



HAL
open science

Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats de décharge pour l'élimination de la charge organique difficilement biodégradable

Nabil Mostefaoui

► **To cite this version:**

Nabil Mostefaoui. Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats de décharge pour l'élimination de la charge organique difficilement biodégradable. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Algérie), 2024. Français. NNT : 2024PESC2004 . tel-04794670

HAL Id: tel-04794670

<https://theses.hal.science/tel-04794670v1>

Submitted on 21 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT



Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats de décharge pour l'élimination de la charge organique difficilement biodégradable

Integration of electrochemical processes in a treatment train of landfill leachates for the removal of poorly biodegradable organic compounds

Thèse de doctorat de l'Université Gustave Eiffel (UGE)
et de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB)

École doctorale n° 531, Sciences, ingénieur et environnement – ED SIE Génie des procédés

Thèse préparée en cotutelle au Laboratoire **Géomatériaux et Environnement (UGE)**
et au Laboratoire **Génie de la Réaction (USTHB)**

sous la direction de **Mehmet A. OTURAN**, Professeur émérite (UGE)

et **Souad BOUAFIA**, Professeur (USTHB),

la co-direction de **Bruno TASSIN**, Directeur de Recherche (Ecole des Ponts ParisTech),

le co-encadrement de **Clément TRELLU**, Maître de conférences (UGE),

Thèse soutenue à l'Université des sciences et de la technologie
Houari Boumediène, le 25 janvier 2024, par

Nabil MOSTEFAOUI

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative :

Emmanuel MOUSSET, Chargé de recherche, CNRS

Hakim LOUNICI, Directeur de recherche, Université de Bouira

Clémence COETSIER, Maître de conférences, Univ. Toulouse III

Malika CHABANI, Professeur, USTHB

Noureddine NASRALLAH, Professeur, USTHB

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Président du jury

Examineur

Remerciements

Je voudrais profiter de cette occasion pour exprimer ma sincère gratitude à tous ceux qui m'ont aidé lors de mes études doctorales à l'Université Gustave Eiffel et à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. Les conseils, l'aide et le grand soutien inestimable de toutes ces personnes ont été indispensables à la réalisation de mon travail de thèse.

Tout d'abord, je voudrais exprimer mes sincères remerciements au Professeur Mehmet A. Oturan, Professeur Souad C. Bouafia et au Professeur Bruno Tassin, pour leur intendance et leurs précieux conseils qu'ils m'ont prodigués. Leur remarquable attitude de recherche a été une source d'inspiration pour moi.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude au Dr Clément Trelu. Son soutien inestimable et ses encouragements m'ont accompagné tout au long de mon parcours de thèse. Ses précieux conseils ont enrichi mes connaissances en électrochimie et ont renforcé mes compétences en recherche. Sa disponibilité et sa gentillesse ont été des atouts inestimables.

Mes remerciements vont également au Dr Nihal Oturan pour son assistance technique précieuse et son soutien constant. Je suis reconnaissant envers les membres de mon comité de thèse, Pr Karine Groenen Seranno, Pr Malika Chabani et Dr Yoan Pechaud, pour leurs retours constructifs et leurs conseils éclairés qui ont grandement contribué à l'amélioration de mon étude.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements au Professeur Malika Chabani, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Emmanuel Mousset, à Clémence Coetsier et à Nouredine Nasrallah pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers mes collègues pour leur soutien professionnel et leur collaboration fructueuse. Un grand merci à Maxim Gibert-vilas, Camille Muller et Théo Isigkeit pour leur précieuse contribution à mes travaux de laboratoire. Je tiens également à remercier le Professeur Stéphanie Rossano pour son aide administrative précieuse.

Enfin, un immense merci à ma famille pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants. Leurs présences a été une source de réconfort et de motivation tout au long de mon parcours doctoral, nourrissant ma détermination et éclairant chaque étape de mon chemin académique.

Table des matières

Abstract.....	11
Résumé.....	13
Liste des figures.....	15
Liste des tableaux.....	21
Liste des abréviations	22
Chapitre I Introduction générale.....	24
Chapitre II Etude bibliographique.....	32
I. La gestion des décharges	33
I.1. Introduction	33
I.2. Fonctionnement d'une décharge d'ordures ménagères	34
I.2.1. Phase d'évolution aérobie	36
I.2.2. Phase d'évolution anaérobie (fermentation)	36
I.2.3. Phase de maturation.....	40
I.3. Caractéristiques des lixiviats de décharge	40
I.3.1. Lixiviat acétogène.....	40
I.3.2. Lixiviat intermédiaire	41
I.3.3. Lixiviat méthanogène.....	41
I.4. Composition des lixiviats.....	43
I.4.1. La matière organique dissoute (MOD).....	43

Table des matières

I.4.2. Les composés inorganiques	44
I.4.3. Les métaux lourds	45
I.5. Les filières de traitement des lixiviats	48
I.5.1. Les traitements biologiques	48
I.5.2. Les traitements physico-chimiques	49
I.5.3. Traitement membranaire.....	51
I.6. Conclusion	55
II. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA)	56
II.1. Introduction	56
II.2. Principe de base	56
II.3. Oxydation électrochimique.....	57
II.3.1. Oxydation anodique par les radicaux hydroxyles	57
II.3.2. Oxydation électrochimique médiée par d'autres espèces oxydantes	59
II.3.3. Electro-Fenton.....	61
II.3.4. Electrocoagulation	62
II.4. Domaines d'application des PEOA	63
II.5. Paramètres clés pour évaluer l'efficacité des procédés électrochimiques pour le traitement de l'eau.....	65
II.5.1. Suivi de la qualité de l'eau traitée	65
II.5.2. Efficacité du courant ou rendement faradique (EC)	68
II.5.3. Consommation énergétique (CE).....	68

Table des matières

II.5.4. Densité de courant limite.....	69
II.6. Mise en place des PEOA.....	70
II.6.1. Influence de la nature des électrodes	70
II.6.2. Influence des conditions opératoires	72
II.6.3. Densité de courant.....	73
II.6.4. pH de l'effluent	74
II.6.5. Influence de la nature et de la concentration des composés organiques.....	75
II.6.6. Influence de la composition de l'effluent sur la formation d'autres espèces oxydantes	76
III. Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats de décharge	77
III.1. Elimination des polluants organiques.....	77
III.1.1. Procédé d'oxydation anodique	77
III.1.2. Electro-Fenton	79
III.1.3. Electrocoagulation	81
III.2. Elimination de la charge azotée.....	83
III.3. Formation de sous-produits indésirables	83
III.4. Consommation énergétique (CE).....	85
III.5. Couplage des PEOA avec un traitement biologique	86
III.6. Avantages, inconvénients et questions de recherche	87
Chapitre III Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques.....	89
I. Produits chimiques.....	90

Table des matières

II. Mise en place des procédés électrochimiques	90
II.1. Oxydation anodique.....	90
II.2. Electro Fenton.....	91
II.3. Electrocoagulation	93
III. Méthodes analytiques.....	94
III.1. Turbidité, pH, conductivité et potentiel redox	94
III.2. Chromatographie ionique (CI)	94
III.3. Demande chimique en oxygène (DCO).....	95
III.4. Carbone organique total dissous (COT).....	95
III.5. Protocole pour la mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)	96
III.6. Analyses chimique par spectrométrie d'émission optique avec plasma inductivement couplé (ICP-OES).....	98
III.7. Spectroscopie de fluorescence 3D.....	98
IV. Rendement faradique et consommation énergétique.....	100
Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts du centre d'enfouissement technique d'Alger.....	102
I. Introduction.....	103
II. Résultats et discussion	104
II.1. Caractérisation de l'effluent brut.....	104

Table des matières

II.2. Influence de la nature des électrodes (DDB vs OMM) et de l'intensité du courant pour l'élimination de la charge organique du lixiviat de décharge par le procédé d'oxydation anodique (OA)	106
II.3. Bilan sur la consommation énergétique du procédé d'oxydation anodique	112
II.4. Evolution de la matrice inorganique lors du traitement par OA	115
II.5. Influence de la nature des électrodes (DDB, OMM, Pt) pour l'élimination de la charge organique du lixiviat de décharge par le procédé électro-Fenton (EF)	117
III. Conclusions	125
Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger.....	127
I. Introduction.....	128
II. Résultats et discussion	128
II.1. Filière de traitement actuelle : état des lieux et problématiques	128
II.2. Intégration du procédé d'électrocoagulation en amont ou en aval du bioréacteur à membrane	134
II.3. Intégration du procédé d'oxydation anodique en tête de filière, en aval de l'électrocoagulation ou en aval du bioréacteur à membrane	139
II.4. Est-ce que les traitements électrochimiques peuvent permettre d'améliorer la biodégradabilité de l'effluent afin d'augmenter le rendement du BRM ?	151
II.5. Bilan sur les consommations énergétiques des procédés électrochimiques.....	154
III. Conclusions	157

Table des matières

Chapitre VI Conclusions générales et perspectives.....	159
I. Conclusions générales.....	160
II. Perspectives	163
Références bibliographiques.....	166

Abstract

This thesis has been focused on using electrochemical processes for the treatment of a real landfill leachate, sampled at the municipal landfill site of Algiers. Such treatment represents a major challenge for conventional methods because of the high load of poorly biodegradable organic compounds. Three electrochemical processes have been studied, including two electrochemical advanced oxidation processes (anodic oxidation (AO) and electro-Fenton (EF)) and the electro-coagulation (EC) process. The first objective was to emphasize both advantages and drawbacks of each process as well as to better understand the underlying mechanisms during the treatment of this complex effluent. The second objective was to bring information required for a better evaluation of the most suitable position of these processes within a full treatment train, particularly by taking into consideration the combination with a biological treatment. This work was performed in the framework of a collaborative project funded by the PHC Tassili (Algeria / France).

First, AO and EF processes were studied in batch reactor at laboratory scale. Different anode and cathode materials were compared in order to select the most relevant configuration of the removal organic compounds from raw landfill leachates. The AO process using a boron-doped diamond anode (BDD) appeared as the most suitable for removing the organic load. The production of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) at the surface of the BDD anode allowed for non-selective mineralization of the dissolved organic matter. For example, 81% of the total organic carbon was removed after 6 h of treatment at 500 mA. However, some drawbacks of the process have also been pointed out. The first one was related to the energy consumption that was required for achieving a high mineralization yield. The latter operating conditions

Résumé

corresponded to an energy consumption of 116 kWh m⁻³. The second drawback was associated to the partial elimination of the nitrogen load of the effluent. The third one was the oxidation of Cl⁻ ions to undesired chemical species such as ClO₃⁻ and ClO₄⁻ ions.

Integration of AO in a full treatment train represents a potential solution for taking advantage of the non-selectivity of AO for removal of organic compounds, while limiting the drawbacks previously highlighted. Particularly, the combination of AO with an EC process and a biological treatment was studied. The main objective is to decrease the current density and the treatment time required for the AO process. The obtained results showed that the EC process is able to contribute to a partial removal of the organic load (40%) with low energy consumption (2,8 kWh m⁻³). However, the management of sludge would represent an additional issue. Then, it was observed that applying AO process at 200 mA during 4 h (corresponding to an energy consumption of 21 kWh m⁻³) allows for increasing this mineralization yield to 65%. Interestingly, experimental data also showed that this treatment step increased the biodegradability of the residual organic load. Therefore, a synergistic effect might be expected for removing the organic load when combining the AO process with the membrane bioreactor currently operated at the municipal landfill of Algiers. Moreover, reducing the electric charge used for AO strongly decreased the formation of ClO₃⁻ and ClO₄⁻ ions (respectively 6 and 4 times lower concentration than after 6 h of treatment at 500 mA). Overall, using the AO as a pre-treatment before the membrane bioreactor was observed as a more promising strategy compared to a post-treatment as regards to (i) the optimization of the energy consumption and (ii) the minimization of formation of ClO₃⁻ and ClO₄⁻ ions. Besides, the data obtained from the municipal landfill site showed that the membrane bioreactor allowed for efficient removal of the nitrogen load.

Résumé

This study showed that a full treatment train, including EC and AO processes as pre-treatment before the membrane bioreactor, seems a promising strategy for reducing the residual organic load at the outlet of this treatment train. It would represent a solution for decreasing the amount of concentrates that are generated by the subsequent treatment steps based on membranes processes (nanofiltration, reverse osmosis).

Résumé

Cette thèse a porté sur l'exploitation du potentiel des procédés électrochimiques pour le traitement d'un lixiviat de décharge réel, prélevé au niveau du centre d'enfouissement technique d'Alger. Ce traitement représente un défi majeur pour les méthodes conventionnelles en raison notamment de la présence d'une forte charge en matière organique difficilement biodégradable. Trois procédés électrochimiques ont été étudiés, incluant deux procédés électrochimiques d'oxydation avancée (l'oxydation anodique (OA) et l'électro-Fenton (EF)) et le procédé d'électrocoagulation. Le premier objectif a été de mettre en évidence les avantages et les limites de chaque procédé et de mieux comprendre les mécanismes impliqués au cours du traitement de cet effluent complexe. Le second objectif a été d'apporter des éléments de réponse sur la position la plus pertinente que pourrait occuper ces procédés dans une filière de traitement complète, en prenant notamment en compte le potentiel couplage avec un traitement biologique. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre d'un programme de recherche collaboratif soutenu par le PHC Tassili (Algérie / France).

Résumé

En premier lieu, les procédés d'OA et EF ont été étudiés en réacteur discontinu à l'échelle du laboratoire. Différents matériaux d'anode et de cathode ont été comparés afin de sélectionner la configuration la plus pertinente pour l'élimination des espèces organiques présentes dans le lixiviat de décharge brut (non-traité). Le procédé d'OA utilisant une électrode en diamant dopé au bore (DDB) est apparu le plus approprié pour l'élimination de la charge organique. La production de radicaux hydroxyles à la surface de l'anode DDB permet une minéralisation non sélective de la matière organique dissoute. Par exemple, 81% du carbone organique totale (COT) a pu être éliminé après 6 h de traitement à 500 mA. Cependant, différentes limites du procédé ont également été pointées. La première est liée à la consommation énergétique nécessaire pour atteindre un rendement élevé de minéralisation. Les conditions opératoires précitées correspondent ainsi à une consommation énergétique de 116 kWh m⁻³. Le second inconvénient est lié à l'élimination partielle de la charge azotée. Le troisième est lié à l'oxydation des ions Cl⁻ jusqu'en espèces chimiques indésirables tels que les ions ClO₃⁻ et ClO₄⁻.

L'intégration du procédé d'OA dans une filière de traitement peut être envisagé afin d'utiliser l'avantage lié à l'oxydation non-sélective de la matière organique tout en essayant de pallier les limites mises en évidence. En particulier, il a été étudié la combinaison de l'OA avec le procédé d'EC et un traitement biologique. L'objectif principal est de réduire la densité de courant et le temps de traitement nécessaire pendant le procédé d'OA. Il a ainsi été montré que l'application de l'EC pour le traitement du lixiviat brut (non-traité) peut contribuer à une élimination partielle de la charge organique (40%) avec une faible consommation énergétique (CE) (2,8 kWh m⁻³). Cependant, la gestion des boues produites constituerait une problématique supplémentaire à étudier. Il a ensuite été montré que l'application du procédé d'OA à 200 mA

Résumé

pendant 4 h (correspondant à une consommation énergétique de 21 kWh m⁻³) permet d'augmenter ce rendement de minéralisation à 65%. De manière prometteuse, il a également été observé que cette étape de traitement permet d'améliorer la biodégradabilité de la charge organique résiduelle. Cela permet ainsi de pouvoir envisager un effet synergétique pour l'élimination de la charge organique lors d'un potentiel couplage avec le bioréacteur à membrane actuellement installé sur le site du centre d'enfouissement technique d'Alger. De plus, la réduction de la charge électrique permet de réduire fortement la formation des ions chlorates et perchlorates au cours du procédé d'OA (respectivement par un facteur 6 et 4 par rapport au traitement à 500 mA pendant 6 h). Une étude comparative a également montré que l'utilisation du procédé d'OA en tant que prétraitement (en amont du bioréacteur à membrane) est plus prometteuse que son utilisation en tant que post-traitement, que ce soit au niveau de la consommation énergétique que de la minimisation de la formation des ions ClO₃⁻ et ClO₄⁻. Par ailleurs, les résultats obtenus sur site montrent que le bioréacteur à membrane peut être adapté pour une élimination efficace de la charge en azote.

Une filière intégrant un procédé d'EC et d'OA en amont du bioréacteur à membrane semble donc pouvoir permettre de réduire fortement la charge organique résiduelle en sortie de cette chaîne de traitement. Cela permettrait notamment une forte réduction des concentrats formés lors des étapes suivantes impliquant des procédés membranaires (nanofiltration, osmose inverse).

Liste des figures

Figure I-1 Filière de traitement actuel au niveau de centre d'enfouissement HAMICI.....	31
Figure II-1 Exemple de fonctionnement d'un centre d'enfouissement technique de déchets ménagers et assimilés municipal (Nanda et al., 2021).	35
Figure II-2 Principales étapes de dégradation anaérobie des déchets (Billard, 2001; El-Fadel et al, 2000).....	37
Figure II-3 Evolution de la production de biogaz (a) et de la composition des lixiviats (b et c) au cours de la dégradation des déchets à l'intérieur d'une décharge d'ordures ménagers. Avec I : Phase d'évolution aérobie, II : Phase d'hydrolyse, III : Phase méthanogène instable, IV : phase méthanogène stable, V : Phase de stabilisation. (Billard, 2001; Lanini, 1998).....	39
Figure II-4 Schéma des phénomènes impliqués au cours de l'oxydation électrochimique de composés organiques à la surface de d'anode (Comninellis, 1994).....	59
Figure II-5 Schéma des principales voies de réaction pour l'oxydation électrochimique des matières organiques dans l'eau en présence de chlorures (Martínez-Huitle et al., 2015).	60
Figure II-6 représentation schématique des réactions principales ayant lieu au cours du procédé EF dans une cellule divisée (Oturán et Aaron, 2014).....	62
Figure II-7 Diagramme de spéciation pour le système chlore-eau calculé pour l'électrolyse de 0,1 M d'ions chlorure (Martínez-Huitle et Brillas, 2009).	74
Figure II-8 Formation des sous-produits halogènes durant le traitement électrochimique (Chaplin, 2019).	85
Figure III-1 Vu schématique du réacteur pour le procédé d'oxydation anodique et photographies des électrodes utilisées.....	91

Liste des figures

Figure III-2 Vu schématique du réacteur pour le procédé électro-Fenton et photographies des électrodes utilisées.....	92
Figure III-3 Dispositif expérimentale d'électrocoagulation. (A) Schéma de principe et (B) Photographie de l'expérience réelle.....	94
Figure III-4 Appareil pour la chromatographie ionique avec une colonne cationique (A) et une colonne anionique (B).....	95
Figure III-5 Photographie de l'appareil de mesure du carbone organique total.....	96
Figure III-6 Appareil Spectrométrie d'émission atomique avec plasma inductif.....	98
Figure III-7 Localisation des pics EEM basées sur les données de la littérature et les limites de longueur d'onde d'excitation et d'émission définies de manière opérationnelle pour les cinq régions EEM (lignes en pointillé).....	100
Figure IV-1 Evolution de la concentration en carbone organique total dissous (COT / COT ₀) au cours du traitement du lixiviat brut par oxydation anodique en utilisant une anode en DDB (a) ou en OMM (b) (COT ₀ = 1,62 g L ⁻¹). Différentes intensités de courant sont appliquées.....	108
Figure IV-2 Evolution de la turbidité au cours de l'oxydation anodique de l'effluent brut par une anode DDB (a) et OMM (b), et de potentiel Redox par une anode DDB (c), OMM (d).....	111
Figure IV-3 Evolution du pH au cours de l'oxydation anodique de lixiviat brut avec une anode DDB.....	112
Figure IV-4 Evolution de consommation énergétique après 6 h de traitement par oxydation anodique du lixiviat brut avec une anode en DDB, en fonction de l'intensité du courant. La consommation énergétique est exprimée en kWh (kg COT) ⁻¹ (par kg de COT éliminé) (a) ou en kWh m ⁻³ (par m ³ d'eau traitée) (b).....	115

Liste des figures

- Figure IV-5** Evolution de la concentration en Cl^- , ClO_3^- et ClO_4^- au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA avec une anode en DDB. Les Figures (a) et (b) montrent les mêmes résultats, mais avec une échelle différente pour l'axe des ordonnées.....117
- Figure IV-6** Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence du lixiviat brut (a), et de l'effluent après ajustement du pH à 3 (b). Rapport entre les volumes de fluorescence de lixiviat à pH 3 et les volumes de fluorescence du lixiviat brut.....120
- Figure IV-7** Evolution de la charge organique (COT) au cours du procédé électro Fenton pour le traitement du lixiviat brut par une anode en DDB, en OMM et en Pt à 500 mA.....121
- Figure IV-8** Evolution du potentiel redox au cours du procédé d'oxydation anodique et du procédé électro-fenton lors du traitement du lixiviat brut, en utilisant une anode en DDB et une intensité de 500 mA.....123
- Figure IV-9** Evolution de la turbidité au cours de l'oxydation anodique et de l'electrofenton de lixiviat par une anode DDB à 500 mA.....124
- Figure V-1** Schéma récapitulatif de la filière actuelle : suivi de l'évolution de la charge en matière organique et en azote au cours du traitement.....132
- Figure V-2** Evolution de la matrice fluorescence 3D entre l'effluent brut (a) et la sortie du bioréacteur à membrane (b). Volumes de fluorescence (c) et volumes normalisés de fluorescence (d) dans les différentes zones pour l'échantillon de l'effluent brut. Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et la sortie du bioréacteur à membrane (e).....133
- Figure V-3** Evolution de la charge organique (COT) (a), de la turbidité (b), du pH (c), et de la concentration en fer dissous (d) au cours de l'électrocoagulation de l'effluent brut.....136

Liste des figures

- Figure V-4** Matrices de fluorescence 3D de l'effluent brut (a) et de l'effluent après 3 h de traitement par électrocoagulation (b). Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et l'effluent après 3 h d'électrocoagulation (c).....137
- Figure V-5** Evolution de la charge organique (COT) au cours du procédé d'électrocoagulation de l'effluent en sortie du bioréacteur à membrane.....138
- Figure V-6** Evolution de la concentration en carbone organique total (COT) au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA (a) ($COT_0 = 1,1 \text{ gC L}^{-1}$), de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA (b) ($COT_{EC} = 0,59 \text{ gC L}^{-1}$) et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA (c) ($COT_{Sortie\ BRM} = 0,54 \text{ gC L}^{-1}$). Abattement de la concentration en COT de l'effluent brut par différentes stratégies de traitement (d).....142
- Figure V-7** Matrices de fluorescence 3D de l'effluent brut (a), après 1 de traitement (b) et après 4 h de traitement (c) par le procédé d'oxydation anodique à 500 mA. Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et les effluents traités par oxydation anodique (d).....143
- Figure V-8** Evolution de la turbidité au cours du traitement de l'effluent brut par le procédé d'oxydation anodique à 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation par le procédé d'oxydation anodique à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) par le procédé d'oxydation anodique à 200 et 500 mA.....144
- Figure V-9** Evolution du pH au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA.....145
- Figure V-10** Evolution de la concentration en azote total ($N_{O_Brut} = 0,96 \text{ g L}^{-1}$, $N_{O_Electrocoagulé} = 0,92 \text{ g L}^{-1}$, $N_{O_Sortie_BRM} = 0,46 \text{ g L}^{-1}$) (a), et de la concentration en nitrates (b) au cours du

Liste des figures

traitement par oxydation anodique à 500 mA de l'effluent brut, de l'effluent après électrocoagulation et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation).....146

Figure V-11 Evolution de la concentration en Cl^- (a), ClO_3^- (b) et ClO_4^- (c) au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 200 et 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA.....146

Figure V-12 Evolution du ratio entre la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande en oxygène de l'échantillon, en fonction du temps d'inoculation. Différents échantillons ont été analysés : (i) l'effluent brut ($\text{COD}_0 = 4,1 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (ii) après 3 h de traitement par électrocoagulation ($\text{DCO}_0 = 1,7 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (iii) après 3 h de traitement par électrocoagulation et oxydation anodique à 200 mA pendant 4 h ($\text{DCO}_0 = 0,94 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (iv) en sortie du bioréacteur à membrane (sans aucun autre traitement en amont) ($\text{DCO}_0 = 1,48 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (v) après traitement par oxydation anodique à 200 mA pendant 4 h de l'effluent en sortie du bioréacteur à membrane ($\text{DCO}_0 = 0,85 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$).....153

Figure V-13 Consommation énergétique associé aux différents traitements : (i) compresseurs utilisés pour le BRM, (ii) 2 h de traitement de l'effluent brut par électrocoagulation, (iii) 6 h de traitement de l'effluent brut par oxydation anodique à 500 mA, (iv) 4 h de traitement de l'effluent électrocoagulé par oxydation anodique à 200 mA, (v) 4 h de traitement de l'effluent en sortie de BRM par oxydation anodique à 200 mA. Les consommations énergétiques sont données en kWh par m^3 d'eau traitée.....155

Liste des tableaux

Tableau II-1 Principales caractéristiques des différents types de lixiviat (Tałałaj et al., 2019; Wijekoon et al., 2022).	42
Tableau II-2 Synthèse des valeurs reportées dans la littérature pour les principaux paramètres permettant la caractérisation d'un lixiviat.	47
Tableau II-3 Comparaison des procédés conventionnels pour le traitement des lixiviats.....	54
Tableau II-4 Principales applications des procédés électrochimiques dans le traitement des effluents.	64
Tableau II-5 Équations caractérisant la progression de la demande chimique en oxygène et de l'efficacité du courant lors du procédé d'oxydation anodique des substances organiques (Cañizares et al., 2003).	70
Tableau II-6 quelques résultats d'application de procédé d'oxydation électrochimique pour le traitement des lixiviats de décharge.	78
Tableau II-7 Résumé des résultats récents réalisés avec les pocédés électrochiques d'électrofenton pour le traitement des lixiviats de décharge.	80
Tableau II-8 quelques résultats d'application de procédé d'électrocoagulation pour le traitement des lixiviats de décharge.	82
Tableau III-1 Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	90
Tableau III-2 Plage de mesure correspondante aux volumes des échantillons.....	97
Tableau IV-1 Principales caractéristiques du lixiviat brut utilisé dans cette étude. Ces valeurs sont comparées aux normes algériennes pour le rejet de ce type d'effluent dans l'environnement.....	105

Liste des abréviations

AH : Acides humiques

AHA : Acide haloacétique

AGV : Acides gras volatils

AF : Acides fulviques

BTEX : Benzène, le toluène, l'éthylbenzène, et les xylènes

BRM : Bioréacteur à membrane

CAPEX : Les coûts d'investissement

CE : Consommation énergétique

CET : Centre d'enfouissement technique

COP : Composés organophosphorés

COT : Carbone organique totale

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

DDB : Diamant dopé au bore

EC : Electrocoagulation

EC : Efficacité de courant

EF : Electro-Fenton

EAP : Esters d'acide phtalique

Em : Emission

Ex : Excitation

HAP : Hydrocarbures polyaromatiques

HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance

Liste des abréviations

IB₁₅ : Indice de biodégradabilité après 15 jours d'inoculation

j_{lim} : Densité de courant limite

k_m : Coefficient de transfert de matière

MES : Matières en suspensions

MOD : Matière organique dissoute

NF : Nanofiltration

OA : Oxydation anodique

OE : Oxydation électrochimique

OPEX : Les coûts d'exploitation

OI : Osmose inverse

OMS : L'organisation mondiale de la santé

PEOA : Procédés électrochimiques d'oxydation avancée

THM : Trihalométhanes

XOC : Composés organiques xénobiotiques

Chapitre I

Introduction générale

Introduction générale

La croissance de la population mondiale et l'industrialisation rapide au cours des dernières années entraînent la production de quantités importantes de déchets. Il existe plusieurs stratégies de gestion des déchets (recyclage, incinération, ...), mais la mise en décharge dans des centres d'enfouissement techniques reste aujourd'hui une voie importante à l'échelle mondiale (Gautam et al., 2019). Les déchets solides enfouis dans les décharges subissent alors plusieurs changements physico-chimiques. En particulier, la percolation de l'eau (humidité des déchets, infiltration d'eau de pluie) au travers du lit de déchet génère un effluent liquide hautement concentré, appelé lixiviat de décharge (Fernandes et al., 2015; Peng, 2017). La composition de ces lixiviats dépend de différents paramètres, tels que le type de déchets, les conditions climatiques, la stratégie de gestion de la décharge, l'humidité des déchets / la pluviométrie, et l'âge de la décharge (Reinhart et Townsend, 1997; Farrokhi et al., 2015). Ces lixiviats sont souvent définis comme des eaux usées dangereuses et fortement polluées. Ils peuvent contenir de grandes quantités de matière organique et d'azote, ainsi que des métaux lourds, des substances organochlorées et des ions inorganiques (Oturán et al., 2015). Ils ont été identifiés comme sources potentielles de contamination des aquifères souterrains et des eaux de surface lorsqu'ils ne sont pas correctement traités.

Actuellement, la mise en place d'une stratégie de traitement basée sur la mise en place d'un bioréacteur à membrane (BRM), suivi d'une unité de nanofiltration (NF), voire d'osmose inverse (OI), est une des options les plus souvent envisagées pour le traitement de ces lixiviats de décharge (El Kateb et al., 2019). Cependant, les concentrats issus des traitements membranaires restent compliqué et/ou coûteux à gérer. Ils contiennent des concentrations élevées en matières organiques faiblement biodégradables ainsi que des concentrations

élevées en métaux lourds et ions inorganiques. Cela pose notamment des problèmes en termes de colmatage et de durée de vie des membranes utilisées (Fernandes et al., 2014b; Cui et al., 2018). Par ailleurs, l'utilisation de procédés d'adsorption est parfois également envisagée pour l'élimination de la matière organique réfractaire à la sortie du traitement biologique. Cependant, leur pertinence est limitée par les fortes concentrations en matière organique, qui impliquent la consommation de quantités très importantes de matériau adsorbant. Face à ce type d'effluents complexes, il apparaît donc que les méthodes conventionnelles de traitement présentent des limites significatives. Il existe donc un enjeu important lié au développement de nouvelles technologies de traitement adaptées aux problématiques spécifiques de ce type d'effluent (Fernandes et al., 2015).

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) sont actuellement développés pour leur capacité à éliminer de manière non-sélective une large gamme de polluants organiques, y compris les polluants émergents tels que les résidus pharmaceutiques, les pesticides ou encore les composés perfluorés (Chaplin, 2014; Oturan et Aaron, 2014). En particulier, le procédé d'oxydation anodique (OA), également connu sous le nom d'oxydation électrochimique (OE) atteint aujourd'hui un niveau de maturité technologique compatible avec de possibles applications à échelle réelle (Brillas et Martínez-Huitle, 2015). Il repose sur l'utilisation de matériaux permettant notamment la formation de radicaux hydroxyles à partir de l'oxydation de l'eau à la surface d'un matériau d'anode adapté (Radjenovic et Sedlak, 2015; Panizza et Cerisola, 2009) (Equation I-1). Ces radicaux hydroxyles ont la capacité d'oxyder de manière non-sélective avec une large gamme de molécules organiques. Le matériau le plus largement développé est aujourd'hui le diamant dopé au bore (DDB) (Oturan, 2021; Ganiyu, Martínez-Huitle, et Oturan, 2021; Oturan, 2014). Pour le traitement de faibles concentrations

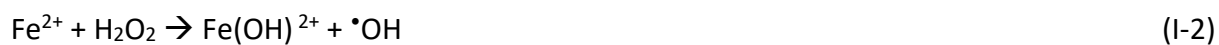
en polluants, ce procédé d'électro-catalyse hétérogène est souvent limité par le transport de matière des molécules organiques depuis la solution vers la surface de l'électrode où les espèces oxydantes sont produites (Trellu et al., 2016a; Oturan, 2021; Donaghue et Chaplin, 2013a; Sirés et al., 2014). Il est cependant possible de s'affranchir de cette limitation lors du traitement d'effluents concentrés (Deng et Englehardt, 2007). De plus, ce type de procédé présente plusieurs avantages liés à sa facilité de mise en place et à sa pertinence pour des systèmes de traitement des eaux usées décentralisés (Oturan et Aaron, 2014; Mousset et al., 2018), notamment en raison de l'absence d'utilisation de produits chimiques lorsque la conductivité de l'effluent à traiter est suffisante.



Les lixiviats de décharge constituent un exemple d'effluent concentré pour lequel les procédés conventionnels de traitement (notamment les procédés biologiques) ne permettent pas d'atteindre des rendements suffisants d'élimination de la charge organique (Anglada, Urriaga, et Ortiz, 2009a). Le développement du procédé d'OA peut donc s'avérer une opportunité pour le traitement de ce type d'effluent (Martínez-Huitle et Brillas, 2009; Deng et Englehardt, 2007a; Hien et al. 2022a; Nidheesh et al., 2019; Yu et al., 2014). Ce traitement pourrait également participer à l'élimination de la charge azotée (Ghanbari et al., 2020; Liu et al., 2023).

Dans le cadre de cette thèse, l'efficacité du procédé d'OA est également comparée à celle du procédé électro-Fenton (EF). Contrairement au procédé d'OA, le procédé EF repose sur l'utilisation d'un matériau de cathode adapté. Ce matériau doit permettre la formation des réactifs impliqués dans la réaction de Fenton (Equation I-2) pour la formation des $^{\bullet}OH$. En effet, H_2O_2 est obtenue par réduction de l' O_2 dissous (Equation I-3) tandis que Fe^{2+} est

également continuellement régénéré par réduction à la cathode (Equation I-4) (Trellu et al., 2021).



Ces PEOA présentent cependant certains inconvénients, notamment en ce qui concerne (i) la consommation énergétique et (ii) la formation de sous-produits chlorés indésirables (Radjenovic et Sedlak 2015b; Donaghue et Chaplin 2013b; Bergmann et al, 2009; Neodo et al. 2012). C'est pourquoi le couplage de ces procédés avec des procédés moins gourmands en énergie apparaît actuellement comme une approche potentiellement pertinente.

L'électrocoagulation (EC) pourrait être l'un de ces procédés. Le procédé d'EC a notamment montré des résultats intéressants pour le traitement d'effluents industriels (Labanowski et al., 2010; Asselin et al. 2008). En utilisant des électrodes de fer, ce procédé implique (i) l'oxydation de l'anode sacrificielle selon l'équation I-5, (ii) la réduction de l'eau à la cathode selon l'équation I-6 (Bayramoglu et al., 2006; Chen et al., 2000). Le fer libéré à l'anode permet la formation d'hydroxydes de fer selon l'équation I-7. L'élimination d'une fraction des composés organiques dissous est généralement expliquée par des phénomènes de co-précipitation (Dia et al., 2018). Ce procédé peut être mis en place de manière compacte et simple (sans ajout de réactif chimique) et permet potentiellement d'éliminer une partie de la charge organique d'un effluent avec un coût limité (Fernandes et al., 2014).





Les traitements biologiques constituent également une autre catégorie de procédé pour lesquels il est possible d'envisager un couplage avec les procédés d'OA et EF. Dans ce cas, il est même potentiellement possible d'obtenir un effet synergétique. En effet, il peut être envisagé la conversion des molécules mères réfractaires au traitement biologique en sous-produits plus facilement biodégradables.

L'objectif de cette thèse est donc d'illustrer le potentiel des procédés électrochimiques pour le traitement de lixiviats réels chargés en substances organiques récalcitrantes, en mettant en lumière les atouts et les limitations propres à chaque technique (OA, EF, EC). L'objectif de cette thèse est également d'apporter des éléments de réponse sur la place la plus pertinente qu'ils pourraient occuper dans une filière de traitement. Cette réflexion est indispensable pour le futur développement de ces procédés.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet Hubert Curien (PHC) Tassili (France / Algérie). Ce projet rassemble l'Université Gustave Eiffel (UGE, France) et l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (USTHB, Algérie). Il s'est centré sur un objet d'étude représentant un réel enjeu environnemental, puisque le projet a été mené en utilisant des échantillons collectés au niveau du centre d'enfouissement technique de Hamici (Alger, Algérie). Les solutions explorées ont ainsi pour objectif de participer à la réflexion autour de l'amélioration de la gestion et du traitement des lixiviats de Hamici.

Ce travail de recherche a été divisé en différents sous-objectifs, correspondant aux différents chapitres de cette thèse :

I. Etude bibliographique (Chapitre 2)

La première partie de cette thèse a été consacré à une étude bibliographique approfondie portant sur (i) la formation et les caractéristiques des lixiviats générés dans les centres d'enfouissement techniques, (ii) les techniques conventionnelles de traitement de ces effluents et les verrous technologiques associés, (iii) un résumé de l'état d'art sur les méthodes de traitement par les procédés électrochimiques.

II. Matériel et méthodes (Chapitre 3)

La seconde partie de cette thèse a pour objectif de présenter (i) les dispositifs expérimentaux mis en œuvre et (ii) les différentes méthodes analytiques mises en place pour évaluer l'efficacité des procédés étudiés et comprendre les mécanismes mis en jeu.

III. Traitement des lixiviats par OA et EF (Chapitre 4)

La troisième partie de cette thèse rapporte les résultats originaux obtenus au cours de cette thèse sur l'application des procédés d'OA et EF pour le traitement des lixiviats bruts issus du centre d'enfouissement technique de Hamici. Différents matériaux d'anode (diamant dopé au bore, oxydes métalliques mixtes, platine) et de cathode (feutre de carbone, acier inoxydable) ont été comparés. Un suivi analytique complet a permis de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu au niveau de l'élimination de la fraction dissoute et particulaire de la matière organique, ainsi qu'au niveau de l'évolution de la matrice inorganique et de la formation de sous-produits indésirables. Cette partie de l'étude a permis également de sélectionner le procédé le plus pertinent pour l'élimination de la matière organique de cet effluent.

IV. Intégration du procédé d'OA dans une filière de traitement des lixiviats (Chapitre 5)

La dernière partie de cette thèse permet de se projeter sur l'intégration du procédé d'OA dans une filière de traitement complète. Les données obtenues ont notamment pour objectif d'apporter des éléments de réponse sur la séquence de traitement la plus adaptée. Il est notamment envisagé un couplage du procédé d'OA avec un procédé d'EC et avec un traitement biologique. L'objectif est d'aboutir à une séquence de traitement qui permettrait une élimination plus efficace de la charge organique, tout en maintenant la viabilité économique du procédé. Ces résultats permettent d'envisager une amélioration de la filière de traitement actuel (Figure I-1)

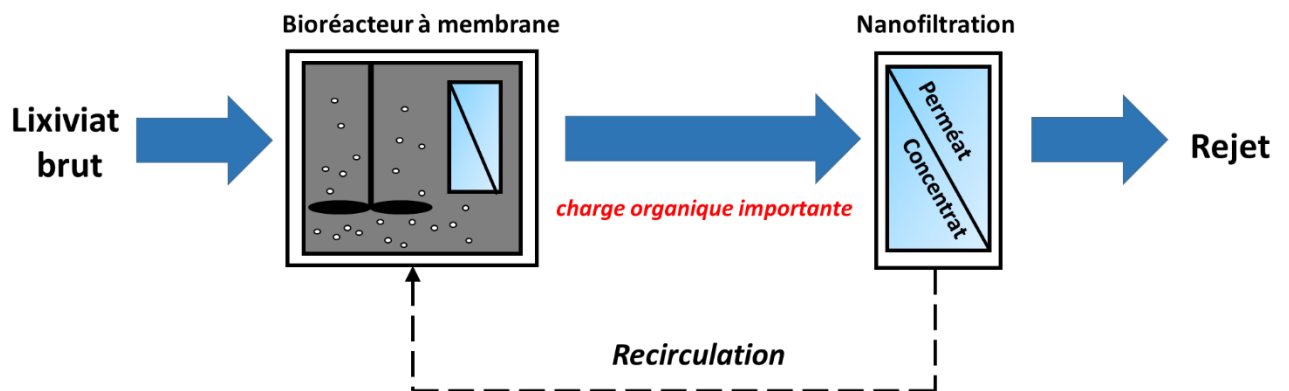


Figure I-1 Filière de traitement actuel au niveau de centre d'enfouissement HAMICI

Chapitre II

Etude bibliographique

I. La gestion des décharges

I.1. Introduction

En raison de la croissance démographique et des activités industrielles, les préoccupations environnementales liées au développement durable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. Actuellement, ces problématiques sont intégrées dans les processus décisionnels des secteurs industriels, économiques et politiques. Chaque année, des réglementations plus rigoureuses sur la pollution environnementale sont instaurées, mettant particulièrement l'accent sur la gestion des décharges municipales (Rodríguez et al., 2004). Les centres d'enfouissement techniques sont largement utilisés pour le traitement des déchets solides en raison de leurs avantages environnementaux et économiques. Cependant, les lixiviats générés à l'intérieur des décharges présentent une composition complexe avec une charge en matière organique et en azote importante ainsi que la présence de métaux lourds (Wiszniewski et al., 2006). Une mauvaise gestion menant à l'infiltration de ces effluents riches en substances toxiques dans le sol peut entraîner une pollution des eaux souterraines et des sols, présentant ainsi un danger pour la santé humaine et pour l'environnement (Guo et al., 2022).

Il est donc nécessaire de mettre en place un système de collecte de ces lixiviats permettant ensuite la mise en place de traitements par des technologies physiques, biologiques et chimiques. Les procédés biologiques représentent la solution la moins coûteuse pour l'élimination des substances organiques et azotés dans les lixiviats des décharges (Renou et al., 2008). Cependant lorsque la biodégradabilité de l'effluent diminue avec l'âge de la décharge, le traitement devient moins efficace, en raison de la présence de composés réfractaires. D'autres procédés physico-chimiques sont alors souvent appliqués pour le traitement des lixiviats contenant des substances non biodégradables tels que les procédés

membranaires (osmose inverse, nanofiltration), d'adsorption (charbon actif) ou d'oxydation chimique (Foo and Hameed, 2009).

L'objectif dans cette première partie bibliographique, est de résumer l'origine et les propriétés des lixiviats des décharges, en explicitant les principales technologies actuellement utilisées pour le traitement.

I.2. Fonctionnement d'une décharge d'ordures ménagères

Un centre d'enfouissement technique (CET) est une installation pour le stockage sécurisé des déchets, qui impliquent la maîtrise de différentes réactions bio-physico-chimiques. Ces centres permettent d'assurer la gestion d'une série de réactions complexes qui entraînent la transformation chimique, physique et biologique des déchets déposés (Trabelsi, 2011).

