*, 43 :417–422, 2009.
- [20] J.P. Guyot H. Macarie, A. Noyola. Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant. *Water Sci. Technol.*, 25 :223–235, 1992.

- [21] A. Sadkaoski J. Wild Dabrowski, J. Mieluch and P. Zoltowski. Oxidación electrochemical oxidation : An alternative for the wastewater treatment with organic pollutants agents. *Prezm. Chem.*, 54 :653–655, 1975.
- [22] V. Smith de Sucre and A. P. Watkinson. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Can. J. Chem. Eng.*, 59 :52–59, 1981.
- [23] Ch. Comninellis and E. Plattner. Electrochemical wastewater treatment. *Chimia*, 42 :250–252, 1988.
- [24] N. B. Tahar and A. Savall. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a ta/pbo₂ anode. *J. Electrochem. Soc.*, 145 :3427–3434, 1998.
- [25] Ch. Comninellis and A. De Battisti. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys.*, 93 :673–679, 1996.
- [26] Carlos A. Martinez-Huitle and Sergio Ferro. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*, 35 :1324–1340, 2006.
- [27] C. Fernandez Sanchez N. E. Jiménez Jado and J. R. Ochoa Gomez. Electrochemical degradation of nitroaromatic wastes in sulfuric acid solutions : Part i. *J. Appl. Electrochem.*, 34 :551–556, 2004.
- [28] M. Kuppuswamy K.-W. Kim and R. F. Savinell. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 30 :543–549, 2000.
- [29] S. Hofseth and T. W. Chapman. J. electrochem. soc. *Electrochemical destruction of dilute cyanide by copper-catalyzed oxidation in a flow-through porous electrode*, 146 :199–207, 1999.
- [30] Y. M. Awad and N. S. Abuzaid. Electrochemical treatment of phenolic wastewater : efficiency, design considerations and economic evaluation. *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 32 :1393–1414, 1997.
- [31] A.D. Eaton L.S. Clesceri, A.E. Greenberg. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, United Book Press, Inc., Baltimore, Maryland, 20th edition, 1998.

Résumé

Abstract

Keywords :ktrdut