

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

**Etude de l'effet des anions sur les performances du procédé  
combiné électrocoagulation-électroflottation.**

Présenté par :

KERROUCHE Fadoua

YESSRI Dounia

Encadré par :

Mme. N. ALLAL

Mr. S. AOUDJ

Année universitaire 2019-2020

## ملخص

هناك العديد من المواقف في الصناعة حيث يتم إطلاق الكروم السادس والأصبغ في النفايات السائلة. تحتوي هذه النفايات السائلة المعقدة أيضًا على كميات هائلة من الأملاح التي تم استخدامها في هذه العملية. تبحث هذه الدراسة في تطبيق التخثير الكهربائي والتلوث الكهربائي لإزالة الكروم سداسي التكافؤ والأصبغ العضوية وكذلك تأثير مواد أنود التخثير الكهربائي على أداء هذه العملية. نظرًا للوجود القوي للأملاح في النفايات السائلة، فإن هذا العمل يهتم بتأثير كيمياء المحاليل وخاصة تأثير الأنيونات على كفاءة المعالجة. تظهر الدراسة الأدبية أن الكلوريدات ضرورية للتخثير الكهربائي بينما يمكن أن يكون للكبريتات والكربونات والفوسفات تأثير ضار.

## Résumé

Il existe plusieurs situations dans l'industrie où le chrome VI et les colorants sont rejetés dans les effluents. Ces effluents complexes contiennent en plus d'énormes quantités de sels ayant été utilisés dans le process. Cette étude porte sur l'application de l'électrocoagulation et l'électroflottation (EC/EF) à l'élimination du chrome hexavalent et des colorants organiques ainsi que l'effet des matériaux anodiques de l'EC sur les performances de ce procédé. Vu la forte présence des sels dans les effluents, on s'intéresse dans ce travail à l'effet la chimie de solution et en particulier l'effet des anions sur l'efficacité du traitement. L'étude bibliographique montre que les chlorures sont indispensables pour l'EC alors que les sulfates, carbonates et phosphates peuvent avoir un effet néfaste.

## Abstract

There are several situations in industry where chromium VI and dyes are released in the effluent. These complex effluents also contain huge amounts of salts that have been used in the process. This study examines the application of electrocoagulation and electroflotation (EC / EF) to the removal of hexavalent chromium and organic dyes as well as the effect of EC anodic materials on the performance of this process. Given the strong presence of salts in effluents, this work is interested in the effect of solution chemistry and in particular the effect of anions on treatment efficiency. Literature study shows that chlorides are essential for EC while sulfates, carbonates and phosphates can have a detrimental effect.

## **Remerciements**

*Le travail présenté dans ce projet de fin d'étude a été effectué au Département de Génie des procédés de la Faculté des Sciences à l'Université Saad Dahleb de Blida, sous la direction de Madame N. ALLEL. Nous tenons à lui exprimer nos profondes gratitude et nos sincères remerciements pour sa disponibilité, son soutien et l'incalculable aide qu'elle nous a apporté durant toute la durée du travail.*

*Nous exprimons aussi notre gratitude à qui nous a fait l'honneur d'encadrer Monsieur Salaheddine AOUDJ notre modeste travail.*

*Que tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail, reçoivent nos reconnaissances.*

## *Dédicaces*

Je dédie ce travail à mes parents, à mes frères : Abdeljalil et Abdelbaki  
, ainsi qu'à tous mes amies...

Je dédie ce travail à mes parents, à mes frères : Yahia et Raouf, ainsi  
qu'à tous mes amies...

## Liste des figures et tableaux

<b>Figure 1.1.</b> Diagramme potentiel-pH du chrome .....	5
<b>Figure 2.1:</b> Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	17
<b>Figure 2.2 :</b> Configuration des électrodes.....	19
<b>Figure 2.3 :</b> Combinaison d'électrocoagulation et d'électroflottation.....	26
<b>Figure 2.4 :</b> Electroflottation avec des médias fluidisés.....	26
<b>Figure 2.5 :</b> Electroflottation avec de cloisons intégrées.....	27
<b>Figure 2.6 :</b> L'électroflottation avec systèmes à co-courants et à contre-courant.....	28
<b>Figure 2.7 :</b> Electroflottation à deux sections.....	29
<b>Figure 2.8 :</b> Arrangement conventionnel des électrodes pour l'électroflottation.....	30
<b>Figure 2.9 :</b> Arrangement original des anodes pour l'électroflottation.....	30
<b>Figure 2.10 :</b> Arrangement alternatif des électrodes pour l'électroflottation.....	31
<b>Figure 3.1.</b> Effet de la nature anionique sur (a) l'élimination du Cr (VI) et (b) l'élimination du fluorure.....	34
<b>Figure 3.2.</b> Effet de la dose électrochimique de métal sur l'élimination du nitrate-azote par électrocoagulation avec des électrodes de fer et d'aluminium à plusieurs densités de courant.....	35
<b>Figure 3.3.</b> Progression de la fraction de Cr (VI) réduite à $(Cr^{3+})$ pour différentes concentrations de $H_2SO_4$ et $NaCl$ .....	36
<b>Figure 3.4.</b> Spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus sur aluminium pur dans des solutions aqueuses aérées contenant différents électrolytes de soutien. Conditions de fonctionnement.....	37
<b>Figure 3.5.</b> L'effet de la concentration initiale de sulfate disodique et de $NaCl$ sur le rendement d'élimination de l'échantillon SRB 2 pendant la période d'incubation dans le Support PC.....	39