Chaque CET est structuré en casiers distincts pour assurer une séparation hydraulique. Cette structure garantit que chaque casier est isolé des autres, ainsi que des éléments externes tels que les nappes phréatiques ou les rivières. La géométrie précise des casiers dépend de la topographie spécifique du site. Chaque casier est ensuite segmenté en alvéoles. Cette approche permet d'optimiser l'utilisation de l'espace, de minimiser la production de lixiviats et de contrôler l'émanation des gaz (Olivier, 2003).

Du fait des variables spécifiques à chaque site (notamment au niveau géologique, hydrologique, de la nature des déchets stockés, des techniques de gestion, des normes en vigueur), chaque CET est considéré comme unique. Il est donc difficile d'établir un schéma d'évolution standard applicable à toutes ces installations. Cependant, certains phénomènes sont observables dans la majorité des CET, permettant une caractérisation de leur évolution biologique, physico-chimique, hydraulique et géotechnique (Nanda et al., 2021).

À la base de chaque casier (figure I-1), une géo-membrane étanche est installée pour prévenir toute infiltration de lixiviat dans le sol, protégeant ainsi les eaux souterraines. Les déchets déposés dans un CET sont alors soumis à différents processus de dégradation biologique. Initialement, les matières biodégradables sont décomposées par des bactéries aérobies (Marcoux, 2008). Ensuite, à mesure que la disponibilité en oxygène diminue, les bactéries anaérobies prennent le relais. Simultanément, le passage de l'eau à travers les déchets génère ce lixiviat. De plus, des réactions chimiques et biologiques conduisent à une décomposition partielle des matières, solubilisant certaines substances ou les transformant en gaz, notamment le méthane, qui est souvent capturé, évacué du casier et parfois valorisé (Abbas et al., 2009).

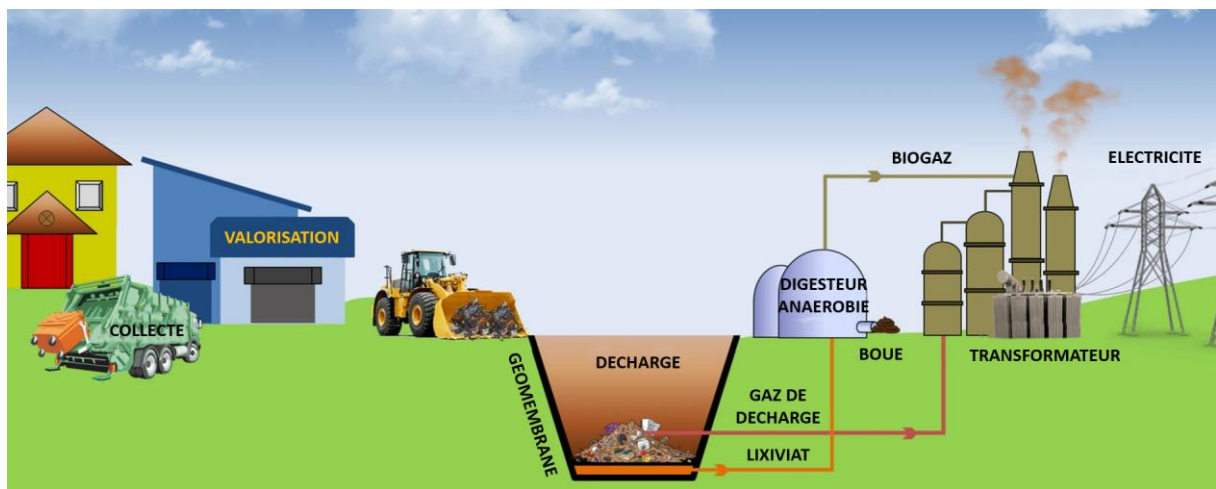


Figure II-1 Exemple de fonctionnement d'un centre d'enfouissement technique de déchets ménagers et assimilés municipal (Nanda et al., 2021).

La composition des déchets solides peut varier en fonction du lieu et du temps, mais la matière organique représente la quantité la plus importante de déchets. La majorité des matières organiques sont des composés biodégradables et peuvent se dégrader selon un processus de

réactions chimiques et biologiques (Marcoux, 2008). On distingue deux phases de digestion de la matière organique qui sont présentées dans les deux sous-sections suivantes.

I.2.1. Phase d'évolution aérobie

Les déchets enfouis subissent une phase initiale de décomposition aérobie principalement liée à l'oxygène présent entre l'espace vide des déchets à l'intérieur de la décharge. La dégradation des matières organiques facilement biodégradables par les bactéries aérobies conduit alors à la production de CO₂, d'H₂O, d'ions inorganiques et à un dégagement important de chaleur lié à la respiration des bactéries. La température s'élève jusqu'à 60°C à l'intérieur de la décharge (El-Fadel et al., 2000). Cette phase ne dure que quelques jours après la couverture de la décharge.

I.2.2. Phase d'évolution anaérobie (fermentation)

Cette seconde phase est la plus importante et mène à la formation de méthane (Lanini, 1998). Quatre étapes de dégradation constituent la phase de décomposition anaérobie pour avoir une conversion de la matière organique en méthane et en dioxyde de carbone. Le schéma présenté dans la figure II-2, illustre les différentes étapes de dégradation anaérobie à l'intérieur d'une décharge.

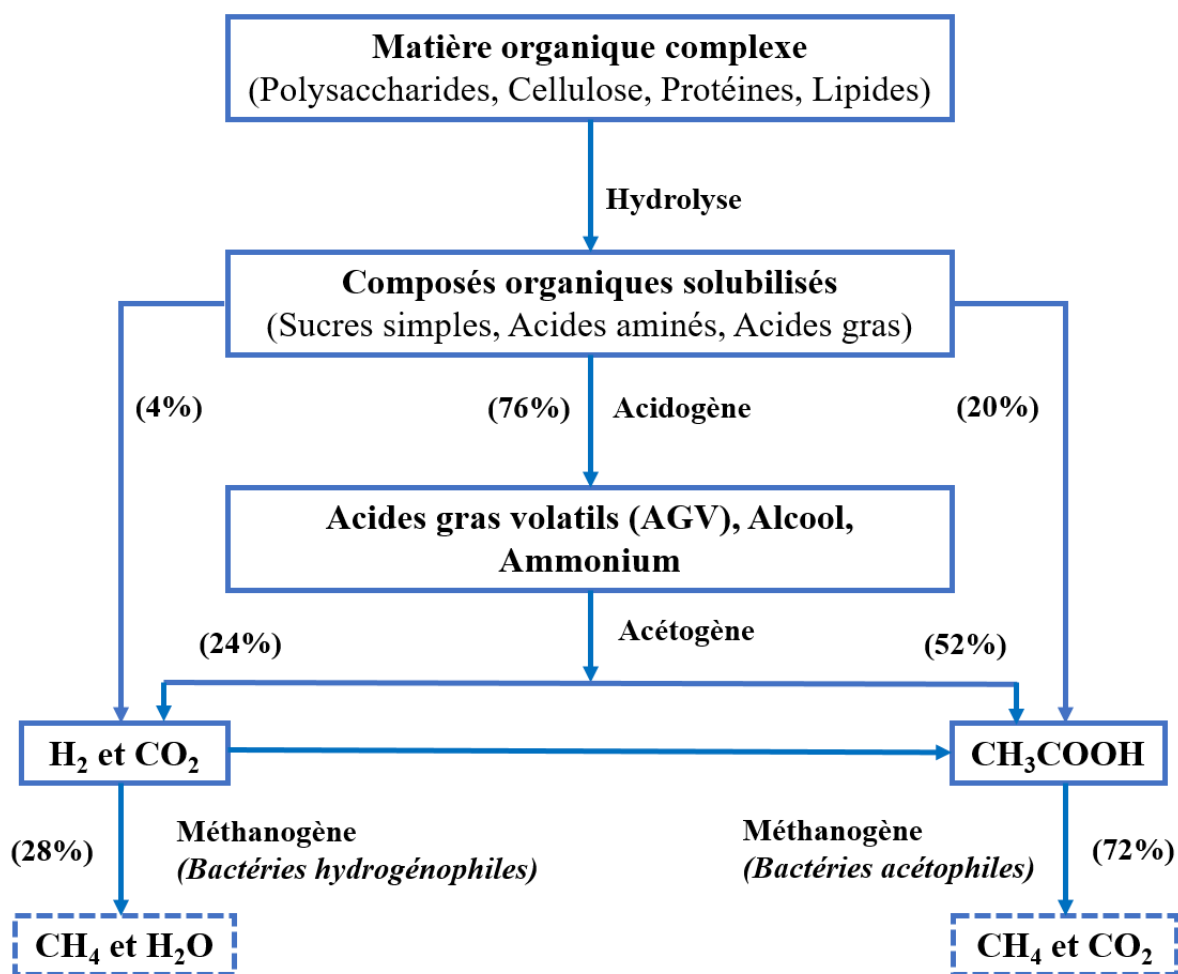


Figure II-2 Principales étapes de dégradation anaérobie des déchets (Billard, 2001; El-Fadel et al, 2000).

I.2.2.1. Phase d'hydrolyse

Cette phase marque la transition des conditions aérobies vers un environnement anaérobie. Elle se manifeste par une nette baisse du potentiel d'oxydoréduction, accompagnée d'une augmentation significative de la charge organique dissoute. Cette élévation est principalement due à la production d'acides carboxyliques (Billard, 2001). Lors de cette phase, des enzymes microbiennes, synthétisées par des bactéries hydrolytiques, agissent sur l'hydrolyse des macromolécules tels que les hydrates de carbone, les protéines et les lipides (Marcoux, 2008). Ce processus enzymatique fragmente la matière organique complexe en la

convertissant en molécules solubles plus petites, comme des sucres, des acides aminés et des acides gras. Ces composés solubles jouent alors un rôle de substrat essentiel pour les micro-organismes actifs lors de la phase ultérieure de dégradation (Lanini, 1998).

1.2.2.2. Phase acidogène (fermentation acide)

Les produits de l'hydrolyse tels que les sucres, les acides aminés, et les acides gras, sont alors convertis en acides gras volatils (AGV) et autres composés tels avec l'ammoniac, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Les lixiviat produits durant cette phase possèdent un pH acide lié à l'accumulation des AGV (Scott et al., 2005).

1.2.2.3. Phase acétogène (anaérobie stricte)

Les AGV et les alcools formés durant la phase acidogène sont transformés en acide acétique, hydrogène gazeux et en dioxyde de carbone par un groupe des bactéries appelées acétogènes. Les bactéries acétogènes peuvent aussi dégrader des dérivés aromatiques oxygénés comme les acides benzoïques et les composés phénoliques (Renou et al., 2008).

1.2.2.4. Phase méthanogène (anaérobie stricte)

Les métabolites intermédiaires précédemment formés sont alors transformés en CH_4 et en CO_2 . Cette phase se déroule dans des conditions strictement anaérobies par deux voies. Pour la première, l'acide acétique est transformé en CH_4 et en CO_2 par des bactéries appelées acétophiles. D'après Dumont et al. (1993), des gaz tels que le N_2 et l' H_2S peuvent être produits lors de cette phase. La seconde voie repose sur l'action des bactéries hydrogénophiles qui consomment le H_2 et le CO_2 pour former du CH_4 (Figure II-3). La consommation des AGV durant cette étape provoque une augmentation du pH des lixiviats qui peut atteindre une valeur

entre 7,5 et 8,5. C'est pourquoi le pH est parfois utilisé pour suivre le degré de maturation d'un lixiviat.

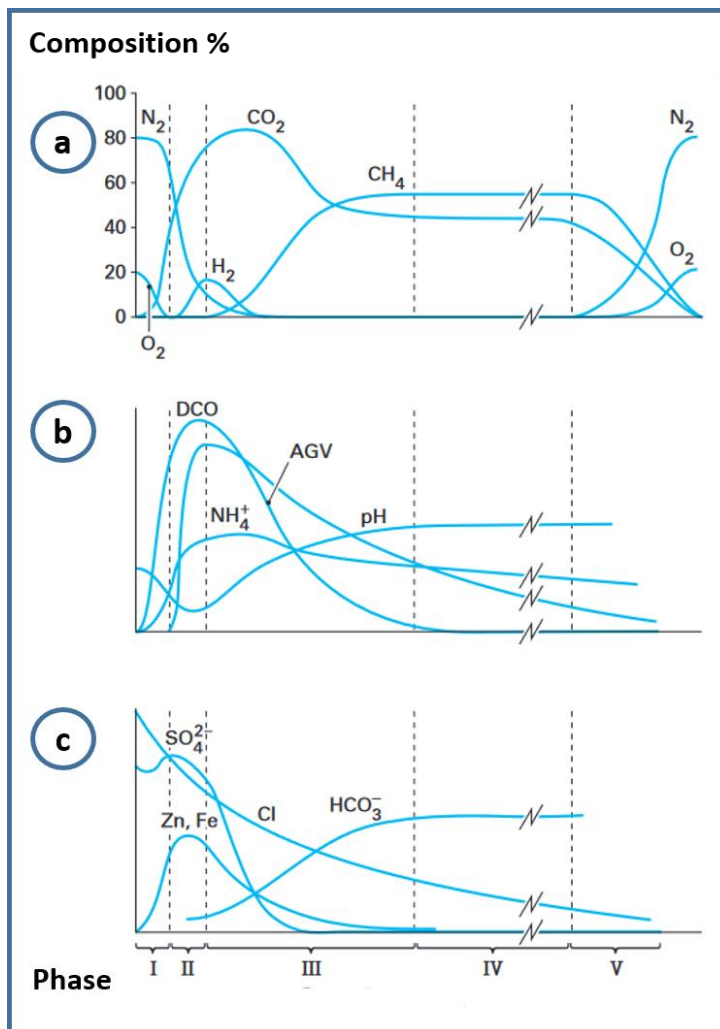


Figure II-3 Evolution de la production de biogaz (a) et de la composition des lixiviat (b et c) au cours de la dégradation des déchets à l'intérieur d'une décharge d'ordures ménagers. Avec I : Phase d'évolution aérobie, II : Phase d'hydrolyse, III : Phase méthanogène instable, IV : phase méthanogène stable, V : Phase de stabilisation. (Billard, 2001; Lanini, 1998).

I.2.3. Phase de maturation

La phase finale d'évolution des déchets correspond à la stabilisation de la matière organique avec une chute de la production de gaz (Kamaruddin et al., 2015). La dégradation des espèces organiques les plus récalcitrantes est beaucoup plus lente et entraîne une baisse de l'activité biologique et la formation de molécules complexes stables de type acides humiques (AH) / acides fulviques (AF) (Orkun and Kuleyin, 2012).

I.3. Caractéristiques des lixiviats de décharge

Les lixiviats de décharge sont des liquides à l'odeur souvent nauséabonde et de couleur foncée. Ils sont générés par (i) l'humidité des déchets, (ii) l'eau de pluie percolant à travers les déchets et (iii) parfois, par le lixiviat traité recirculé vers le casier de déchet (Wiszniowski et al., 2006; Peng, 2017)

Les lixiviats passent par des étapes successives aérobie, acétogène, méthanogène et de stabilisation de la matière organique. Au cours de ces étapes, ses propriétés telles que la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO), la biodégradabilité (DBO/DCO), l'azote ammoniacal et le pH varient considérablement (Tatałaj et al., 2019). Les lixiviats peuvent donc être distingués en trois principales catégories, en fonction de leur âge. Il est possible d'associer un intervalle de valeurs des principaux paramètres du lixiviat pour chacune de ces catégories (tableau I-1).

I.3.1. Lixiviat acétogène

Le lixiviat acétogène est l'effluent frais produit au cours de la phase anaérobie initiale (phase acidogène), dans laquelle l'acide acétique est principalement formé (Wijekoon et al., 2022).

Le lixiviat acétogène des jeunes décharges est généralement caractérisé par une fraction

importante de composés organiques hydrophiles de faible poids moléculaire, avec une valeur élevée du ratio DBO/DCO et par un pH acide (Teng et al., 2021).

I.3.2. Lixiviat intermédiaire

Les déchets se stabilisent avec le vieillissement de la décharge. La matière organique et les AGV sont décomposés, tandis que d'autres composés de haut poids moléculaire restent (Trabelsi, 2011). L'élimination d'une fraction de la charge organique au cours des étapes précédentes mène à la diminution de la charge organique, mais aussi de la biodégradabilité du lixiviat. Le pH du lixiviat se situe alors généralement entre 7,5 et 8,0.

I.3.3. Lixiviat méthanogène

Les lixiviats méthanogènes correspondent à la phase de maturité ou bien de stabilité de la décharge. Les composés de type AH et AF présentant de hauts poids moléculaires sont alors les composants prédominants du lixiviat de ces anciennes décharges. Cela entraîne alors des valeurs de pH élevées et une faible biodégradabilité de la charge organique (faible ratio DBO/DCO) (Teng et al., 2021). Il est important de noter que les lixiviats collectés au niveau d'un centre d'enfouissement technique peuvent être constitué d'un mélange de différents types de lixiviats provenant de casiers plus ou moins vieux.

Tableau II-1 Principales caractéristiques des différents types de lixiviats (Tařatřaj et al., 2019; Wijekoon et al., 2022).

Effluent (lixiviat)	Acétogène (Jeune)	Intermédiaire	Méthanogène (Vieux)
Age (Année)	<5	5 -10	>10
pH	6,5	6,5 -7,5	>7,5
DCO (mg L⁻¹)	>10000	4000 à 10000	<4000
DBO/DCO	>0,3	0,1 à 0,3	<0,1
NH₄⁺ (mg L⁻¹)	< 400	N.A	> 400
Azote kjeldahl (g L⁻¹)	0,1 – 0,2	N.A	N.A
Composés organiques	80 % d'AGV	5-30% AGV + AH et AF	AH et AF
Métaux lourds (mg L⁻¹)	>2	<2	<2
Biodégradabilité	importante	moyenne	faible
Conductivité (μS cm⁻¹)	2000 à 50000	1000 à 15000	N.A
Métaux lourds	moyen	faible	faible
SO₄²⁻ (mg L⁻¹)	300 à 4000	100 à 2000	< 100
Cl⁻ (mg L⁻¹)	500 à 6000	200 à 4000	< 200
Fe (mg L⁻¹)	200 à 3000	200 à 2000	< 200

I.4. Composition des lixiviats

La composition chimique et biologique des lixiviats est complexe et variable. Elle dépend principalement de la source des déchets dont provient le lixiviat (Nabi et al., 2022), d'autres facteurs, tels que les conditions environnementales, les protocoles opérationnels de la décharge, ainsi que la dynamique de la dégradation des substances organiques au sein de la décharge, jouent également un rôle significatif dans sa composition (Peng, 2017). En particulier, l'âge de la décharge est le facteur prédominant influençant la composition du lixiviat (Mukherjee et al., 2015). Pour mieux appréhender la complexité du lixiviat, on peut le décrire comme un effluent contenant trois catégories majeures de polluants (Christensen et al., 2001, 1994) détaillés ci-après.

I.4.1. La matière organique dissoute (MOD)

La matière organique dissoute (MOD) est un composant majeur du lixiviat de décharge qui interagit avec d'autres composants organiques et inorganiques tels que les métaux lourds. La MOD est un paramètre global couvrant une variété de substances organiques (El-Fadel et Massoud, 2000). Les acides aminés, les AGV, les acides hydrophiles, les composés de type AF et AH sont des exemples de molécules organiques constituant de cette MOD (Christensen et al., 2001).

C'est cette présence de MOD qui explique la couleur brun foncé des lixiviats. La composition précise de la matière organique individuelle dans le lixiviat est très difficile, voire impossible, à déterminer expérimentalement. La MOD est généralement quantifiée par des paramètres globaux tels que la DBO, la DCO, le carbone organique total (COT), les AGV et le méthane. Des niveaux élevés de DBO et DCO indiquent la présence d'une quantité importante de MOD,

tandis qu'un faible indice de biodégradabilité (ratio DBO/DCO) indique la nature faiblement biodégradable de cette MOD (Kjeldsen et al., 2002).

Il est parfois également intéressant de suivre certains polluants présentant un intérêt particulier. Par exemple, certaines molécules de la famille des composés organiques xénobiotiques (XOC) peuvent être retrouvés dans le lixiviats (Nabi et al., 2022). Ces composés englobent notamment les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), les composés organophosphorés (COP), les esters d'acide phtalique (EAP), ainsi qu'une série d'hydrocarbures volatils tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, et les xylènes (BTEX). On note également parfois la présence d'alkylbenzènes, de composés organochlorés et d'alkylphénols. Malgré leurs faibles concentrations par rapport à la charge organique totale, il est important de surveiller certains de ces XOC étant donné leur potentielle toxicité élevée et leur persistance dans l'environnement. Des études ont mis en évidence l'impact environnemental significatif que peut avoir le rejet non contrôlé de ces composés dans l'écosystème (Nabi et al., 2022).

1.4.2. Les composés inorganiques

Certains composés inorganiques majeurs sont présents à des concentrations très élevées dans les lixiviats. Ces concentrations peuvent varier en fonction des processus de stabilisation et de la maturité de la décharge. Parmi les éléments inorganiques les plus courants, on trouve des ions tels que NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} et HCO_3^- (Christensen et al., 2001; Robinson, 2007).

I.4.3. Les métaux lourds

Les lixiviats de décharge proviennent de la décomposition des déchets solides municipaux et contiennent une combinaison complexe d'éléments, parmi lesquels on peut également retrouver des métaux lourds à des concentrations préoccupantes ([Kamaruddin et al., 2017](#)). Parmi ces métaux, le Zn, Ni, Pb, Cu, Cr, Cd et des métalloïdes tels que As, Se, Hg et Co sont couramment retrouvés dans les lixiviat de décharges. Leur concentration peut présenter des variations importantes en fonction de l'âge de la décharge ([Wijekoon et al., 2022](#)). Il est souvent difficile d'éliminer complètement ces métaux sans passer par une étape de filtration membranaire.

L'une des raisons de la variabilité au cours du temps de la concentration de ces métaux est la production d'acides organiques, entraînant un pH faible qui augmente la solubilité de ces métaux ([Kjeldsen et al, 2001](#)) pendant la phase acidogène. Au fur et à mesure que la décharge évolue, notamment lorsque la phase méthanogène est atteinte, les lixiviats présentent alors des concentrations en métaux lourds plus faibles ([Pastor et al, 2012](#)). Cependant, il est également important de prendre en compte que la matière organique dissoute dans les lixiviats a montré une forte affinité pour la formation de complexes avec certains métaux, augmentant ainsi leur mobilité et leur solubilité dans les lixiviats ([Christensen et al., 1999](#)). Par exemple, [Christensen et al. \(1996\)](#) a notamment indiqué que la matière organique peut former des complexes avec certains métaux, tels que le Cd, le Ni et le Zn. Cette capacité de liaison varie cependant en fonction de la composition spécifique de chaque lixiviat ([Mukherjee et al., 2015](#)).

Plusieurs recherches ont également mis en évidence que certains métaux lourds sont associés à des oxydes métalliques amorphes et des oxydes de Fe cristallins ([Wijekoon et al., 2022](#)). De plus, une attention particulière a été accordée aux métaux comme le Hg et le Co, bien que

rare dans les lixiviats. Par ailleurs, le Fe et le Mn, souvent présents, ne sont généralement pas classés comme métaux lourds, mais méritent néanmoins une attention particulière (Kamaruddin et al., 2017). Cependant, alors que les concentrations globales des métaux lourds dans les lixiviats peuvent être faibles par rapport aux concentrations des autres éléments, leur présence et leur potentiel d'accumulation présentent des risques considérables pour l'environnement et la santé publique, nécessitant une surveillance continue et des stratégies de remédiation.

Le [tableau II-2](#) récapitule les résultats des études de caractérisation des principaux paramètres lixiviats issus des décharges rapportés dans la littérature.

Chapitre II Etude bibliographique

Tableau II-2 Synthèse des valeurs reportées dans la littérature pour les principaux paramètres permettant la caractérisation d'un lixiviat.

Paramètre	Références bibliographiques					
	(Kjeldsen et al., 2001)	(A. Anglada et al., 2009)	(Trabelsi, 2011)	(Urtiaga et al., 2022)	(Fernandes et al., 2014b)	(Babaei et al., 2021)
pH	4,5-9	8,16	8,11	8,3	8,5	N/A
Conductivité (mS cm⁻¹)	30	9,4	5,66	14,7	36,1	N/A
COT_{dissous} (mg L⁻¹)	300	337	2420	779,7	N/A	N/A
DBO (mg L⁻¹)	180	N/A	2200	N/A	6500	100-57000
DCO (mg L⁻¹)	3000	860	7720	1728	21700	140-152000
(DBO/DCO)	0,06	N/A	N/A	N/A	0,3	0,3-0,7
Nitrates (mg L⁻¹)	N/A	1110	N/A	<LD	N/A	N/A
Sulfate (mg L⁻¹)	80	98	N/A	35,4	N/A	8-7750
Chlorures (mg L⁻¹)	2120	1537	N/A	1920	4400	150-4500
Ammonium (mg L⁻¹)	741	780	1664	1368	N/A	50-2200
Fer_{dissous} (mg L⁻¹)	20-2100	N/A	7,44	N/A	N/A	3-5500
Nickel (mg L⁻¹)	0,02-13	N/A	0,3	N/A	N/A	0,02-15
Chrome (mg L⁻¹)	0,02-1,5	N/A	1	N/A	N/A	0,02-1,5

I.5. Les filières de traitement des lixiviats

Le traitement adéquat des lixiviats est primordial pour minimiser leur impact environnemental. En Europe, ceci est renforcé par la directive de l'Union Européenne sur la mise en décharge qui vise à standardiser les normes des décharges ([Wiszniewski et al., 2006](#)). Selon cette directive, le lixiviat collecté doit être traité de manière appropriée avant son rejet. Plusieurs techniques de traitement et/ou stratégies de gestion existent. Par exemple, on recense différentes pratiques telles que la recirculation du lixiviat dans la décharge, le rejet dans les égouts après traitement, le rejet dans les eaux de surface locales après un traitement local, ou bien l'absence de rejet liquide grâce à la mise en place par exemple d'un procédé d'évaporation. Il est important de noter que le mélange des lixiviats avec des eaux usées municipales est considéré comme très risqué en raison de l'accumulation de substances nocives et de métaux lourds que les stations de traitement des eaux usées municipales ne sont pas capables d'éliminer. Plusieurs méthodes ont donc été développées pour traiter les lixiviats, incluant des approches biologiques, chimiques et physiques. Toutefois, pour respecter des normes strictes, il est souvent nécessaire de mettre en place des filières de traitement combinant différents procédés.

I.5.1. Les traitements biologiques

Les lixiviats, issus des décharges, constituent un défi en matière de traitement, en particulier en raison des concentrations élevées recensées dans ces effluents. Au fil des années, plusieurs méthodes biologiques ont été adaptées pour aborder cette question ([Gao et al., 2015](#)). Reposant sur la biodégradation par des microorganismes, ces techniques sont efficaces, en particulier pour les lixiviats jeunes avec une biodégradabilité élevée ([Renou et al., 2008](#)).

Le traitement biologique peut être opéré en phase aérobie ou anaérobie. En phase aérobie, les polluants organiques sont transformés en dioxyde de carbone et en biomasse, offrant une solution viable pour le traitement des lixiviats présentant une DBO élevée (Lema et al., 1988). Cette phase peut également permettre la mise en place du processus de nitrification, c'est à dire de conversion de l'ammonium/ammoniac en nitrates. D'un autre côté, le traitement biologique anaérobie permet de transformer les matières organiques en CO₂ et CH₄ (Renou et al., 2008). Il peut également permettre la mise en place du processus de dénitrification pour éliminer l'azote via la conversion des nitrates en N₂. Différents types de procédés biologiques existent selon la présence d'une biomasse en suspension ou fixée sur des supports (biofilms) (Bove et al., 2015). Par ailleurs, la séparation de la biomasse se fait le plus souvent par un procédé membranaire (ultrafiltration). On peut alors qualifier le procédé de bioréacteur à membrane (BRM). En effet, cela permet notamment de maintenir l'efficacité de l'étape de séparation de la biomasse tout en pouvant mettre en place des concentrations élevées en biomasse dans le réacteur biologique.

Cependant, l'efficacité des techniques biologiques varie en fonction du type et de l'âge du lixiviat. Dans le cas de lixiviats matures riches en composés bioréfractaires, l'efficacité du traitement biologique est alors limitée pour l'élimination de la charge organique (Gao et al., 2015). De ce fait, les méthodes biologiques pour traiter les lixiviats ne peuvent constituer à elles seules une solution optimale. Il est alors nécessaire d'envisager une combinaison avec des procédés physico-chimiques (Renou et al., 2008; Kamaruddin et al., 2015).

1.5.2. Les traitements physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques jouent un rôle essentiel dans le traitement des lixiviats de décharge. Elles permettent d'éliminer les solides en suspension, les particules colloïdales, et

d'autres contaminants dissous par des techniques telles que la flottation, la coagulation/floculation, l'adsorption et l'oxydation chimique. Ces traitements, en fonction de leur efficacité, peuvent être employés soit en début de chaîne pour préparer le lixiviat à d'autres étapes de traitement (prétraitement), soit à la fin pour assurer une purification finale (Renou et al., 2008).

I.5.2.1. Adsorption sur charbon actif

En raison de la surface spécifique élevée des charbons actifs, le traitement par adsorption présente un intérêt important pour l'élimination des substances organiques et inorganiques du lixiviat (Li et al., 2008; Foo and Hameed, 2009). Rodríguez et al. (2004) ont démontré l'efficacité du charbon actif pour atteindre une réduction significative de la DCO dans les lixiviats, en atteignant des pourcentages d'abattement d'environ 85%.

D'autres travaux ont également mis en évidence que l'adsorption par charbon actif offre une meilleure réduction de la DCO par rapport à d'autres méthodes chimiques (Kargi et al., 2003; Renou et al., 2008). Cependant, un défi majeur réside dans la nécessité de régénérer fréquemment les colonnes ou de renouveler régulièrement l'approvisionnement en charbon actif en poudre (Renou et al., 2008), en particulier dans ce cas d'application où les concentrations en matière organique élevée imposent des vitesses de saturation rapides du charbon actif.

I.5.2.2. Coagulation floculation

La coagulation-floculation est une méthode également parfois utilisée pour le traitement des lixiviats de décharge. Cette étape vise à éliminer les particules en suspension, les métaux lourds et certains composés organiques dissous (Kang et al., 2000; Silva et al., 2004). Les

coagulants tels que le sulfate d'aluminium, le sulfate ferreux et le chlorosulfate ferrique sont fréquemment employés comme coagulants (Gao et al., 2015). Tatsi et Zouboulis (2002) ont par exemple rapporté que les sels de fer sont plus efficaces que les sels d'aluminium dans la réduction de la DCO. Par ailleurs l'ajout d'autres réactifs appelés « flocculants » améliore les performances du processus en augmentant le taux de sédimentation des flocs formés (Tatsi et Zouboulis, 2002). Cependant, l'efficacité de la coagulation-floculation peut varier en fonction de l'âge des lixiviats, avec de meilleurs résultats pour les lixiviats stabilisés (Amokrane et al., 1997). Dans tous les cas, ce procédé ne peut permettre qu'une élimination partielle de la charge organique.

I.5.3. Traitement membranaire

Les techniques membranaires ont pour but de séparer deux liquides de concentrations distinctes à l'aide d'une membrane sélective (c'est à dire qu'elle fait passer l'eau et certains composés, mais en retient d'autres). Le plus souvent, c'est l'application d'une pression qui permet le passage de l'effluent au travers de la membrane. En fonction des objectifs à atteindre, des méthodes telles que la microfiltration et l'ultrafiltration, ainsi que l'osmose inverse et la nanofiltration, sont parfois utilisées pour le traitement des lixiviats (Trebouet et al., 2001).

I.5.3.1. La microfiltration ou l'ultrafiltration pour la séparation de la biomasse

Les BRM sont une combinaison entre des procédés membranaires comme l'ultrafiltration ou la microfiltration avec un bioréacteur (Tařařaj et al., 2019). Ces membranes, avec des tailles de pores entre 0,01 et 0,2 μm , permettent d'assurer la séparation de la biomasse et de l'eau traitée dans le réacteur biologique. Différents réacteurs peuvent se distinguer par leur

configuration. Soit les membranes sont immergées (à l'intérieur du bioréacteur), soit une boucle de recirculation est utilisée pour effectuer la séparation membranaire à l'extérieur du bioréacteur. Les MBR immergés peuvent être privilégiés pour leur compacité, leur efficacité énergétique et leur coût plus faible ([Ahmed et Lan, 2012](#)).

I.5.3.2. La nanofiltration

La nanofiltration (NF) est une technique attractive pour la purification des lixiviats. Les faibles tailles de pores permettent d'agir sur une large gamme de contaminants, incluant des substances organiques et inorganiques dissoutes. Les membranes de NF sont réalisées à partir de films polymères, possèdent des seuils de coupure allant de 200 à 2000 Da ([Pronost et Matejka, 2000](#)). La NF est souvent utilisée après d'autres procédés de traitement permettant d'atteindre déjà en amont un rendement le plus élevé possible ([Trabelsi, 2011](#)). Elle peut alors jouer le rôle de traitement de finition. Cependant, un défi majeur reste le contrôle de l'encrassement des membranes, souvent exacerbé par la présence de concentrations élevées en substances organiques et inorganiques dissoutes, malgré les pré-traitements mis en place en amont ([Trebouet et al., 2001](#); [Renou et al., 2008](#)).

I.5.3.3. L'osmose inverse

La technologie d'osmose inverse (OI) est celle qui permet d'atteindre la meilleure qualité d'effluent traité, selon de multiples études tant à l'échelle laboratoire et industrielle. Ces études rapportent un coefficient de rejet pour le paramètre DCO et pour les métaux lourds surpassant souvent 98% et 99%, respectivement ([Peng, 2017](#)). [Linde et al. \(1995\)](#) ont observé une forte réduction des polluants, dépassant 98% pour différents types de lixiviats traités par un procédé d'osmose inverse. Dans une autre étude, une unité membranaire mobile a été

employée pour traiter des lixiviats riches en sels inorganiques et autres contaminants, comme des métaux lourds et de l'arsenic. Ces expériences ont montré des taux d'élimination variant de 94% à 99% selon les contaminants ([Šír et al., 2012](#)). Cependant, L'utilisation de l'OI pour le traitement des lixiviats pose également des problèmes majeurs liés à l'encrassement des membranes qui diminue leur durée de vie et la productivité du procédé. Cette problématique est d'autant plus importante étant donné le coût élevé de ce type de membrane. Par ailleurs, ce type de procédé (OI et NF) mène à la production de quantités importantes de concentrats nécessitant une gestion adéquate qui peut parfois s'avérer coûteuse ([Rautenbach et al., 2000](#)).

Tableau II-3 Comparaison des procédés conventionnels pour le traitement des lixiviats.

TRAITEMENT	AVANTAGES	INCONVENIENTS	LIMITES TECHNOLOGIQUES
BIOLOGIQUE	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible consommation d'énergie ▪ Bonne élimination de la charge organique biodégradable. ▪ Bonne élimination des composés azotés (NH₃, NH₄⁺) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Production des boues ▪ Inhibition de la croissance microbienne par les espèces toxiques présentes dans les lixiviats 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Faible élimination des espèces récalcitrantes. ▪ Inefficacité du procédé en présence de concentrations élevées métaux lourds et de sous-produits toxiques.
PHYSICO-CHIMIQUE	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Elimination des substances particulaires et dissoutes. ▪ Cout limité 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Consommation de produits chimiques (coagulation/floculation) ▪ Génération des boues (coagulation/floculation, décantation) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Saturation rapide du charbon actif (procédé d'adsorption) ▪ Elimination partielle des polluants (coagulation / floculation)
MEMBRANAIRE	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Efficacité élevée sur une large gamme de polluants ▪ Facilité d'utilisation 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gestion des concentrâts 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Encrassement / durée de vie des membranes

I.6. Conclusion

Au regard de la composition des lixiviats de décharge, il apparaît qu'une gestion efficace représente un enjeu environnemental pour limiter l'impact des centres d'enfouissement techniques sur l'environnement et la santé humaine. Des réglementations de plus en plus strictes concernant les rejets sont ainsi mises en place. Face à la complexité des effluents matures, comprenant une charge organique bioréfractaire élevée, des procédés de traitement coûteux doivent être mis en place, tels que les procédés de NF et d'OI. Cependant, ces procédés ne représentent pas non plus une solution optimale puisqu'ils mènent à la génération de quantités importantes de concentrats qui doivent également être gérés. Il apparaît donc utile de s'intéresser au développement de procédés de traitement innovants pour la gestion de ces lixiviats de décharge. L'objectif est notamment d'apporter de nouvelles solutions technologiques pour traiter les composés réfractaires non biodégradables.

Cette étude bibliographique montre également qu'il apparaît indispensable de considérer la mise en place d'une combinaison de procédés afin de traiter efficacement les différentes substances polluantes de manière efficiente (charges organique et azotée, particules en suspension, métaux lourds ...).

II. Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA)

II.1. Introduction

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés à la possibilité d'intégrer les procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA) dans ce type de filière de traitement. Le traitement des lixiviats de décharge, en raison de leur composition complexe et de leur forte concentration en polluants, pose un véritable défi pour les techniques conventionnelles de traitement. Les procédés électrochimiques offrent une nouvelle alternative pour l'élimination des composés réfractaires présents dans cet effluent. Ce travail se propose de donner un état de l'art sur la pertinence, l'efficacité et les mécanismes liés à l'application des PEOA pour le traitement des eaux usées, en évaluant leurs avantages et leurs inconvénients.

II.2. Principe de base

Les traitements électrochimiques fonctionnent sur le principe du transfert d'électrons entre les électrodes et les composants de la solution électrolytique (Sirés et Brillas, 2012). L'utilisation de matériaux d'électrodes adaptés permet de favoriser des réactions d'oxydation et de réduction, ayant pour objectif d'aboutir à la conversion des contaminants présents dans l'effluent en produits adaptés par rapports à l'objectif de traitement (Martínez-Huitle et Brillas, 2009). Les procédés d'oxydation directe sont caractérisés par des réactions de transfert d'électrons entre l'anode et la molécule cible, qui se produisent à la surface de l'électrode. En second lieu, les procédés d'oxydation indirecte, sont caractérisés par une première étape de génération d'espèces oxydantes par voie électrochimique, suivie de réactions entre ces

espèces oxydantes et les molécules cibles, qui se produisent dans la solution ou au voisinage de l'électrode où les espèces oxydantes sont générées (Panizza and Cerisola, 2009a).

II.3. Oxydation électrochimique

L'oxydation électrochimique (OE) est un procédé de traitement utilisée pour éliminer les contaminants organiques des eaux usées (Anglada et al., 2009; Martínez-Huitle et Brillas, 2009). Différents mécanismes peuvent être mis en jeu en fonction des conditions de fonctionnement.

II.3.1. Oxydation anodique par les radicaux hydroxyles

Le procédé d'OE est également souvent appelé procédé d'OA, notamment lorsqu'il met en jeu de manière prédominante la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Les processus d'oxydation sont alors principalement localisés au niveau de la surface de l'anode. Ce procédé connaît un intérêt croissant ces dernières années pour le traitement des eaux polluées. L'oxydation des espèces organiques par transfert direct d'électrons à la surface de l'anode peut avoir lieu en fonction des propriétés électrocatalytiques du matériau d'électrode et de la nature de la molécule cible (Guo et al., 2022). Cependant, ce mécanisme reste limité et ne permet d'atteindre qu'une efficacité très restreinte en raison de sa sélectivité (seulement certaines molécules organiques vont réagir). De plus, ce mécanisme peut mener à la formation d'une couche de passivation à la surface de l'anode, en raison de phénomènes d'électro-polymérisation (Fernandes et al., 2015). C'est pourquoi le matériau d'anode est sélectionné pour sa capacité à éliminer les molécules par un autre mécanisme. Ce mécanisme clé repose sur l'oxydation de l'eau pour la génération de $\cdot\text{OH}$ (équation II-1). Ce radical est un oxydant très puissant, capables de minéraliser une large gamme de contaminants organiques. Les $\cdot\text{OH}$

sont considérés comme physio-sorbés à la surface de l'anode. L'oxydation des molécules organiques se produit donc au voisinage de l'anode selon l'équation II-2, où M représente le site actif de génération des $\cdot\text{OH}$ au niveau du matériau anodique (Anglada et al., 2009; Martínez-Huitle et al., 2015; Monteil et al., 2019). La formation de ces radicaux permet d'aboutir à la conversion complète des molécules organiques jusqu'en CO_2 (minéralisation), à la suite d'une séquence de réactions impliquant la formation de sous-produits de dégradation. La destruction complète des espèces organiques ou bien la conversion en produits d'oxydation est schématiquement représentée à la figure II-4.

Les matériaux d'électrodes les plus pertinents pour ce type d'application sont souvent les matériaux présentant une forte surtension pour la réaction de dégagement d'oxygène. En effet, cette réaction repose sur l'oxydation à deux électrons de l'eau. L'utilisation de matériaux présentant une surtension élevée pour cette réaction a été identifiée comme un paramètre clé pour permettre la génération des radicaux hydroxyles, issus de l'étape intermédiaire d'oxydation de l'eau à un seul électron.



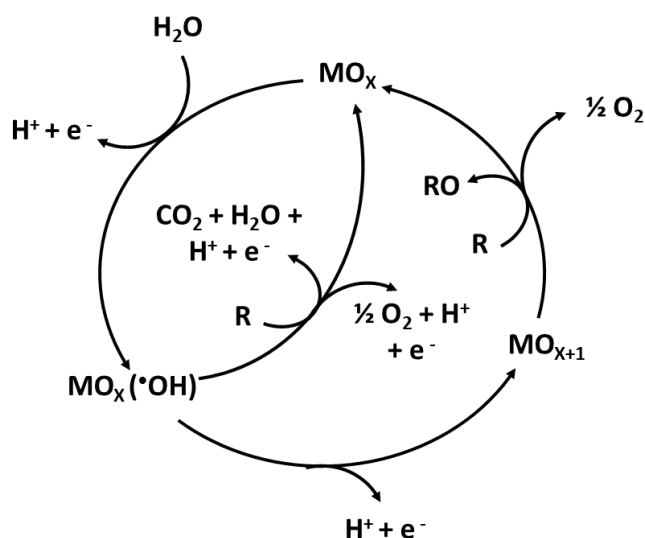


Figure II-4 Schéma des phénomènes impliqués au cours de l'oxydation électrochimique de composés organiques à la surface de l'anode (Comninellis, 1994).

II.3.2. Oxydation électrochimique médiée par d'autres espèces oxydantes

D'autres espèces oxydantes peuvent être facilement générées à la surface des électrodes. Dans les cas présentés ci-dessous, les agents oxydants formés ont une durée de vie plus longue que les radicaux hydroxyles. Ils sont donc capables de réagir avec les composés de la solution non seulement à proximité de la surface des électrodes, mais aussi au sein de la solution (Panizza et Cerisola, 2009). L'efficacité de ces processus dépend fortement du matériau d'électrode choisie (propriétés électro-catalytiques) et de la matrice inorganique de l'eau à traiter (présence d'ions précurseurs pour la formation des espèces oxydantes). Par exemple, les ions chlorures, souvent présents dans les eaux usées, peuvent souvent être facilement oxydés en Cl_2 sur plusieurs types de matériaux d'anode (Equation II-3). Une étape d'hydrolyse permet ensuite l'accumulation de chlore actif dans la solution sous forme d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite en fonction de l'équilibre acido-basique (Equation II-4, II-5). Bien que l'hypochlorite soit le principal produit final en pH acide (Equation II-6). L'action du

chlore actif peut alors participer aux phénomènes d'oxydation des composés ciblés dans la solution (Figure II-5) (Martínez-Huitle et al., 2015).

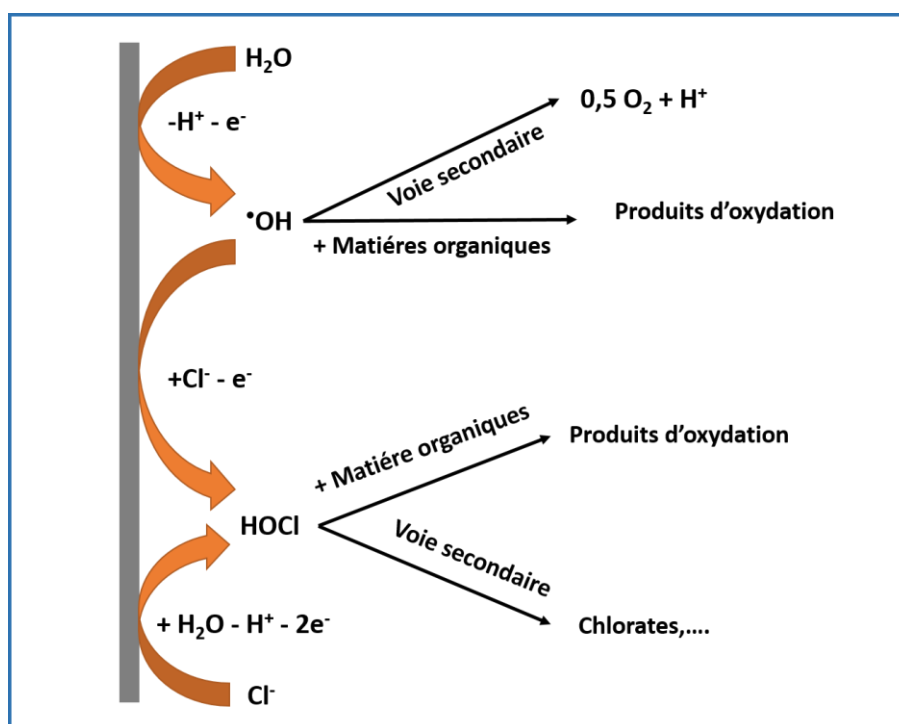
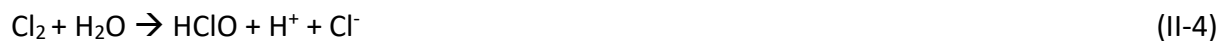


Figure II-5 Schéma des principales voies de réaction pour l'oxydation électrochimique des matières organiques dans l'eau en présence de chlorures (Martínez-Huitle et al., 2015).

D'autres oxydants peuvent également être produits électrochimiquement tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), par réduction de l'oxygène dissous à la cathode, ou l'ozone (O_3), par oxydation à l'anode (Anglada et al., 2009; Deng et Zhao, 2015). L'action des radicaux

sulfates (SO_4^-) est également souvent rapportée dans la littérature comme étant un élément potentiellement important en présence de sulfates (Equation II-7) (Radjenovic et Sedlak, 2015).



La recombinaison de deux radicaux SO_4^- peut également donner la formation de peroxydisulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (Equation II-8) (Radjenovic et Sedlak, 2015).



II.3.3. Electro-Fenton

Le procédé EF constitue une autre catégorie de PEOA. Il est basé sur la génération continue, *in-situ*, du H_2O_2 par réduction de l'oxygène à la cathode (Equation II-9), tout en ajoutant une source de fer ferreux qui pourra également être régénéré à la cathode par réduction du fer ferrique en fer ferreux (Equation II-10). L'objectif est ainsi de produire les réactifs nécessaires à la formation des OH^\bullet par la réaction de Fenton (Equation II-11) (Figure II-6) (Brillas et al., 2009; Martínez-Huitle et Brillas, 2009). En fonction du matériau d'anode utilisée, les espèces oxydantes formées à l'anode peuvent également participer aux phénomènes d'oxydation des molécules cibles (Martínez-Huitle et al., 2015).



La régénération cathodique du Fe^{3+} en Fe^{2+} permet d'accélérer la formation des radicaux OH^\bullet par la réaction de Fenton et de limiter la quantité de fer nécessaire pour le procédé. Contrairement au procédé Fenton conventionnel, la production de boues d'hydroxydes ferriques est ainsi fortement limitée (Brillas et al., 2009; Oturan et Aaron, 2014).

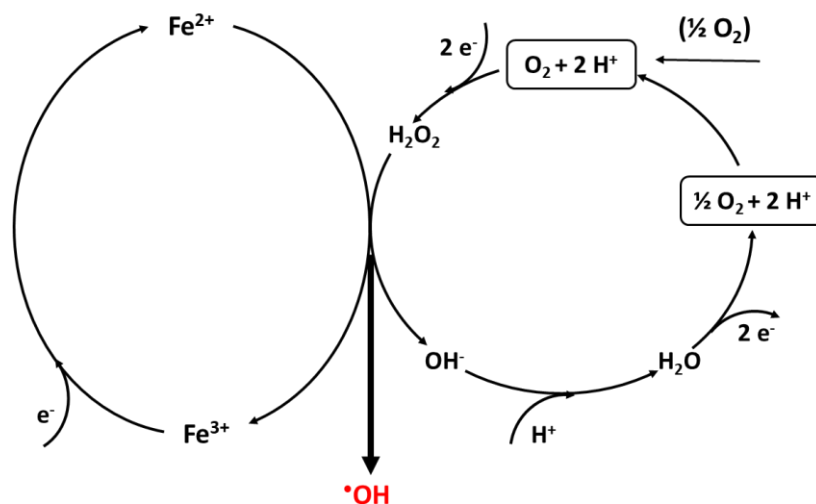
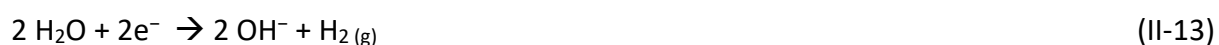


Figure II-6 représentation schématique des réactions principales ayant lieu au cours du procédé EF dans une cellule divisée (Oturán et Aaron, 2014).

II.3.4. Electrocoagulation

Le procédé EC est une autre solution de traitement des eaux usées basée sur l'utilisation d'un courant électrique. Au cours de l'EC, des électrodes sacrificielles utilisées en tant qu'anode (le plus souvent en fer ou en aluminium) se dissolvent progressivement dans l'eau à traiter lors de l'application d'un courant électrique. Cette dissolution libère dans la solution des ions métalliques qui agissent comme des coagulants (Brillas et Martínez-Huitle, 2015).

Par exemple, lors de l'utilisation d'une anode en fer, son oxydation entraîne la libération d'ions Fe^{2+} dans le milieu réactionnel (Equation II-12) ($E^\circ = -0,44 \text{ V/SHE}$). Parallèlement, à la cathode, des ions OH^- se forment avec un dégagement de H_2 (Equation II-13) ($E^\circ = -0,83 \text{ V/SHE}$) (Daneshvar et al., 2007; Wei et al., 2012).



Des hydroxydes métalliques précipitent alors en raison de la faible solubilité de ces ions métalliques. Dans le cas de l'utilisation d'une électrode en fer, la réaction est décrite par l'équation II-14. En présence d'O₂ dissous, Fe²⁺ peut également s'oxyder et mener à la formation de précipités de Fe(OH)₃. Des phénomènes de co-précipitation et de piégeage des particules en suspension dans les hydroxydes métalliques permettent ainsi de faciliter l'élimination de la charge organique particulaire ainsi que l'élimination d'une fraction de la charge organique dissoute (Tahreen et al., 2020), à la suite d'une étape de décantation des floccs formés.



II.4. Domaines d'application des PEOA

De nos jours, les PEOA ont été rarement déployés pour le traitement d'effluents à grande échelle. Cependant, le développement industriel de l'électrode en diamant dopé au bore (DDB) (électrode de référence pour la génération de quantités importantes de radicaux hydroxyyles) a permis d'envisager des applications réelles de ces procédés pour le traitement de différents effluents industriels (Sirés et al., 2014; Radjenovic et Sedlak, 2015). Il existe également des exemples d'application de l'électrode en DDB pour la désinfection (Comninellis et Chen, 2010). Cependant, l'atout principal du procédé réside dans sa capacité d'abattement de la matière organique de manière non sélective. La plupart des applications sont donc liées au traitement d'effluents industriels pour lesquels les procédés conventionnels présentent des limitations (Tableau II-4). Cependant, l'application des PEOA à des effluents réels soulève aussi des questions liées à certains inconvénients de ces procédés, tels que la formation de sous-produits chlorés potentiellement toxiques, la consommation énergétique ou le design de réacteurs à échelle réelle (Sakalis et al., 2007).

Tableau II-4 Principales applications des procédés électrochimiques dans le traitement des effluents.

Domaine d'application	Molécules	Références
Textile	<ul style="list-style-type: none"> - Colorants - AOX - Composés phénoliques 	(Aquino et al., 2014; Hien et al., 2022)
Pétrolier	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrocarbures - BTEX - Phénol et composés phénoliques - Acides organiques 	(da Silva et al., 2013; Santos et al., 2013)
Papeterie	<ul style="list-style-type: none"> - Composés lignosulphoniques - Phénol et composés phénoliques - Hydrocarbures - Composés perfluoroalkylés 	(Feng et Li, 2003; Samet et al., 2006; Ochiai et al., 2011; Soriano et al., 2017)
Tannerie	<ul style="list-style-type: none"> - Tanins - Colorants - Huiles - Résines acryliques - Acides organiques - Naphtalènes 	(Vlyssides et Israilides, 1997; Costa et al., 2010)
Chimie	<ul style="list-style-type: none"> - Composés phénoliques - HAP - Pesticides - Herbicides 	(Rodrigo et al., 2014; dos Santos et al., 2016; Trellu et al., 2021)
(Urbain/Pharmaceutiques)	<ul style="list-style-type: none"> - Antibiotiques - Anti-inflammatoires - Stimulants - Antalgiques - Composés phénoliques 	(Pérez et al., 2010; Ammar et al., 2016)
Lavage de sols	<ul style="list-style-type: none"> - HAP - Hydrocarbures 	(Mousset et al., 2014; Trellu et al., 2017)

II.5. Paramètres clés pour évaluer l'efficacité des procédés électrochimiques pour le traitement de l'eau

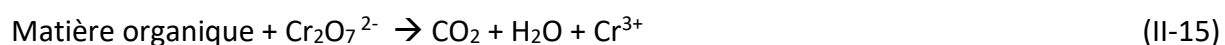
II.5.1. Suivi de la qualité de l'eau traitée

II.5.1.1. Minéralisation de la charge organique dissoute

La minéralisation se caractérise par la dégradation des composés organiques en sous-produits moins complexes, principalement en H₂O, en CO₂ et, éventuellement, en ions inorganiques. Cette transformation est essentielle pour assurer la qualité physico-chimique de l'eau traitée par un procédé électrochimique. Deux paramètres sont couramment utilisés pour suivre la minéralisation.

i. La demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO, est un paramètre utilisé pour le suivi et l'évaluation de la charge organique dans les effluents des eaux usées. Ce paramètre est basé sur l'évaluation de la quantité de matière organique qui peut être chimiquement oxydée. En pratique, l'échantillon est oxydé par un oxydant puissant, le dichromate de potassium K₂Cr₂O₇, en milieu acide (H₂SO₄) (Equation II-15) (Trabelsi, 2011).



Le pourcentage d'abattement en DCO est déterminé à différents temps de prélèvement au cours de la réaction et calculé à partir de l'équation II-16 (Ben Osman, 2022).

$$\text{Taux d'abattement de DCO (\%)} = \frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \quad (\text{II-16})$$

avec DCO₀ et DCO_t qui représentent les demandes chimiques en oxygène initiale et à l'instant t, respectivement.

ii. Carbone organique total (COT)

L'analyse du COT permet également de quantifier la charge organique dans l'eau. L'intérêt de cette mesure réside dans l'assurance de ne quantifier que les molécules organiques. Le COT est généralement exprimé en mg de carbone total par litre d'eau (mgC L⁻¹). Lorsque l'échantillon est filtré avant l'analyse, on peut alors parler de mesure du carbone organique dissous. Ce paramètre englobe tous les composés organiques. Une réduction significative du COT indique que les molécules organiques ont été totalement converties en CO₂ (carbone inorganique), c'est à dire qu'elles ont été totalement minéralisées. Le taux d'abattement en COT est déterminé à différents temps de prélèvement au cours de traitement et est déterminé à partir de l'équation II-17.

$$\text{Taux d'abattement de COT (\%)} = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \quad (\text{II-17})$$

Avec COT₀ et COT_t qui représentent, le carbone organique total initial et celui à l'instant t, respectivement.

II.5.1.2. Dégradation de certains polluants

La dégradation des substances réfractaires pendant le traitement électrochimique des eaux usées par les procédés électrochimiques peut entraîner la formation de sous-produits de dégradation. Lorsque l'on connaît la nature des molécules présentes dans la solution à l'état initial, il est alors possible de suivre leur cinétique de dégradation. L'évolution de la concentration de ces molécules peut par exemple être suivie par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Il est également parfois possible de suivre par cette

technique la formation de certains sous-produits que l'on retrouve régulièrement au cours de ce type de procédés tels que les acides carboxyliques à chaîne courte (El Kateb et al., 2019).

II.5.1.3. Les matières en suspension (MES)

Les MES représentent les fractions particulaires en suspension dans les effluents liquides. Elles peuvent être de nature organique ou inorganique (sable, argile, précipités). Leur présence est à l'origine de la turbidité de l'eau, qui est un paramètre pertinent pour le suivi indirect de la quantité de matière en suspension dans un échantillon (turbidité exprimée en NTU). Les MES peuvent également être mesurées par filtration d'eau et pesage des résidus séchés. Les valeurs de MES sont alors exprimées en mg L^{-1} .

II.5.1.4. Evolution des espèces inorganiques

Au cours du traitement électrochimique des eaux usées, l'azote est présent sous différentes formes, notamment sous forme d'ammonium (NH_4^+) ou d'ammoniac en fonction du pH ($\text{pK}_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$). L'oxydation électrochimique des composés organiques contenant du chlore ou de l'azote peut également s'accompagner de la formation d'ions inorganiques supplémentaires liés au processus de minéralisation de la molécule organique. Les espèces inorganiques peuvent aussi réagir à la surface des électrodes ainsi qu'avec les différentes espèces oxydantes produites. En fonction des mécanismes mis en jeu et de la nature de la matrice inorganique de l'effluent traité, on peut ainsi retrouver principalement des nitrites (NO_2^-), des nitrates (NO_3^-), de l'ammonium (NH_4^+), des sulfates (SO_4^{2-}), des chlorates (ClO_3^-) et des perchlorates (ClO_4^-). L'évolution de ces espèces inorganiques est la plus souvent suivie par chromatographie ionique (El Kateb et al., 2019).

II.5.2. Efficacité du courant ou rendement faradique (EC)

Le rendement faradique (EC) peut être défini comme le rapport entre la quantité réelle de matière organique oxydée (DCO éliminée) et la quantité théoriquement oxydable en considérant que l'ensemble du courant est utilisé efficacement pour l'oxydation de la matière organique. Ce paramètre permet donc d'évaluer la quantité de réactions parasites par rapport à l'objectif d'élimination de la DCO. Le rendement du courant (ou rendement faradique) peut alors être déterminé à partir des données expérimentales d'élimination de la DCO (exprimée en g L⁻¹) par l'équation II-18 (Comninellis et Pulgarin, 1991; Martínez-Huitle et Brillas, 2009).

$$EC (\%) = \frac{(\Delta DCO) F V_s}{8 I t} \times 100 \quad (II-18)$$

avec F la constante de Faraday (96487 C mol⁻¹), V_s le volume de solution (en L), I le courant appliqué (en A) et t le temps d'électrolyse (en s). Le coefficient 8 prend en compte la conversion de la concentration de la DCO en mol L⁻¹, ainsi que le nombre d'électrons impliqué dans l'élimination de la DCO.

II.5.3. Consommation énergétique (CE)

Les données de CE sont essentielles pour évaluer l'efficacité énergétique des procédés électrochimiques de traitement des eaux. Contrairement au rendement faradique, ce paramètre prend également en compte la différence de potentiel mesurée au niveau de la cellule. La CE par unité de volume traité (Equation II-19), par quantité de COT éliminé (CE_{COT}) (Equation II-20) et par quantité de DCO éliminée (CE_{DCO}) (Equation II-21) sont obtenues à partir des équations suivantes (Ruiz et al., 2011; Zhou et al., 2012; Brillas et Martínez-Huitle, 2015).

$$CE (\text{kWh m}^{-3}) = \frac{U_{\text{Cell}} I t}{V_s} \quad (II-19)$$

$$CE_{\text{COT}} (\text{kWh (kg COT}^{-1})) = \frac{U_{\text{Cell}} I t}{(\Delta\text{COT})V_s} \quad (\text{II-20})$$

$$CE_{\text{DCO}} (\text{kWh (kg DCO}^{-1})) = \frac{U_{\text{Cell}} I t}{(\Delta\text{DCO})V_s} \quad (\text{II-21})$$

II.5.4. Densité de courant limite

La densité de courant limite (j_{lim}) représente la valeur maximale de courant qui peut être attribuée au processus d'oxydation anodique de la matière organique. Elle prend notamment en compte le flux maximal de DCO pouvant atteindre la surface de l'anode. Elle fait donc apparaître le coefficient de transport de matière k_m (en m s^{-1}). Cette valeur peut être déterminée de la manière suivante (Equation II-22) (Martínez-Huitle et Ferro, 2006).

$$j_{\text{lim}}(t) = 4 F k_m \text{DCO}_{(t)} \quad (\text{II-22})$$

avec $j_{\text{lim}}(t)$ la densité de courant limite à l'instant t (en A m^{-2}), 4 le nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation de la DCO et $\text{DCO}_{(t)}$ la concentration en DCO à l'instant t (en $\text{mol O}_2 \text{m}^{-3}$).

Lors de la mise en place du procédé en mode galvanostatique, on peut alors distinguer deux modes de fonctionnement distincts, selon la densité de courant appliquée $j_{\text{appliquée}}$:

- $j_{\text{appliquée}} < j_{\text{lim}}$: l'électrolyse est contrôlée par le courant, le rendement faradique est élevé et la diminution de la DCO est linéaire par rapport au temps de traitement.
- $j_{\text{appliquée}} > j_{\text{lim}}$: l'électrolyse est contrôlée par le transport de matière, entraînant une diminution de l'efficacité de courant. Dans ce cas l'abattement de la DCO suit une cinétique d'ordre 1 (Tableau II-5).

Tableau II-5 Équations caractérisant la progression de la demande chimique en oxygène et de l'efficacité du courant lors du procédé d'oxydation anodique des substances organiques (Cañizares et al., 2003).

Conditions	Efficacité du courant (EIC)	DCO (mol O ₂ m ⁻³)
$j_{\text{appliquée}} < j_{\text{lim}}$	EC = 1	$DCO_0 * (1 - (\frac{\alpha A k_m}{V_R} t))$
$j_{\text{appliquée}} > j_{\text{lim}}$	$EC = \exp(-\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha})$	$DCO_0 * \exp(-\frac{A k_m}{V_R} t + \frac{1-\alpha}{\alpha})$
<p>V_R : volume du réacteur, A : surface géométrique de l'anode (m²), $\alpha = j / j_{\text{lim}}(0)$ avec $j_{\text{lim}}(0)$ la densité de courant limite à t = 0.</p>		

II.6. Mise en place des PEOA

La performance des PEOA peut dépendre de plusieurs paramètres opérationnels tels que les matériaux d'électrode, le pH, la composition de la matrice inorganique, la densité de courant, le temps de traitement, les conditions hydrodynamiques au sein de la cellule etc. (Mandal et al., 2017). Cette section a pour objectif de donner les principales tendances connues relatives à l'influence de ces différents paramètres.

II.6.1. Influence de la nature des électrodes

II.6.1.1. Matériaux d'anode

Le matériau d'électrode utilisé dans le procédé d'OA ou dans le procédé EF influence l'efficacité du traitement en terme d'abattement de la charge organique mais aussi la formation de sous-produits indésirables tels que les chlorates et perchlorates (Comninellis et Chen, 2010). Les matériaux d'anode sont souvent classés comme des anodes actives ou non

actives par rapport à leur comportement vis à vis de la réaction de dégagement d'oxygène (Carolina Espinoza et al., 2021). Les anodes actives sont caractérisées par une faible surtension pour cette réaction d'oxydation de l'eau en O₂. Elles ne sont souvent pas adaptées pour la formation des radicaux hydroxyles et ne permettent ainsi qu'une oxydation sélective et partielle des molécules organiques. Parmi les électrodes actives, on retrouve les électrodes de platine (Pt) ou certains matériaux à base d'oxydes métalliques mixtes (OMM), dont les plus répandus sont ceux à base de RuO₂ et IrO₂ (Panizza et Cerisola, 2009). Ces électrodes actives peuvent cependant mener à des mécanismes d'oxydation des espèces organiques par voie indirecte, notamment par l'intermédiaire de la génération d'espèces oxydantes au niveau de la surface d'anode à partir des ions inorganiques présents dans les effluents. Certaines électrodes en OMM sont d'ailleurs optimisées afin de favoriser la production de chlore actif (Equations II-3 – II-5) (Clematis et al., 2023).

Ces électrodes en OMM sont les plus utilisées pour la génération de chlore actif car elles se caractérisent également par une bonne stabilité à long terme et un faible coût de production (Ding et al., 2020).

Les anodes non actives sont caractérisées par une surtension élevée pour la réaction de dégagement d'O₂. Elles présentent des caractéristiques électro-catalytiques adaptées pour la formation des radicaux hydroxyles. Elles permettent ainsi d'atteindre une oxydation complète (minéralisation) et non-sélective des espèces organiques jusqu'en CO₂ (Equation II-23 et II-24) (Martínez-Huitle et al., 2015). Ce sont par exemple les matériaux tels que le dioxyde de plomb (PbO₂) (Panizza et al., 2008) ou le DDB (Panizza et Cerisola, 2009b).



II.6.1.2. Matériaux de cathode

Dans le cadre du procédé d'OA, le matériau de cathode ne joue pas un rôle clé. Il sera donc préféré l'utilisation d'un matériau peu coûteux et robuste tel que l'acier inoxydable. Pour le procédé EF, les propriétés électro-catalytiques du matériau de cathode jouent par contre un rôle important, notamment pour la génération de H_2O_2 (Equation II-9) et pour la réduction des ions Fe^{3+} (Equation II-10) (Brillas et al., 2009; S. Guo et al., 2022; Li et al., 2022). Afin d'optimiser le contact entre la surface de la cathode, l'oxygène et la solution, des matériaux cathodiques poreux sont le plus souvent utilisés. On retrouve notamment des électrodes à diffusion de gaz (EDG) ainsi que des électrodes en carbone tridimensionnelles présentant une surface spécifique élevée. Le carbone est souvent le matériau privilégié en raison de (i) ses propriétés électro-catalytiques pour la formation et l'accumulation de H_2O_2 dans la solution, (ii) sa stabilité, (iii) sa résistance chimique et (iv) l'absence de risque de relargage de substances toxiques (Ganiyu et al., 2021). On retrouve ainsi le plus souvent des électrodes à diffusion de gaz en carbone-polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Brillas et al., 2000; Moreira et al., 2017), le feutre de carbone (Oturán, 2000) et l'éponge de carbone (Özcan et al., 2009).

II.6.2. Influence des conditions opératoires

II.6.2.1. Concentration en fer pour le procédé électro-Fenton

Une faible concentration en ions fer (II) / fer (III) suffit généralement au bon fonctionnement du procédé EF (Monteil et al., 2019) en raison de la régénération continue des ions fer (II). La valeur optimale de concentration rapportée dans la littérature se situe le plus souvent de 0,1 à 0,2 mM. On retrouve parfois des concentrations plus élevées (0,5 mM) lors de l'utilisation de cathodes à diffusion de gaz (Oturán et Aaron, 2014; Monteil et al., 2019) pour lesquelles la régénération du fer (II) est souvent plus lente. Des concentrations plus élevées en fer peuvent

avoir un effet néfaste sur la performance du procédé, principalement en raison de réactions parasites entre les $\cdot\text{OH}$ et les ions Fe^{2+} (Droguett et al., 2020; Mejjide et al., 2021; Shokri et al., 2023).

II.6.3. Densité de courant

La densité de courant est évidemment un paramètre clé lors de l'application de ces procédés électrochimiques. Elle est le plus souvent définie par le rapport entre l'intensité totale appliquée et la surface géométrique de l'électrode de travail (anode pour le procédé d'OA). Au niveau industriel, il est plus simple d'envisager l'opération des PEOA en mode galvanostatique (intensité du courant constante). Le potentiel des électrodes et la différence de potentiel fluctuent en fonction de la nature des électrodes, des réactions ayant lieu au niveau des électrodes, de la conductivité de la solution et de la distance inter-électrode (Anglada et al., 2009).

L'augmentation de la densité de courant augmente le plus souvent la productivité du procédé puisque cela favorise la quantité de réactions se produisant au niveau des électrodes. Cependant, les densités de courant élevées peuvent également favoriser des réactions parasites telles que la réaction de dégagement d'oxygène, entraînant ainsi une diminution de l'efficacité du procédé en terme de EC et de CE (Cominellis et al., 2008). Ces réactions parasites prennent notamment une part plus importante lorsque la densité de courant appliquée dépasse la densité de courant limite. Par ailleurs, le choix de la densité de courant va également jouer sur la formation d'autres espèces oxydantes telles que le chlore, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (Martínez-Huitle and Ferro, 2006; Martínez-Huitle et al., 2015).

II.6.4. pH de l'effluent

Dans le cadre de l'application du procédé d'OA, le pH peut tout d'abord jouer un rôle dans le cas de composés présentant des fonctions acido-basiques. En effet, la forme non déprotonée est souvent rapportée comme étant plus facilement oxydable que la forme protonée (Martínez-Huitle et al., 2015). La variation du pH peut également affecter les processus d'oxydation indirecte, notamment lors de la génération du chlore actif (Martínez-Huitle et Brillas, 2008). Par exemple, le diagramme montré dans la figure II-7 illustre la distribution des espèces actives du chlore lors de l'électrolyse d'une solution de 0,1 M de NaCl, avec une conversion de 0,2 pour les ions Cl⁻. L'espèce prédominante est Cl₂ jusqu'à un pH 3, puis HClO entre les pH 3 et 8, puis ClO⁻ pour un pH supérieur à 8 (Martínez-Huitle et Brillas, 2009). L'oxydation de substances organiques telles que les colorants sera alors potentiellement plus rapide en milieu acide en raison du potentiel standard plus élevé de Cl₂ (E₀ = 1,36 V/SHE) et HClO (E₀ = 1,49 V/SHE), comparé à celui de ClO⁻ (E₀ = 0,89 V/SHE). Cependant, le procédé d'OA est en général opéré sans ajustement préalable du pH.

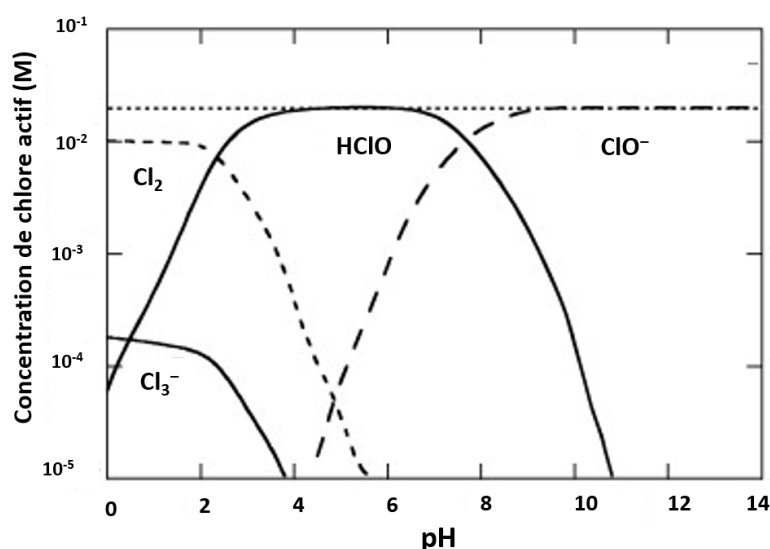


Figure II-7 Diagramme de spéciation pour le système chlore-eau calculé pour l'électrolyse de 0,1 M d'ions chlorure (Martínez-Huitle et Brillas, 2009).

Dans le cas du procédé EF, le pH joue un rôle essentiel puisqu'il influence notamment fortement la solubilité du fer en solution (Shokri et al., 2023). Il est alors nécessairement ajusté pour la mise en place du procédé. L'efficacité maximale rapportée dans la littérature avec des cellules non divisées en utilisant une cathode en feutre de carbone est située autour de pH 3 (Brillas et al., 2009). A un pH supérieur à 4, la solubilité des ions Fe^{3+} devient trop faible (Monteil et al., 2019). Pour des valeurs de pH inférieures à 2,5, l'efficacité du procédé Fenton diminue en raison de la formation d'ions peroxonium (H_3O_2^+), qui présente une plus faible réactivité avec les ions Fe^{2+} (Oturán et Aaron, 2014).

II.6.5. Influence de la nature et de la concentration des composés organiques

Dans le cas de l'utilisation d'anodes non-actives pour le procédé d'OA ou au cours du procédé EF, la nature des espèces organiques a généralement une influence limitée sur l'efficacité du procédé, en raison du caractère non sélectif de l'oxydation par les radicaux hydroxyles (Martínez-Huitle et Ferro, 2006; Panizza et Cerisola, 2009a).

La concentration en composés organiques va elle jouer un rôle vis à vis de l'efficacité du procédé (Martínez-Huitle et al., 2015). En présence d'une faible concentration, les valeurs de densité de courant limites seront faibles, entraînant (i) soit une faible productivité du procédé (en appliquant une faible densité de courant), (ii) soit une faible efficacité énergétique (en appliquant une densité de courant élevée). Dans ce cas, l'amélioration des conditions de transport de matière (k_m) vers la surface de l'électrode devient un paramètre crucial pour améliorer cette densité de courant limite. Cependant, dans le cas du traitement d'effluents concentrés, le transport de matière devient une problématique moins significative puisque des valeurs de densité de courant élevées sont atteintes (Martínez-Huitle et al., 2015).

II.6.6. Influence de la composition de l'effluent sur la formation d'autres espèces oxydantes

La présence de différents ions inorganiques dans la solution à traiter est une donnée important à prendre en compte. En particulier, comme indiqué précédemment, la présence d'ions chlorures peut mener à la formation de chlore actif (Equations II-4 et II-5). L'oxydation des chlorures peut également ensuite conduire dans certain cas à la formation de composés indésirables tels que les chlorates, les perchlorates et des composés organo-halogénés (Martínez-Huitle et al., 2015; Sirés et al., 2014).

La présence de sulfates a également été rapporté comme étant un facteur permettant la génération d'espèces oxydantes telles que les peroxodisulfates ou les radicaux sulfates (Equations II-7 et II-8) (Groenen Serrano, 2018).

Enfin, les concentrations en ions inorganiques vont également être le facteur majeur jouant sur la conductivité de l'effluent traité. Dans le cas de solutions synthétiques, des sels doivent être ajoutés pour jouer le rôle d'électrolyte support au cours du traitement électrochimique. Dans le cas du traitement d'effluents réels, un tel ajout de sel représenterait un inconvénient majeur. Une faible conductivité peut alors potentiellement augmenter significativement le coût opératoire du procédé en augmentant la différence de potentiel de la cellule électrochimique (Lončar et al., 2019; Druskovic et al., 2021).

III. Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats de décharge

III.1. Elimination des polluants organiques

III.1.1. Procédé d'oxydation anodique

Quelques études ont montré la possibilité d'utiliser une anode en DDB pour l'élimination de la charge organique des lixiviats de décharge (Cabeza et al., 2007; Fernandes et al., 2012; Pérez et al., 2012). Ces études constituent le plus souvent d'intéressantes preuves de concept mais il est compliqué de comprendre les mécanismes réactionnels précis impliqués au cours de l'application de ce procédé à une telle matrice complexe. Par exemple, les lixiviats présentent le plus souvent des concentrations très élevées en chlorures, ainsi que des concentrations en générale plus faibles en ions sulfates. Il est alors difficile d'identifier le rôle joué par les différentes espèces oxydantes qui peuvent être générées au cours du traitement (Li et al., 2009; Deng et al., 2018).

Le [tableau II-6](#) présente un résumé des études réalisées pour le traitement de lixiviats de décharge par oxydation anodique, en indiquant les principales conditions opératoires testées ainsi que les résultats obtenus. Lorsque des densités de courant élevées sont utilisées, il est possible d'atteindre des rendements d'élimination de la DCO très élevés (> 80/90 %).

Tableau II-6 quelques résultats d'application de procédé d'oxydation électrochimique pour le traitement des lixiviats de décharge.

Matériau d'anode	Volume à traiter (L)	Conductivité (mS cm ⁻¹)	Intensité de courant appliquée (A)	Durée de traitement (h)	pH	DBO ₅ initiale (mg L ⁻¹)	DCO initiale (mg L ⁻¹)	DCO éliminée (%)	Consommation énergétique (kWh m ⁻³)	Références bibliographiques
DDB	10	22,6	8,4	8	5	500	3385	30	-	(Anglada et al., 2011)
			12					35	-	
			18					50	-	
DDB PbO ₂ TiRuSnO ₂	0,35	9,77	2	4	8,2	-	780	99	-	(Panizza et Martinez-Huitle, 2013)
				8				87	-	
				8				35	-	
Ti/Pt/PbO ₂	0,2	22	300	6	9	800	6200	40	54	(Fernandes et al., 2014a)
DDB							39	64		
DDB	1	-	6,3	3	-	-	2055	90	-	(Vallejo et al., 2013)
DDB	0,2	-	0,05	6	-	-	5	5	-	(Fernandes et al., 2012)
			0,3				330	86	-	
Ti/Pt	0,25	-	0,3	1	7–8	0	2750	23	-	(Feki et al., 2009)

III.1.2. Electro-Fenton

Quelques études ont également étudiées l'application du procédé EF pour le traitement de lixiviats de décharge (Tableau II-7). Il est important de noter que beaucoup d'études ne correspondent pas au procédé EF tel que décrit dans les articles bibliographiques de références. En effet, de nombreuses études reposent sur l'ajout de peroxyde d'oxygène, plutôt que de mettre en place sa production *in-situ*. Ceci peut être attribué au fait que le traitement d'une telle charge organique élevée nécessite de grandes quantités d'H₂O₂ (Atmaca, 2009; Aziz et al., 2013; Fernandes et al., 2015). Ce type d'étude peut être notamment repéré dans le tableau II-7 par l'absence d'utilisation d'une cathode en carbone (pour la production d'H₂O₂ et la régénération du Fe³⁺). De nombreuses études sont aussi basées sur l'utilisation d'une anode en fer sacrificielle plutôt que sur l'ajout d'une quantité catalytique de fer qui est continuellement régénérée à la cathode. D'autres études, telles que celle de Wang et al. (2012) (Tableau II-7), ont étudié l'avantage de la production in situ de H₂O₂ pendant le traitement. Cependant, il est important de noter que le procédé EF nécessite un ajustement du pH entre 2 et 4, impliquant une étape d'ajustement du pH potentiellement coûteuse en amont et en aval du traitement (Oturán et al., 2015; Brillas et Martínez-Huitle, 2015).

Tableau II-7 Résumé des résultats récents réalisés avec les procédés électrochimiques d'électro-fenton pour le traitement des lixiviats de décharge.

Anode /Cathode	Espace inter-électrode (cm)	Intensité de courant appliquée (A)	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mol L ⁻¹)	pH initial	Volume (L)	Durée de traitement (min)	DCO initiale (mg L ⁻¹)	(DCO ou COT) éliminé (mg L ⁻¹)	Références bibliographiques
Fe/Fe	1,5	2	0,25	-	3	0,5	20	2350	DCO : 32	(Atmaca, 2009)
			1						DCO : 50	
		1	2		2		30		DCO : 14	
Ti/RuO ₂ -Fe	1,3	2	0,011	0,028	3	0,2	80	5000	DCO : 80,4	(Zhang et al., 2006)
	2,1								DCO : 80,8	
Graphite/graphite	3	-	-	-	2	0,4	70	6160	DCO : 85	(Sruthi et al., 2018)
					3				DCO : 78	
					4				DCO : 63	
Pt/Carbone	-	0,3	-	-	3	0,25	420	10200	DCO : 41	(Trabelsi, 2011)
		1							DCO : 61	
							480	DCO : 78		
Pt/Carbone-PTFE	-	0,03	0	0	3	0,2	365	3896	COT : 42	(Wang et al., 2012)
		0,01			2				COT : 55	
		0,03							COT : 60	
Al/Al	3	0,7	1,7	0,05	3	0,5	43	350	DCO : 96	(Aziz et al., 2013)
								1500	DCO : 93	

III.1.3. Electrocoagulation

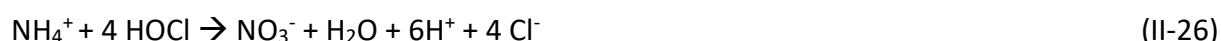
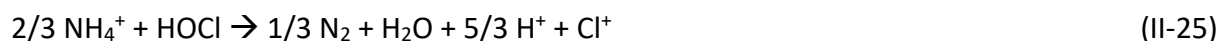
Les électrodes les plus souvent testées pour évaluer l'efficacité de l'EC sont les électrodes en fer ou en aluminium (Fernandes et al., 2015). Une élimination significative de la DCO est rapportée dans la littérature lors de l'utilisation de ces deux matériaux. Les résultats varient selon les caractéristiques du lixiviat et les paramètres opératoires choisis (Bouhezila et al., 2011). Le [tableau II-8](#) récapitule les conditions expérimentales et les principaux résultats obtenus. Globalement, il est possible d'observer que les rendements d'élimination optimaux ne dépassent rarement plus de 50% d'élimination de la DCO. Cependant la consommation énergétique est bien plus faible, en comparaison à celle des PEOA.

Tableau II-8 quelques résultats d'application de procédé d'électrocoagulation pour le traitement des lixiviats de décharge.

Conception de réacteur	Matériau de l'électrode	Volume d'effluent (L)	Intensité de courant (A)	Durée de traitement (min)	pH initial	DCO ₀ (mg L ⁻¹)	DCO éliminée (%)	Consommation énergétique (CE)	Références bibliographiques
Mode batch avec 6 électrodes parallèles	Fe	0,9	0,5	120	6,5	11000	30	1 Wh (g DCO) ⁻¹	(Orkun et Kuleyin, 2012)
			2		3		41	3,5 Wh (g DCO) ⁻¹	
Mode batch avec 10 électrodes parallèles	Fe	1	1,25	90	6,5	2566	45	-	(Li et al., 2011)
Unité d'EC discontinu de 8 électrodes parallèles	Al	2	4	90	7,9	4212	40	-	(Galvão et al., 2020)
Réacteur discontinu avec 2 électrodes en connexion parallèles	Al	0,5	0,5	30	7,6 - 8,9	28200 - 34200	60	-	(Bouhezila et al., 2011)
			0,25				56		
Mode batch avec 10 électrodes parallèles	Al	1	1,3	30	6,5	2566	21	-	(Li et al., 2011)
	Fe		1,3				33		
Réacteur discontinu avec 2 électrodes en connexion parallèles	Fe	0,5	2,5	180	6	21700	42	-	(Fernandes et al., 2014b)

III.2. Elimination de la charge azotée

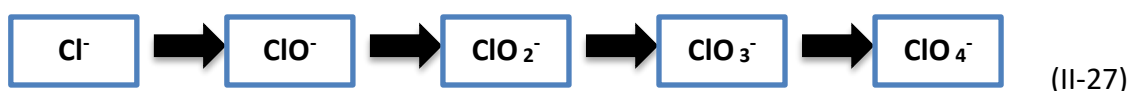
Les lixiviats de décharge se caractérisent non seulement par une forte charge organique, mais également par une forte charge en azote, le plus souvent sous forme NH_4^+ . Cette charge azotée constitue également un enjeu environnemental majeur (Guo et al., 2022). Lors de l'application d'un procédé électrochimique, une élimination de cet azote peut notamment avoir lieu par l'intermédiaire de réactions avec le chlore actif (Chiang et al., 1995). Les mécanismes réactionnels sont complexes mais peuvent être résumés par les réactions bilans indiquées par les équations II-25 et II-26 (Zhou et al., 2016; Mandal et al., 2017). Il est important d'identifier que de nombreux phénomènes peuvent entrer alors en compétition, notamment en ce qui concerne la formation des différentes espèces oxydantes, la réaction de la matière organique, la réaction de NH_4^+ , etc. (Cabeza et al., 2007). Ces phénomènes de compétition sont actuellement difficiles à décrire dans ce type d'effluents complexes et fortement chargés.



III.3. Formation de sous-produits indésirables

Le traitement des lixiviats de décharge peut également mener à la production de sous-produits qualifiés d'indésirables du fait de leur potentielle toxicité. En particulier, en raison de la forte concentrations en ions chlorures, il est important de s'intéresser à la formation de sous-produits chlorés (Radjenovic et Sedlak, 2015) (Figure II-8). L'oxydation électrochimique des chlorures peut mener non seulement à la formation de chlore actif (HOCl/ClO^-), mais également à d'autres espèces telles que les chlorates et les perchlorates (Equation II-27). En

particulier, la conversion des ClO_3^- en ClO_4^- est favorisée à la surface de l'anode par un mécanisme impliquant à la fois une réaction de transfert direct d'électrons et une réaction d'oxydation médiée par les $\cdot\text{OH}$ (Equation II-28, II-29). Ainsi, ces mécanismes dépendent considérablement de la nature du matériau d'anode et de ses propriétés électro-catalytiques (Yang et al., 2000; Donaghue et Chaplin, 2013).