**Figure 3.6.** Élimination du DCH en fonction de la densité de courant (A) et du pH de la solution (B).....40

**Tableau 1.1 :** Propriétés physiques et chimiques du chrome.....5

**Tableau 3.1.** Récapitulatif des synthèses bibliographiques.....40

## Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

### Etude bibliographique

<b>Chapitre 1: Chrome (VI) et colorants.....</b>	<b>4</b>
1.1. Chrome (VI).....	4
1.2 .Chimie de chrome Cr(VI).....	4
1.2.1. Chimie du chrome en milieu aqueux.....	4
I.3. Propriétés physiques et chimiques de Chrome (VI).....	5
I.4. Domaines d'application du chrome (VI).....	6
1.5. Toxicité de Chrome .....	7
1.6. Les méthodes de traitement du Chrome (VI).....	7
1.6.1. La précipitation coagulation .....	7
1.6.2. L'osmose inverse .....	8
1.6.3. L'électrolyse .....	8
1.6.4. L'électrodialyse.....	9
1.6.5. Adsorption.....	10
1.7. Généralités sur les colorants .....	11
1.7.1. Les colorants .....	11
1.7.2. Classification des colorants selon la constitution chimique.....	12
1.8. Impacts des colorants sur l'environnement.....	13
1.9. Les effluents colorés.....	13
1.9.1. Traitement des effluents colorés .....	14

<b>Chapitre 2 : électrocoagulation et électroflottation</b> .....	16
2.1. Electrocoagulation .....	16
2.1.1. Définition.....	16
2.1.2. Principe du procédé .....	16
2.1.3. Les principaux paramètres reliés au fonctionnement de l'électrocoagulation.....	18
2.1.4. Avantages et inconvénients du procédé d'EC.....	22
2.1.5. Traitement de Chrome par électrocoagulation .....	23
2.2. Electroflottation .....	24
2.2.1. Définition et mécanisme .....	24
2.2.2. Exemples des désignes typiques des cellules d'électroflottation.....	25
2.2.3. Facteurs influençant l'électroflottation .....	29
2.2.4. Quelques applications de l'électroflottation et différents matériaux utilisés pour les électrodes.....	31
<b>Chapitre 3 : Synthèse bibliographique</b> .....	33
Conclusion générale .....	45
Références bibliographiques .....	47

## **Introduction générale**

La protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. Un volet important et vital concerne la préservation des ressources en eaux. En effet, ces dernières sont menacées par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation sauvage et une démographie galopante.

Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En effet, les effluents d'origine industrielle sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Ces activités génératrices de pollution couvrent plusieurs domaines comme : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la production d'énergie et l'industrie textile.

L'industrie utilise les métaux lourds dans divers domaines puisqu'ils présentent une conductivité électrique élevée, cependant ces métaux lourds présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des effets toxiques sur le système nerveux. Le chrome est l'un des métaux lourds les plus largement utilisés dans l'industrie puisqu'il possède assez d'avantages pour les tanneries, le textile, le traitement du bois, l'agro-alimentaire. Le chrome VI est la forme la plus problématique du chrome puisque sous cette forme le chrome est très toxique et très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Ces rejets industriels engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations humaines et animales qui consomment les eaux non traitées. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

De nombreux procédés sont mis en œuvre, tels que la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'oxydation ou la réduction chimique, ...etc. sont des méthodes utilisés dans différentes filières de traitement des eaux industrielles. Cependant, du fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la complexité de la manipulation des produits chimiques, la plupart de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs.

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement des polluants solubles ou colloïdaux. Dans l'électrocoagulation,

le coagulant est libéré dans la solution in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Lors de l'alimentation des électrodes en courant, il y a simultanément une dissolution du métal de l'anode et un dégagement du gaz d'hydrogène  $H_2$  au voisinage de la cathode. Les métaux aluminium et fer sont généralement utilisés comme anode. Leur dissolution conduit à la formation de hydroxydes d'aluminium  $Al(OH)_3$  ou de hydroxydes de fer  $Fe(OH)_2$ . Ces composés ont généralement une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles. Ils peuvent déstabiliser les colloïdes en suspension, en adsorbant, neutralisant ou précipitant les espèces polluantes dissoutes dans le liquide, pour les transformer finalement en floccs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation. Généralement, la flottation est plus facile à réaliser que la filtration et la précipitation. Pour cela, l'électrocoagulation (EC) peut être assistée par l'injection d'air comprimé ou seulement réalisée par l'hydrogène  $H_2$  produit par la cathode. Les bulles de gaz, ainsi générées en solution ont plusieurs avantages, y compris celui du transport, en particulier par flottation des particules déstabilisées. A partir de là, beaucoup de travaux ont été faits sur la combinaison EC/EF pour avoir des eaux traitées et réutilisables. Ces études ont démontré que ce procédé est une excellente alternative aux méthodes classiques à plusieurs étapes. Plusieurs facteurs influencent ce procédé, en particulier, la nature du matériau anodique du réacteur d'EC, le pH de la solution et la présence des sels.

Dans les effluents industriels, il existe plusieurs situations où le chrome VI et les colorants sont dans le même effluent. En plus, il a été constaté que ces effluents contiennent des quantités importantes en sels et acides. Ces derniers proviennent des différentes opérations durant le processus et qui sont entraînées par les eaux de rinçage. Il a été établi que la chimie des solutions a une influence marquée sur l'électrocoagulation et cette influence dépend de la nature du matériau anodique.

L'objectif de ce travail est d'examiner l'effet de la chimie des solutions, et particulièrement l'effet des sels sur l'efficacité des traitements par EC/EF en mettant l'accent sur l'influence des anions sur le comportement du matériau anodique de l'étape EC.

Pour présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre rappellera le chrome VI et sa toxicité dans l'environnement, un aperçu général sur les colorants et leur impact environnemental, ainsi que les principaux procédés de traitement du chrome VI et les colorants ;

Le deuxième chapitre présentera les procédés d'électrocoagulation et d'électroflottation, leur principe, les paramètres influençant le procédé, leurs avantages et inconvénients et leur domaines d'application ;

Le troisième chapitre présentera une synthèse bibliographique des travaux relatifs à notre thématique.

# Chapitre 1 : Chrome (VI) et colorants

## 1.1. Chrome (VI)

Le chrome hexavalent ou chrome(VI) est le 6<sup>e</sup> état d'oxydation du chrome. Les produits qui en contiennent sont le plus souvent extrêmement toxiques.

Le chrome se trouve dans cet état d'oxydation dans de nombreux composés, tels que le trioxyde de chrome (anhydride chromique), le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le chromate de strontium. Dans le milieu naturel, le chrome Cr(VI) est fortement mobile du à une hydro solubilité élevée [1]. Il est essentiellement sous la forme:  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Du fait de sa forme anionique, Cr(VI) a alors une faible affinité pour les charges négatives des colloïdes. L'adsorption de Cr(VI) dépend du pH. Aux pH compris entre 2 et 7, les hydroxydes de Fe et d'Al présentent une affinité potentielle pour Cr(VI). La réduction de Cr(VI) en Cr(III) est possible en présence de matière organique, de Fe(II) et de sulfites [2].

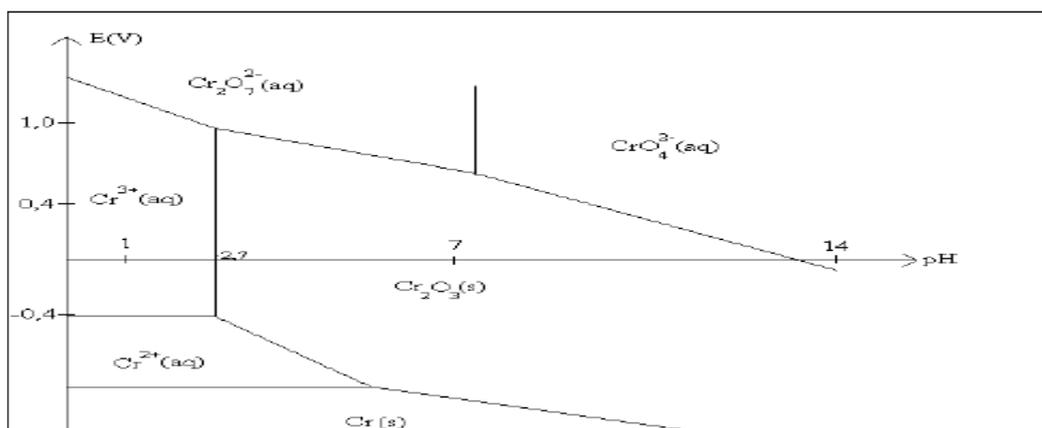
## 1.2 .Chimie de chrome Cr(VI)

Le chrome est un élément chimique, son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. Dans sa forme élémentaire, le chrome est un métal lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants [3]. Sa structure électronique(Ar) 3d5, 4s1, son rayon ionique sous la forme  $\text{Cr}^{3+}$ , 0.63 Å et sous la forme  $\text{Cr}^{6+}$ , 0.52 Å. Cette dernière forme est très réactive et n'existe pas à l'état libre. Le chrome peut exister dans les états d'oxydation de -2 à 6 mais les états 0, 2, 3 et 6 sont rencontrés le plus souvent [4].

### 1.2.1. Chimie du chrome en milieu aqueux

Les conditions d'oxydoréduction et le pH déterminent la forme chimique du chrome en présence dans l'eau. On peut trouver le chrome dans les deux états d'oxydation +3 et +6. Ainsi nous avons :

- $5 < \text{pH} < 9$  : Cr(III) précipite sous forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$  et Cr(VI) est sous forme  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ion chromate).
- $2 < \text{pH} < 6$  :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (ions dichromates) et  $\text{HCrO}_4^-$ .
- $\text{pH} < 1$  :  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  [3].



**Figure I.1.** Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 1,0 mol. L<sup>-1</sup>) [5].

Les espèces monomériques (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) de chrome sont reliées par une série des réactions de dissociation acides :



Avec les valeurs de pK sont -0,86 et 6,51, respectivement. La concentration de chacune de ces espèces dépend des deux paramètres : pH de l'eau polluée (l'effluent) et la totalité de Cr(VI) [04].