De plus, des réactions entre le chlore actif et certaines molécules organiques peuvent entraîner la formation des sous-produits organo-halogénés, qui sont des substances persistantes et souvent plus toxiques que les composés d'origine (Radjenovic et Sedlak, 2015; Chaplin, 2019). Par exemple, d'après Bagastyo et al. (2012), l'électro oxydation d'un effluent de lixiviat de décharge, a entraîné la formation de trihalométhanes (THM) et d'acides haloacétiques (AHA) à des concentrations variant de 0,05 à 2 mg L⁻¹ et 0,2 à 3 mg L⁻¹, respectivement. Ces valeurs de concentration dépassent largement les limites fixées par l'organisation mondiale de la santé (OMS).

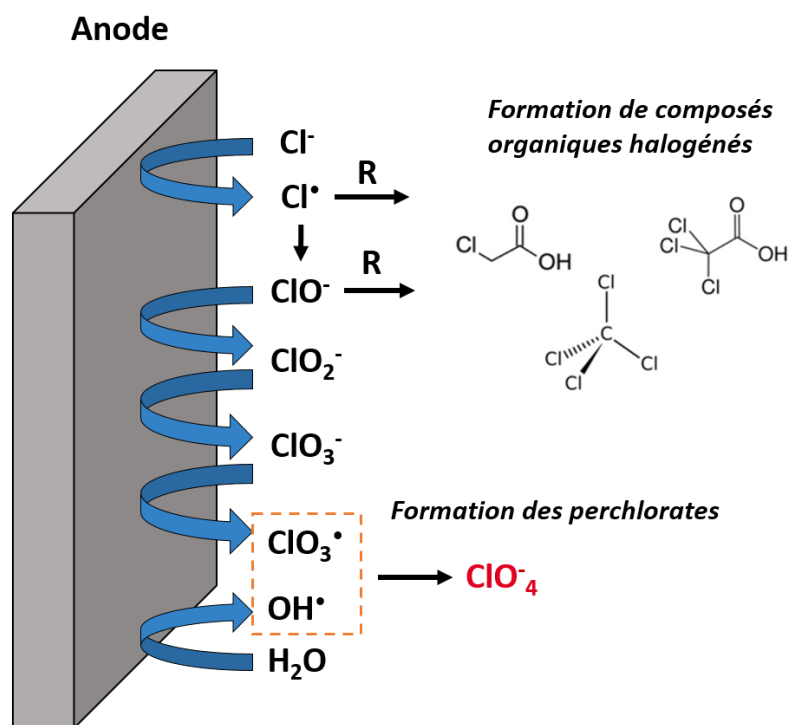


Figure II-8 Formation des sous-produits halogènes durant le traitement électrochimique (Chaplin, 2019).

III.4. Consommation énergétique (CE)

L'évaluation de l'efficacité d'un procédé de traitement électrochimique nécessite également de s'intéresser à la CE (Deng et al., 2020). L'augmentation de la charge électrique (intensité, temps de traitement) est le paramètre clé influençant cette CE. Comme attendu, les résultats rapportés dans la littérature indiquent que l'augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de la vitesse d'élimination des espèces organiques dans le lixiviat mais entraîne également une forte augmentation de la CE et des rendements faradiques plus faibles. Par exemple, Fernandes et al. (2012) ont constaté que l'augmentation de l'intensité de courant de 0,6 à 1,4 A, durant le traitement électrochimique d'un effluent de lixiviat de décharge a impliqué une augmentation de la CE de 15,4 à 21,4 Wh (g DCO)⁻¹. Autre exemple,

[Del Moro et al. \(2016\)](#) ont également observé une augmentation de la CE de 129 à 472 kWh m⁻³ en augmentant la densité de courant de 83 à 200 mA cm⁻².

III.5. Couplage des PEOA avec un traitement biologique

Les procédés biologiques s'avèrent le plus souvent la meilleure solution pour l'élimination de la charge organique présente dans les lixiviats jeunes. En raison de leur simplicité et de leur faible coût, ils sont privilégiés pour le traitement de charge azotée et de la fraction organique biodégradable des lixiviats, par voies de dégradation aérobie et anaérobie ([Renou et al., 2008](#)). Toutefois, l'efficacité du procédé est souvent limitée par la présence significative de composés réfractaires non biodégradables dans les lixiviats. Dans ce contexte, il peut alors être envisagé la mise en place d'un pré-traitement qui permettrait la conversion de molécules non-biodégradables en sous-produits plus facilement biodégradables.

Certaines études ont montré que les PEOA peuvent être potentiellement utilisée pour ce type de pré-traitement avant un procédé biologique ([El Kateb et al., 2019](#); [Herraiz-Carboné et al., 2020](#); [Carboneras et al., 2020](#); [Mousset et al., 2021](#)). Cependant, beaucoup d'études reposent sur l'évaluation de l'évolution de la biodégradabilité d'effluents synthétiques. L'évaluation de la pertinence de ce type de stratégie pour le traitement d'effluents réels est aujourd'hui requise. De plus, il est nécessaire de bien identifier les conditions opératoires et les configurations les plus adaptés pour ce type de filière de traitement.

Le procédé d'EC a été également parfois été utilisé comme une étape de prétraitement avant un procédé biologique [Fernandes et al. \(2014b\)](#). Un intérêt réside dans le fait qu'il peut être principalement efficace pour l'élimination d'espèces non biodégradables telles que les macromolécules poly-aromatiques. De plus, c'est une procédé qui présente une faible consommation énergétique pour abaisser la charge organique à traiter ([Al-Qodah et al., 2019](#)).

Cependant, il est important de prendre en compte que la gestion des boues d'hydroxydes métalliques constitue un enjeu supplémentaire.

La principale caractéristique pour l'évaluation de la faisabilité d'un traitement biologique est la biodégradabilité de l'effluent (Monteil, 2019). Le rapport DBO / DCO est un paramètre important qui peut permettre de suivre l'évolution de la biodégradabilité de lixiviat. Lorsque ce rapport est inférieur à 0,1, cela indique que la majorité des espèces organiques contenues dans l'effluent sont difficilement biodégradables (Lindamulla et al., 2022).

III.6. Avantages, inconvénients et questions de recherche

Les PEOA présentent un avantage clé lié à la possibilité d'éliminer la charge organique de manière non-sélective, en pouvant atteindre potentiellement des rendements de minéralisation très élevés (>90%). Ils peuvent également participer à l'élimination de l'azote. D'un point de vue opérationnel, ils présentent également l'avantage de pouvoir s'affranchir de l'ajout de réactifs chimiques. De plus, des équipements simples, robustes, pouvant être facilement régulés peuvent être potentiellement employés (Anglada et al., 2009). Cependant, les inconvénients des PEOA pour l'application à ce type d'effluent sont liés (i) à la consommation énergétique élevée pour atteindre une élimination complète de la charge organique, (ii) à la formation de sous-produits indésirables, notamment en raison des phénomènes réactionnels liés à la présence de fortes concentrations en fer.

Il existe actuellement un enjeu lié à améliorer la connaissance sur les phénomènes de compétition se produisant lors de l'application de ce type de procédé pour le traitement d'une matrice complexe tel qu'un lixiviat de décharge. Cette compréhension pourrait permettre d'identifier des conditions opératoires ou des configurations permettant d'optimiser le fonctionnement du procédé en favorisant l'élimination de la charge organique tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables. La forte consommation énergétique fait également apparaître la nécessité de s'intéresser au couplage avec d'autres procédés afin d'aboutir à une filière de traitement efficiente. Les procédés d'EC pourraient en faire partie puisqu'il a été observé qu'ils peuvent permettre une élimination partielle de la charge organique avec une consommation énergétique beaucoup plus faible que les PEOA. Le couplage avec un traitement biologique apparaît également comme une stratégie prometteuse. Elle repose sur l'idée d'utiliser les PEOA pour la conversion des molécules mères en sous-produits plus facilement biodégradables, plutôt que sur l'utilisation des PEOA pour la minéralisation complète de la charge organique.

Chapitre III

Dispositifs expérimentaux et méthodes analytiques

I. Produits chimiques

Au cours de cette étude, nous avons utilisé différents réactifs chimiques de qualité analytique (Tableau III-1). Ils ont été employés sans purification préalable. Les solutions et les dilutions ont été préparées en utilisant de l'eau ultra pure (18,2 MΩ cm) provenant d'un système Millipore Milli-Q (Molsheim, France).

Tableau III-1 Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produit chimique	Pureté (%)	Provenance (compagnie)
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	95-97	EMPLURA [®]
Acide nitrique HNO ₃	70	Fluka [™]
Hydroxyde de sodium NaOH	97	Fluka [™]
Acide chlore hydrique HCl	63	Acros
N-Allylthiourea C ₄ H ₈ N ₂ S	98	Alfa Aesar [®]

II. Mise en place des procédés électrochimiques

II.1. Oxydation anodique

Le traitement par OA a été réalisé dans une cellule électrochimique non divisée de 250 mL, parfaitement agitée, opérée en mode discontinu (batch), et remplie de 180 mL d'effluent (Figure III-1). L'électrode de travail (anode) était un film mince de DDB déposé sur un support de niobium (Nb) (CONDIAS, Allemagne) d'une surface de 24 cm² et d'une épaisseur de 2 mm. Certaines expériences ont également été réalisées avec une anode en oxydes métalliques

mixtes (OMM) ($\text{RuO}_2 / \text{IrO}_2$). Pour la cathode, une plaque d'acier inoxydable de même dimension ($6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$) a été utilisée. La distance inter-électrodes a été fixée à 3 cm. La cellule a fonctionné en mode galvanostatique à l'aide d'une alimentation électrique stabilisée (HAMEG D-63533, HM7042-5). L'homogénéisation de la solution dans le réacteur a été assurée par un agitateur magnétique (IKA, C-MAG HS 4) à 300 tr min^{-1} . Aucun électrolyte support n'a été ajouté car la conductivité de l'effluent était suffisante.

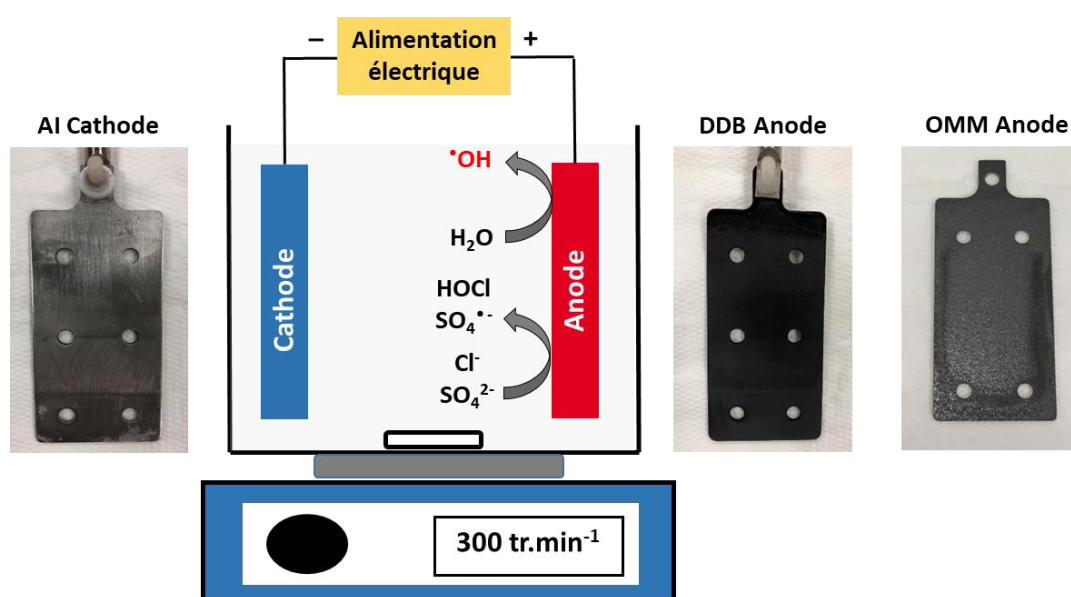


Figure III-1 Vu schématique du réacteur pour le procédé d'oxydation anodique et photographies des électrodes utilisées.

II.2. Electro Fenton

Pour ce procédé, le dispositif était similaire à celui utilisé pour le procédé d'OA. L'électrode de travail était constituée d'une cathode en feutre de carbone (FC) obtenue auprès de Mersen ($6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$). La contre électrode (anode) était une grille cylindrique de platine (Pt) de 3 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur. Des expériences ont également été réalisées en

utilisant les anodes précédemment décrites pour le procédé d'oxydation anodique : une électrode de type DDB ou une électrode de type OMM avec une surface géométrique de 24 cm². De l'air comprimé a été injecté dans la solution en continu à travers un verre fritté afin d'avoir suffisamment d'oxygène dissous et de favoriser ainsi la formation du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (Trellu et al., 2016). L'agitation du milieu a été assurée à l'aide d'un agitateur magnétique à 300 tr min⁻¹. Le pH de la solution a initialement été ajusté à 3 avec une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 1 M afin d'empêcher la précipitations du fer sous forme d'hydroxyde ferrique Fe(OH)₃. La figure III.2 présente un schéma explicatif du procédé.

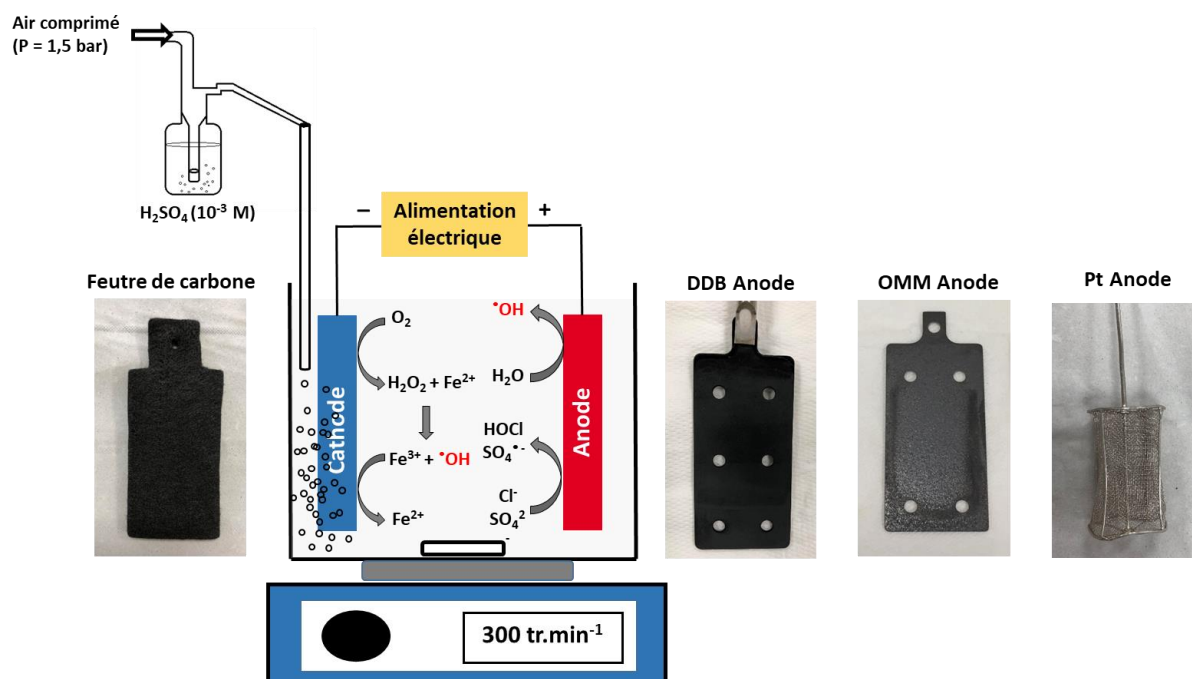


Figure III-2 Vu schématique du réacteur pour le procédé électro-Fenton et photographies des électrodes utilisées.

II.3. Electrocoagulation

Le traitement des effluents par électrocoagulation a été effectué à température ambiante dans un réacteur de 2,5 L opéré en mode discontinu (batch). Pour chaque expérience, le pH de la solution a initialement été ajusté à la valeur souhaitée (pH = 6) à l'aide d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4), en raison des résultats précédemment reportés dans la littérature (Soomro et al., 2020; Assémian et al. 2018). Le réacteur était constitué de 10 électrodes de fer placées en parallèles (5 anodes et 5 cathodes) avec une alimentation électrique branché en système mono-polaire (voir Figure III-3). Chaque électrode possède une surface géométrique de 168 cm^2 . La distance inter-électrode est de 1 cm. Les électrodes sont nettoyées avec de l'acide chlorhydrique (HCl à 2 mM) avant chaque expérience pour éliminer la couche de passivation formée lors de l'électrolyse, puis elles sont rincées avec de l'eau ultra pure. Le réacteur a été alimenté en mode galvanostatique avec une intensité fixée à 2,5 A (soit $3,0\text{ mA cm}^{-2}$). Aucun électrolyte support n'a été ajouté car la conductivité de l'effluent était suffisante. L'agitation a été réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique (300 tr min^{-1}). Les expériences ont été réalisées sur une durée de 3 h. Le traitement a été suivi d'une étape de sédimentation de 24 h et le surnageant a ensuite été récupéré. Des échantillons ont été prélevés tout au long du traitement d'électrocoagulation. Une étape de sédimentation de 24 h a également été réalisée pour chaque échantillon avant de mesurer leur turbidité. Pour les autres analyses, les échantillons ont été filtrés avec des filtres seringues en PTFE ($0,45\text{ }\mu\text{m}$).

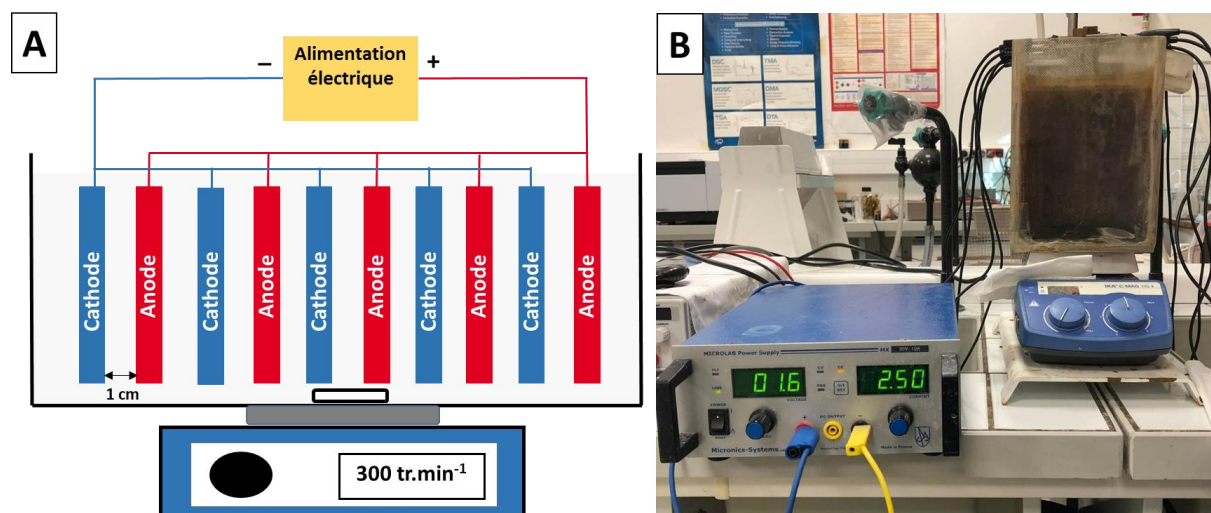


Figure III-3 Dispositif expérimental d'électrocoagulation. (A) Schéma de principe et (B) Photographie de l'expérience réelle.

III. Méthodes analytiques

III.1. Turbidité, pH, conductivité et potentiel redox

Le pH des solutions étudiées a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de chez EUTECH INSTRUMENTS (CyberScan). La turbidité a été déterminée à l'aide d'un turbidimètre HACH 2100P. L'évolution du potentiel redox et de la conductivité de l'effluent a été suivie au cours du traitement avec un appareil de chez WTW (InoLab).

III.2. Chromatographie ionique (CI)

Dans ce travail, nous avons utilisé un système chromatographie DIONEX ICS-1000 équipé d'une colonne anionique AS4A-SC (Figure III-4B) ou bien d'une colonne cationique IonPac™ (CS16) (Figure III-4A). La phase mobile pour la chromatographie cationique est constituée de 30 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, avec un débit de 0,36 mL min⁻¹. Cette méthode a été utilisée pour la quantification des ions NH₄⁺. Pour la chromatographie anionique, la phase mobile est

constituée de 4,49 mmol L⁻¹ de Na₂CO₃ et de 1,42 mmol L⁻¹ de NaHCO₃, et le débit est fixé à 1,2 mL min⁻¹. Cette méthode a permis de quantifier les ions chlorures, nitrates, sulfates, chlorates et perchlorates.

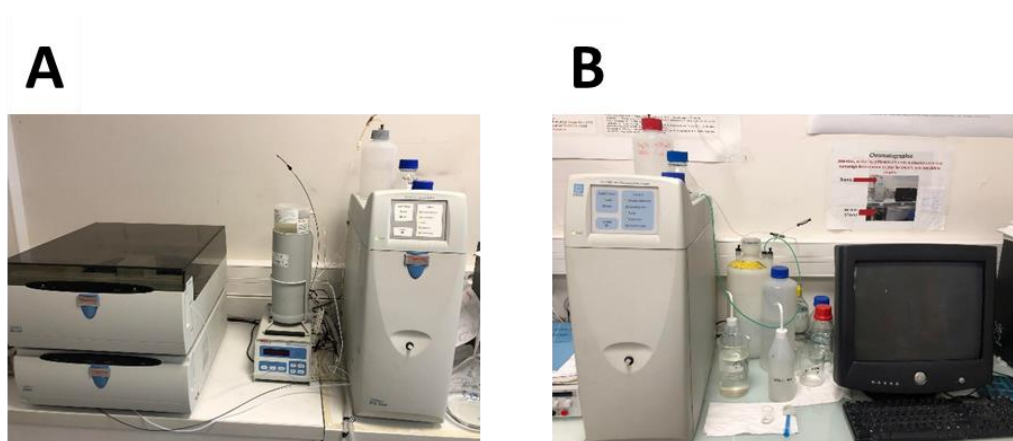


Figure III-4 Appareil pour la chromatographie ionique avec une colonne cationique (A) et une colonne anionique (B).

III.3. Demande chimique en oxygène (DCO)

Les analyses ont été réalisées selon la méthode spectrophotométrique, en ajoutant 3 mL de solution à analyser dans des tubes DCO commerciaux de type Spectroquant® (MERCK). Les tubes sont fermés hermétiquement et sont ensuite placés dans un thermo-réacteur (WTW, CR 3200, Germany) à 148 °C pendant 2 h. Enfin la mesure de la DCO est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Spectroquant® NOVA 60 (MERCK).

III.4. Carbone organique total dissous (COT)

Nous avons suivi le taux de minéralisation de la matière organique des lixiviats à traiter à l'aide d'un analyseur de COT de chez Shimadzu (TOC-L VCSH) équipé d'un injecteur manuel (Figure III-5). La méthode d'analyse du COT non purgeable a été utilisée.

La calibration a été effectuée avec une solution standard d'hydrogénophthalate de potassium dans la plage 0,2 - 20 mg L⁻¹. Les échantillons ont été dilués et filtrés avant chaque injection. Chaque analyse a été répétée 3 fois. Le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches.

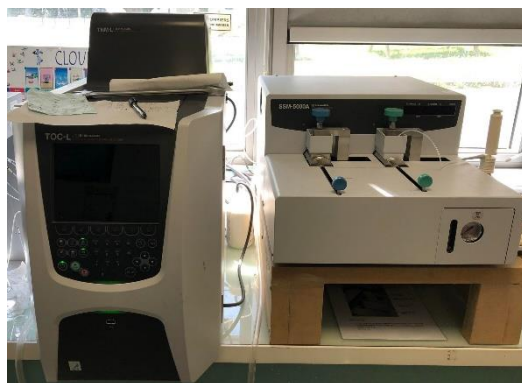


Figure III-5 Photographie de l'appareil de mesure du carbone organique total.

III.5. Protocole pour la mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)

La demande biochimique en oxygène (DBO) a été évaluée selon la méthode manométrique à l'aide du système OxiTop® OC 110 (WTW, Allemagne). Pour chaque analyse d'échantillon, un inoculum a été ajouté. Il s'agit de boues collectées au niveau d'une station d'épuration d'eaux usées municipales contenant un taux de matière en suspension de $3,6 \pm 0,05$ g L⁻¹. Le pH de tous les échantillons a été ajusté à 8. Un volume de N-allylthiourée à 0,68 g L⁻¹ a également été ajouté à chaque échantillon afin d'inhiber les phénomènes de nitrification. Le volume total de chaque échantillon a été ajusté en fonction de la plage de la DBO attendue. Les détails des conditions d'analyse sont donnés dans le [tableau III-2](#). Pour mesurer la respiration endogène, une analyse de contrôle a été effectuée en utilisant de l'eau ultra pure à la place des échantillons. Les flacons ont été hermétiquement fermés et continuellement agités à une

température constante (20 °C) pendant 15 jours (ce qui correspond au temps nécessaire pour atteindre un plateau). La DBO a été suivie en fonction du temps d'inoculation. La valeur de la DBO obtenue après 15 jours d'inoculation (DBO_{15}) et la DCO initiale de l'échantillon (DCO_0) ont ensuite été utilisées pour calculer un indice de biodégradabilité (IB_{15}) à l'aide de l'équation III-1.

$$IB_{15} = \frac{DBO_{15}}{DCO_0} \quad (III-1)$$

Tableau III-2 Plage de mesure correspondante aux volumes des échantillons.

Intervalle de mesure (mg L ⁻¹)	Volume total d'échantillon (mL)	Volume de N- N- allylthiourea (mL)	Volume de boues activées (mL)
0 – 40	432	19	19
0 – 80	365	16	16
0 – 200	250	11	11
0 – 400	164	7	7
0 – 800	97	4,3	4,3
0 – 2000	43,5	2	2
0 - 4000	22,7	1	1

III.6. Analyses chimiques par spectrométrie d'émission optique avec plasma inductivement couplé (ICP-OES)

Ces analyses ont été réalisées pour la caractérisation du lixiviat ainsi que pour le suivi de la concentration en fer au cours du traitement par électrocoagulation. Les échantillons ont été acidifiés à 1% en HNO_3 et analysés par un système de chez Perkin Elmer (Optima 8300) (Figure III-6). Les gammes étalons ont été préparées à partir de solutions standards multiéléments et d'eau ultra pure acidifiée à 1% en HNO_3 . La longueur d'onde avec la meilleure précision et dont la mesure est la plus stable au cours du temps a été choisie pour chaque élément analysé.



Figure III-6 Appareil de spectrométrie d'émission atomique avec plasma inductif.

III.7. Spectroscopie de fluorescence 3D

Les matrices de fluorescence 3D Excitation-Emission (3D-EEM) ont été effectuées à l'aide d'un spectrofluorophotomètre (SHIMADZU RF-6000). L'analyse a été effectuée à une vitesse de balayage de 2000 nm min^{-1} , avec un intervalle d'échantillonnage de 10 nm et de 0,5 nm par rapport aux longueurs d'onde d'excitation (Ex) et d'émission (Em), respectivement. La largeur des fentes en Ex et en Em a été définie à 10 nm. Les gammes de balayage ont été réglées à 200-500 nm et 280-600 nm en Ex et en Em, respectivement. L'objectif était d'obtenir une

information sur les différentes régions de fluorescence des espèces organiques. Tous les échantillons ont été filtrés et dilués 250 fois, afin d'assurer la linéarité de la réponse en fluorescence par rapport à la concentration (Jacquin et al., 2017). Un blanc a été réalisé avec de l'eau ultra pure. Le résultat du blanc a été ensuite soustrait au spectre des échantillons des effluents (He et al., 2016). Les matrices 3D-EEM ont été tracées à l'aide de MATLAB (J. Wu et al., 2011). Le volume de fluorescence (Φ_i) a été calculé dans les différents régions i à partir de la matrice suivant la méthode d'intégration indiquée par l'équation III-2 (W. Chen et al., 2003). Les volumes normalisés ($\Phi_{i,n}$) ont été calculés à partir de l'équation III-3 (Jacquin et al., 2017).

$$\Phi_i = \sum_{ex} \sum_{em} I(\lambda_{ex} \lambda_{em}) \Delta \lambda_{ex} \Delta \lambda_{em} \quad (\text{III-2})$$

avec Φ_i exprimé en AU nm⁻², $\Delta \lambda_{ex}$ est l'intervalle de longueur d'onde d'excitation (10 nm), $\Delta \lambda_{em}$ est l'intervalle de longueur d'onde d'émission (0,5 nm) et $I(\lambda_{ex} \lambda_{em})$ est l'intensité de fluorescence prise à chaque paire de longueur d'onde Ex-Em.

$$\Phi_{i,n} = MF_i \Phi_i \quad (\text{III-3})$$

avec MF_i qui est le facteur de multiplication de chaque région ; il est égal à l'inverse de la fraction projetée de la zone Ex-Em.

La matrice d'émission et d'excitation est divisée en cinq régions en fonction des zones de fluorescences reportées dans la littérature pour différents types de molécules organiques (He et al., 2016; W. Chen et al., 2003; Teng et al., 2021).

Les zones I et II sont liées à des molécules de type protéines aromatiques simples (Figure III-7). Elles correspondent aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission les plus courtes ($\lambda_{Ex} < 250 / \lambda_{Em} < 380$ nm). La zone III est associée aux molécules de type AF ($\lambda_{Ex} < 250 / \lambda_{Em} < 380$ nm). La zone IV correspond aux molécules associées à des structures de type sous-produits

microbiens solubles ($\lambda_{Ex} \geq 250 / \lambda_{Em} < 380$ nm). La V est associée aux molécules de type AH ($\lambda_{Ex} \geq 250 / \lambda_{Em} \geq 380$ nm).

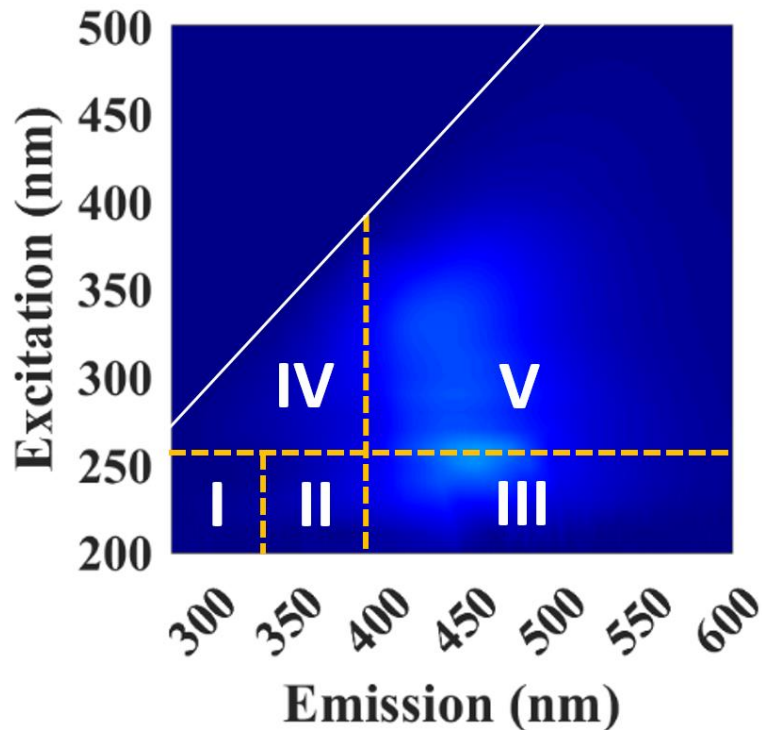


Figure III-7 Localisation des pics EEM basées sur les données de la littérature et les limites de longueur d'onde d'excitation et d'émission définies de manière opérationnelle pour les cinq régions EEM (lignes en pointillé).

IV. Rendement faradique et consommation énergétique

La consommation énergétique (CE) peut être exprimée en kWh par m^{-3} d'eau traitée à partir de l'équation III-4 (Hashim et al., 2017).

$$CE \text{ (kWh } m^{-3}\text{)} = \frac{U I t}{V} \quad \text{(III-4)}$$

où U est la différence de potentiel au niveau de la cellule (en V), I est le courant appliqué (en A), t est la durée de l'électrolyse (h) et V est le volume de la solution traitée (en L).

La CE peut également être exprimée en (kWh par kg de COT éliminé à partir de l'équation II-5 (Brillas et Martínez-Huitle, 2015).

$$CE \text{ (kWh (kg COT)}^{-1}) = \frac{1000 U I t}{(COT_0 - COT_t) V} \quad (\text{III-5})$$

L'efficacité du courant (rendement faradique) pour l'oxydation des ions Cl^- en ClO_3^- et en ClO_4^- (EC_{ClOx}) a été calculée à partir de l'équation III-6 (Hien et al., 2022).

$$EC_{\text{ClOx}} (\%) = \left(\frac{6 [\text{ClO}_3^-] F V}{I t} + \frac{8 [\text{ClO}_4^-] F V}{I t} \right) \times 100 \quad (\text{III-6})$$

avec t le temps de traitement (en s), $[\text{ClO}_3^-]$ et $[\text{ClO}_4^-]$ les concentrations en chlorates et perchlorates dans la solution au temps t (en mol L^{-1}); les nombres 6 et 8 représentent le nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation de Cl^- en ClO_3^- et ClO_4^- , respectivement.

Le rendement faradique (EC_{DCO}) pour l'élimination de la DCO éliminée au cours du traitement a été calculé à partir de l'équation III-7 (Panizza et Cerisola, 2009; Zhou et al., 2012).

$$EC_{\text{DCO}} (\%) = \left(\frac{[\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t] F V}{8 I t} \right) \times 100 \quad (\text{III-7})$$

avec DCO_0 et DCO_t les demandes chimiques en oxygène (g L^{-1}) aux instants $t = 0$ (initial) et t (en s), respectivement, I le courant (en A), F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), V le volume de la solution traitée (L); 8 est le coefficient comprenant la conversion des valeurs de DCO en mol L^{-1} ($M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$) et le nombre d'électrons impliqués dans l'élimination de la DCO (4 moles d'électrons pour 1 mole de DCO).

Chapitre IV

Application des procédés électrochimiques pour le
traitement des lixiviats bruts du centre
d'enfouissement technique d'Alger

I. Introduction

Avec la croissance démographique et le changement des modes de consommation, la gestion des lixiviats de décharge (effluents souvent complexes et chargés en contaminants variés) représente un défi majeur en raison des limitations des procédés de traitements conventionnels pour ce type d'effluent. Dans ce chapitre, notre attention s'est portée sur l'évaluation des PEOA pour le traitement des lixiviats bruts issus du centre d'enfouissement d'Alger (Hamici). Une première étape de l'étude a donc consisté à caractériser la composition de cet effluent réel.

Le choix des matériaux d'électrode a ensuite été étudié, puisque cela constitue un paramètre déterminant dans l'efficacité des procédés électrochimiques. Pour le procédé d'oxydation anodique, nous avons ainsi évalué deux types d'anode (en DDB et en OMM), afin de comparer leur efficacité pour l'élimination des composés organiques persistants présents dans les lixiviats. Pour le procédé électro-Fenton, l'influence du matériau anodique a également été étudiée. Plusieurs configurations ont été testées afin d'identifier la configuration et le procédé le plus approprié. De plus, l'évolution des espèces inorganiques telles que les ClO_3^- et les ClO_4^- générés à partir de l'oxydation des ions chlorures a également été suivie. Ces composés représentent un enjeu majeur qui doit être pris en considération lors de l'intégration d'un PEOA pour le traitement d'un effluent. L'objectif est de comprendre les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation de ce type de procédé pour le traitement des lixiviats, en prenant en compte différents paramètres de qualité chimique ainsi que les contraintes liées au coût énergétique du procédé.

II. Résultats et discussion

II.1. Caractérisation de l'effluent brut

Le lixiviat brut a été collecté en janvier 2021, au niveau du centre d'enfouissement technique de Hamici (Alger), au nord de l'Algérie. La décharge reçoit les déchets ménagers et assimilés de la ville d'Alger. A leur arrivée à la décharge, les déchets sont collectés au niveau de la plateforme de tri afin d'y récupérer les matières recyclables. Les déchets non-recyclables sont ensuite placés dans des alvéoles de stockage. Les lixiviats produits au niveau des alvéoles sont collectés par un système de drainage vers un bassin de stockage, puis vers un système de traitement.

Les échantillons prélevés au niveau du bassin de stockage des lixiviats ont été transportés au laboratoire et conservés à 4 °C. L'effluent a été utilisé sans aucun prétraitement. Les principales caractéristiques de ce lixiviat brut sont fournies dans le [tableau IV-1](#). L'effluent est de couleur foncée et présente un pH légèrement basique. Ce pH caractérise le lixiviat comme mature ou stabilisé ([Liu et al., 2012](#)). Il présente une charge organique importante en COT dissous et en DCO total avec 1,62 et 4,7 g L⁻¹, respectivement. De plus, l'indice de biodégradabilité (DBO₁₅/DCO) de l'effluent est relativement faible (0,18). Il indique que la majorité des espèces organiques présentes dans l'effluent sont difficilement biodégradables ([Liu et al., 2012](#)). L'effluent contient également une concentration élevée en azote sous la forme NH₄⁺. Enfin, le lixiviat présente une valeur élevée de conductivité (29 mS cm⁻¹), permettant l'application des procédés électrochimiques d'oxydation avancée sans ajout d'électrolyte support. On remarque notamment une forte concentration en ions chlorures (2,1 ± 0,04 g L⁻¹).

Tableau IV-1 Principales caractéristiques du lixiviat brut utilisé dans cette étude. Ces valeurs sont comparées aux normes algériennes pour le rejet de ce type d'effluent dans l'environnement.

Paramètre	Valeur moyenne	Normes algérienne (Kehila et al., 2009)
DCO_{total} (g O₂ L⁻¹)	4,7	0,12
COT_{dissous} (g L⁻¹)	1,62 ± 0,04	–
DBO₁₅ (g L⁻¹)	0,86	0,035
(DBO₁₅/DCO)	0,2	–
pH	8,5	6,5 - 8,5
Conductivité (mS cm⁻¹)	29	–
Turbidité (NTU)	271 ± 10	–
Potentiel redox (mV)	-61 ± 9	–
Cl⁻ (g L⁻¹)	2,1	–
NH₄⁺ (g L⁻¹)	1,2	0,03
NO₃⁻ (g N L⁻¹)	-	0,05
SO₄²⁻ (g L⁻¹)	0,057	–
Na (g L⁻¹)	1,06	–
Al (mg L⁻¹)	6,8	–
Ca (mg L⁻¹)	72	–
Mg (mg L⁻¹)	43	–
Si (mg L⁻¹)	7,2	–

II.2. Influence de la nature des électrodes (DDB vs OMM) et de l'intensité du courant pour l'élimination de la charge organique du lixiviat de décharge par le procédé d'oxydation anodique (OA)

Les performances de l'OA sont fortement influencées par le choix du matériau d'anode utilisé. Dans cette étude, les électrodes en DDB et en OMM ont été comparées. Ces deux matériaux d'électrode sont aujourd'hui disponibles commercialement. Les électrodes en DDB sont actuellement les électrodes de référence pour la production de radicaux hydroxyles et pour la minéralisation des molécules organiques. Les électrodes en OMM sont des électrodes de référence pour différentes applications telles que le procédé chlore-alcali (Panizza et Cerisola, 2009; Brillas et al, 2009).

L'effet de l'intensité du courant sur les performances de l'oxydation électrochimique a été étudié en faisant varier l'intensité de courant appliqué dans un intervalle situé entre 50 et 1000 mA (correspondant à des densités de courant entre 2 et 42 mA cm⁻²). La figure IV-1 présente les résultats obtenus pour l'évolution du COT au cours de 6 heures de traitement. Une faible élimination du COT a été observée en appliquant la plus faible intensité de 50 mA avec une anode en DDB (Figure IV-1a). Par exemple, seulement 7 % du COT initial a été éliminé après 6 heures de traitement par OA à 50 mA. L'efficacité du traitement est alors fortement limitée par l'intensité du courant, c'est à dire par la quantité d'espèces oxydantes générées, qui reste trop faible par rapport à la forte concentration en molécules organiques. En appliquant des intensités de courant plus élevées, le rendement de minéralisation augmente fortement. Par exemple, 60% du COT a été éliminé après 6 heures de traitement avec l'anode en DDB à 500 mA. Une élimination presque totale du COT (90%) peut même être atteinte en appliquant une intensité de 1000 mA après 6 h de traitement. Ces résultats sont cohérents

avec les études de [Anglada et al. \(2010\)](#) qui ont également rapportées un abattement élevé du COT et de la DCO d'un lixiviat de décharge lors du traitement par OA avec une anode en DDB à des densités de courant élevées (30 – 120 mA cm⁻²).

Ces résultats confirment la pertinence de l'utilisation de l'électrode en DDB pour la minéralisation de molécules organiques, y compris lors du traitement d'effluents complexes tels que les lixiviat de décharges. Les rendements de minéralisation très élevés montrent que la quasi-totalité de la matière organique peut potentiellement être oxydée jusqu'au CO₂. Ceci est dû à l'oxydation non-sélective des molécules organiques par les [•]OH générés à la surface de l'électrode. L'électrode en DDB présente une forte surtension pour la réaction d'évolution de l'oxygène ([équation IV-2](#)) qui correspond à l'oxydation de l'eau impliquant deux électrons. Cette propriété est en générale corrélée avec la capacité de l'électrode à générer de grandes quantités de [•]OH physiosorbés à la surface de l'anode. En effet, la formation des [•]OH correspond à l'oxydation de l'eau à seulement un électron ([équation. IV-1](#)). Ces [•]OH conduisent alors à l'oxydation non sélective des espèces organiques et à leurs combustion complète en CO₂ ([Equation IV-3](#)) ([Trellu et al., 2016](#); [Panizza et Martinez-Huitle, 2013](#)). Il est important de noter que certaines molécules et certains sous-produits de dégradation (tels que les acides carboxyliques à chaîne courte) peuvent également être oxydés jusqu'au CO₂ par un mécanisme d'oxydation par transfert direct d'électron au niveau de l'anode ([Oturán et al., 2008](#)). Cela peut jouer un rôle important dans le rendement de minéralisation puisque ces molécules présentent des cinétiques de réaction plus lentes avec les [•]OH.



En comparaison, la [figure IV-1b](#) montre que l'électrode en OMM présente une efficacité beaucoup plus faible pour la minéralisation des espèces organiques. Par exemple, il n'a été atteint que 13% et 21% d'élimination du COT après 6h de traitement à 500 et 1000 mA, respectivement. Par rapport à l'utilisation de l'électrode en DDB, cela représente une quantité de COT éliminée 4,5 fois plus faible lors du traitement à 500 mA. Cette efficacité inférieure est directement corrélée aux propriétés électro-catalytiques différentes de cette électrode. Ce type d'électrode présente en effet une surtension beaucoup plus faible pour la réaction d'évolution de l'oxygène ([Equation IV-2](#)), ce qui ne favorise pas l'accumulation des $\cdot\text{OH}$ à la surface de l'électrode ([Martínez-Huitle et al., 2015](#)). Cela confirme la nécessité d'utiliser un matériau d'anode permettant de produire les $\cdot\text{OH}$ pour parvenir à des rendements élevés de minéralisation des molécules organiques contenues dans cet effluent lors de l'utilisation du procédé d'OA.

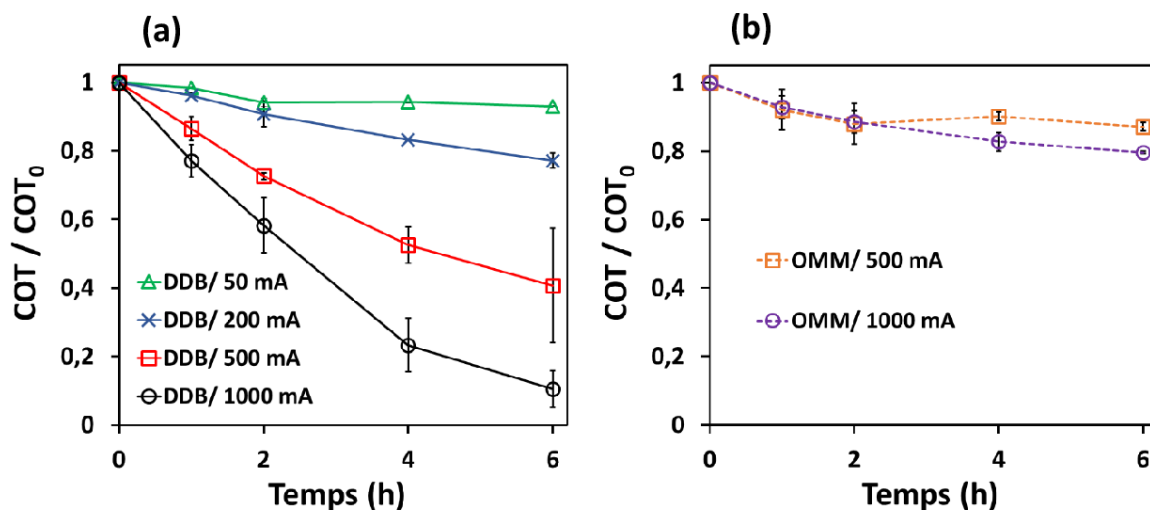


Figure IV-1 Evolution de la concentration en carbone organique total dissous (COT / COT₀) au cours du traitement du lixiviats brut par oxydation anodique en utilisant une anode en DDB (a) ou en OMM (b) (COT₀ = 1,62 g L⁻¹). Différentes intensités de courant sont appliquées.

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

La [figure IV-2](#) montre l'évolution de la turbidité et du potentiel redox du lixiviat lors du traitement par OA avec les deux électrodes utilisées avec différentes intensités de courant. Sur la [figure IV-2a](#), on observe une absence de diminution significative de la turbidité lors de l'utilisation de l'électrode en DDB avec de faibles intensités (50 et 200 mA). L'élimination de la turbidité s'améliore ensuite à 500 et 1000 mA. Par exemple, environ 90% de la turbidité a été éliminée après 4 h de traitement à 1000 mA ou après 6 h de traitement à 500 mA. Contrairement à ce qui a été observé pour le COT, il est intéressant de remarquer sur la [figure IV-2b](#) que l'électrode en OMM est également capable de réduire la turbidité du lixiviat. Par exemple, environ 73 à 92% de la turbidité a été éliminée après 6 h de traitement à 500 mA et 4 h de traitement à 1000 mA, respectivement.

La diminution de la turbidité signifie qu'il y a une baisse de la quantité de matière en suspension dans la solution. Cette fraction particulaire est difficilement oxydable à la surface des matériaux d'anode puisque les espèces oxydantes telles que les radicaux ont des durées de vie très courtes. Ils ne sont présents que dans une fine couche à proximité de l'anode ($< 1 \mu\text{m}$) ([Kapařka et al., 2010](#); [Radjenovic et Sedlak, 2015](#)) et ne sont donc que très peu disponibles pour réagir avec les particules en suspension. De plus, les efficacités similaires obtenues avec les deux matériaux d'électrode indiquent également qu'un autre phénomène est impliqué. L'élimination de la fraction particulaire pourrait donc être expliquée par le phénomène d'oxydation médiée par d'autres espèces oxydantes présentant une durée de vie plus longue et pouvant donc s'accumuler dans la solution. En particulier, le lixiviat contient une forte concentration d'ions chlorures qui peut mener à la formation de quantités importantes de chlore actif ([Equations IV-4, IV-5 et IV-6](#)) ([Panizza et Martinez-Huitle, 2013](#); [N. Oturan et al., 2015](#)). Les électrodes en OMM sont d'ailleurs largement utilisées au niveau industriel pour promouvoir ce type de réaction. Ce chlore actif peut s'accumuler de manière homogène dans

la solution et participer à l'oxydation des particules en suspension (Yang, Lee, et Wen 2000; Martínez-Huitle et al., 2015; Farhat et al., 2018). La formation de chlore actif est aussi largement rapportée dans la littérature pour les électrodes en DDB. Une compétition va se mettre en place entre la réaction d'oxydation de l'eau (Equation IV-1 et IV-2) et celle d'oxydation des chlorures (Equation IV-4).



Ces résultats peuvent être corrélés avec ceux obtenus concernant l'évolution du potentiel redox de la solution (Figure IV-2c et IV-2d). A 50 mA, avec l'électrode en DDB, il n'a été observé aucune augmentation du potentiel redox au cours du traitement. Cela indique l'absence d'accumulation d'espèces oxydantes dans la solution. A 200 mA, on observe une augmentation lente. Par exemple, après 2 h de traitement, la valeur du potentiel redox de la solution était toujours proche de 0 mV. Ce n'est qu'à 500 et 1000 mA que l'on observe une forte augmentation du potentiel redox, qui atteint un palier autour de +300 mV. Cela indique une accumulation dans la solution d'espèces oxydantes telles que le chlore actif. Avec l'électrode en OMM, on observe également une augmentation rapide du potentiel redox, qui atteint un palier similaire autour de +300 mV. Cela semble confirmer que l'abattement de la turbidité est corrélé avec l'accumulation d'espèces oxydantes en solution, avec un rôle important attribué à la formation de chlore actif.

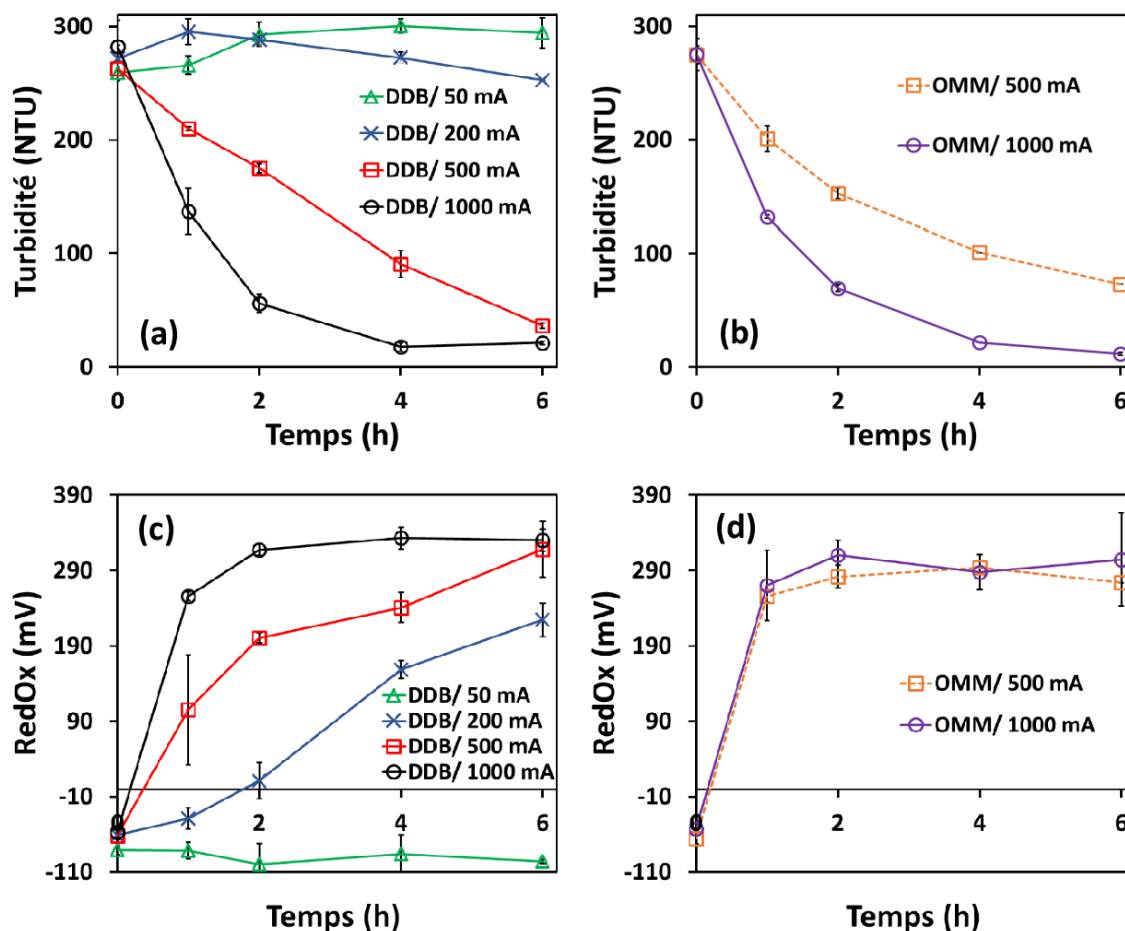


Figure IV-2 Evolution de la turbidité au cours de l'oxydation anodique de l'effluent brut par une anode DDB (a) et OMM (b), et de potentiel Redox par une anode DDB (c), OMM (d).

Le procédé d'OA a été mis en place au pH naturel de l'effluent (8,5). Il a par exemple été montré par Hien et al. (2022) que le pH avait une influence peu significative sur le traitement d'un effluent issu de l'industrie textile, contenant également une forte concentration en polluants organiques (colorants) et en chlorures. Il n'a donc pas été envisagé d'ajustement du pH pour le traitement de ce lixiviat de décharge. Le pH du lixiviat a ensuite peu évolué au cours du traitement par OA (Figure IV-3). Cela montre que le pouvoir tampon de l'effluent est suffisant pour éviter des fluctuations importantes de pH qui pourraient être liées par exemple à (i) la formation d'acides carboxyliques comme sous-produits de dégradation (Oturán et al.,

2008; Hien et al., 2022), (ii) la formation de CO_2 lors de la minéralisation des composés organiques.

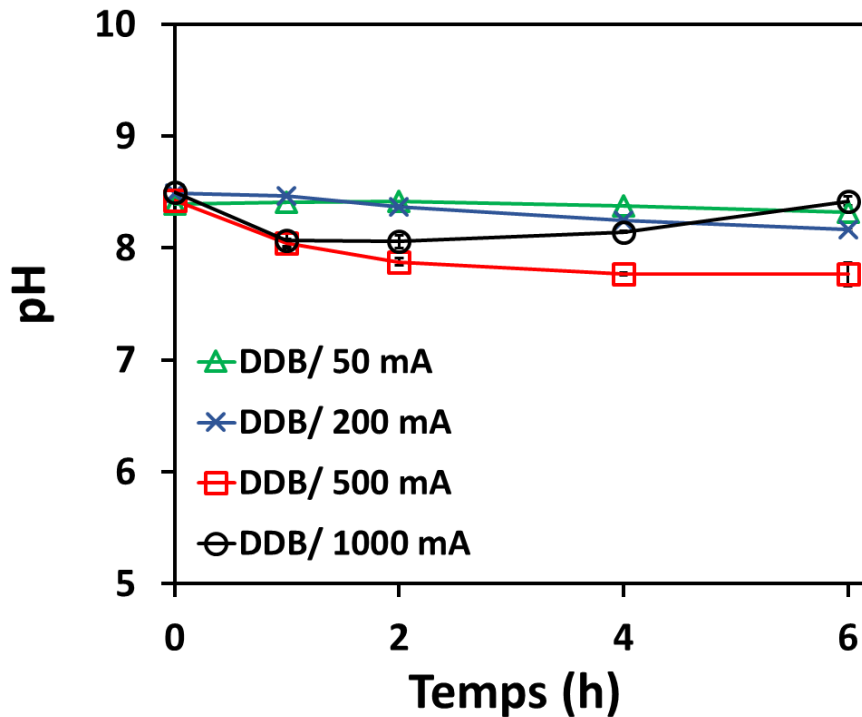


Figure IV-3 Evolution du pH au cours de l'oxydation anodique de lixiviat brut avec une anode DDB.

II.3. Bilan sur la consommation énergétique du procédé d'oxydation anodique

Etant donné l'absence de consommation de réactifs chimiques, la consommation énergétique est le paramètre le plus important vis à vis des coûts opératoires d'un système de traitement électrochimique.

La consommation énergétique (CE) a donc été évaluée en $\text{kWh} (\text{kg COT})^{-1}$ (kWh par kg de COT éliminé (Figure IV-4a), représentant l'efficacité énergétique en prenant en compte l'efficacité du procédé) ainsi qu'en kWh m^{-3} (kWh par m^{-3} d'eau traitée, représentant la consommation d'énergie brute, sans prendre en compte l'efficacité du procédé) (Figure IV-4b). La figure IV-4

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

présente les résultats obtenus avec l'électrode en DDB avec laquelle il est possible d'obtenir une élimination significative de la charge organique.

Lors de l'utilisation d'un courant entre 50 et 500 mA, on observe une efficacité énergétique comparable. Dans cette gamme de courant, des rendements faradiques élevés pour la minéralisation de la charge organique peuvent être atteints pour chaque intensité puisque les densités de courant appliquées (2,8 et 21 mA cm⁻²) restent largement inférieures à la densité de courant limite. Il est par exemple possible de calculer la densité de courant limite pour l'élimination de la DCO (Equation IV-7). En prenant une valeur de coefficient de transport de matière déterminée dans la littérature pour la même configuration (3,42 x 10⁻⁵ m s⁻¹) (Ma et al., 2023) ainsi que la concentration initiale en DCO, on obtient une densité de courant limite de 67 mA cm⁻² au début du traitement, bien au-dessus des densités de courant appliquées. Le rendement faradique pour l'élimination de la charge organique peut par exemple être calculé à partir des données de rendement d'élimination de la DCO (Equation IV-7). Par exemple, après 2 h de traitement à 500 mA, le rendement faradique calculé était de 82% (pour un rendement d'abattement de la DCO de 30%). Après 4 h de traitement, le rendement faradique était de 75% (pour un abattement de 53% de la DCO).

$$j_{lim} = 4 F k_m DCO \quad (IV-7)$$

avec j_{lim} la densité de courant limite exprimée en (A m⁻²), F est la constante de Faraday, k_m est le coefficient de transport de matière (m s⁻¹) et DCO est la demande chimique en oxygène (mol m⁻³).

Une légère diminution de l'efficacité énergétique est cependant observée lors de l'augmentation de l'intensité du courant. Par exemple, la CE a été de 78, 94 et 109 kWh (kg COT)⁻¹ après 6 h de traitement à 50, 200 et 500 mA. Cela peut être notamment attribué à

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

l'augmentation de la différence de potentiel de la cellule lors de l'application de courants plus élevés. Celle-ci était en moyenne de 3,5 V, 5,0 V et 6,6 V lors du traitement à 50, 200 et 500 mA cm⁻², respectivement.

Lors du traitement à 1000 mA, on observe une diminution très significative de l'efficacité énergétique du procédé. Cela peut être attribué à différents phénomènes incluant (i) l'augmentation de la différence de potentiel de la cellule (10,1 V), (ii) l'apparition d'une limitation par le transport de matière pour la minéralisation de la matière organique en raison de l'application d'un courant proche, voire au-dessus de la densité de courant limite, notamment lorsque la concentration en matière organique diminue au cours du traitement, (iii) la promotion de la réaction d'oxydation de l'eau à 2 électrons (Equation IV-2), au détriment de la réaction à 1 électron permettant l'accumulation des •OH.

Le courant de 500 mA semble donc dans ce cas la condition opératoire la plus pertinente. L'utilisation d'un courant plus faible peut soulever des problématiques de productivité du procédé (les rendements d'élimination plus faibles demanderaient un surdimensionnement des installations), tandis que l'utilisation d'un courant plus élevé pose des problèmes de surconsommation énergétique. A 500 mA, l'atteinte d'un rendement d'élimination du COT de 28% (à t = 2 h) du COT a demandé une consommation énergétique de 38 kWh m⁻³, tandis qu'un rendement d'élimination du COT de 60% (à t = 6 h) a correspondu à une consommation de 113 kWh m⁻³.

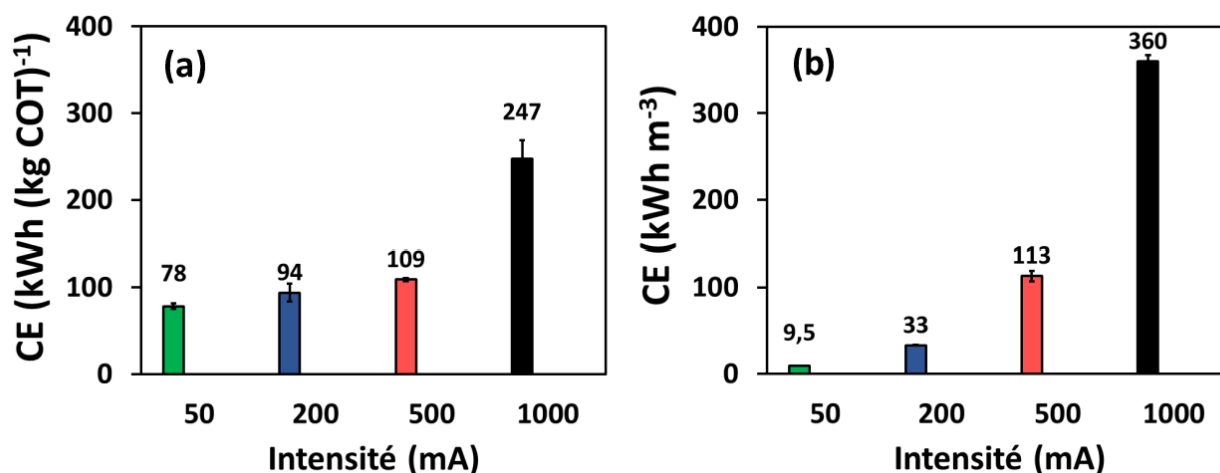


Figure IV-4 Evolution de consommation énergétique après 6 h de traitement par oxydation anodique du lixiviat brut avec une anode en DDB, en fonction de l'intensité du courant. La consommation énergétique est exprimée en kWh (kg COT)⁻¹ (par kg de COT éliminé) (a) ou en kWh m⁻³ (par m³ d'eau traitée) (b).

II.4. Evolution de la matrice inorganique lors du traitement par OA

Le procédé d'OA en utilisant une anode en DDB pour le traitement de ce lixiviat a donc montré une efficacité significative pour la minéralisation des espèces organiques de manière non sélective. Cependant, un inconvénient important lié à l'utilisation d'électrodes en DDB est la formation de sous-produits chlorés indésirables tels que les chlorates (ClO₃⁻) et les perchlorates (ClO₄⁻) (Donaghue et Chaplin, 2013). Ces composés peuvent être formés à partir de l'oxydation des ions chlorures (Cl⁻) à la surface de l'anode (Equation IV-8), qui mène progressivement à la formation de produits chlorés présentant un degré d'oxydation croissant (Equation IV-9). Après la formation de chlore actif (Equation IV-10 – IV-11), différentes voies peuvent (co)exister (Equations IV-12 – IV-17), mais il a été clairement mis en évidence que la génération des chlorates et, encore plus, des perchlorates, est favorisée lorsque de grandes quantités de *OH sont générées (Martínez-Huitle et al., 2023).

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger



L'évolution des concentrations en chlorures, chlorates et en perchlorates a donc été suivi dans cette étude lors du traitement du lixiviat par OA à 500 mA (définie précédemment comme courant optimal pour l'élimination du COT) ([Figure IV-5](#)). On observe tout d'abord que la concentration des chlorures diminue significativement au cours de traitement ([Figure IV-5a](#)), avec par exemple 28% d'élimination après 6 h de traitement. De manière concomitante, on observe la formation d'ions ClO_3^- et ClO_4^- , dont la concentration atteint respectivement 3,8 mM et 5,3 mM après 6 h de traitement. Il est ainsi possible de calculer le EC_{ClO_x} pour la formation de la somme des ions ClO_3^- et ClO_4^- . Après 6 h de traitement, ce rendement est de 10,5%. Pour comparaison, un EC_{ClO_x} autour de 7% a été rapporté par [Hien et al. \(2022\)](#) en utilisant la même configuration et la même densité de courant pour le traitement d'un effluent issu de l'industrie textile. Cet effluent contenait une plus faible charge organique ($\text{DCO} = 1,1 \text{ g L}^{-1}$, soit 4,3 fois moins que dans le lixiviat) et pas de concentration significative en azote ammoniacal. Ces espèces peuvent promouvoir des phénomènes de compétition (e.g.,

réaction de la matière organique avec les $\cdot\text{OH}$, réaction de NH_4^+ avec le chlore actif) pouvant diminuer l'oxydation des ions Cl^- jusqu'en ClO_3^- et ClO_4^- . Cependant, le EC_{ClO_x} plus élevé dans ce cas du traitement du lixiviat peut être attribué à la présence d'une concentration plus élevée en ions Cl^- (59,2 vs 12,4 mM, soit 4,8 fois plus dans le lixiviat) qui favorise leur réaction à la surface de l'anode par rapport aux autres phénomènes compétiteurs.

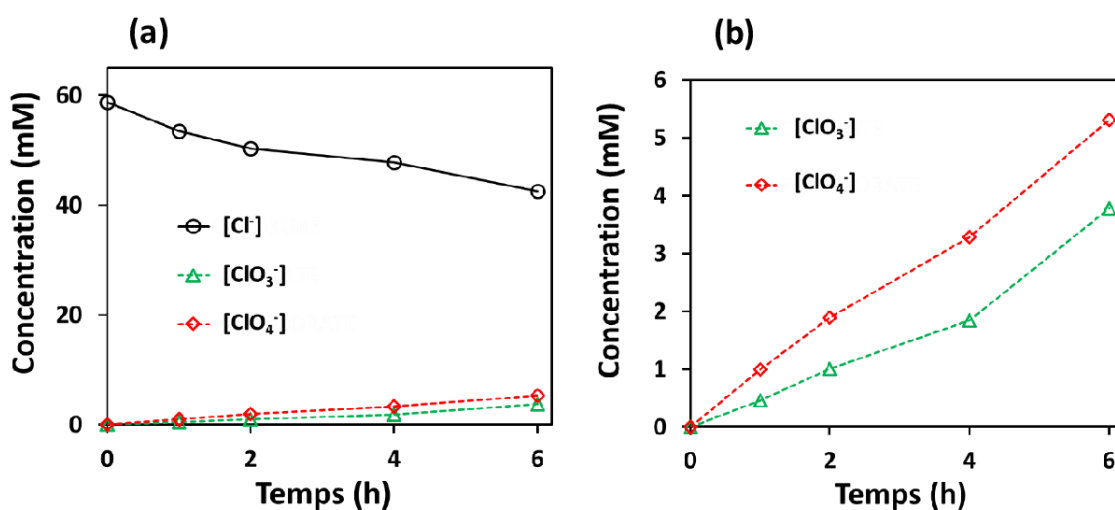


Figure IV-5 Evolution de la concentration en Cl^- , ClO_3^- et ClO_4^- au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA avec une anode en DDB. Les Figures (a) et (b) montrent les mêmes résultats, mais avec une échelle différente pour l'axe des ordonnées.

II.5. Influence de la nature des électrodes (DDB, OMM, Pt) pour l'élimination de la charge organique du lixiviat de décharge par le procédé électro-Fenton (EF)

Les résultats précédents ont montré que c'est l'électrode en DDB qui permet d'éliminer la charge organique de l'effluent. D'un autre côté, cette même électrode est responsable de la formation d'une quantité significative de sous-produits inorganiques chlorés indésirables, notamment les chlorates et les perchlorates. La formation de ces espèces est favorisée par l'accumulation de fortes concentrations en chlore actif et en $\cdot\text{OH}$ au niveau de la surface de

l'électrode en DDB (Bergmann et al., 2009). La formation des ClO_4^- est aussi favorisée par la possibilité de combiner au voisinage de l'électrode (i) la réaction d'oxydation des chlorates en radicaux ClO_3^\bullet par transfert direct d'électron et (ii) la réaction d'oxydation de ce radical par les $^\bullet\text{OH}$ (Chaplin, 2014; Hien et al., 2022). Une précédente étude a donc montré qu'il pouvait être plus avantageux de produire les $^\bullet\text{OH}$ via le procédé EF afin de limiter la formation de ces sous-produits chlorés lors du traitement d'un effluent de l'industrie textile (Hien et al., 2022). En effet, le procédé EF permet de générer les $^\bullet\text{OH}$ de manière homogène dans la solution, plutôt que de les accumuler uniquement à la surface de l'anode. De plus, le procédé EF est basé sur la production d' H_2O_2 (Equation IV-19) et la régénération des ions Fe^{2+} (Equation IV-20) par des réactions cathodiques (Isarain-Chávez et al., 2014; Ganiyu et al., 2018; Trellu et al., 2016). Il est donc possible d'envisager d'éviter l'utilisation de l'électrode en DDB, et de la remplacer par une électrode évitant l'accumulation des $^\bullet\text{OH}$ à la surface de l'anode. Ce sont par exemple les électrodes en OMM ou en Pt (Monteil et al., 2019; Ramalho et al., 2010; Martínez-Huitle et al., 2015; Ouni et al., 2021; Bakaraki Turan et al., 2022).

Diverses expériences ont donc été réalisées avec le procédé EF en utilisant différents matériaux d'anode. Dans un premier temps, les potentiels phénomènes de volatilisation, liés à la mise en place d'une aération de la solution, ont été évalués sans courant et sans ajout du feutre de carbone dans la solution. Aucune évolution significative du COT et de la turbidité n'a été observée.

Les phénomènes d'adsorption ont été évalués sans ajout de courant et sans aération. Il a été observé après 6 h une diminution de 40% de la turbidité, en raison du piégeage de particules dans le feutre de carbone, et de 8% du COT dissous par adsorption sur le feutre de carbone.

Des résultats similaires ont été observés par El Kateb et al. (2019) lors du traitement d'un autre lixiviat (concentrat de nanofiltration). Il a été également observé une diminution de 30%

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

du COT dissous lors de l'ajustement du pH à 3. Ceci est lié à la précipitation à pH acide de certaines substances humiques contenues dans ce type d'effluent (Trellu et al., 2016; El Kateb et al., 2019; Ganiyu et al., 2018). Cette étape d'ajustement du pH est indispensable pour la mise en place du procédé EF homogène en raison de la faible solubilité des ions Fe^{2+} à pH proche de la neutralité (Isarain-Chávez et al. 2014; Oturan et al. 2015). Cette précipitation des AH est d'autant plus mise en lumière par l'augmentation de la turbidité de la solution (Figure IV-9). Les analyses de spectroscopie de fluorescence 3D ont également permis d'observer l'élimination d'une fraction des molécules fluorescentes lors de l'ajustement du pH (Figure IV-6). Sur la figure IV-6c, il est observé une baisse significative des volumes de fluorescence dans toutes les zones de fluorescences après l'ajustement du pH à 3.

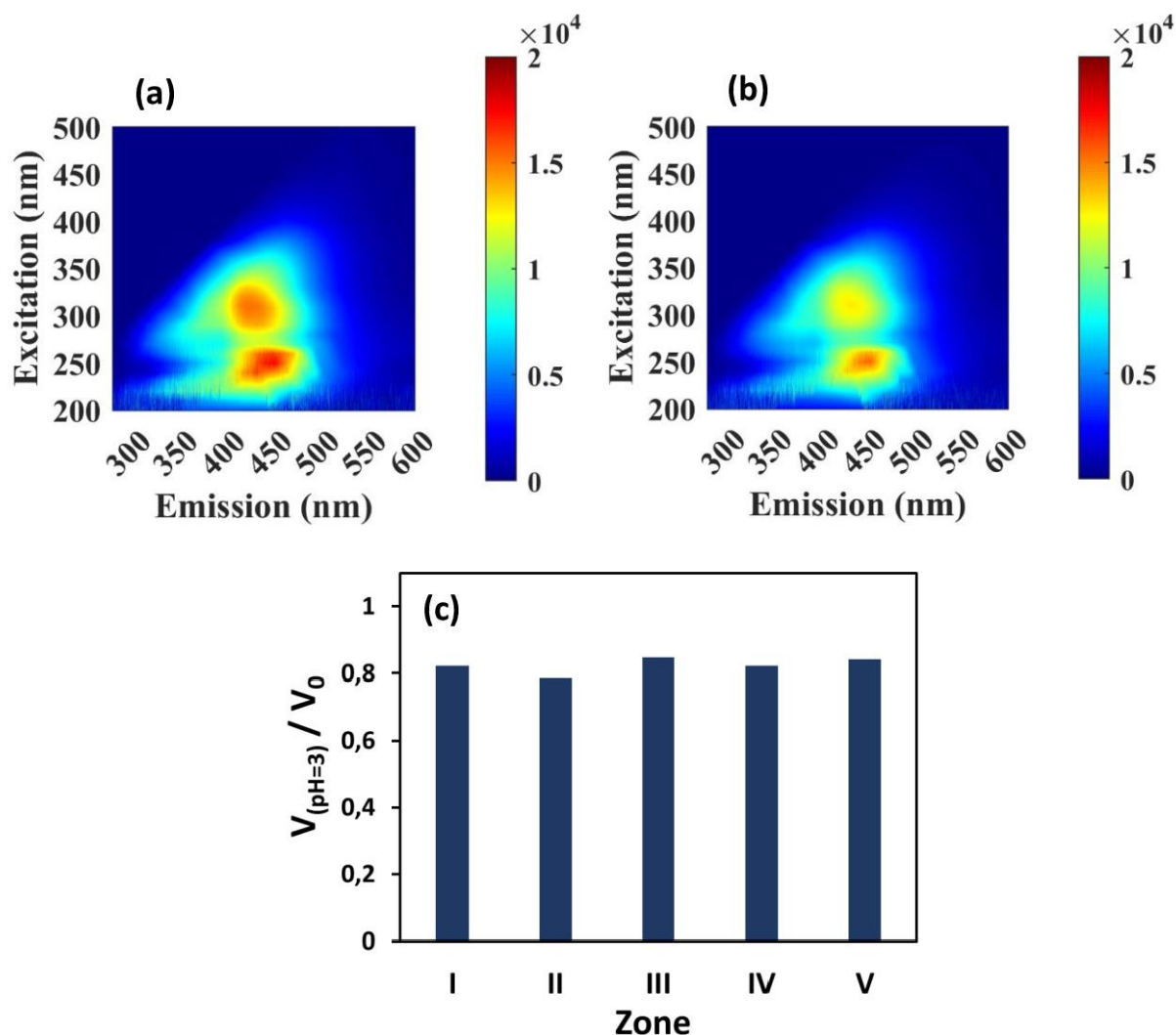


Figure IV-6 Matrice d'excitation et d'émission de fluorescence du lixiviat brut (a), et de l'effluent après ajustement du pH à 3 (b). Rapport entre les volumes de fluorescence de lixiviat à pH 3 et les volumes de fluorescence du lixiviat brut.

Le procédé EF a ensuite été appliqué en utilisant une intensité de 500 mA pour comparaison aux résultats du procédé d'OA. Les expériences ont été réalisées sans ajout de fer supplémentaire, en raison de la présence de 15 mg L^{-1} (0,27 mM) de fer dissous dans l'effluent à pH 3. Cela correspond en effet aux concentrations optimales souvent rapportées pour ce procédé (0,1 – 0,2 mM) (Nidheesh et al., 2023). La figure IV-7 présente ainsi l'évolution du COT dissous au cours de 6h de traitement par EF en utilisant différents matériaux d'anode.

Tout d'abord, un très faible abattement de 7 et 9% (par rapport au COT obtenu après l'ajustement du pH) est obtenu avec les électrodes en OMM et en Pt après 6 h de traitement. Cela semble indiquer une limitation importante du procédé EF pour le traitement de cet effluent.

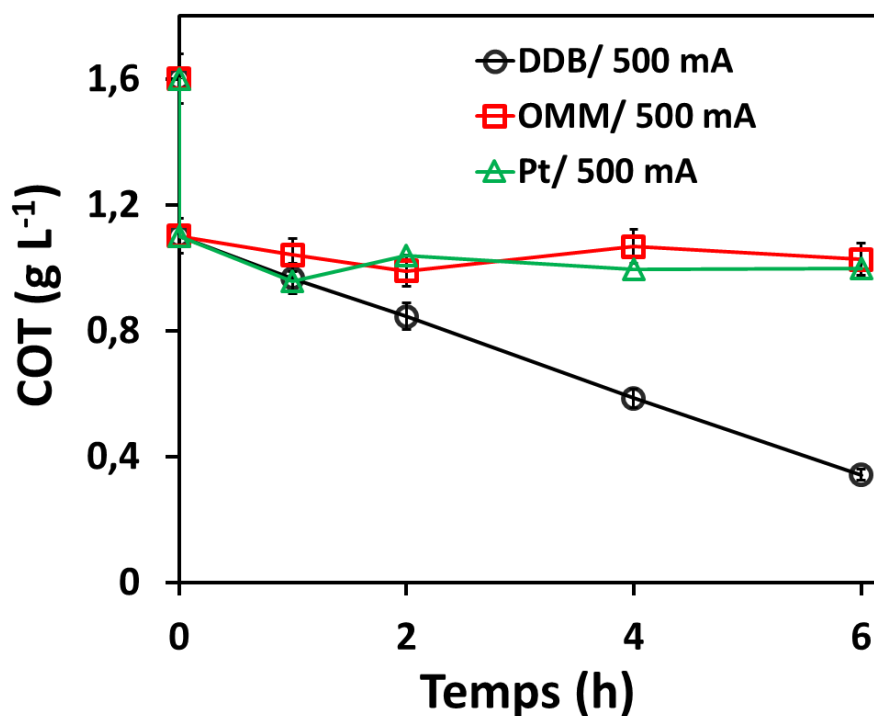


Figure IV-7 Evolution de la charge organique (COT) au cours du procédé électro Fenton pour le traitement du lixiviat brut par une anode en DDB, en OMM et en Pt à 500 mA.

De nombreuses études montrent que la génération des $\cdot\text{OH}$ au cours de ce procédé est capable de mener à des rendements de minéralisation élevés, y compris lors du traitement d'effluents réels concentrés (Trellu et al., 2016; Mousset et al., 2019). La principale hypothèse émise pour expliquer la limitation observée pour ce lixiviat peut être liée à la faible disponibilité du fer présent dans cet effluent. Cette faible disponibilité a pu être un facteur limitant important de la réaction de Fenton (Equation IV-18) et du phénomène de régénération du Fe^{3+} en Fe^{2+} (Equation IV-20), qui permettent la génération des $\cdot\text{OH}$. En

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

absence de réaction de Fenton, le H₂O₂ produit à la cathode n'est pas un oxydant suffisamment puissant pour permettre un abattement significatif du COT dissous.



Cette faible disponibilité du fer pourrait s'expliquer par le fait qu'il peut être fortement complexé par les substances humiques présentes dans ce type d'effluent, ce qui peut mener à fortement réduire sa disponibilité. De plus, une fraction importante du fer peut également être piégée dans les précipités de substances humiques observés lors de l'ajustement du pH. Il a d'ailleurs déjà été observé que l'ajout de fer à pH 3 dans un lixiviat de décharge mène à une diminution significative du COT dissous, en raison de phénomènes de coagulation floculation (Wang et al., 2012). On observe par ailleurs sur la [figure IV-8](#) que le potentiel redox atteint rapidement une valeur plus élevée lors du procédé EF par rapport aux résultats obtenus pendant le procédé d'OA. Cela pourrait être attribué à l'accumulation d'une concentration élevée en H₂O₂ dans la solution au cours du traitement. En l'absence d'ions Fe²⁺ disponibles pour la réaction de Fenton, les molécules d'H₂O₂ peuvent s'accumuler dans la solution. Cependant, il est difficile de conclure à partir de ce paramètre, puisque cela pourrait être également attribué à la prédominance des ions HOCl à pH 3, contrairement aux ions ClO⁻ pendant le procédé d'OA, puisque le couple redox HOCl / Cl⁻ présente un potentiel redox plus élevé que le couple ClO⁻ / Cl⁻.

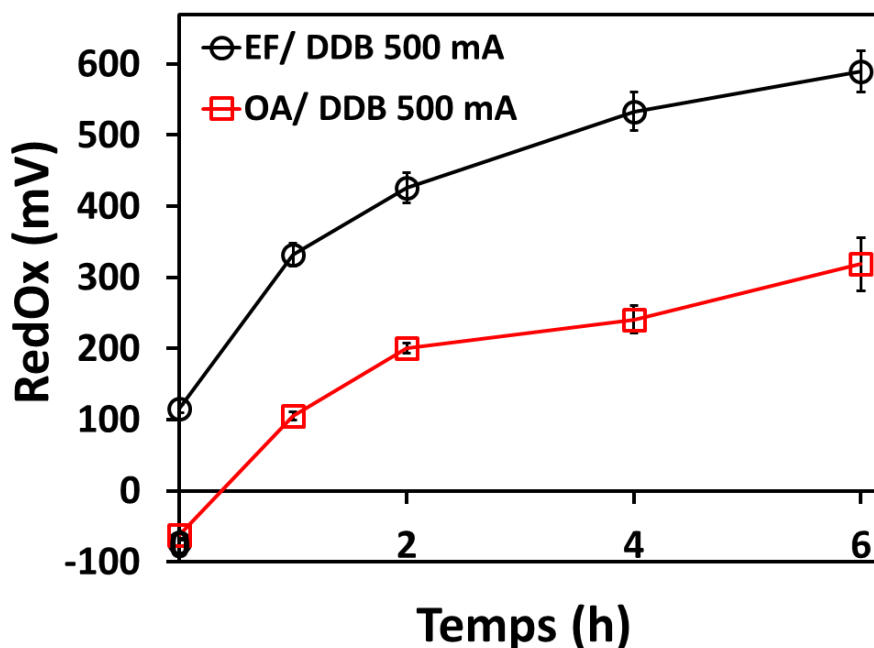


Figure IV-8 Evolution du potentiel redox au cours du procédé d'oxydation anodique et du procédé électro-Fenton lors du traitement du lixiviat brut, en utilisant une anode en DDB et une intensité de 500 mA.

Seulement l'utilisation d'une électrode en DDB a donc permis d'atteindre un rendement élevé d'abattement du COT dissous par le procédé EF. Cela a été attribué à une production des $\cdot\text{OH}$ au niveau de cette anode. Sans prendre en compte l'abattement du COT lié à l'ajustement du pH, le procédé EF avec l'électrode en DDB à mener par exemple à une CE de 89 kWh (kg COT)⁻¹ après 4 h de traitement. Cette valeur est comparable à celle obtenue lors du traitement par OA. On observe par ailleurs une baisse rapide de la turbidité ([Figure IV-9](#)), mais cela peut être attribué au piégeage de la fraction particulaire au niveau du feutre de carbone. Par rapport aux tests d'adsorption réalisés sans polarisation des électrodes, ce phénomène peut être accentué par les interactions électrostatiques entre la cathode en feutre de carbone chargée négativement et les particules en suspension présentant des charges de surface positives à

pH acide. L'accumulation d'une concentration élevée en H_2O_2 dans la solution a pu également contribuer à la diminution de la turbidité.

Globalement, dans ce cas, c'est l'utilisation du procédé d'OA qui apparaît donc la plus pertinente puisqu'elle permet (i) d'atteindre des rendements de minéralisation similaire au procédé EF, (ii) de s'affranchir de l'étape d'ajustement du pH et (iii) l'utilisation d'une cathode robuste en Al. Le développement de catalyseurs hétérogènes pour le procédé EF pourrait être envisagé afin de palier la limitation liée à la faible disponibilité du Fe dissous. L'objectif serait en effet de promouvoir l'activation des molécules d' H_2O_2 (i.e. formation des $\cdot OH$) par des réactions de surface au niveau de catalyseurs solides.

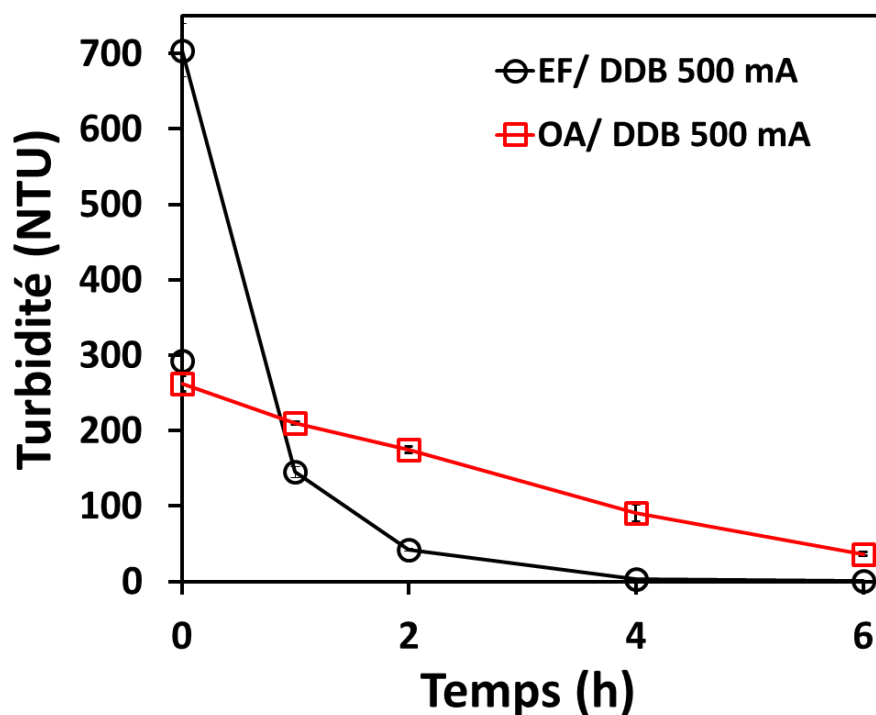


Figure IV-9 Evolution de la turbidité au cours de l'oxydation anodique et de l'électro-Fenton de lixiviat par une anode DDB à 500 mA.