Les espèces monomériques (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub><sup>0</sup>) donnent une couleur jaune à l'eau quand le Cr(VI) est supérieur à 1 mg/L. L'eau qui contient les concentrations élevées de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (ion dimère, bichromate) a une couleur orange [04].

### 1.3. Propriétés physiques et chimiques du Chrome (VI)

Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO<sub>3</sub> concentré ou dilué.

Le tableau I.1, ci-dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du chrome.

**Tableau 1.1 :** Propriétés physiques et chimiques du chrome [6].

Symbole chimique	Cr
Aspect	Métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Numéro atomique	24

Point de fusion	1857 °C
Point d'ébullition	2672°C
Densité (20°C)	7.2
Isotopes stables 50	4.3%
52	83.76%
53	9.55%
54	2.38%
Minerai d'origine	La Chromite : minerai de Fer et de Chrome

#### **1.4. Domaines d'application du chrome (VI)**

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans le monde, l'Afrique du Sud est l'un des grands producteurs de chrome puisqu'il produisait jusqu'à 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995. La France produisait environ 60.103 tonnes jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement exporté vers la Chine et le Japon, ces mines sont fermés depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défailtantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle

de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production de pigments Cr (VI) et Cr (III).

## **1.5. Toxicité de Chrome**

L'impact toxicologique des métaux lourds dépend de leur forme chimique, nommé « espèce chimique », de leur concentration du contexte environnemental, de leur biodisponibilité et de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant (le réseau trophique). La toxicité augmente en fonction de la solubilité dans l'eau [7]. Le Cr(VI) est extrêmement labile dans le système biologique et traverse facilement des membranes de cellules [8]. Il est considéré comme la forme la plus toxique, étant cancérigène et mutagène pour l'organisme vivant. Le Cr(III) trivalent est environ 300 fois moins toxique que Cr(VI) [1]. Étant donné le Cr(III) est généralement imperméable à travers les membranes de cellules, par conséquent considéré moins toxique [8]. Bien qu'en excès, il contribue dans des réactions allergiques de peau et même conduit au cancer [1].

## **1.6. Les méthodes de traitement du Chrome (VI)**

Le chrome est utilisé dans de nombreux types d'industries. De ce fait, les effluents contaminés peuvent provenir d'une multitude de sources, et peuvent contenir une gamme très large de concentration soit de Cr(III), soit de Cr(VI) et parfois des deux formes chimiques. Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en œuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes [9].

### **1.6.1. La précipitation coagulation**

La coagulation consiste à l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc. La coagulation implique donc l'une part la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

La précipitation consiste à éliminer le Chrome sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. Après ajustement du pH autour de la neutralité, le Cr (VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en Cr(III) est

donc nécessaire, et est en général effectué par addition de SO<sub>2</sub> gazeux à pH bas [6]. La précipitation peut être effectuée par addition de Sulfure de Fer. Dans ce procédé, les ions sulfures agissent comme réducteur des formes Cr(VI), et à pH alcalin, le Chrome précipite sous forme d'hydroxyde. Enfin, le Chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement des ions ferreux [6].

Cette méthode présente l'inconvénient de générer d'importante quantité de boues toxiques. De plus, elle est souvent limitée par la présence de complexant (Cyanures, Phosphates, Ammoniaque, Citrate,.....) qui inhibent la précipitation [6].

### **1.6.2. L'osmose inverse**

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. Pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments.

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée. Une pression suffisamment forte. On inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi perméable du milieu concentré vers le milieu dilué. La membrane ne laissant pas passer les minéraux [10].

Cette technique s'avère coûteuse, et parfois inefficace. La membrane pouvant être colmatée par toutes sortes d'impuretés.

### **1.6.3. L'électrolyse**

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivante :

- Réaction d'oxydation à l'anode :  $M \rightarrow M^{n+} + ne$  ou l'on observe l'apparition de cations.
- Réaction de réduction à la cathode :  $M^{n+} + ne \rightarrow M$  ou l'on observe la formation d'un dépôt de métal.

La réduction de Cr(VI) s'effectue par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de Fer et un courant électrique pour générer des ions Fe (II) qui réduisent le Cr (VI) en Cr (III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe(III) et Cr(III) précipitent sous forme d'hydroxydes [6].

#### **1.6.4. L'électrodialyse**

L'électrodialyse est un procédé de séparation sur membrane, qui est basée sur le transport sélectif d'ions à travers une membrane d'échange, sous l'influence d'un potentiel électrique au travers de la membrane. Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels. Suivant la nature de ces groupes, on distingue :

- Des membranes perméables aux cations, appelés membranes cationiques.
- Des membranes perméables aux anions, appelés membranes anioniques.

Dans les deux cas, il s'agit de membranes mono polaires. C'est-à-dire perméables à une seule catégorie d'ions. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après application d'un champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations voient leur passage bloqué par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. Une électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux deux électrodes :

- A l'anode : l'oxydation, qui génère des ions  $H^+$  compense l'arrivée des anions à travers la membrane.
- A la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions  $OH^-$  compense le départ des anions.

Les réactions chimiques qui se produisent au niveau des électrodes n'interviennent pas dans le processus de séparation : les électrodes se bornent à fournir le courant d'alimentation de l'électrodialyseur. Deux phénomènes accompagnent l'électrodialyseur.

La polarisation primaire : elle exprime l'intensité limite au de là de laquelle il n'est plus possible d'augmenter le transfert d'ions à travers l'unité de la surface de la membrane.

La polarisation secondaire : elle exprime les effets irréversibles des dépôts de solides sur la membrane.

En pratique on soumet un liquide riche en ions Chrome à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue. Les cations vont se diriger vers l'électrode négative tandis que les anions vont se diriger vers l'électrode positive. Si rien ne s'oppose à leur mouvement, ils viennent se décharger vers l'électrode de signe contraire. Cette technique n'est valable, que pour les effluents faiblement concentrés en ions métalliques, de plus son prix de revient est élevé (consommation d'énergie, changement périodique des membranes) [6].

### **1.6.5. Adsorption**

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique.) d'une manière plus ou moins réversible. Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles, zéolites) ou organique. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbants efficaces [11]. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisées dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le Nickel, le Zinc, le Chrome...). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés, mais le cout de cette régénération est élevé.

Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption du charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr(VI) serait réduit à la surface du charbon, le Cr(III) produit s'adsorbant beaucoup plus que le Cr(VI). Ce procédé peut être remplacé par un procédé mixte mettant en oeuvre du charbon actif et des boues activées, l'avantage étant que le charbon ajouté offre un environnement beaucoup plus favorable au développement des micro-organismes. A cote du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grande affinité pour le Chrome, peut être ajouté aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, et de l'argile ou des zéolites, peu couteux et disponible en toute proportion [6].

## 1.7. Généralités sur les colorants

### 1.7.1. Les colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [12]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [13] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre, cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils ont été appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [14].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à adsorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores : la molécule colorante étant le chromogène ; plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [15].

### **1.7.2. Classification des colorants selon la constitution chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [16].

#### **a- Les colorants azoïques**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophoreaze.

#### **b- Les colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

#### **c- Les colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

#### **d- Les colorants xanthènes**

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

#### **e- Les phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

#### **f- Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

## **g- Les colorants triphénylméthanés**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

### **1.8. Impacts des colorants sur l'environnement**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (<1 mg/L).

Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [17]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule.

Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

### **1.9. Les effluents colorés**

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que cela soit en textile et tannerie pour colorer tissus et cuirs, ou bien en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, ou encore en papeteries, traitement de surface, fabrication d'encre et de peintures... La particularité de ces polluants est que leur rôle de colorant industriel les contraint à ne pas pouvoir facilement perdre leur couleur par dénaturation de leur structure. Les teintures et autres colorations dans divers produits de consommation ne doivent pas perdre de leur éclat et donc les colorants seront synthétisés de manière à pouvoir résister.

### **1.9.1. Traitement des effluents colorés**

Les industries de la tannerie sont grandes consommatrices de colorants, source importante de pollution, notamment dans les pays grands producteurs de cuir, comme la Chine et les pays du Maghreb. Les techniques de traitement des métaux lourds, tels le chrome ou le cadmium, qui, souvent, accompagnent les colorants, sont maintenant bien connues et maîtrisées. Cependant, de part leur coloration, ces produits polluent esthétiquement la flore. De plus, même si le colorant n'est pas toxique, les sous-produits de sa dégradation le sont. En effet, ces colorants se dégradent en amines aromatiques dont la toxicité n'est plus à démontrer, d'où la nécessité de traiter ces effluents.

La production de colorants industriels pose de gros problèmes au niveau des traitements d'effluents puisque leurs propriétés les rendent souvent difficiles à dégrader. Pour l'industriel le colorant doit être stable à la lumière, aux agents réducteurs, oxydants et acides, aux produits de lessivage, ainsi qu'être non toxique, d'un prix de revient acceptable et facile à synthétiser et à purifier. Le but de l'industriel est d'éviter une dégradation naturelle de la couleur d'un vêtement, d'un bonbon ou d'un glaçage de gâteau ce qui implique donc une dégradation difficile lorsque ce colorant est considéré non plus comme produit mais comme déchet dans les rejets aqueux industriels par exemple. Afin d'éviter une pollution des milieux aquatiques, une réglementation stricte fixe les limites de rejet pour différents paramètres représentatifs de la qualité, bonne ou mauvaise, des effluents aqueux.

Pour les effluents colorés il existe une réglementation bien spécifique comme pour toute autre forme de pollution. D'après l'article 31 de l'arrêté intégré, « la modification de couleur du milieu récepteur, mesurée en un point représentatif de la zone de mélange, ne doit pas dépasser 100 mg Pt.L<sup>-1</sup>». Après établissement d'une corrélation avec la méthode utilisant des solutions témoins de platine cobalt, la modification de couleur, peut en tant que de besoin, également être déterminée à partir des densités optiques mesurées à trois longueurs d'ondes au moins, réparties sur l'ensemble du spectre visible et correspondant à des zones d'absorption maximale.

Pour traiter ces effluents, des procédés physico-chimiques classiques sont possibles mais dans le but de limiter la consommation de réactifs pour minéraliser ces colorants, il est préférable de traiter par voie biologique ces effluents. Le traitement biologique peut se faire en monoculture avec des champignons ou des levures ou avec des boues activées

Les effluents industriels colorés posent un réel problème aux industriels car même si divers travaux sont réalisés en laboratoire et donnent des résultats probants d'abattement de la pollution leur application sur sites industriels n'est pas toujours réalisables.