III. Conclusions

Les lixiviats de décharges présentent une concentration élevée de polluants organiques bioréfractaires. Cette caractéristique pose un défi significatif pour leur traitement lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles. Cette étude nous a permis de mieux comprendre l'impact des procédés électrochimiques pour traiter les lixiviats bruts issus de décharge. Divers comportements ont été observés.

- L'application du procédé OA permet d'obtenir une minéralisation non-sélective des composés organiques présentes dans l'effluent (60% de COT éliminé après 6 h de traitement à 500 mA avec une DDB) en raison de la production importante de radicaux hydroxyles.
- Une très faible élimination des substances organiques a été obtenue pendant l'OA avec une électrode en OMM, en raison de la formation d'une quantité beaucoup plus faible de radicaux hydroxyles.
- Les deux électrodes (DDB et OMM) permettent l'élimination de la fraction particulaire, probablement en raison de l'accumulation d'espèces oxydantes en solution tel que le chlore actif.
- L'utilisation d'une anode en DDB pendant l'OA a des densités de courant élevées a permis d'augmenter le rendement de minéralisation (90% d'élimination du COT à 1 A), cependant cela diminue l'efficacité énergétique du procédé.
- L'utilisation d'une anode en DDB entraîne la formation d'espèces inorganiques indésirables telles que les ClO_3^- et ClO_4^- .
- La mise en œuvre du procédé EF a révélé une efficacité limitée, le plus probablement due à la complexation du fer dissous par les substances humiques présentes en

Chapitre IV Application des procédés électrochimiques pour le traitement des lixiviats bruts de centre d'enfouissement d'Alger

abondance dans l'effluent. Cette précipitation implique une faible disponibilité de Fe^{2+} pour la réaction de Fenton.

Un des principaux enjeux est de contrôler la formation des espèces chlorées indésirables tout en garantissant une élimination performante de la matière organique au cours du procédé d'oxydation anodique. Notre objectif dans le chapitre suivant est donc de combiner plusieurs procédés afin de réduire le temps de traitement et la densité de courant nécessaire pour le procédé d'OA, permettant ainsi une forte réduction de la formation de sous-produits indésirables tels que les ClO_3^- et ClO_4^- et une diminution des coûts opératoires du procédé.

Chapitre V

Intégration des procédés électrochimiques dans
une filière de traitement des lixiviats du centre
d'enfouissement technique d'Alger

I. Introduction

Cette étude a eu pour objectif d'évaluer l'intégration des procédés d'OA et d'EC pour le traitement d'un lixiviat de décharge réel. Le système de traitement actuel du lixiviat est basé sur la combinaison d'un traitement biologique dans un BRM avec un procédé de NF. Différentes stratégies de traitement ont été étudiées dans le but de maximiser l'élimination des composés organiques et azotés tout en limitant la consommation d'énergie et la formation de sous-produits indésirables, en particulier les composés inorganiques chlorés. Par conséquent, les procédés d'EC et d'OA ont été appliqués pour traiter (i) le lixiviat brut et (ii) le lixiviat prétraité par le BRM. La biodégradabilité des effluents au cours du traitement a été suivie afin d'évaluer la possibilité d'observer des effets synergétiques lors d'un couplage entre les procédés électrochimiques et le traitement biologique. L'évolution de la matière organique a été analysée de manière quantitative et qualitative par spectroscopie de fluorescence 3D. L'évolution de la composition de la matrice inorganique (en particulier les espèces contenant du chlore ou de l'azote) a également été suivie. Ces données fournissent de nouvelles informations sur une nouvelle combinaison de traitement qui serait plus appropriée pour le traitement de ce type d'effluents complexes.

II. Résultats et discussion

II.1. Filière de traitement actuelle : état des lieux et problématiques

Le CET de classe II de Hamici dispose de deux stations de traitement avec une capacité de traitement totale de $200 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$. Après avoir été collectés, la première étape de traitement du lixiviat brut consiste en un BRM. Le réacteur biologique a pour objectif de mettre en place les étapes de nitrification, dénitrification et d'élimination de la charge organique. La membrane

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

d'ultrafiltration permet la séparation de la biomasse de l'eau traitée. L'effluent sortant du BRM est ensuite traité par un procédé de NF. L'objectif principal est de retenir la matière organique qui n'a pas été éliminée par le BRM. Le retentât issue de l'unité de NF, chargé en matière organique ($DCO = 2,5 \text{ g L}^{-1}$), est ensuite recirculé vers l'entrée du BRM.

L'évolution des caractéristiques du lixiviat au cours du traitement par la filière réelle est représentée sur la [figure V-1](#). L'effluent brut est de couleur noir et légèrement alcalin ($pH = 8,5$). Cette valeur de pH correspond à un lixiviat mature ([Galvão et al., 2020](#); [Huda et al., 2017](#)).

L'effluent contenait une forte concentration en composés organiques, avec un COT dissous et une DCO totale de $1,1 \text{ gC L}^{-1}$ et $4,1 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivement. Ces valeurs se situent dans la fourchette des concentrations rapportées pour ce type d'effluent. Cependant, des valeurs de DCO légèrement supérieures sont parfois rapportées ([Huda et al., 2017](#); [Bakraouy et al., 2017](#)).

La biodégradabilité du lixiviat brut est faible, avec un ratio IB_{15} de 0,15. Cette valeur est cohérente avec la nature mature du lixiviat. L'effluent présente également une charge élevée en azote ($N_{\text{tot}} = 0,96 \text{ gN L}^{-1}$) principalement sous la forme d'ammonium. La conductivité est élevée ($12,5 \text{ mS cm}^{-1}$) et l'effluent contient également une forte concentration en ions chlorure ($2,1 \pm 0,03 \text{ g L}^{-1}$). La comparaison de ces valeurs avec les réglementations nationales montre qu'un traitement approprié de cet effluent est nécessaire (voir Chapitre IV).

En comparant les données obtenues entre l'effluent brut et la sortie du BRM, la performance du BRM a pu être évaluée. Le BRM permet un abattement du COT dissous et de la DCO totale de 51 et 63%, respectivement. Le rendement plus élevé d'abattement de la DCO peut notamment s'expliquer par le fait que la DCO prend en compte à la fois la fraction particulaire et la fraction dissoute, tandis que l'analyse du COT ne prend en compte que la fraction dissoute. Or, la séparation membranaire au niveau du BRM permet un abattement de >99% de la fraction particulaire. A la sortie du BRM, le rapport DBO_{15} / DCO est quasiment nul,

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

indiquant ainsi que toute la matière facilement biodégradable est éliminée par le BRM. La charge organique résiduelle est presque entièrement composée de molécules réfractaires difficilement biodégradables (Y. Wu et al., 2011a). Des analyses de spectroscopie de fluorescence 3D ont été réalisées afin d'essayer de mieux comprendre l'évolution de la nature des composés organiques présents avant et après le BRM. L'évolution de la matrice Ex / Em de l'effluent est présentée à la figure V-2. La fluorescence de l'effluent initial est principalement liée aux zones III et V (Figures V-2a et V-2c), correspondant respectivement aux composés de type AF et AH. Ces molécules sont issues de la décomposition des espèces organiques telles que la lignine et les tanins (Huda et al., 2017). Il est ensuite observé en sortie du BRM une baisse légèrement plus importante du volume de fluorescence dans la zone III (47%) par rapport à la zone V (25%) (Figures V-2b et V-2e). Cela peut être attribué à une élimination préférentielle des composés de masse moléculaire plus faible (type AF) par les bactéries aérobies hétérotrophes. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Dia et al. (2018) ou Liu et al. (2015) utilisant des méthodologies plus complexes de fractionnement de la matière organique. On observe également une élimination très importante de la fluorescence dans les zones I et II (protéines aromatiques). Ces zones sont en effet en générale associées à des composés organiques facilement biodégradables (W. Chen et al., 2003; H. Wu et al., 2012; W.-T. Li et al., 2013; 2014; He et al., 2016; Jacquin et al., 2017; Gu et al., 2018; Teng et al., 2021).

Le BRM permet également un abattement de 48% de l'azote total. Plus de 98% de l'ammonium/ammoniac est éliminé et l'azote reste principalement sous la forme de nitrates. Cela indique que le phénomène de dénitrification est l'étape limitante. Cela pourrait être attribué aux cinétiques plus lentes des bactéries hétérotrophes permettant la dénitrification en milieu anaérobie ou à l'absence d'une quantité suffisante de carbone assimilable pour la

dénitrification. Cette dernière hypothèse est supportée par la très faible biodégradabilité de la charge organique en sortie du BRM. Une amélioration de l'étape de dénitrification pourrait être envisagée (par exemple, par l'ajout d'une source de carbone biodégradable) afin d'augmenter l'élimination des nitrates au cours du traitement biologique.

Le procédé de NF permet ensuite d'abattre 97% de la charge organique résiduelle en sortie du BRM, permettant ainsi à la filière de traitement de pouvoir respecter la norme imposée pour la qualité de l'eau traitée. Le rétentat de l'étape de NF présente lui une DCO de 2,5 g L⁻¹. Cette concentration est dans l'intervalle des valeurs rapportées habituellement dans la littérature. Par exemple, elle est inférieure à celle rapportée par [Xinyang Li et al. \(2015\)](#) et [Wang et al. \(2012\)](#) mais légèrement supérieure aux valeurs de DCO rapportées par [El Kateb et al. \(2019\)](#) et [Xu et al. \(2017\)](#). Le facteur de concentration au niveau de l'étape de NF, calculé sur la DCO, est de 1,7.

Globalement, la filière de traitement présente les inconvénients suivants : (i) dénitrification partielle au niveau du réacteur biologique, (ii) élimination partielle de la charge organique au niveau du réacteur biologique impliquant la mise en place d'un procédé de NF coûteux, notamment en raison du colmatage rapide des membranes et des pressions transmembranaires élevées requises pour opérer le procédé.

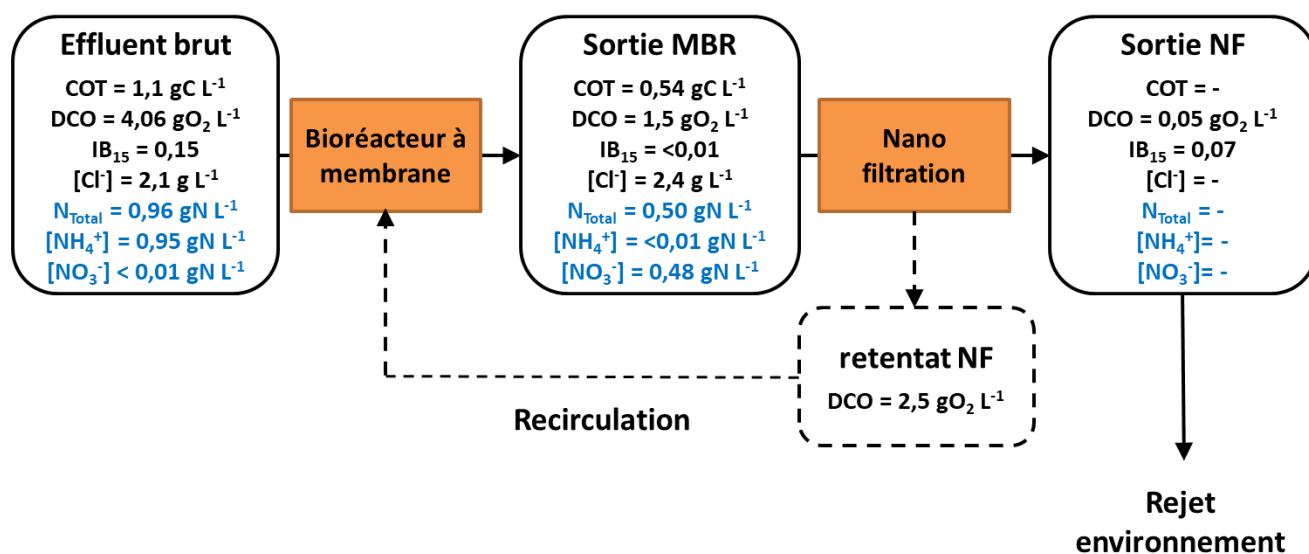


Figure V-1 Schéma récapitulatif de la filière actuelle : suivi de l'évolution de la charge en matière organique et en azote au cours du traitement.

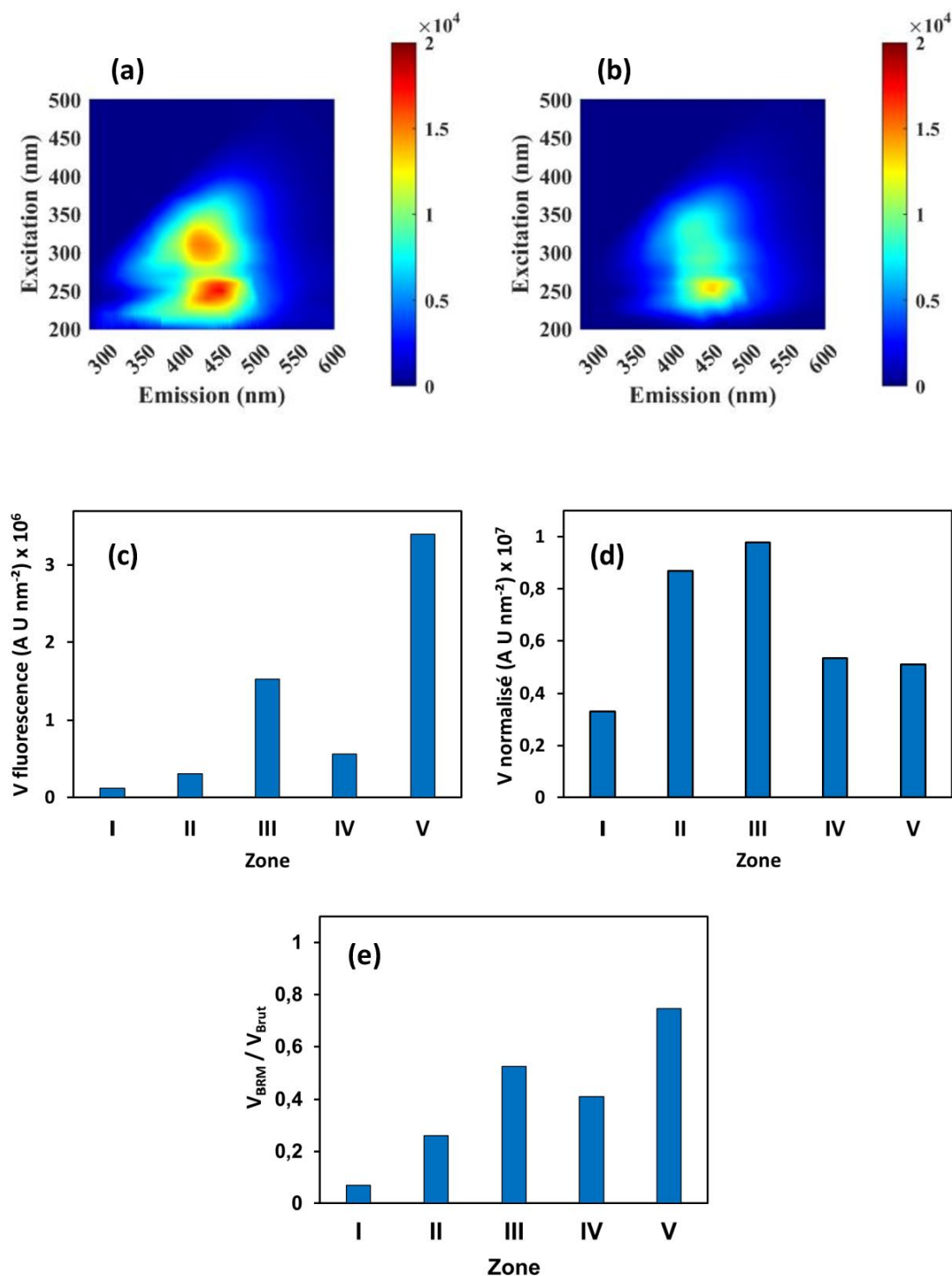


Figure V-2 Evolution de la matrice fluorescence 3D entre l'effluent brut (a) et la sortie du bioréacteur à membrane (b). Volumes de fluorescence (c) et volumes normalisés de fluorescence (d) dans les différentes zones pour l'échantillon de l'effluent brut. Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et la sortie du bioréacteur à membrane (e).

II.2. Intégration du procédé d'électrocoagulation en amont ou en aval du bioréacteur à membrane

Le premier objectif de cette étude a été d'évaluer la pertinence de la mise en place d'un procédé d'EC en amont ou en aval du BRM. L'objectif est notamment de participer à l'élimination de la charge organique de l'effluent. Le procédé d'EC a été testé en réacteur discontinu afin de suivre l'évolution de l'efficacité du procédé en fonction du temps de traitement.

Les expériences d'EC ont été réalisées à une densité de courant constante de 3 mA cm^{-2} et le pH de l'effluent a initialement été ajusté à 6. La [figure V-3a](#) montre l'évolution du COT dans la solution en fonction du temps de traitement. Un palier est atteint après environ 2 h de traitement en atteignant un rendement d'élimination d'environ 40 et 57% du COT dissous et de la DCO initiale, respectivement. Le rendement obtenu sur l'élimination de la DCO est plus élevé. Cela peut s'expliquer par le fait que le procédé d'EC permet également d'atteindre un rendement important d'élimination de la matière organique particulaire (voir données sur la turbidité, [Figure V-3b](#)), qui n'est pas prise en compte dans le suivi du COT dissous. Ce rendement correspond à une CE de $2,8 \text{ kWh m}^{-3}$ (par m^3 d'eau traitée) et $5,1 \text{ kWh (kg COT)}^{-1}$ (par kg de COT éliminé). Ces résultats sont cohérents avec les études de [Fernandes et al. \(2014\)](#) et [Dia et al. \(2018\)](#) qui rapportent également un abattement partiel de la charge organique d'un lixiviats de décharge lors du traitement par EC.

En ce qui concerne la turbidité de l'effluent, elle a initialement augmenté fortement en raison de la formation de précipités d'hydroxydes de fer difficiles à décantier ([Soomro et al., 2020](#)) ([Figure V-3b](#)). Les phénomènes de floculation ont ensuite permis une diminution de la turbidité de l'effluent avec un abattement global de 53% après 2 h de traitement par rapport à la turbidité de l'effluent initial. Cela est dû à l'élimination des colloïdes présents dans

l'effluent grâce aux interactions électrostatiques entre les colloïdes chargés négativement et les floccs d'hydroxydes de fer chargés positivement (Y. Wu et al., 2011b; Dia et al., 2018). Après l'ajustement initial du pH à 6, comme le montre la [figure V-3c](#), la valeur du pH augmente progressivement pour atteindre 7,8, 9 et 9,8 à 1, 2 et 3 h de traitement, respectivement. Cela peut s'expliquer par un excès d'ions hydroxydes formés à la cathode par rapport à la quantité de Fe^{2+} formée à l'anode ([Equation I-2](#)). La concentration en fer dissous dans la solution évolue entre 9 et 24 mg L^{-1} au cours du traitement ([Figure V-3d](#)). Elle évolue faiblement au cours du traitement en raison de la faible solubilité du fer dans cette gamme de pH.

Des analyses de spectroscopie de fluorescence 3D ont également été réalisées afin d'essayer de mieux caractériser la matière organique présente avant et après électrocoagulation. Les résultats sont présentés à la [figure V-4](#). Il est observé une baisse légèrement plus importante du volume de fluorescence dans la zone V (23%) par rapport à la zone III (16%). Cela peut être attribué à une élimination préférentielle des composés de masse moléculaire élevés (type AH) par rapport aux composés de masse moléculaire plus faible (type AF). Cependant, la différence obtenue entre ces deux types de composés apparaît plus faible par rapport aux résultats obtenus par [Dia et al. \(2018\)](#) pour le traitement d'un lixiviat de décharge par EC avec une anode en aluminium. Une diminution partielle similaire de la fluorescence a été observée dans les autres zones, y compris dans les zones 1 et 2, alors que la fluorescence dans ces zones avait été presque totalement éliminée par le traitement biologique (BRM). Ces résultats indiquent qu'une fraction importante de ces composés biodégradables pourrait être encore présente dans l'effluent après l'EC. Globalement, la mise en œuvre du procédé d'EC semble pouvoir diminuer la charge à l'entrée du réacteur biologique. Par conséquent, elle pourrait contribuer à réduire le coût du traitement biologique.

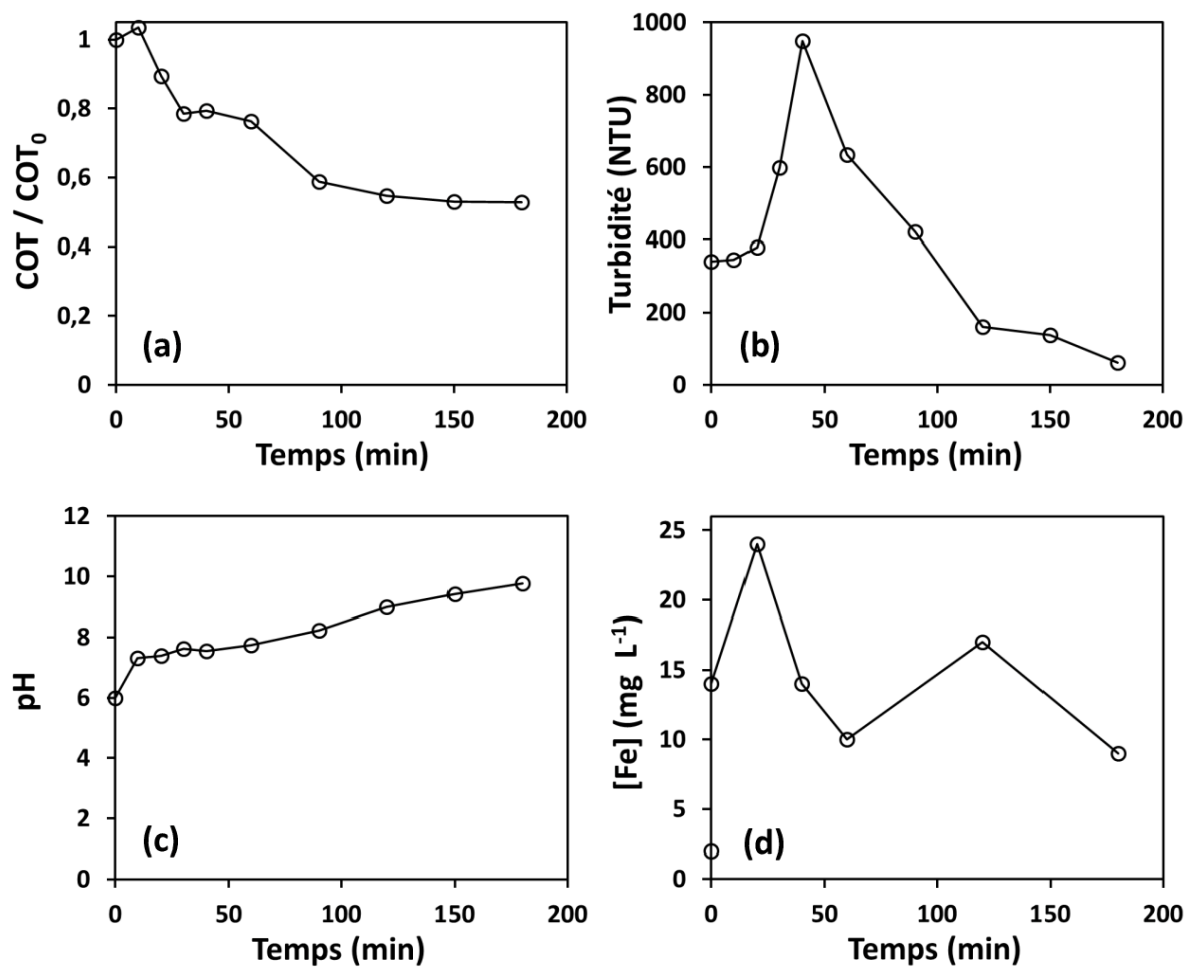


Figure V-3 Evolution de la charge organique (COT) (a), de la turbidité (b), du pH (c), et de la concentration en fer dissous (d) au cours de l'électrocoagulation de l'effluent brut.

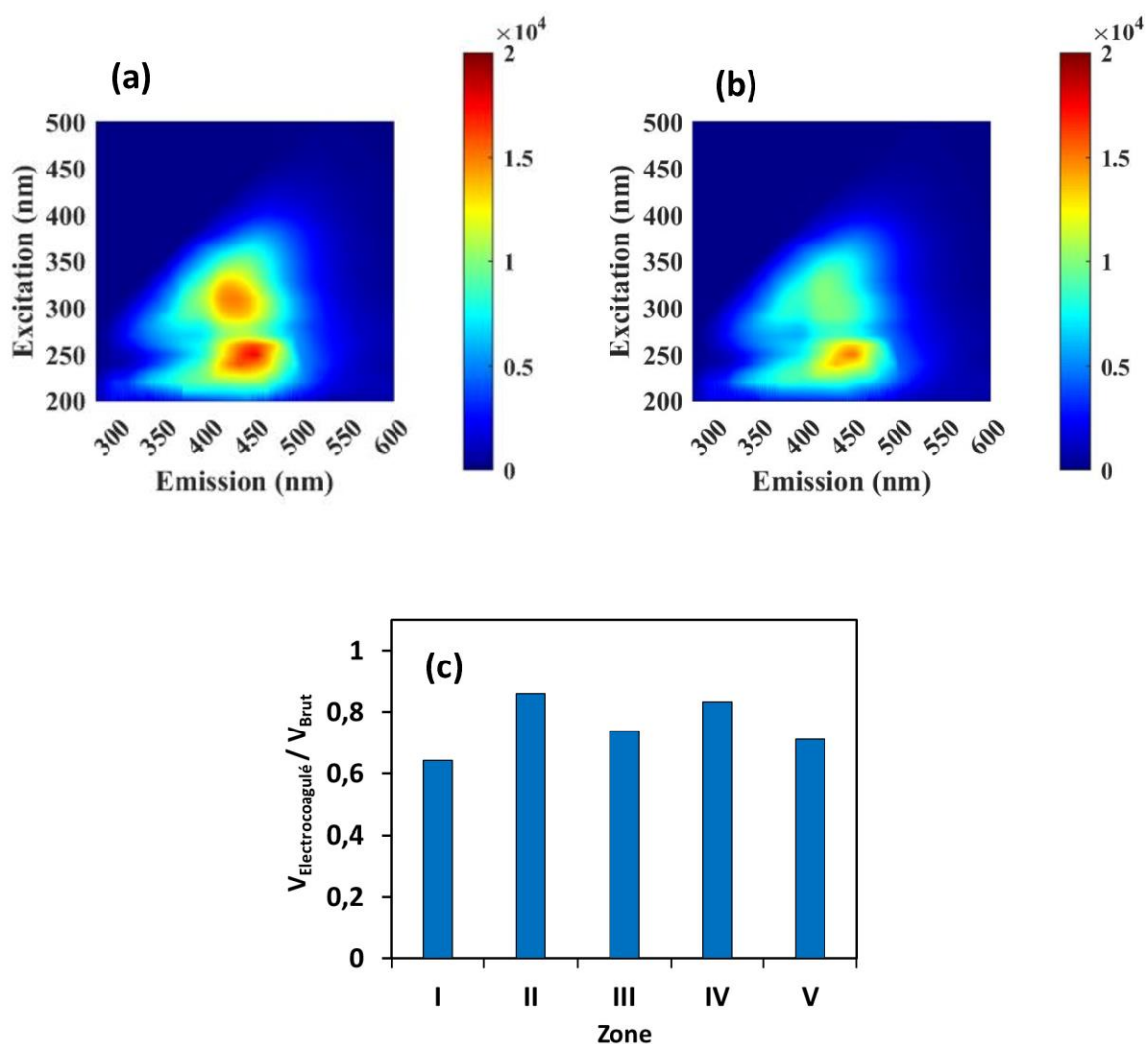


Figure V-4 Matrices de fluorescence 3D de l'effluent brut (a) et de l'effluent après 3 h de traitement par électrocoagulation (b). Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et l'effluent après 3 h d'électrocoagulation (c).

Par ailleurs, aucune évolution significative des concentrations en N_{tot} , en nitrates et en ammonium/ammoniac n'a été constatée pendant le traitement par EC. De même la concentration en SO_4^{2-} et en Cl^- n'a pas non plus évolué. En effet, le potentiel anodique appliqué pendant le procédé d'EC est faible par rapport aux potentiels requis pour commencer à observer la réaction de ces espèces inorganiques.

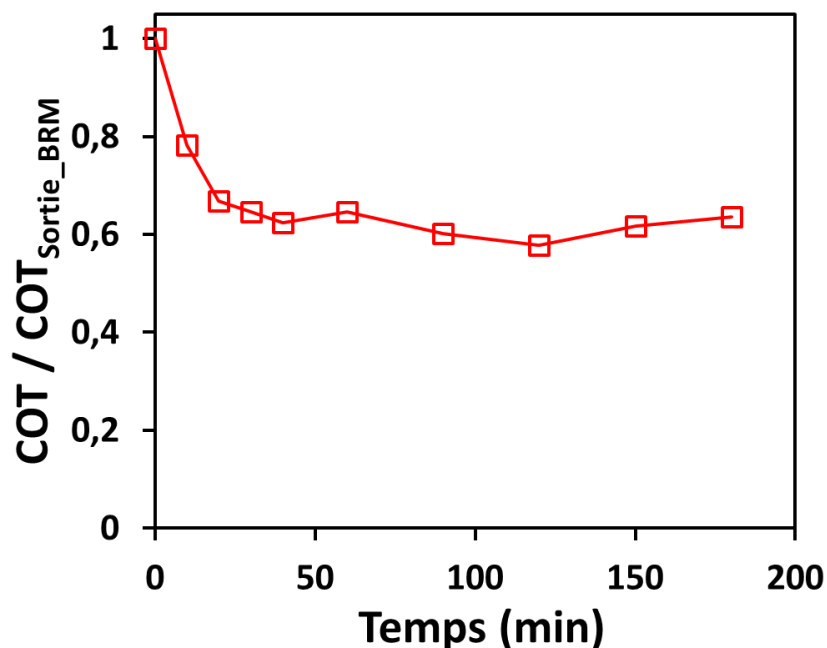


Figure V-5 Evolution de la charge organique (COT) au cours du procédé d'électrocoagulation de l'effluent en sortie du bioréacteur à membrane.

Le même procédé d'EC a ensuite été appliqué pour le traitement de l'effluent en sortie du BRM. Le rendement d'élimination du COT a rapidement atteint un palier après 20 min de traitement (Figure V-5). Après 40 min de traitement, 38 % du COT restant à la sortie de BRM a été éliminé par le procédé d'EC. La cinétique d'abattement du COT a donc été plus rapide que pour le traitement de l'effluent brut. Après 40 min de traitement, la CE est ainsi limitée à 1 kWh m^{-3} . Cependant, il est compliqué de comparer puisque la quantité initiale de COT est deux fois plus faible lors du traitement par EC de l'effluent à la sortie du BRM. La CE en terme de COT éliminé est de $4,4 \text{ kWh kg COT}^{-1}$, soit une valeur similaire à ce qui a été obtenu pour le traitement de l'effluent brut. Par ailleurs, la quantité de COT éliminée par le procédé d'EC est globalement moins importante ($0,25 \text{ gC L}^{-1}$) que lors du traitement de l'effluent brut ($0,51 \text{ gC L}^{-1}$). En plaçant le procédé d'EC en amont du BRM, il serait possible de réduire la charge entrante dans le réacteur biologique et donc sa CE. Par ailleurs une augmentation très rapide

du pH a été observée lors du traitement de l'effluent en sortie du BRM (pH > 12 dès 20 min de traitement). Ce comportement a été attribué à une chute très significative du pouvoir tampon de l'effluent en raison de la baisse de la concentration en carbone inorganique à seulement 0,06 gC L⁻¹. En effet, la nitrification dans le réacteur biologique par les bactéries nitrifiantes autotrophes mène à la consommation d'une quantité importante de carbone inorganique (Pambrun, 2005). L'application du procédé d'EC en aval du BRM nécessiterait donc une étape d'ajustement du pH avant mais également pendant ou après le traitement. Dans l'ensemble, la mise en œuvre du processus d'EC semble plus appropriée avant le réacteur biologique.

II.3. Intégration du procédé d'oxydation anodique en tête de filière, en aval de l'électrocoagulation ou en aval du bioréacteur à membrane

Le BRM ainsi que le procédé d'EC ne permettent d'atteindre qu'une élimination partielle de la charge organique. Il a donc été étudié l'intégration du procédé d'OA afin de permettre d'obtenir une élimination non-sélective des composés organiques. Le procédé a également été mis en place en réacteur discontinu afin de suivre l'évolution de différents paramètres en fonction du temps de traitement. La [figure V-6](#) présente les résultats d'abattement du COT lors de l'application du procédé d'OA à 200 et 500 mA sur (i) le lixiviat brut, (ii) l'effluent après traitement par EC et (iii) l'effluent en sortie du BRM. Dans chaque cas, le procédé d'OA permet la diminution de la concentration en COT en raison de la minéralisation des composés organiques en CO₂. Le matériau d'anode en DDB est capable de former de grandes quantités des •OH au niveau de la surface de l'électrode (M) par oxydation de l'eau. Ces radicaux •OH peuvent alors réagir de manière non-sélective avec une large gamme de composés organiques ([Martínez-Huitle et al., 2015b](#)). Les processus de transfert direct d'électrons à la surface de

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

l'anode sont également capables d'éliminer efficacement certaines molécules telles que les acides carboxyliques (sous-produits de dégradation).

Il a par exemple été possible d'atteindre 81% d'élimination du COT de l'effluent brut après 6 h de traitement à 500 mA, Cela correspond cependant à une CE de 116 kWh m⁻³. L'application d'une charge électrique plus faible permet de réduire la CE, cependant le rendement d'élimination du COT est également réduit. En effet, le procédé d'OA est ici appliqué à une forte concentration en matière organique. Le transport de matière des molécules organiques depuis la solution vers la surface de l'électrode (où les •OH sont formés) est donc peu limitant et le procédé est plutôt limité par le courant appliqué.

Le couplage avec les autres procédés revêt alors un caractère important. Par exemple, le traitement pendant 4 h à 200 mA a permis d'atteindre un abattement de 35 et 47% du COT des effluents prétraités par EC (Figure V-6b) et par le BRM (Figure V-6c), respectivement, avec une CE de 21 et 24 kWh m⁻³, respectivement. Par rapport à la concentration de l'effluent brut, cela correspond à un rendement global d'élimination du COT par ces procédés couplés de 65 et 72% (Figure V-6d). Cette stratégie de couplage des procédés permet ainsi de réduire la CE associée au procédé d'OA en l'appliquant uniquement à la fraction de la charge organique qui ne peut pas être éliminée par les procédés moins énergivores qui sont l'EC et le traitement biologique par BRM. Par ailleurs, le procédé d'OA peut également permettre d'atteindre des concentrations en COT résiduelles très faibles. Par exemple, le traitement pendant 6 h à 500 mA des effluents prétraités par l'EC ou le BRM a permis d'atteindre une concentration de 37 et 45 mgC L⁻¹, respectivement. Cependant, la CE est alors également plus élevée. Cette tendance est d'autant plus accentuée car le procédé d'OA devient limité par le transport de matière pour le traitement des plus faibles concentrations, ce qui mène à une efficacité énergétique plus faible.

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

Le caractère non-sélectif de l'oxydation de la matière organique au cours du procédé d'OA est confirmé par les analyses de spectroscopie de fluorescence 3D. En effet, la [figure V-7](#) montre que les volumes de fluorescence dans chaque zone sont rapidement éliminés en raison de la dégradation des différents types de fluorophores en sous-produits non-fluorophores. La nature non sélective de l'OA pourrait être un avantage clé pour l'élimination de composés cibles tels que les pesticides, les composés pharmaceutiques ou les perfluorés, pour lesquels des résultats prometteurs ont été rapportés dans la littérature ([Radjenovic et al., 2020](#); [Martínez-Huitle et al., 2023](#)). Cependant, des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour la détection et la quantification spécifiques de ces composés pendant le traitement.

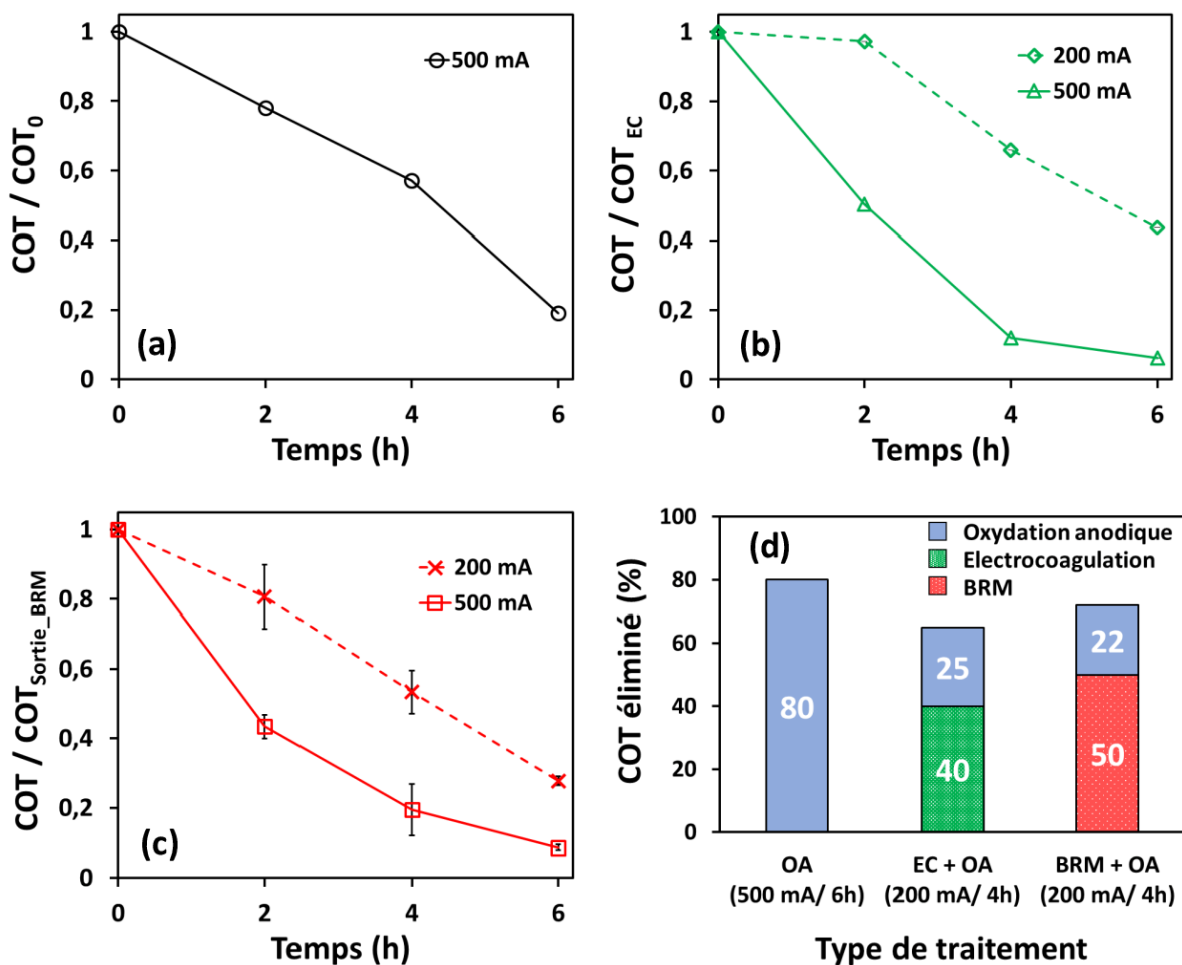


Figure V-6 Evolution de la concentration en carbone organique total (COT) au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA **(a)** ($COT_0 = 1,1 \text{ gC L}^{-1}$), de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA **(b)** ($COT_{EC} = 0,59 \text{ gC L}^{-1}$) et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA **(c)** ($COT_{\text{Sortie BRM}} = 0,54 \text{ gC L}^{-1}$). Abattement de la concentration en COT de l'effluent brut par différentes stratégies de traitement **(d)**.