## **Chapitre 2 : Electrocoagulation et électroflottation**

### **2.1. Electrocoagulation**

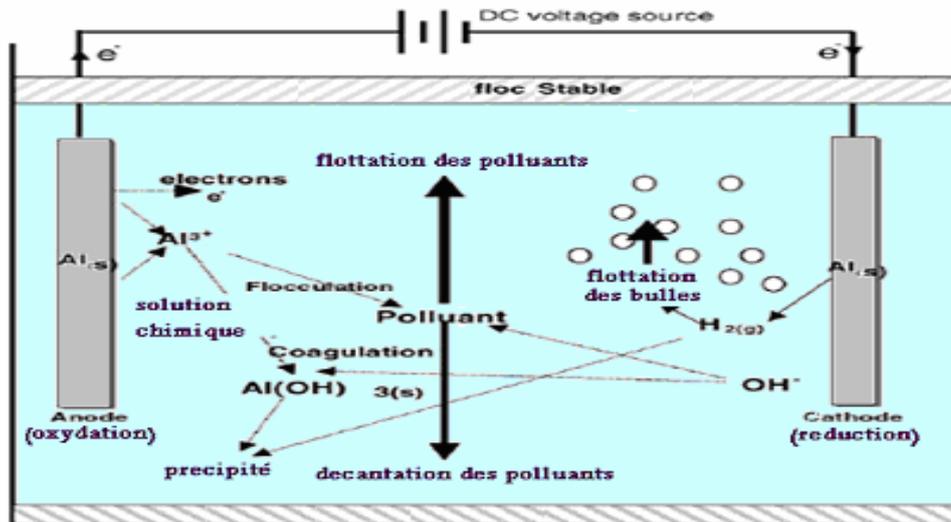
#### **2.1.1. Définition**

L'électrocoagulation est une technique dérivée de la coagulation chimique standard. Dans l'électrocoagulation, aucun ajout de produit chimique n'est effectué puisque les ions métalliques actifs proviennent directement de la dissolution des anodes. Cette situation permet donc de diminuer le coût d'utilisation de produits chimiques et diminue par le fait même la production finale de boues dont il faut disposer. De plus, les hydroxydes métalliques qui sont formés lors de l'électrocoagulation ont une très grande habilité pour l'adsorption des polluants [18].

#### **2.1.2. Principe du procédé**

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent [19].

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration). La figure suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium [19].



**Figure 2.1:** Schéma du principe de l'électrocoagulation [19].

Il est généralement admis que le processus d'électrocoagulation implique trois étapes successives : Formation de coagulants, déstabilisation des particules en suspension et agglomération des phases déstabilisées.

- Formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle au niveau de l'anode : Sous l'action d'un champ électrique, l'anode libère des ions métalliques ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) qui, en se combinant avec les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), libérés par l'électrolyse de l'eau, génèrent la formation d'hydroxydes métalliques; les coagulants utilisés sont  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- Déstabilisation des particules en suspensions : Elle se fait en deux étapes successives :
  1. Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées : elle se fait à l'aide des interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, après le passage du courant à travers la solution.
  2. Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules suffisamment pour que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, provoquant ainsi leur coagulation. Il en résulte alors une charge nette nulle à la fin de ce processus.
- Agglomération des phases déstabilisées pour former des floes : Les coagulants vont enfin s'agglomérer avec les particules déstabilisées pour former des floes, soit par phénomène d'adsorption soit de complexations [20].

### **2.1.3. Les principaux paramètres reliés au fonctionnement de l'électrocoagulation**

#### **a- Types d'électrodes**

Les deux métaux communément utilisés dans le traitement des eaux par électrocoagulation sont le fer (acier doux). Dans les deux cas, les matériaux utilisés peuvent être de qualité secondaire, ce qui diminue les coûts d'achat d'équipement. Ces matériaux sont choisis parce qu'ils permettent la production importante d'hydroxydes lors de l'imposition du courant, ce qui favorise la coagulation. L'anode soluble est donc composée d'un métal qui se dissout facilement sous le passage du courant, comme c'est le cas de fer ou de l'aluminium. De son côté, la cathode peut être également constituée de fer ou d'aluminium ou encore d'un autre métal.

Lors de l'électrolyse, il n'y a pas de décomposition de la cathode induite par le courant électrique puisque le potentiel appliqué n'est pas excessif.

Cependant, il y a un dégagement gazeux ( $H_2$ ) provenant de l'électrolyse de l'eau. D'ailleurs, cette production de gaz contribue à la flottation des floes d'hydroxydes métalliques (phénomène d'électroflottation), ce qui en facilite leur récupération à la surface du liquide.