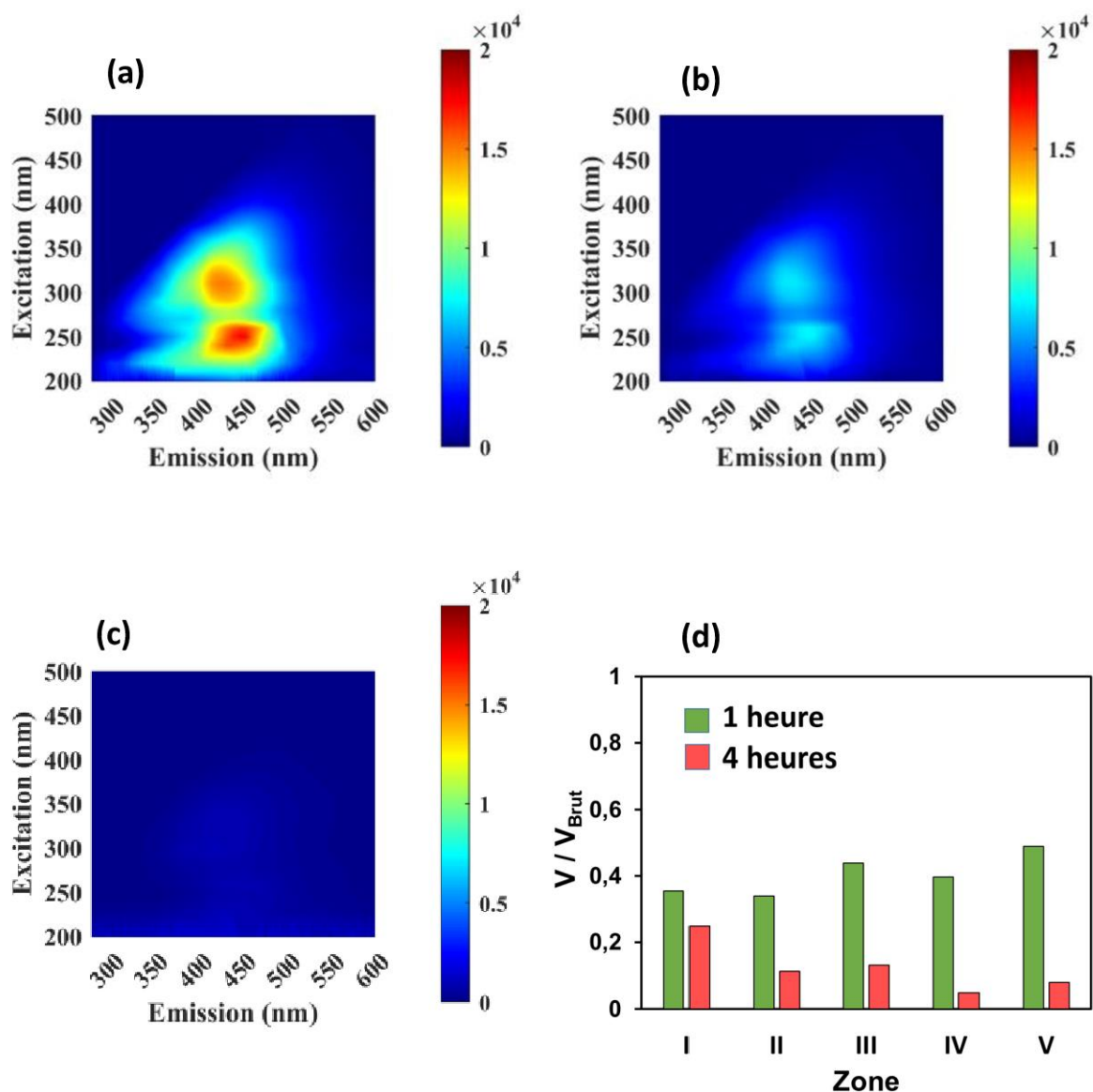


Figure V-7 Matrices de fluorescence 3D de l'effluent brut (a), après 1 h de traitement (b) et après 4 h de traitement (c) par le procédé d'oxydation anodique à 500 mA. Evolution des volumes de fluorescence entre l'effluent brut et les effluents traités par oxydation anodique (d).

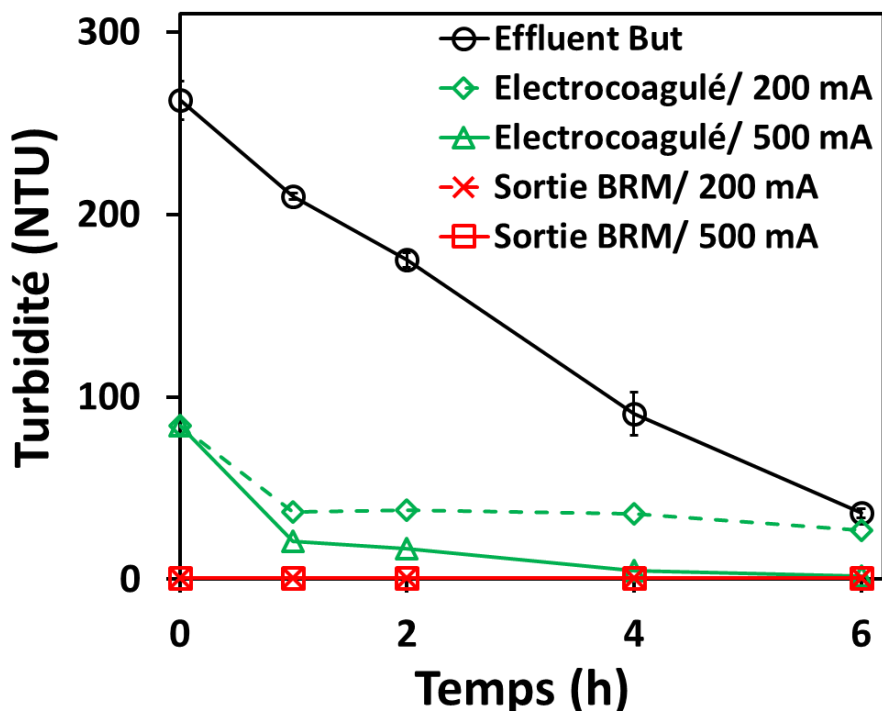


Figure V-8 Evolution de la turbidité au cours du traitement de l'effluent brut par le procédé d'oxydation anodique à 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation par le procédé d'oxydation anodique à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) par le procédé d'oxydation anodique à 200 et 500 mA.

La [figure V-8](#) montre l'évolution de la turbidité des différents effluents traités par OA. Les résultats montrent que le procédé d'OA est capable de réduire la turbidité de l'effluent brut, ainsi que la turbidité résiduelle à la suite du procédé d'EC. Par exemple, 90 % de la turbidité a été éliminée après 6 h de traitement de l'effluent brut à 500 mA. L'effluent en sortie du BRM ne contient pas de turbidité en raison de l'étape de séparation membranaire.

L'élimination de la turbidité est principalement attribuée à la formation d'espèces oxydantes qui peuvent s'accumuler de manière homogène dans la solution, notamment le chlore actif en raison de la forte concentration en ions chlorure dans l'effluent.

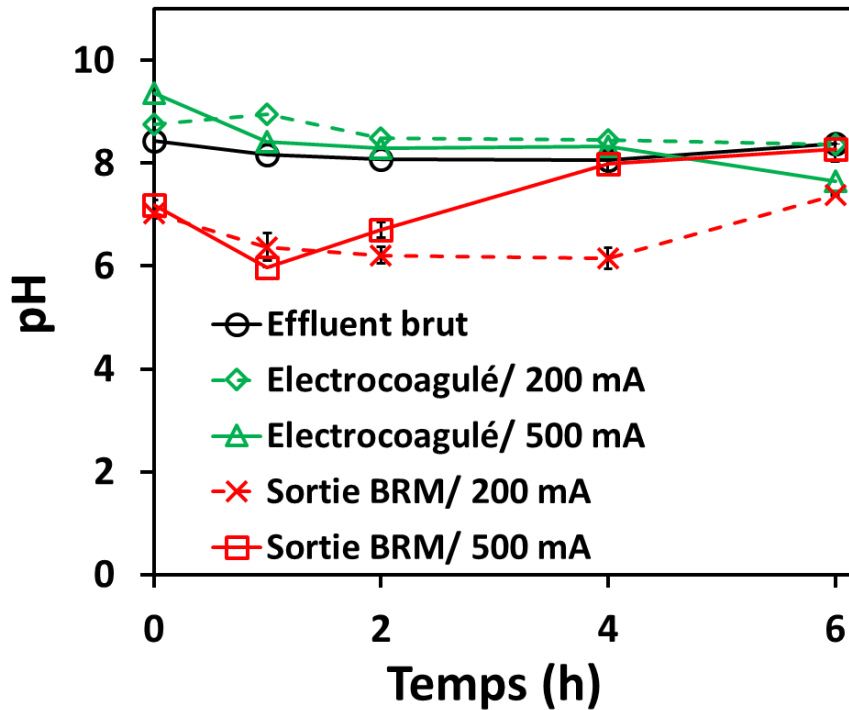


Figure V-9 Evolution du pH au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA.

Le pH des différents effluents a également été suivi au cours du traitement ([Figure V-9](#)). L'efficacité du procédé d'OA n'a pas été fortement impactée par les différences de pH des différents effluents. Ces résultats sont cohérents avec de nombreux résultats de la littérature. Par exemple, il a été récemment montré que le pH a une faible influence sur la minéralisation par OA d'un effluent de l'industrie textile ([Hien et al., 2022](#)). De plus, le pH des effluents évolue faiblement au cours du traitement et reste dans la gamme de pH comprise entre 6 et 8,5 en sortie de traitement.

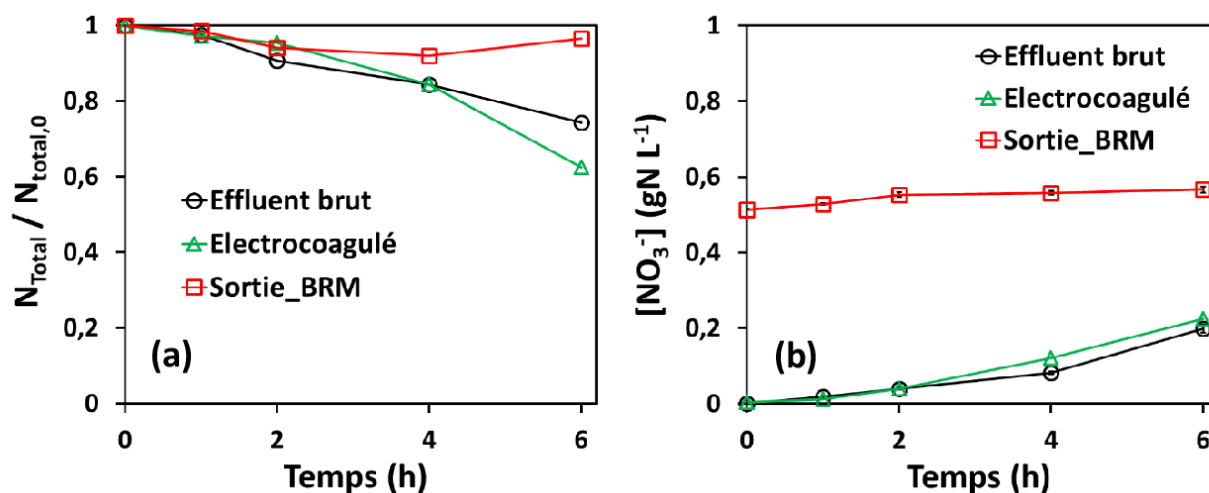
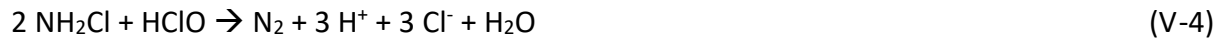


Figure V-10 Evolution de la concentration en azote total ($N_{0_Brut} = 0,96 \text{ g L}^{-1}$, $N_{0_Electrocoagulé} = 0,92 \text{ g L}^{-1}$, $N_{0_Sortie_BRM} = 0,46 \text{ g L}^{-1}$) (a), et de la concentration en nitrates (b) au cours du traitement par oxydation anodique à 500 mA de l'effluent brut, de l'effluent après électrocoagulation et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation).

La figure V-10 montre l'évolution de la concentration en azote total au cours du traitement des différents effluents ainsi que celle des nitrates. Une baisse significative de l'azote est observée lors du traitement à 500 mA de l'effluent brut et de l'effluent issue de l'EC avec un taux d'abattement de l'azote total à 6 h de 24 et 37%, respectivement. Cette élimination de l'azote a été attribuée à la réaction de l'ammonium avec le chlore actif formé à l'anode (Equation V-1 et V-2) à partir de la forte concentration en Cl^- présente dans ces effluents. Cette réaction implique dans un premier temps la formation de monochloramines (Equation V-3), puis, lorsque le taux de chloration augmente, on observe la formation de N_2 issu de la destruction des monochloramines (Equation V-4). Une partie de l'ammonium peut également être converti en nitrate, qui est également un produit possible issu de la réaction de l'ammonium/ammoniac avec une dose élevée en chlore actif (Equation V-5) (Kapałka et al., 2010; Urtiaga et al., 2012).

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger



On remarque par ailleurs une élimination légèrement plus importante de l'azote total lors du traitement de l'effluent sortant de l'EC. Cela pourrait être attribué à la concentration en matière organique plus faible. La réaction du chlore actif avec la matière organique est ainsi réduite, tandis que la réaction du chlore actif avec l'ammonium / ammoniac serait alors favorisée (Fernandes et al., 2014).

On peut noter que la CE requise pour un abattement complet de l'azote par le procédé d'OA serait élevée. Pour le traitement de l'effluent sortant de l'EC, l'élimination de 37% de l'azote total a demandé une CE de 118 kWh m^{-3} , correspondant à 362 kWh par kg d'azote total éliminé. Enfin, aucun abattement de l'azote total n'a été observé lors du traitement de l'effluent en sortie du BRM. L'azote se trouve dans ce cas quasi exclusivement sous la forme de nitrates. La réduction des NO_3^- ne peut avoir lieu au niveau de l'acier inoxydable utilisé en tant que matériau de cathode.

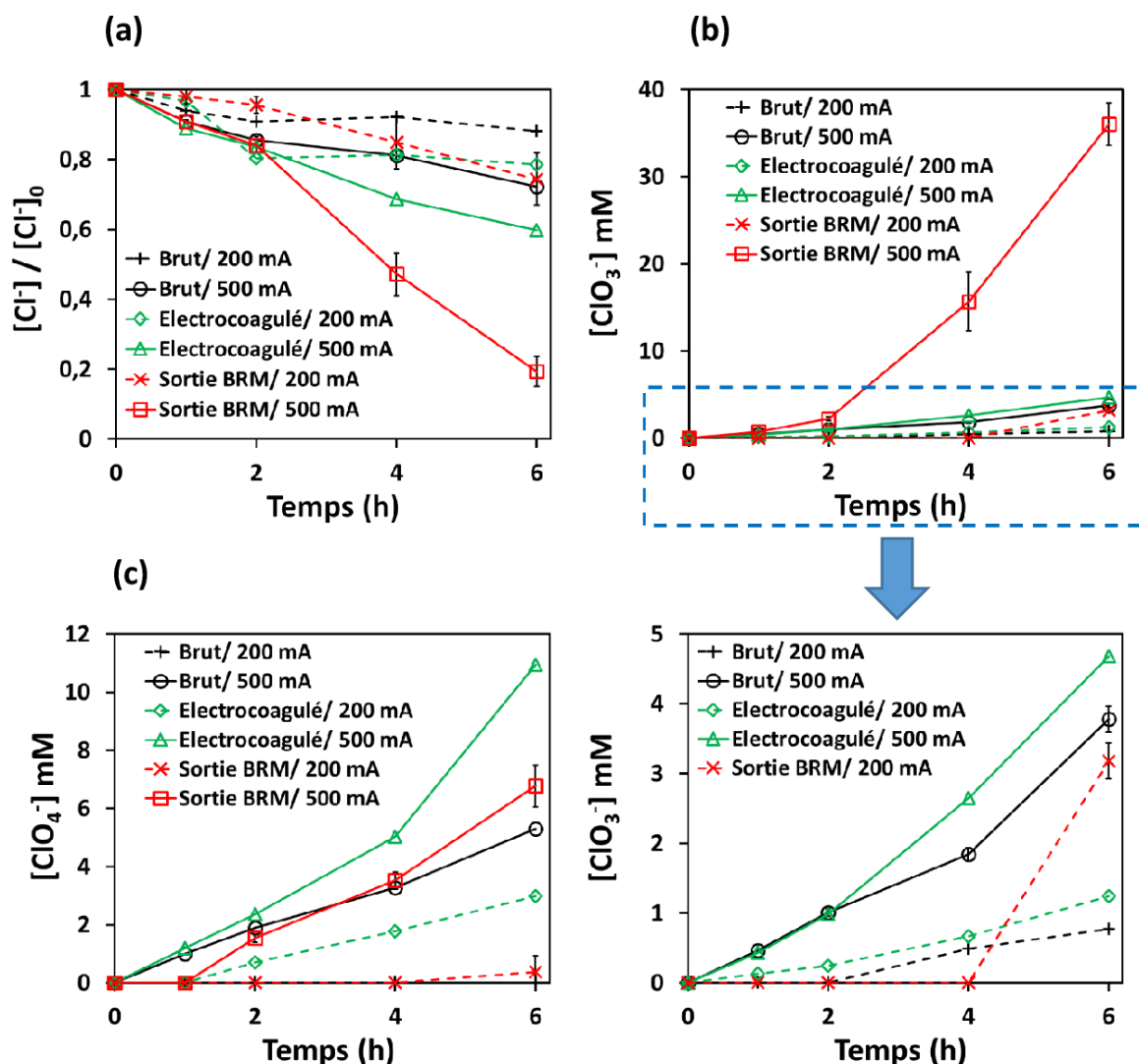


Figure V-11 Evolution de la concentration en Cl^- (a), ClO_3^- (b) et ClO_4^- (c) au cours du traitement par oxydation anodique de l'effluent brut à 200 et 500 mA, de l'effluent après électrocoagulation à 200 et 500 mA et de l'effluent à la sortie du BRM (sans électrocoagulation) à 200 et 500 mA.

L'un des inconvénients majeurs de l'application du procédé d'OA avec des électrodes en DDB est la formation de sous-produits toxiques tels que les ClO_3^- et ClO_4^- à partir d'une séquence relativement complexe d'oxydation des ions Cl^- (Equation V-6), dont la première étape est le

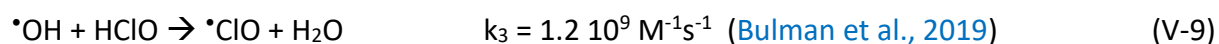
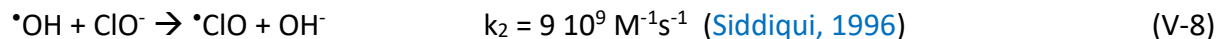
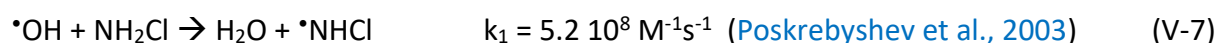
formation de chlore actif (Equation V-2) (Mousset et al., 2018a; Mousset et al., 2018b; Hien et al., 2022).



Dans le cas de l'effluent en sortie de BRM (Figure V-11a), on observe une baisse plus importante de la concentration en Cl^- . Dans ce cas, l'azote n'était présent que sous forme de nitrates (sans implication significative dans les réactions chimiques et électrochimiques), tandis que dans le cas des autres effluents, le chlore actif a la possibilité de réagir avec l'ammonium. Cette réaction peut mener jusqu'à la formation de N_2 et de NO_3^- qui s'accompagne de la reformation d'ions Cl^- (Equations V-4 et V-5). Cela explique donc la plus faible diminution de la concentration en Cl^- dans ces effluents.

D'après la figure V-11b, on observe également une augmentation beaucoup plus importante de la concentration en ClO_3^- , notamment à 500 mA. La concentration atteinte après 6 h de traitement est 10 et 8 fois plus élevées par rapport au traitement de l'effluent brut et de celui sortant de l'EC, respectivement. Ce résultat pourrait être lié à l'absence d'ammonium/ammoniac qui contribue à l'accumulation de chlore actif, plutôt qu'à la formation de chloramines (Equation V-3). L'accumulation de chlore actif favorise alors son évolution en ClO_3^- (Anglada et al., 2009b). Cependant, il n'est pas observé une plus forte accumulation de ClO_4^- dans cet effluent (Figure V-11c). Cela pourrait être attribué au fait que c'est la compétition avec la matière organique qui va majoritairement contrôler la formation des perchlorates (Donaghue et Chaplin, 2013b). En effet, la formation de ClO_4^- implique une réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Or, les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent également réagir avec la matière organique. C'est cet effet de compétition qui pourrait limiter la formation de ClO_4^- (Donaghue et Chaplin, 2013b; Jung et al., 2010). Par exemple, la plus faible formation de ClO_4^- a été

observée dans l'effluent brut (avec la charge organique la plus élevée). Un autre phénomène pourrait également contribuer à limiter la formation des ClO_4^- dans l'effluent à la sortie du BRM (malgré le taux de formation élevé de ClO_3^-). Dans cet effluent, une concentration plus élevée de chlore actif peut être accumulée dans la solution puisque les monochloramines ne sont pas formées. En revanche, pour les autres effluents, la présence d'ammonium a plutôt conduit à l'accumulation de ces monochloramines. Ces espèces ont des vitesses de réaction différentes avec les $\cdot\text{OH}$ (Equations V-7 – V-9). En particulier, des vitesses de réaction plus élevées ont été signalées avec le chlore actif, qui pourrait agir comme un piège à $\cdot\text{OH}$ plus puissant que les chloramines, réduisant ainsi la disponibilité des $\cdot\text{OH}$ pour la réaction avec les ClO_3^- .



Par ailleurs, il est important de remarquer que l'utilisation d'un plus faible courant permet de fortement diminuer la formation de ClO_3^- et ClO_4^- . Par exemple, à 200 mA (courant 2,5 fois plus faible), la concentration en ClO_3^- après 6 h de traitement a été divisée par 21 et 4 et celle en ClO_4^- a été divisée par 18 et 4 pour les effluents en sortie de BRM et d'EC, respectivement. Ceci est directement dû à (i) la formation plus faible de chlore actif (confirmée par la diminution plus faible de la concentration en Cl^-) (ii) à l'opération du procédé d'OA sous forte limitation du courant, ce qui favorise la compétition avec la matière organique puisque la concentration en molécules organiques au voisinage de l'électrode est alors plus élevée.

Globalement, la formation de $\text{ClO}_3^- / \text{ClO}_4^-$ doit être surveillée de près. Cependant, elle a été limitée à $<0,1 \text{ mM} / <0,1 \text{ mM}$ ou $0,7 \text{ mM} / 1,8 \text{ mM}$ lors de l'application de l'OA pendant 4 h à 200 mA pour le traitement de l'effluent à la sortie du BRM et après l'EC, respectivement.

II.4. Est-ce que les traitements électrochimiques peuvent permettre d'améliorer la biodégradabilité de l'effluent afin d'augmenter le rendement du BRM ?

La biodégradabilité de différents échantillons traités par EC et/ou OA a été mesurée par des mesures de DBO. Plus précisément, il a été suivi l'évolution de la DBO en fonction du temps d'inoculation et les résultats ont été exprimés en normalisant les valeurs de DBO_t obtenues par rapport à la DCO initiale (DCO_0) de l'échantillon analysé (Figure V-12). La valeur de la DBO obtenue après 15 jours est notée DBO_{15} .

L'effluent brut présente un rapport entre la DBO à 15 jours d'inoculation et la DCO_0 (IB_{15}) de 0,15. Cela indique une faible biodégradabilité de l'effluent, ce qui correspond à la nature mature du lixiviat (Khavari Kashani et al., 2023). Cela est également cohérent avec l'élimination partielle de la charge organique lors du traitement par le BRM (63% de la DCO). Le traitement de l'effluent brut par EC n'a pas permis une augmentation très significative de la biodégradabilité de l'effluent. La valeur de IB_{15} est comparable à celle observée pour l'effluent brut. L'EC est un procédé séparatif qui ne permet pas la formation de sous-produits plus facilement biodégradables.

L'application du procédé d'OA à 200 mA pendant 4 h (conditions opératoires sélectionnées pour limiter la formation de sous-produits chlorés) permet de son côté une amélioration significative de la biodégradabilité de l'effluent. Par exemple, la valeur de IB_{15} atteint 0,41. Comme rapporté dans la littérature lors de l'étude de composés modèles, cela est attribué à la formation de sous-produits de dégradation plus facilement biodégradables tels que par

exemple les acides carboxyliques (Aboudalle et al., 2021; Saidi et al., 2020; Olvera-Vargas et al., 2016). De plus, l'application d'un courant peu élevé par rapport à la charge organique à traiter permet de favoriser l'accumulation de sous-produits par rapport à l'application d'un courant élevé qui favorise la combustion complète des molécules jusqu'au CO₂ au voisinage de l'électrode. Il serait ainsi possible que la mise en place du procédé d'OA en amont du BRM permette d'optimiser l'élimination de la charge organique avec un effet synergique avec le BRM. On peut également noter que l'évolution de la DBO au cours du temps est fortement marquée par deux phases distinctes. La première phase d'augmentation de la DBO pourrait correspondre à l'élimination des molécules les plus facilement assimilables par la biomasse issue de l'inoculum utilisé (boues de station d'épuration). La présence d'un plateau avant le début de la seconde phase (à $t \approx 2$ j) semble indiquer une phase d'adaptation de la biomasse permettant l'élimination d'une autre population de molécules organiques. Ces deux phases séparées ne sont pas observées dans le cas de l'effluent brut. Cela indique donc que la phase d'adaptation est liée à la présence de sous-produits de dégradation, comme observé précédemment pour le traitement d'un autre type d'effluent (Trellu et al., 2016b).

En sortie du BRM, la valeur de l'IB₁₅ était inférieure à la limite de détection. Cela indique que toute la fraction biodégradable de la matière organique a été éliminée par le BRM et que la charge organique résiduelle est très difficilement biodégradable. L'application du procédé d'OA à 200 mA pendant 4 h permet alors une nouvelle augmentation de la valeur de l'IB₁₅ à 0,14 (valeur similaire à celle en entrée). Il pourrait donc être également envisagé de placer le procédé d'OA en aval du BRM en mettant en place une recirculation vers le BRM afin d'optimiser l'élimination de la charge organique. On remarque par ailleurs dans ce cas une phase de latence d'environ 2 à 3 jours avant l'augmentation de la DBO. Cela correspond à la phase d'adaptation de la biomasse observée précédemment dans le cas du traitement en

amont du BRM. Cela semble ainsi confirmer la nécessité d'adaptation de l'inoculum utilisé pour l'élimination des sous-produits de dégradation issus du procédé d'OA.

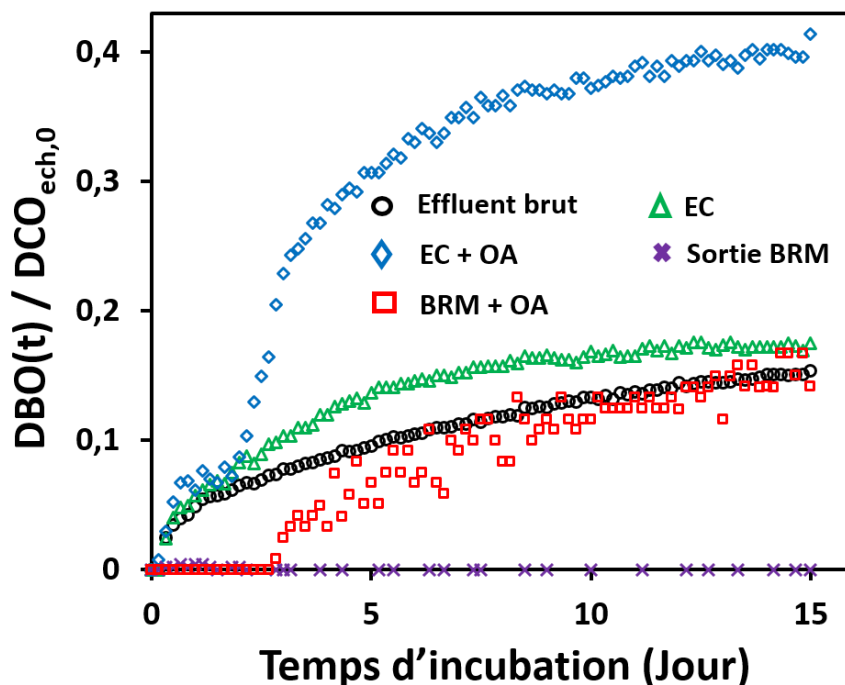


Figure V-12 Evolution du ratio entre la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande en oxygène de l'échantillon, en fonction du temps d'inoculation. Différents échantillons ont été analysés : (i) l'effluent brut ($\text{COD}_0 = 4,1 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (ii) après 3 h de traitement par électrocoagulation ($\text{DCO}_0 = 1,7 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (iii) après 3 h de traitement par électrocoagulation et oxydation anodique à 200 mA pendant 4 h ($\text{DCO}_0 = 0,94 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (iv) en sortie du bioréacteur à membrane (sans aucun autre traitement en amont) ($\text{DCO}_0 = 1,48 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$), (v) après traitement par oxydation anodique à 200 mA pendant 4 h de l'effluent en sortie du bioréacteur à membrane ($\text{DCO}_0 = 0,85 \text{ gO}_2 \text{ L}^{-1}$).

II.5. Bilan sur les consommations énergétiques des procédés électrochimiques

La consommation énergétique associée aux différentes étapes de traitement des lixiviats a été comparée puisqu'elle constitue un paramètre clé dans les coûts opératoires du traitement (Figure V-13). Les données fournies par l'opérateur de la station de traitement situent la CE du BRM lié à la production d'air comprimé entre 10 et 20 kWh m⁻³ (en raison de la charge organique et de la concentration en biomasse élevée).

La CE liée à l'alimentation électrique pendant l'opération du procédé d'OA à 500 mA pendant 6 h a été calculée à 116 kWh m⁻³ (e.g. ≈ 8 fois plus que la consommation liée aux compresseurs pour le traitement biologique). Il apparaît donc que l'utilisation unique du procédé d'OA mènerait à une forte augmentation de la CE. Par rapport à cet aspect-là, il apparaît donc également pertinent d'envisager le couplage de ces procédés. L'application du procédé d'OA pendant 4 h à 200 mA sur les effluents de sortie de BRM et d'EC a représenté une CE de 21 et 24 kWh m⁻³, respectivement. Cela correspond à l'ordre de grandeur de la CE liée à l'opération du réacteur biologique. Ces conditions opératoires permettraient d'abattre entre 35% (en sortie de l'EC) et 47% (en sortie du BRM) de la charge organique entrante au niveau du procédé d'OA et d'améliorer la biodégradabilité de la charge organique résiduelle (permettant ainsi d'envisager un couplage / une recirculation vers le BRM). Le couplage des procédés permet de limiter la CE en donnant la possibilité d'appliquer un courant plus faible (correspondant également à une différence de potentiel plus faible) pendant un temps plus court.

De son côté, l'application du procédé d'EC représenterait une CE faible (2,8 kWh m⁻³) en raison des faibles courants et des faibles différences de potentiel appliquées. Cependant, c'est un procédé séparatif qui nécessiterait également une étape liée la gestion des boues d'hydroxydes de fer produites.

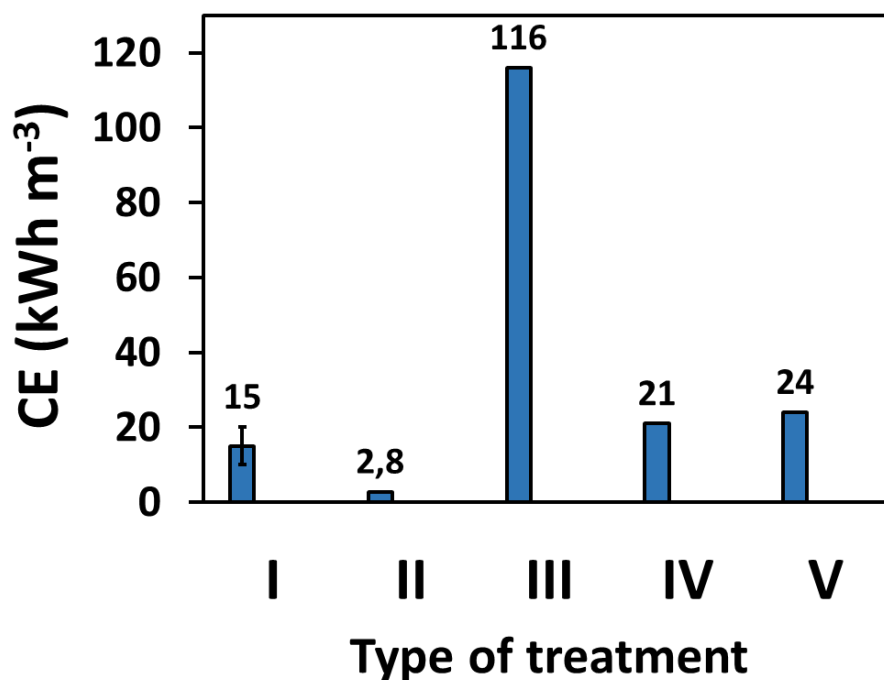


Figure V-13 Consommation énergétique associée aux différents traitements : (i) compresseurs utilisés pour le BRM, (ii) 2 h de traitement de l'effluent brut par électrocoagulation, (iii) 6 h de traitement de l'effluent brut par oxydation anodique à 500 mA, (iv) 4 h de traitement de l'effluent électrocoagulé par oxydation anodique à 200 mA, (v) 4 h de traitement de l'effluent en sortie de BRM par oxydation anodique à 200 mA. Les consommations énergétiques sont données en kWh par m³ d'eau traitée.

Il est également important de fournir une première évaluation économique pour évaluer la pertinence potentielle du système de traitement proposé. Les lixiviats de décharge sont des effluents concentrés, pour lesquels les coûts de traitement sont beaucoup plus élevés par rapport au traitement des eaux usées municipales. Par exemple, [Brennan et al. \(2016\)](#) ont rapporté un coût compris entre 2,10 et 25 € m⁻³. Le coût varie en fonction de la nature des lixiviats de décharge ainsi que des conditions ou exigences spécifiques au site.

Dans notre cas, le coût associé à la CE représenterait une part importante des coûts d'exploitation (OPEX). Les données permettent d'estimer la CE entre 34 et 47 kWh m⁻³ (pour

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

un système de traitement comprenant l'EC et l'OA comme post-traitement et un MBR). En prenant en compte un coût de l'électricité de 0,15 € kWh⁻¹, cela représenterait un coût d'exploitation compris entre 5,1 et 7,1 € m⁻³. En outre, les procédés électrochimiques excluent l'utilisation de réactifs chimiques coûteux. Par comparaison, les coûts d'exploitation associés à un processus d'oxydation basé sur l'ozonation et les procédés Fenton étaient de 8,5 € m⁻³ (Cortez et al., 2011) pour améliorer la biodégradabilité des lixiviats de décharge (i.e, les coûts opératoires du traitement biologique n'ont pas été pris en compte). En ce qui concerne les coûts d'investissement (CAPEX) liés aux procédés électrochimiques, le principal coût supplémentaire proviendrait de l'utilisation d'électrodes en DDB, qui est actuellement estimé à environ 4300 € m⁻² (Olvera-Vargas et al., 2021). Dans notre étude de cas, 24 cm² d'électrodes ont été utilisés pour le traitement de 180 mL pendant 4 h (0,045 L h⁻¹). Pour donner une estimation approximative, l'application de conditions de fonctionnement similaires nécessiterait 53 m² d'électrodes pour le traitement de 1 m³ h⁻¹, ce qui représenterait un coût d'investissement de 228 000 €. En prenant en considération une durée de vie de 10 ans pour les électrodes DDB, cela représenterait un coût supplémentaire de 2,6 € m⁻³ pendant cette période.

Par comparaison, de Almeida et al. (2020) ont estimé les coûts associés à l'exploitation d'un procédé d'osmose inverse à grande échelle pour le traitement d'un lixiviat de décharge, qui est devenu une stratégie de traitement largement développée pour les lixiviats de décharge. En ajoutant l'OPEX et le CAPEX, le coût du traitement des lixiviats a été estimé à 8,0 € m⁻³, tandis qu'ils ont également rapporté des valeurs tirées de la littérature permettant de donner une fourchette du coût du traitement des lixiviats par osmose inverse allant de 1,9 à 41 € m⁻³. Ces données montrent que les procédés électrochimiques pourraient concurrencer les technologies actuelles en termes de rapport de coût. En outre, l'un des principaux avantages

du système de traitement proposé serait d'éviter l'accumulation et la concentration de composés organiques non biodégradables. En effet, l'un des principaux inconvénients des procédés de séparation (OI, NF, évaporation) est la gestion du concentrât, qui implique des coûts supplémentaires considérables et des problèmes environnementaux (de Almeida et al., 2022).

III. Conclusions

L'intégration des procédés d'OA et d'EC permet d'améliorer la gestion de la matière organique très faiblement biodégradable au cours du traitement de ce lixiviat de décharge. Le BRM ne permet pas d'atteindre un rendement suffisant d'élimination de la charge organique (51% du COT éliminé). Le procédé d'EC pourrait participer à améliorer ce rendement (environ 40% d'élimination du COT présent dans l'effluent brut ou en sortie du BRM) avec une faible CE. En revanche, seulement le procédé d'OA peut éliminer la matière organique de manière non-sélective. Cela représente cependant un coût énergétique élevé. L'élimination de 81% du COT de l'effluent brut par OA représente une CE environ 8 fois plus élevée que pour la production d'air comprimé pour le traitement biologique. Par ailleurs, ces conditions opératoires ne permettent pas d'atteindre un rendement suffisant d'élimination de l'azote. Il apparaît donc important d'envisager un couplage de ces procédés au sein d'une filière de traitement.

La mise en œuvre de l'EC avant le BRM réduirait la charge organique avant l'application des autres procédés. La régulation du pH pour ce procédé (paramètre clé pour l'efficacité du procédé) serait plus compliquée en sortie du BRM en raison de la consommation du carbone inorganique par les bactéries nitrifiantes autotrophes. De plus, placer le procédé d'EC en tête de filière permettrait d'éliminer un maximum de la charge organique avec une consommation énergétique faible.

Chapitre V Intégration des procédés électrochimiques dans une filière de traitement des lixiviats du centre d'enfouissement technique d'Alger

Le procédé d'OA pourrait être ensuite appliqué entre l'étape d'EC et le BRM et/ou en sortie du BRM. Dans les deux cas, la formation de sous-produits plus facilement biodégradables permettrait d'envisager le couplage avec le procédé biologique avant d'atteindre une élimination complète de la charge organique. La CE du procédé d'OA serait alors du même ordre de grandeur que celle nécessaire pour l'alimentation en air comprimé du réacteur biologique. De plus, il est important de noter que la réduction du temps de traitement et de l'intensité du courant permet une forte réduction de la formation de sous-produits indésirables tels que les ClO_3^- et ClO_4^- . Sur cet aspect, l'application du procédé d'OA en amont du BRM permet de limiter la formation des ClO_3^- par rapport à l'application du procédé en aval du BRM.

La filière de traitement la plus pertinente pour maximiser l'élimination de la charge organique et azoté tout en limitant la CE et la formation de sous-produits indésirables seraient ainsi la suivante : EC / OA / BRM. L'obtention de rendements d'élimination élevés avec une telle stratégie de traitement pourrait alors réduire les coûts d'exploitation du procédé de NF et prolonger la durée de vie des membranes de NF. De plus, cette stratégie de traitement permet d'envisager une forte réduction de la quantité de concentrât produit.

Chapitre VI

Conclusions générales et perspectives

I. Conclusions générales

Ce travail de thèse a été focalisé sur la mise en œuvre de technologies électrochimiques pour le traitement de lixiviats de décharge. Les principaux résultats de cette étude permettent notamment de souligner l'efficacité et les limitations des procédés électrochimiques tels que l'oxydation anodique (OA), l'électro-Fenton (EF) et l'électrocoagulation (EC) pour le traitement d'effluents complexes tels que les lixiviats. Ces résultats permettent d'envisager une stratégie globale pertinente de traitement par une filière complète.

Afin de tester l'efficacité de ces procédés, des échantillons de lixiviat brut ont été recueillis à différentes étapes du traitement mis en place au niveau du CET d'Hamici. Leur caractérisation a permis de mettre en lumière les enjeux liés au traitement de ces effluents, en particulier (i) la charge organique et azotée élevée et (ii) le rendement limité du bioréacteur à membrane mis en place à échelle réelle.

L'application des procédés électrochimiques d'oxydation avancée (PEOA, tels que l'OA et l'EF) s'est donc avérée potentiellement pertinente pour l'élimination de la charge organique bioréfractaire du lixiviat. Des expériences à échelle laboratoire sur un réacteur discontinu mis en œuvre avec différentes configurations ont mis en évidence une variabilité significative de l'efficacité de traitement, en fonction de la nature du procédé mis en œuvre et de la nature des électrodes utilisées. C'est l'application de l'OA avec une électrode non-active telle que l'électrode en film de DDB (diamant dopé au bore) qui a montré le meilleur potentiel pour atteindre l'objectif de minéralisation de la charge organique. L'utilisation d'une électrode en OMM telle que Ti/RuO₂-IrO₂ n'a pas montré une efficacité suffisante car elle ne permet pas la génération des radicaux hydroxyles à sa surface, phénomène qui semble être la clé pour

l'élimination non-sélective de la charge organique lors de ce procédé. Par ailleurs, le procédé EF sans utilisation d'une anode en DDB a également montrée une efficacité limitée, probablement en raison de la faible disponibilité du fer dissous, présent dans le milieu plutôt sous forme complexée avec la matière organique.

Il a également été observé que la présence des chlorures dans les lixiviats était à l'origine de phénomènes d'oxydation médiée par le chlore actif généré au niveau de l'anode. Cette oxydation médiée a notamment eu un effet positif sur l'élimination de la turbidité de l'effluent brut. Cependant, il a également été montré et quantifié que l'oxydation des chlorures par l'électrode en DDB entraînent une formation significative d'espèces chlorées indésirables tels que les chlorates et perchlorates. Par ailleurs, l'atteinte d'un rendement de minéralisation élevée du lixiviat brut par le procédé d'OA nécessite l'application d'une charge électrique élevée (intensité, temps de traitement) menant à une consommation énergétique très élevée.

Ces observations ont souligné la nécessité d'une approche intégrée pour améliorer le traitement des lixiviats par la combinaison de plusieurs procédés pour réduire la consommation énergétique et limiter la formation des sous-produits chlorés. Cette approche intégrée pourrait constituer une avancée significative dans la gestion des lixiviats de décharge, en permettant d'atteindre de meilleurs objectifs de traitement tout en limitant le coût additionnel et en prenant en compte les différents impératifs environnementaux. Les résultats obtenus ont montré que l'intégration des PEOA dans la filière de traitement actuelle des lixiviats pourrait constituer une approche efficace pour améliorer l'élimination des espèces très faiblement biodégradables.

Dans le cas de l'application de l'OA seule, avec une anode en DDB, 81% du COT a été éliminé après 6 heures du traitement sous courant 0,5 A (pour un volume traité de 180 mL). Cela

représente un rendement élevé mais le prétraitement par OA s'avère alors trop onéreux en raison d'une consommation énergétique importante. Par ailleurs, il a été observé que la présence d'une charge organique au début du traitement permet de limiter les réactions menant à la formation des chlorates et des perchlorates, en raison de la réaction préférentielle des espèces oxydantes (notamment les $\cdot\text{OH}$) avec cette matière organique. D'autre part, comme attendu d'après les résultats de la littérature, le procédé d'EC permet d'atteindre une élimination partielle de la charge organique, en impliquant un coût énergétique limité.