#### **b- Configuration des électrodes**

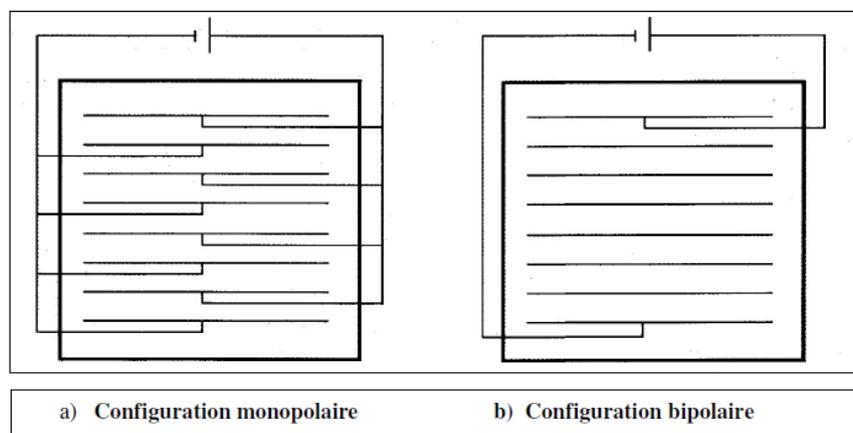
Les électrodes utilisées dans le traitement par électrocoagulation peuvent être de formes variées, tout dépendant de l'effluent à traiter. Il est possible de rencontrer des électrodes cylindriques, des lits fluidisés, des électrodes de métal déployé et des électrodes planes. Dans certains cas, les anodes sont même placées dans un réacteur qui sert directement de cathode [21].

Par contre, les électrodes planes sont les plus utilisées, dans la majorité des cas, soit dans la recherche ou même dans les applications industrielles. Il est également important de noter que le nombre d'électrodes utilisées est très variable. Certains auteurs utilisent seulement une paire d'électrodes [22,24], tandis que d'autres utilisent jusqu'à huit électrodes [25,26]. En fait tout dépendant du nombre d'électrodes utilisées, la configuration des électrodes planes peut être de deux types : monopolaire ou bipolaire. Dans les deux cas, les électrodes sont placées sur un support de façon à avoir un espacement constant. La configuration choisie dépend seulement de la façon dont elles sont branchées au générateur de courant. Dans le cas de la

configuration monopolaire, chacune des électrodes est branchée au générateur en alternant les anodes et les cathodes (Figure 2.2).

Dans les cas de la configuration bipolaire, seules les deux électrodes placées aux extrémités du réacteur sont branchées au générateur de courant (une connectée à la borne positive et l'autre à la borne négative (Figure 2.2). Toutes les électrodes intermédiaires servent à la fois d'anode et de cathode, sans être toutefois directement branchées. En fait, le passage du courant se fait par déplacement ionique au sein de la solution.

Le choix de l'une ou de l'autre des configurations doit être fait en fonction de l'eau à traiter, de ses caractéristiques propres et du nombre d'électrodes disponibles.



**Figure 2.2 :** Configuration des électrodes [25,26].

### **c- Source de courant**

Habituellement, le générateur de courant utilisé est une source de courant continu, mais il est également possible d'utiliser le courant alternatif pour alimenter le système [27,28]. En effet, l'utilisation du courant continu peut provoquer la formation d'un film passif (imperméable) sur les électrodes si le système fonctionne sur une longue période ce qui diminue l'efficacité du réacteur en diminuant le passage du courant. Certaines études tendent donc à démontrer que l'utilisation du courant alternatif retarde ce phénomène et permet d'allonger la vie des électrodes [29].

### **d- Intensité de courant imposée**

L'intensité de courant imposée au système est un paramètre important puisqu'il permet, d'une part, de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des électrodes anodiques et,

d'autre part, de contrôler le dégagement de bulles d'hydrogène sur les électrodes cathodiques. En effet, si le courant est trop faible, une faible quantité d'hydroxydes sera produite, une faible quantité d'hydrogène sera dégagée à la cathode et le temps de résidence de l'effluent dans le réacteur devra être plus long afin d'obtenir une bonne qualité de l'eau traitée. Dans le cas contraire, un courant plus élevé provoquera une augmentation de la vitesse de la réaction, mais dans ce cas, les électrodes seront attaquées plus rapidement, entraînant une consommation plus rapide des électrodes et une dépense énergétique plus importante. De plus, quand le courant utilisé est trop élevé, il y a des risques de perdre une grande partie de l'énergie en chaleur dans le système [30]. Il est donc primordial de faire un compromis entre la dépense énergétique la plus efficace et les coûts d'opération les plus bas. De plus, une trop grande densité de courant provoque habituellement la coalescence des bulles de gaz, ce qui réduit l'efficacité de l'électrocoagulation [31]. En effet, en diminuant le pouvoir de la flottation, la récupération des floes formés est plus difficile et moins efficace.

#### **e- Conductivité de l'eau**

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique dans l'effluent, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est très forte, ce qui oblige l'application d'une tension très élevée pour faire passer le courant. Une tension très élevée implique une grande dépense énergétique, ce qui n'est pas désirable sur le plan économique.

Dans le cas où un effluent n'est pas suffisamment conducteur, l'utilisation d'un électrolyte indifférent peut améliorer la conductivité électrique. En effet, un tel électrolyte (ex. :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ne réagit pas avec les ions en solution mais aide au passage du courant entre les électrodes.

Ainsi, la réaction peut se produire malgré la résistance initiale de l'effluent. Un autre sel est aussi souvent utilisé conjointement avec l'électrocoagulation : le chlorure de sodium. Ce sel ( $\text{NaCl}$ ) est utilisé parce qu'il est non toxique et que son coût est modéré [32].