Ces résultats ont ainsi montré que l'application des procédés électrochimiques EC et OA en amont du BRM pouvait être potentiellement pertinente en vue de diminuer la charge organique tout en limitant la formation de sous-produits indésirables, en limitant le temps de traitement et le courant appliqué pour l'étape d'OA. En effet, envisager le couplage avec un post-traitement biologique permet de réduire la charge électrique nécessaire au cours de l'OA puisque l'objectif n'est plus d'atteindre une élimination complète de la charge organique au cours de ce procédé mais transformer les composés récalcitrants en molécules biodégradables. La pertinence de cette approche a été confirmée par le suivi de la biodégradabilité de l'effluent, via des analyses respirométriques. En effet, il a été observé une forte augmentation du rapport DBO/DCO au cours de l'étape de prétraitement par OA. Ces résultats montrent qu'il est possible d'envisager l'élimination de la charge organique résiduelle à moindre coût par le BRM. Par ailleurs, Les résultats obtenus sur le site réel de traitement montrent que le BRM peut être capable d'éliminer de manière efficace la charge azotée du lixiviat de décharge.

Dans l'ensemble, la combinaison d'un prétraitement EC/OA suivi d'un post-traitement par le BRM semble être une stratégie prometteuse qui pourrait améliorer l'efficacité de la filière, en évitant notamment (i) l'accumulation d'une charge organique réfractaire, (ii) la gestion d'une grande quantité de concentrats lors de l'étape suivante de nanofiltration (NF) et (iii) le colmatage prématuré des membranes de NF voir d'osmose inverse (OI), utilisées dans les étapes suivantes. Cependant, la mise en place de cette stratégie à échelle réelle nécessite de s'intéresser aux problématiques liés au changement d'échelle des procédés électrochimiques, qui n'ont été étudiés, dans le cadre de cette thèse qu'à l'échelle laboratoire, en réacteur discontinu.

II. Perspectives

A partir des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, il est possible de tirer des perspectives de travail pour l'amélioration du traitement des lixiviats de décharge et d'autres types d'effluents complexes.

- Alors que l'EC s'est avéré comme un prétraitement potentiellement efficace, son application nécessiterait de porter une attention particulière sur la gestion des boues qui se forme pendant le traitement. Ces boues contiennent en effet une quantité importante de polluants organiques ainsi que des hydroxydes de fer.
- L'application sur le long terme du procédé d'EC nécessite également de s'intéresser aux phénomènes de passivation des électrodes. Il pourrait alors être envisagé d'étudier la modification de polarité des électrodes durant l'EC.

- Un des coûts majeurs pour l'application du procédé d'OA est lié au coût d'investissement pour les électrodes en DDB. Il existe donc un enjeu important lié à l'amélioration des méthodes de synthèses, à l'utilisation de substrats moins coûteux que le Nb, ou au développement d'autres matériaux d'électrodes présentant une stabilité et des propriétés électro-catalytiques adaptées pour ce type d'application.
- Un autre enjeu important pour la mise en œuvre des PEOA est le développement de réacteurs pilotes, de démonstrateurs, voir d'unités de traitement à échelle réelle qui présenterait toutes les caractéristiques permettant de relever les défis liés aux contraintes opérationnelles quotidiennes.
- Ce type d'installation permettrait ensuite d'améliorer la visibilité vis à vis des paramètres économiques tels que le coût d'investissement et le coût d'exploitation afin d'apporter des données claires pour le processus de prise de décision lors du choix de la technologie la plus efficiente.
- En ce qui concerne les aspects énergétiques, il serait intéressant de s'intéresser à l'utilisation de sources d'énergie renouvelables, telles que l'énergie solaire et éolienne. L'utilisation de l'énergie électrique (potentiellement non-carbonée) comme paramètre clé de ces procédés ouvre la voie à des perspectives prometteuses.
- Bien que la formation de sous-produits chlorés indésirables puisse être limitée, il semble difficile de pouvoir éliminer totalement ce phénomène. Il serait donc

intéressant de connaître le comportement de ces espèces lors des étapes de filtration membranaires suivantes (notamment au cours de la NF).

- Il serait également intéressant de pouvoir évaluer précisément l'impact de cette nouvelle filière de traitement sur la potentielle augmentation de la durée de vie des membranes de NF voir d'OI utilisées dans les étapes suivantes. Cela pourrait s'avérer être un aspect clé dans l'évaluation économique de la filière de traitement.

Références bibliographiques

- Abbas, A.A., Jingsong, G., Ping, L.Z., Ya, P.Y., Al-Rekabi, W.S., 2009. Review on Landfill leachate treatments. *J. Appl. Sci. Res.* 5, 534–545.
- Aboudalle, A., Djelal, H., Domergue, L., Fourcade, F., Amrane, A., 2021. A novel system coupling an electro-Fenton process and an advanced biological process to remove a pharmaceutical compound, metronidazole. *J. Hazard. Mater.* 415, 125705. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125705>
- Ahmed, F.N., Lan, C.Q., 2012. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: A review. *Desalination, Special Issue in honour of Professor Takeshi Matsuura on his 75th Birthday 287*, 41–54. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.012>
- Al-Qudah, Z., Al-Qudah, Y., Omar, W., 2019. On the performance of electrocoagulation-assisted biological treatment processes: a review on the state of the art. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 28689–28713. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06053-6>
- A. Martínez-Huitle, C., Ferro, S., 2006. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35, 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/B517632H>
- Ammar, H.B., Brahim, M.B., Abdelhédi, R., Samet, Y., 2016. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation. *Sep. Purif. Technol.* 157, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.027>
- Amokrane, A., Comel, C., Veron, J., 1997. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Res.* 31, 2775–2782. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00147-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00147-4)
- Anglada, A., Ortiz, D., Urtiaga, A.M., Ortiz, I., 2010. Electrochemical oxidation of landfill leachates at pilot scale: evaluation of energy needs. *Water Sci. Technol.* 61, 2211–2217. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.130>
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2009. Pilot Scale Performance of the Electro-Oxidation of Landfill Leachate at Boron-Doped Diamond Anodes. *Environ. Sci. Technol.* 43, 2035–2040. <https://doi.org/10.1021/es802748c>
- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84, 1747–1755. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2011. Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Res.* 45, 828–838. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.017>
- Aquino, J.M., Rocha-Filho, R.C., Ruotolo, L.A.M., Bocchi, N., Biaggio, S.R., 2014. Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA® anodes. *Chem. Eng. J.* 251, 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.032>
- Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., Blais, J.-F., 2008. Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere* 72, 1727–1733. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.067>
- Assémian, A.S., Kouassi, K.E., Zogbé, A.E., Adouby, K., Drogui, P., 2018. In-situ generation of effective coagulant to treat textile bio-refractory wastewater: Optimization through response surface methodology. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 5587–5594. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.050>

Références bibliographiques

- Atmaca, E., 2009. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 163, 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.067>
- Aziz, H.A., Othman, O.M., Abu Amr, S.S., 2013. The performance of Electro-Fenton oxidation in the removal of coliform bacteria from landfill leachate. *Waste Manag.* 33, 396–400. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.016>
- Babaei, S., Sabour, M.R., Moftakhari Anasori Movahed, S., 2021. Combined landfill leachate treatment methods: an overview. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 59594–59607. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16358-0>
- Bagastyo, A.Y., Batstone, D.J., Kristiana, I., Gernjak, W., Joll, C., Radjenovic, J., 2012. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH. *Water Res.* 46, 6104–6112. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.038>
- Bakraouy, H., Souabi, S., Digua, K., Dkhissi, O., Sabar, M., Fadil, M., 2017. Optimization of the treatment of an anaerobic pretreated landfill leachate by a coagulation–flocculation process using experimental design methodology. *Process Saf. Environ. Prot.* 109, 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.017>
- Bandala, E.R., Liu, A., Wijesiri, B., Zeidman, A.B., Goonetilleke, A., 2021. Emerging materials and technologies for landfill leachate treatment: A critical review. *Environ. Pollut.* 291, 118133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118133>
- Bayramoglu, M., Kobya, M., Eyvaz, M., Senturk, E., 2006. Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 51, 404–408. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.003>
- Ben Osman, Y., 2022. Traitement électrochimique des eaux usées chargées en polluants émergents utilisant des anodes innovantes à coût maîtrisé (These de doctorat). Mulhouse.
- Bergmann, M.E.H., Rollin, J., 2007. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catal. Today, Advanced Catalytic Oxidation Processes* 124, 198–203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.03.038>
- Bergmann, M.E.H., Rollin, J., Iourtchouk, T., 2009. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. *Electrochimica Acta, ELECTROCHEMISTRY FOR A HEALTHY PLANET ENVIRONMENTAL ANALYTICAL AND ENGINEERING ASPECTS Selection of papers from the 6th ISE Spring Meeting 16-19 March 2008, Foz do Iguaçu, Brazil* 54, 2102–2107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.040>
- Billard, H., 2001. Centres de stockage des déchets - Exploitation. *Environnement.* <https://doi.org/10.51257/a-v1-g2102>
- Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H., Mameri, N., 2011. Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination* 280, 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.032>
- Bove, D., Merello, S., Frumento, D., Arni, S.A., Aliakbarian, B., Converti, A., 2015. A Critical Review of Biological Processes and Technologies for Landfill Leachate Treatment. *Chem. Eng. Technol.* 38, 2115–2126. <https://doi.org/10.1002/ceat.201500257>
- Brennan, R.B., Healy, M.G., Morrison, L., Hynes, S., Norton, D., Clifford, E., 2016. Management of landfill leachate: The legacy of European Union Directives. *Waste Manag., SI:Sanitary Landfilling* 55, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.010>

- Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34, 2253–2262. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00396-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00396-6)
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.* 109, 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>
- Bulman, D.M., Mezyk, S.P., Remucal, C.K., 2019. The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis. *Environ. Sci. Technol.* 53, 4450–4459. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b07225>
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M.-J., Ortiz, I., 2007. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *J. Hazard. Mater.*, " Selected papers of the proceedings of the 5th European Meeting on Chemical Industry and Environment, EMChIE 2006 " held in Vienna, Austria, 3-5 May 2006 144, 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.106>
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., Rodrigo, M.A., 2003. Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 956–962. <https://doi.org/10.1021/ie020594+>
- Carboneras, M.B., Villaseñor, J., Fernández, F.J., Rodrigo, M.A., Cañizares, P., 2020. Selection of anodic material for the combined electrochemical-biological treatment of lindane polluted soil washing effluents. *J. Hazard. Mater.* 384, 121237. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121237>
- Carolina Espinoza, L., Candia-Onfray, C., Vidal, J., Salazar, R., 2021. Influence of the chemical nature of Boron-Doped diamond anodes on wastewater treatments. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25, 100963. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100963>
- Chaplin, B.P., 2019. The Prospect of Electrochemical Technologies Advancing Worldwide Water Treatment. *Acc. Chem. Res.* 52, 596–604. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00611>
- Chaplin, B.P., 2014. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16, 1182–1203. <https://doi.org/10.1039/C3EM00679D>
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701–5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., 2000. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 19, 65–76. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E., Wen, T.-C., 1995. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Res.* 29, 671–678. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00146-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00146-X)
- Christensen, J.B., Botma, J.J., Christensen, T.H., 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Res.* 33, 3231–3238. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00020-2)

Références bibliographiques

- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Res.* 30, 3037–3049. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00091-7)
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., Holm, P.E., 1994. Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 24, 119–202. <https://doi.org/10.1080/10643389409388463>
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.* 16, 659–718. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00082-2)
- Clematis, D., Delucchi, M., Panizza, M., 2023. Electrochemical technologies for wastewater treatment at pilot plant scale. *Curr. Opin. Electrochem.* 37, 101172. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101172>
- Comninellis, C., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* 39, 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)
- Comninellis, C., Chen, G. (Eds.), 2010. *Electrochemistry for the Environment*. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8>
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S.A., Poullos, I., Mantzavinos, D., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 769–776. <https://doi.org/10.1002/jctb.1873>
- Comninellis, Ch., Pulgarin, C., 1991. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *J. Appl. Electrochem.* 21, 703–708. <https://doi.org/10.1007/BF01034049>
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., Mota, M., 2011. Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *J. Environ. Manage.* 92, 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.035>
- Costa, C.R., Montilla, F., Morallón, E., Olivi, P., 2010. Electrochemical oxidation of synthetic tannery wastewater in chloride-free aqueous media. *J. Hazard. Mater.* 180, 429–435. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.048>
- Cui, Y.-H., Xue, W.-J., Yang, S.-Q., Tu, J.-L., Guo, X.-L., Liu, Z.-Q., 2018. Electrochemical/peroxydisulfate/Fe³⁺ treatment of landfill leachate nanofiltration concentrate after ultrafiltration. *Chem. Eng. J.* 353, 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.101>
- da Silva, A.J.C., dos Santos, E.V., de Oliveira Morais, C.C., Martínez-Huitle, C.A., Castro, S.S.L., 2013. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂–Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. *Chem. Eng. J.* 233, 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.023>
- Daneshvar, N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., 2007. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.* 148, 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.028>
- de Almeida, R., Bila, D.M., Quintaes, B.R., Campos, J.C., 2020. Cost estimation of landfill leachate treatment by reverse osmosis in a Brazilian landfill. *Waste Manag. Res.* 38, 1087–1092. <https://doi.org/10.1177/0734242X20928411>
- de Almeida, R., Porto, R.F., Hinojosa, M.A.G., Sanches, L.C.M., Monteiro, B.B., Conde, A.L.F.M., Costa, A.M., Quintaes, B.R., Bila, D.M., Campos, J.C., 2022. Monitoring of experimental landfill cells with membrane concentrate infiltration: A systematic assessment of

- leachate quality and treatment performance. *Process Saf. Environ. Prot.* 168, 1155–1165. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.11.003>
- Del Moro, G., Prieto-Rodríguez, L., De Sanctis, M., Di Iaconi, C., Malato, S., Mascolo, G., 2016. Landfill leachate treatment: Comparison of standalone electrochemical degradation and combined with a novel biofilter. *Chem. Eng. J.* 288, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.069>
- Deng, Y., Englehardt, J.D., 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag.* 27, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.02.004>
- Deng, Y., Feng, C., Chen, N., Hu, W., Kuang, P., Liu, H., Hu, Z., Li, R., 2018. Research on the treatment of biologically treated landfill leachate by joint electrochemical system. *Waste Manag.* 82, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.028>
- Deng, Y., Zhao, R., 2015. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Rep.* 1, 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Deng, Y., Zhu, X., Chen, N., Feng, C., Wang, H., Kuang, P., Hu, W., 2020. Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme. *Sci. Total Environ.* 745, 140768. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140768>
- Dia, O., Drogui, P., Buelna, G., Dubé, R., 2018. Hybrid process, electrocoagulation-biofiltration for landfill leachate treatment. *Waste Manag.* 75, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.016>
- Ding, J., Bu, L., Zhao, Q., Kabutey, F.T., Wei, L., Dionysiou, D.D., 2020. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: Electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. *J. Hazard. Mater.* 388, 121789. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121789>
- Donaghue, A., Chaplin, B.P., 2013. Effect of Select Organic Compounds on Perchlorate Formation at Boron-doped Diamond Film Anodes. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12391–12399. <https://doi.org/10.1021/es4031672>
- dos Santos, E.V., Sáez, C., Martínez-Huitle, C.A., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., 2016. Removal of oxyfluorfen from ex-situ soil washing fluids using electrolysis with diamond anodes. *J. Environ. Manage.* 171, 260–266. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.01.027>
- Droguett, C., Salazar, R., Brillas, E., Sirés, I., Carlesi, C., Marco, J.F., Thiam, A., 2020. Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. *Sci. Total Environ.* 740, 140154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140154>
- Druskovic, M., Vouk, D., Posavcic, H., Halkijevic, I., Nad, K., 2021. The application of electrochemical processes in oily wastewater treatment: a review. *J. Environ. Sci. Health Part A* 56, 1373–1386. <https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1999714>
- Dumont, M., Taillieu, X., Destain, J., Rikir, R., Thonart, P., 1993. La décharge égale un bioreacteur a gerer. *Trib. Eau* 46.
- El Kateb, M., Trelu, C., Darwich, A., Rivallin, M., Bechelany, M., Nagarajan, S., Lacour, S., Bellakhal, N., Lesage, G., Héran, M., Cretin, M., 2019. Electrochemical advanced oxidation processes using novel electrode materials for mineralization and biodegradability enhancement of nanofiltration concentrate of landfill leachates. *Water Res.* 162, 446–455. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.07.005>
- El-Fadel, M., Massoud, M., 2000. Emissions from Landfills: A Methodology Comparative Assessment. *Environ. Technol.* 21, 965–978. <https://doi.org/10.1080/09593332108618041>

- Farhat, A., Keller, J., Tait, S., Radjenovic, J., 2018. Oxidative capacitance of sulfate-based boron-doped diamond electrochemical system. *Electrochem. Commun.* 89, 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.02.007>
- Farrokhi, M., Dindarloo, K., Jamali, H.A., 2015. Optimization of coagulation-flocculation process for mature landfill leachate treatment using response surface methodology (RSM). *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* 6, 128–138.
- Feki, F., Aloui, F., Feki, M., Sayadi, S., 2009. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere* 75, 256–260. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.013>
- Feng, Y.J., Li, X.Y., 2003. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Res.* 37, 2399–2407. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00026-5)
- Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., 2015. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Appl. Catal. B Environ.* 176–177, 183–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.052>
- Fernandes, A., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., 2012. Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. *J. Hazard. Mater.* 199–200, 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.074>
- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., 2014a. Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO₂, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ and Si/BDD. *Appl. Catal. B Environ.* 148–149, 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.060>
- Fernandes, A., Spranger, P., Fonseca, A.D., Pacheco, M.J., Ciriaco, L., Lopes, A., 2014b. Effect of electrochemical treatments on the biodegradability of sanitary landfill leachates. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.054>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2009. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 171, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.038>
- Galvão, N., de Souza, J.B., Vidal, C.M. de S., 2020. Landfill leachate treatment by electrocoagulation: Effects of current density and electrolysis time. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104368. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104368>
- Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Oturan, M.A., 2021. Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms. *Curr. Opin. Electrochem.* 27, 100678. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100678>
- Ganiyu, S.O., Zhou, M., Martínez-Huitle, C.A., 2018. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Appl. Catal. B Environ.* 235, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.044>
- Gao, J., Oloibiri, V., Chys, M., Audenaert, W., Decostere, B., He, Y., Van Langenhove, H., Demeestere, K., Van Hulle, S.W.H., 2015. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14, 93–122. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9349-z>
- Gautam, P., Kumar, S., Lokhandwala, S., 2019. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. *J. Clean. Prod.* 237, 117639. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639>

- Ghanbari, F., Wu, J., Khatebasreh, M., Ding, D., Lin, K.-Y.A., 2020. Efficient treatment for landfill leachate through sequential electrocoagulation, electrooxidation and PMS/UV/CuFe₂O₄ process. *Sep. Purif. Technol.* 242, 116828. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116828>
- Groenen Serrano, K., 2018. Chapter 6 - Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate, in: Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Scialdone, O. (Eds.), *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. Butterworth-Heinemann, pp. 133–164. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00006-7>
- Gu, Z., Chen, W., Li, Q., Wang, Y., Wu, C., Zhang, A., 2018. Degradation of recalcitrant organics in landfill concentrated leachate by a microwave-activated peroxydisulfate process. *RSC Adv.* 8, 32461–32469. <https://doi.org/10.1039/C8RA06543H>
- Guo, S., Chen, M., Zeng, Q., Yang, J.-C.E., Xie, J., Wang, Y.-X., Sun, Q., 2022. Energy-Efficient H₂O₂ Electro-production Based on an Integrated Natural Air-Diffusion Cathode and Its Application. *ACS EST Water* 2, 1647–1658. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00160>
- Guo, Z., Zhang, Y., Jia, H., Guo, J., Meng, X., Wang, J., 2022. Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation. *Sci. Total Environ.* 806, 150529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150529>
- Hashim, K.S., Shaw, A., Al Khaddar, R., Pedrola, M.O., Phipps, D., 2017. Iron removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of drinking water using a new flow column reactor. *J. Environ. Manage.* 189, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.035>
- He, X.-S., Xi, B.-D., Gao, R.-T., Zhang, H., Dang, Q.-L., Li, D., Huang, C.-H., 2016. Insight into the composition and degradation potential of dissolved organic matter with different hydrophobicity in landfill leachates. *Chemosphere* 144, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.071>
- Herraiz-Carboné, M., Cotillas, S., Lacasa, E., Moratalla, Á., Cañizares, P., Rodrigo, M.A., Sáez, C., 2020. Improving the biodegradability of hospital urines polluted with chloramphenicol by the application of electrochemical oxidation. *Sci. Total Environ.* 725, 138430. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138430>
- Hien, S.A., Trellu, C., Oturan, N., Assémian, A.S., Briton, B.G.H., Drogui, P., Adouby, K., Oturan, M.A., 2022. Comparison of homogeneous and heterogeneous electrochemical advanced oxidation processes for treatment of textile industry wastewater. *J. Hazard. Mater.* 437, 129326. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129326>
- Huda, N., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Ramesh, S., 2017. Electrocoagulation treatment of raw landfill leachate using iron-based electrodes: Effects of process parameters and optimization. *J. Environ. Manage.* 204, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.028>
- Isarain-Chávez, E., de la Rosa, C., Godínez, L.A., Brillas, E., Peralta-Hernández, J.M., 2014. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. *J. Electroanal. Chem.* 713, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.11.016>
- Jacquín, C., Lesage, G., Traber, J., Pronk, W., Heran, M., 2017. Three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence (3DEEM) for quick and pseudo-quantitative determination of protein- and humic-like substances in full-scale membrane bioreactor (MBR). *Water Res.* 118, 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.009>

- Jung, Y.J., Baek, K.W., Oh, B.S., Kang, J.-W., 2010. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. *Water Res.* 44, 5345–5355. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.029>
- Kamaruddin, M.A., Yusoff, Mohd.S., Aziz, H.A., Hung, Y.-T., 2015. Sustainable treatment of landfill leachate. *Appl. Water Sci.* 5, 113–126. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0177-7>
- Kamaruddin, M.A., Yusoff, M.S., Rui, L.M., Isa, A.M., Zawawi, M.H., Alrozi, R., 2017. An overview of municipal solid waste management and landfill leachate treatment: Malaysia and Asian perspectives. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 26988–27020. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0303-9>
- Kang, Y.W., Hwang, K.-Y., 2000. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 34, 2786–2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7)
- Kapałka, A., Joss, L., Anglada, Á., Comninellis, C., Udert, K.M., 2010. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode. *Electrochem. Commun.* 12, 1714–1717. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.10.004>
- Kargi, F., Yunus Pamukoglu, M., 2003. Simultaneous adsorption and biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Process Biochem.* 38, 1413–1420. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00030-X)
- Kehila, Y., Mezouari, F., Matejka, G., 2009. Impact de l'enfouissement des déchets solides urbains en Algérie : expertise de deux centres d'enfouissement technique (CET) à Alger et Biskra. *Environ. Ingénierie Dév.* N°56-..., 7894. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1112>
- Khavari Kashani, M.R., Wang, Q., Khatebasreh, M., Li, X., Sheikh Asadi, A.M., Boczkaj, G., Ghanbari, F., 2023. Sequential treatment of landfill leachate by electrocoagulation/aeration, PMS/ZVI/UV and electro-Fenton: Performance, biodegradability and toxicity studies. *J. Environ. Manage.* 338, 117781. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117781>
- Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, 297–336. <https://doi.org/10.1080/10643380290813462>
- Kjeldsen, P., Christophersen, M., 2001. Composition of leachate from old landfills in Denmark. *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.* 19, 249–256. <https://doi.org/10.1177/0734242X0101900306>
- Labanowski, J., Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 179, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.074>
- Lanini, S., 1998. Analyse et modélisation des transferts de masse et de chaleur au sein des décharges d'ordures ménagères (These de doctorat). Toulouse, INPT.
- Lema, J.M., Mendez, R., Blazquez, R., 1988. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water. Air. Soil Pollut.* 40, 223–250. <https://doi.org/10.1007/BF00163730>
- Li, C., Hu, C., Song, Y., Sun, Y.-M., Yang, W., Ma, M., 2022. Active Oxygen Functional Group Modification and the Combined Interface Engineering Strategy for Efficient Hydrogen

- Peroxide Electrosynthesis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 46695–46707. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c14780>
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Sugiura, N., 2009. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes. *Electrochimica Acta* 54, 4600–4606. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.064>
- Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhu, X., 2008. Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation. *Ind. Crops Prod.* 27, 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.11.011>
- Li, W.-T., Chen, S.-Y., Xu, Z.-X., Li, Y., Shuang, C.-D., Li, A.-M., 2014. Characterization of Dissolved Organic Matter in Municipal Wastewater Using Fluorescence PARAFAC Analysis and Chromatography Multi-Excitation/Emission Scan: A Comparative Study. *Environ. Sci. Technol.* 48, 2603–2609. <https://doi.org/10.1021/es404624q>
- Li, W.-T., Xu, Z.-X., Li, A.-M., Wu, W., Zhou, Q., Wang, J.-N., 2013. HPLC/HPSEC-FLD with multi-excitation/emission scan for EEM interpretation and dissolved organic matter analysis. *Water Res.* 47, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.040>
- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., Feng, Q., 2011. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environ. Sci.*, 2011 3rd International Conference on Environmental Science and Information Application Technology ESIAT 2011 10, 1159–1164. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.185>
- Li, X., Zhu, W., Wu, Y., Wang, C., Zheng, J., Xu, K., Li, J., 2015. Recovery of potassium from landfill leachate concentrates using a combination of cation-exchange membrane electrolysis and magnesium potassium phosphate crystallization. *Sep. Purif. Technol.* 144, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.035>
- Lindamulla, L.M.L.K.B., Jayawardene, N.K.R.N., Wijerathne, W.S.M.S.K., Othman, M., Nanayakkara, K.G.N., Jinadasa, K.B.S.N., Herath, G.B.B., Jegatheesan, V., 2022. Treatment of mature landfill leachate in tropical climate using membrane bioreactors with different configurations. *Chemosphere* 307, 136013. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136013>
- Linde, K., Jönsson, A. -s., Wimmerstedt, R., 1995. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. *Desalination* 101, 21–30. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(95\)00004-L](https://doi.org/10.1016/0011-9164(95)00004-L)
- Liu, S., Xu, L., Lin, X., Zhang, J., Wu, D., 2023. From black water to flushing water: potential applications of chlorine-mediated indirect electrooxidation for ammonia removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30, 69473–69485. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-27033-x>
- Liu, X., Li, X.-M., Yang, Q., Yue, X., Shen, T.-T., Zheng, W., Luo, K., Sun, Y.-H., Zeng, G.-M., 2012. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 200–202, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.012>
- Liu, Z., Wu, W., Shi, P., Guo, J., Cheng, J., 2015. Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation. *Waste Manag.* 41, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.044>
- Lončar, G., Halkijević, I., Posavčić, H., Ban, I., 2019. Primjena elektrokoagulacijskog uređaja s ciljem smanjenja koncentracije amonijaka. *Hrvat. Vode* 27, 129–142.
- Ma, J., Trelu, C., Skolotneva, E., Oturan, N., Oturan, M.A., Mareev, S., 2023. Investigating the reactivity of TiO_x and BDD anodes for electro-oxidation of organic pollutants by

- experimental and modeling approaches. *Electrochimica Acta* 439, 141513. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141513>
- Mandal, P., Dubey, B.K., Gupta, A.K., 2017. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Manag.* 69, 250–273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.034>
- Marcoux, M.-A., 2008. Optimisation des performances hydro-bio-mécaniques d'une installation de stockage de déchets non dangereux exploitée en mode bioréacteur : étude à l'échelle du site (These de doctorat). Université Joseph Fourier (Grenoble ; 1971-2015).
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2009. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal. B Environ.* 87, 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017>
- Martínez-Huitle, C.A., Brillas, E., 2008. Electrochemical Alternatives for Drinking Water Disinfection. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 1998–2005. <https://doi.org/10.1002/anie.200703621>
- Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2023. A critical review on latest innovations and future challenges of electrochemical technology for the abatement of organics in water. *Appl. Catal. B Environ.* 328, 122430. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122430>
- Martínez-Huitle, C.A., Rodrigo, M.A., Sirés, I., Scialdone, O., 2015. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. *Chem. Rev.* 115, 13362–13407. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>
- Meijide, J., Dunlop, P.S.M., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2021. Heterogeneous Electro-Fenton as “Green” Technology for Pharmaceutical Removal: A Review. *Catalysts* 11, 85. <https://doi.org/10.3390/catal11010085>
- Monteil, H., n.d. Development and implementation of the Bio-electro-Fenton process: application to the removal of pharmaceuticals from water.
- Monteil, H., Péchaud, Y., Oturan, N., Oturan, M.A., 2019. A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. *Chem. Eng. J., Emerging advanced oxidation technologies and developing perspectives for water and wastewater treatment.* 376, 119577. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.179>
- Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- Mousset, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2018a. An unprecedented route of OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytic process: Ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 226, 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.028>
- Mousset, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014. Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement. *Appl. Catal. B Environ.* 160–161, 666–675. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.018>
- Mousset, E., Péchaud, Y., Oturan, N., Oturan, M.A., 2019. Charge transfer/mass transport competition in advanced hybrid electrocatalytic wastewater treatment: Development

- of a new current efficiency relation. *Appl. Catal. B Environ.* 240, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.055>
- Mousset, E., Pontvianne, S., Pons, M.-N., 2018b. Fate of inorganic nitrogen species under homogeneous Fenton combined with electro-oxidation/reduction treatments in synthetic solutions and reclaimed municipal wastewater. *Chemosphere* 201, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.142>
- Mousset, E., Trellu, C., Olvera-Vargas, H., Pechaud, Y., Fourcade, F., Oturan, M.A., 2021. Electrochemical technologies coupled with biological treatments. *Curr. Opin. Electrochem.* 26, 100668. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100668>
- Mukherjee, S., Mukhopadhyay, S., Hashim, M.A., Sen Gupta, B., 2015. Contemporary Environmental Issues of Landfill Leachate: Assessment and Remedies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 45, 472–590. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.876524>
- Nabi, M., Liang, H., Cheng, L., Yang, W., Gao, D., 2022. A comprehensive review on the use of conductive materials to improve anaerobic digestion: Focusing on landfill leachate treatment. *J. Environ. Manage.* 309, 114540. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114540>
- Nanda, S., Berruti, F., 2021. Municipal solid waste management and landfilling technologies: a review. *Environ. Chem. Lett.* 19, 1433–1456. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01100-y>
- Neodo, S., Rosestolato, D., Ferro, S., De Battisti, A., 2012. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. *Electrochimica Acta* 80, 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.017>
- Nidheesh, P.V., Divyapriya, G., Oturan, N., Trellu, C., Oturan, M.A., 2019. Environmental Applications of Boron-Doped Diamond Electrodes: 1. Applications in Water and Wastewater Treatment. *ChemElectroChem* 6, 2124–2142. <https://doi.org/10.1002/celec.201801876>
- Nidheesh, P.V., Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A., Mousset, E., Olvera-Vargas, H., Trellu, C., Zhou, M., Oturan, M.A., 2023. Recent advances in electro-Fenton process and its emerging applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 53, 887–913. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2093074>
- Ochiai, T., Iizuka, Y., Nakata, K., Murakami, T., Tryk, D.A., Fujishima, A., Koide, Y., Morito, Y., 2011. Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode. *Diam. Relat. Mater.* 20, 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.12.008>
- Olivier, F., 2003. Tassement des déchets en CSD de classe II : du site au modèle (These de doctorat). Université Joseph Fourier (Grenoble ; 1971-2015).
- Olvera-Vargas, H., Cocerva, T., Oturan, N., Buisson, D., Oturan, M.A., 2016. Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol. *J. Hazard. Mater., SI: Honoring Brillas & Oturan* 319, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.010>
- Olvera-Vargas, H., Gore-Datar, N., Garcia-Rodriguez, O., Mutnuri, S., Lefebvre, O., 2021. Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous OH. *Chem. Eng. J.* 404, 126524. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126524>

Références bibliographiques

- Orkun, M.O., Kuleyin, A., 2012. Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 31, 59–67. <https://doi.org/10.1002/ep.10522>
- Oturan, M.A., 2021. Outstanding performances of the BDD film anode in electro-Fenton process: Applications and comparative performance. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 25, 100925. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100925>
- Oturan, M.A., 2014. Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8333–8335. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2841-8>
- Oturan, M.A., 2000. An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J. Appl. Electrochem.* 30, 475–482. <https://doi.org/10.1023/A:1003994428571>
- Oturan, M.A., Aaron, J.-J., 2014. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Oturan, M.A., Pimentel, M., Oturan, N., Sirés, I., 2008. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta* 54, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.012>
- Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Zhang, H., Mazeas, L., Budzinski, H., Le Menach, K., Oturan, M.A., 2015. Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.* 49, 12187–12196. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02809>
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A.S., Oturan, M.A., 2009. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water. *Appl. Catal. B Environ.* 89, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.022>
- Pambrun, V., 2005. Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquentielle (These de doctorat). Toulouse, INSA.
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009a. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Panizza, M., Cerisola, G., 2009b. Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode. *Chemosphere* 77, 1060–1064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.007>
- Panizza, M., Martinez-Huitle, C.A., 2013. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 90, 1455–1460. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.006>
- Panizza, M., Sirés, I., Cerisola, G., 2008. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. *J. Appl. Electrochem.* 38, 923–929. <https://doi.org/10.1007/s10800-008-9497-3>
- Pastor, J., Hernández, A.J., 2012. Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact. *J. Environ. Manage.* 95, S42–S49. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.06.048>
- Peng, Y., 2017. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. *Arab. J. Chem.* 10, S2567–S2574. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.031>

Références bibliographiques

- Pérez, G., Fernández-Alba, A.R., Urriaga, A.M., Ortiz, I., 2010. Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment. *Water Res.* 44, 2763–2772. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.017>
- Pérez, G., Saiz, J., Ibañez, R., Urriaga, A.M., Ortiz, I., 2012. Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates. *Water Res.* 46, 2579–2590. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.015>
- Poskrebyshev, G.A., Huie, R.E., Neta, P., 2003. Radiolytic Reactions of Monochloramine in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* 107, 7423–7428. <https://doi.org/10.1021/jp030198k>
- PRONOST, R., MATEJKA, G., 2000. Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères : Production, caractérisation, traitement. *Lixiviats Déchar. Ordures Ménag. Prod. Caractér. Trait.* 25–29.
- Radjenovic, J., Duinslaeger, N., Avval, S.S., Chaplin, B.P., 2020. Facing the Challenge of Poly- and Perfluoroalkyl Substances in Water: Is Electrochemical Oxidation the Answer? *Environ. Sci. Technol.* 54, 14815–14829. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06212>
- Radjenovic, J., Sedlak, D.L., 2015. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environ. Sci. Technol.* 49, 11292–11302. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02414>
- Rautenbach, R., Linn, T., Eilers, L., 2000. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF — potential and limits of the process. *J. Membr. Sci.* 174, 231–241. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00388-4](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00388-4)
- Reinhart, D.R., Townsend, T.G., 1997. *Landfill Bioreactor Design & Operation*. CRC Press.
- Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., 2008. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150, 468–493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- Robinson, H., 2007. The composition of leachates from very large landfills: an international review. *Commun. Waste Resour. Manag.* 8, 19–32.
- Rodrigo, M.A., Oturan, N., Oturan, M.A., 2014. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. *Chem. Rev.* 114, 8720–8745. <https://doi.org/10.1021/cr500077e>
- Rodríguez, J., Castrillón, L., Marañón, E., Sastre, H., Fernández, E., 2004. Removal of non-biodegradable organic matter from landfill leachates by adsorption. *Water Res.* 38, 3297–3303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.032>
- Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M., 2011. Mineralization of Acid Yellow 36azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere* 82, 495–501. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.013>
- Saidi, M., Fourcade, F., Bellakhal, N., Amrane, A., Geneste, F., 2020. Nickel foam as a new material for chlortetracycline electrochemical oxidation: Biodegradability improvement and biological treatment. *J. Electroanal. Chem.* 878, 114543. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114543>
- Sakalis, A., Vaněrková, D., Holčapek, M., Jandera, P., Voulgaropoulos, A., 2007. Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry. *Chemosphere* 67, 1940–1948. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.11.058>

Références bibliographiques

- Samet, Y., Elaoud, S.C., Ammar, S., Abdelhedi, R., 2006. Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO₂ anodes. *J. Hazard. Mater.* 138, 614–619. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.100>
- Santos, I.D., Dezotti, M., Dutra, A.J.B., 2013. Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode. *Chem. Eng. J.* 226, 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.080>
- SCOTT, J., BEYDOUN, D., AMAL, R., LOW, G., CATTLE, J., 2005. Landfill Management, Leachate Generation, and Leach Testing of Solid Wastes in Australia and Overseas. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35, 239–332. <https://doi.org/10.1080/10643380590917969>
- Shokri, A., Nasernejad, B., Sanavi Fard, M., 2023. Challenges and Future Roadmaps in Heterogeneous Electro-Fenton Process for Wastewater Treatment. *Water. Air. Soil Pollut.* 234, 153. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06139-5>
- Siddiqui, M.S., 1996. Chlorine-ozone interactions: Formation of chlorate. *Water Res.* 30, 2160–2170. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(96\)00071-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00071-1)
- Silva, A.C., Dezotti, M., Sant'Anna, G.L., 2004. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere* 55, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.013>
- Šír, M., Podhola, M., Patočka, T., Honzajková, Z., Kocurek, P., Kubal, M., Kuraš, M., 2012. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 207–208, 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.079>
- Sirés, I., Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environ. Int.* 40, 212–229. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.07.012>
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A., Panizza, M., 2014. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8336–8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>
- Soomro, G.S., Qu, C., Ren, N., Meng, S., Li, X., Liang, D., Zhang, S., Li, Y., 2020. Efficient removal of refractory organics in landfill leachate concentrates by electrocoagulation in tandem with simultaneous electro-oxidation and in-situ peroxone. *Environ. Res.* 183, 109249. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109249>
- Soriano, Á., Gorri, D., Urtiaga, A., 2017. Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate. *Water Res.* 112, 147–156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.043>
- Sruthi, T., Gandhimathi, R., Ramesh, S.T., Nidheesh, P.V., 2018. Stabilized landfill leachate treatment using heterogeneous Fenton and electro-Fenton processes. *Chemosphere* 210, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.172>
- Tahreen, A., Jami, M.S., Ali, F., 2020. Role of electrocoagulation in wastewater treatment: A developmental review. *J. Water Process Eng.* 37, 101440. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101440>
- Tałałaj, I.A., Biedka, P., Bartkowska, I., 2019. Treatment of landfill leachates with biological pretreatments and reverse osmosis. *Environ. Chem. Lett.* 17, 1177–1193. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00860-6>
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., 2002. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Adv. Environ. Res.* 6, 207–219. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00052-1)

Références bibliographiques

- Teng, C., Zhou, K., Peng, C., Chen, W., 2021. Characterization and treatment of landfill leachate: A review. *Water Res.* 203, 117525. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117525>
- Trabelsi, S., 2011. Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir" (phdthesis). Université Paris-Est.
- Trebouet, D., Schlumpf, J.P., Jaouen, P., Quemeneur, F., 2001. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration processes. *Water Res.* 35, 2935–2942. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00005-7)
- Trellu, C., Olvera Vargas, H., Mousset, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2021. Electrochemical technologies for the treatment of pesticides. *Curr. Opin. Electrochem.* 26, 100677. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100677>
- Trellu, C., Oturan, N., Pechaud, Y., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2017. Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles – Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse. *Water Res.* 118, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.013>
- Trellu, C., Péchaud, Y., Oturan, N., Mousset, E., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling. *Appl. Catal. B Environ.* 194, 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.039>
- Urtiaga, A., Gómez-Lavín, S., Soriano, A., 2022. Electrochemical treatment of municipal landfill leachates and implications for poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107900. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107900>
- Urtiaga, A., Ortiz, I., Anglada, A., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2012. Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates. *J. Appl. Electrochem.* 42, 779–786. <https://doi.org/10.1007/s10800-012-0458-5>
- Vallejo, M., San Román, M.F., Irabien, A., Ortiz, I., 2013. Comparative study of the destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during Fenton and electrochemical oxidation of landfill leachates. *Chemosphere* 90, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.08.018>
- Vlyssides, A.G., Israilides, C.J., 1997. Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Environ. Pollut.* 97, 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00062-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00062-6)
- Wang, Y., Li, X., Zhen, L., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, C., 2012. Electro-Fenton treatment of concentrates generated in nanofiltration of biologically pretreated landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 229–230, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.108>
- Wei, M.-C., Wang, K.-S., Huang, C.-L., Chiang, C.-W., Chang, T.-J., Lee, S.-S., Chang, S.-H., 2012. Improvement of textile dye removal by electrocoagulation with low-cost steel wool cathode reactor. *Chem. Eng. J.* 192, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.086>
- Wijekoon, P., Koliyabandara, P.A., Cooray, A.T., Lam, S.S., Athapattu, B.C.L., Vithanage, M., 2022. Progress and prospects in mitigation of landfill leachate pollution: Risk, pollution potential, treatment and challenges. *J. Hazard. Mater.* 421, 126627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126627>
- Wiszniewski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.V., 2006. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environ. Chem. Lett.* 4, 51–61. <https://doi.org/10.1007/s10311-005-0016-z>

Références bibliographiques

- Wu, H., Zhou, Z., Zhang, Y., Chen, T., Wang, H., Lu, W., 2012. Fluorescence-based rapid assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 110, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.149>
- Wu, J., Zhang, H., He, P.-J., Shao, L.-M., 2011. Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis. *Water Res.* 45, 1711–1719. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.022>
- Wu, Y., Zhou, S., Ye, X., Chen, D., Zheng, K., Qin, F., 2011. Transformation of pollutants in landfill leachate treated by a combined sequence batch reactor, coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter technology. *Process Saf. Environ. Prot.* 89, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.10.005>
- Xu, Y., Chen, C., Li, X., Lin, J., Liao, Y., Jin, Z., 2017. Recovery of humic substances from leachate nanofiltration concentrate by a two-stage process of tight ultrafiltration membrane. *J. Clean. Prod.* 161, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.095>
- Yang, C.-H., Lee, C.-C., Wen, T.-C., 2000. Hypochlorite generation on Ru–Pt binary oxide for treatment of dye wastewater. *J. Appl. Electrochem.* 30, 1043–1051. <https://doi.org/10.1023/A:1004038503410>
- Yu, X., Zhou, M., Hu, Y., Groenen Serrano, K., Yu, F., 2014. Recent updates on electrochemical degradation of bio-refractory organic pollutants using BDD anode: a mini review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 8417–8431. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2820-0>
- Zhang, H., Zhang, D., Zhou, J., 2006. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 135, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.025>
- Zhou, B., Yu, Z., Wei, Q., Long, H., Xie, Y., Wang, Y., 2016. Electrochemical oxidation of biological pretreated and membrane separated landfill leachate concentrates on boron doped diamond anode. *Appl. Surf. Sci.* 377, 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.045>
- Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N., Oturan, M.A., 2012. Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 215–216, 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.070>