#### **f- Présence de NaCl**

Le sel de table est habituellement utilisé pour augmenter la conductivité de l'eau ou de l'eau usée à traiter. Outre sa contribution ionique en portant la charge électrique, il a été constaté que les ions chlorures pourraient sensiblement réduire les effets néfastes des autres anions tels que  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . L'existence des ions carbonates ou sulfates conduirait à la précipitation

des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  qui forment une couche isolante sur la surface des électrodes. Cette couche isolante pourrait augmenter fortement le potentiel entre les électrodes et entraîner une diminution significative de l'efficacité du courant. Il est donc recommandé que, parmi les anions présents, il devrait y avoir 20% de  $\text{Cl}^-$  pour assurer un fonctionnement normal de l'électrocoagulation dans le traitement de l'eau. L'ajout de  $\text{NaCl}$  conduirait également à la baisse de la consommation d'énergie en raison de l'augmentation de la conductivité. En outre, le chlore généré électrochimiquement a été trouvé efficace dans la désinfection de l'eau [33].

### **g- Le pH de l'eau**

Le pH de l'eau peut avoir un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse [30]. De plus, dans le cas où la solution à traiter possède une conductivité importante, l'effet du pH n'a pas autant d'impact sur la qualité du traitement. Par contre, à des pH neutres, la conductivité est souvent plus variable ce qui entraîne une plus grande demande énergétique. D'après Chen [30], l'enlèvement des polluants est justement plus efficace lorsque le pH est près de la neutralité. Pendant l'électrocoagulation, une hausse de pH est souvent remarquée lorsque l'effluent est acide, tandis que l'inverse est également observé lorsque l'effluent est basique [30]. La hausse du pH des solutions initialement acides est due à la formation d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) lors de la réduction de l'eau à la cathode [34]. Cette hausse de pH permet la précipitation des hydroxydes métalliques [35]. En revanche, la production de protons  $\text{H}^+$  obtenus, d'une part, lors de la formation des hydroxydes métalliques ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), et d'autre part, lors de l'oxydation de l'eau en l'oxygène, peut contribuer à diminuer le pH de l'eau traitée [30]. Ainsi, l'augmentation ou la diminution du pH de l'effluent électrolysé dépend de la cinétique de production des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) et de celle des protons ( $\text{H}^+$ ).

Par exemple, lors de l'électrocoagulation utilisant des électrodes d'aluminium, Chen [30] indique que la baisse du pH des solutions initialement basiques résulterait de la réaction entre  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et des ions  $\text{OH}^-$  entraînant la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  selon la réaction :



Ainsi, pour obtenir un bon rendement épuratoire, il est préférable de travailler à un pH qui permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solides, c'est -à-dire, à des pH variant entre 5.8 et 7.4. Dans le cas des hydroxydes de fer, il est souhaitable de travailler à des pH supérieurs à 5.5.

#### 2.1.4. Avantages et limitations du procédé d'EC

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'EC avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique FeCl. Parmi les avantages de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, ce qui évite le risque de pollution secondaire [36].
- Permet d'éliminer des polluants colloïdaux très fins du fait que le champ électrique appliqué les met en mouvement plus rapidement, et les disperse facilitant ainsi leur coagulation [37].
- Les boues obtenues sont plus denses et moins hydrophiles, ce qui diminue le volume des boues [38].
- Permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [39].
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [40].

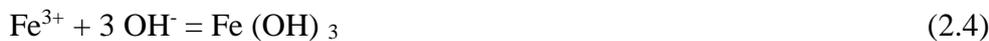
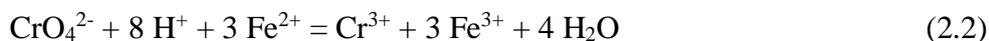
Ce procédé électrochimique présente cependant des limites. La conductivité de l'eau brute est en effet un paramètre important à prendre en compte lors d'une électrocoagulation car si elle est insuffisante, le courant ne circule pas entre les électrodes et le procédé ne peut pas fonctionner. Ainsi, pour remédier à ce problème de dysfonctionnement, un ajout de sels est réalisé, le plus souvent sous forme de NaCl. Cet ajout permet de réduire la tension de cellule à intensité constante en raison de la diminution de la résistance ohmique de l'effluent.

La consommation d'électricité par conséquent diminue. Une eau de conductivité élevée permet de travailler avec de faibles tensions même si le courant à appliquer est élevé. Une augmentation de la tension à appliquer peut également être nécessaire en raison d'une augmentation de la résistance de la cellule [19].

## 2.1.5. Traitement du chrome par électrocoagulation

Le traitement par électrocoagulation consiste en une dissolution électrochimique d'une anode métallique :

1. De fer (2.1). Les ions ferreux formés peuvent précipiter si le pH est assez élevé, mais ils vont principalement être oxydés sous l'action de l'oxygène de l'air (2.3) et du Cr(VI) présent (2.2).



Compte tenu des teneurs relativement faibles de Cr(VI) et du pH du milieu généralement supérieur à 6, le chrome hexavalent est sous la forme d'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . La voie considérée présente les avantages suivants :

- La dissolution d'électrode de fer se fait généralement avec des rendements faradiques élevés, de l'ordre de l'unité.
- L'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  à l'oxygène de l'air est relativement rapide et produit du fer trivalent qui précipite sous forme d'hydroxyde dans un large domaine de pH.
- Le chrome hexavalent est rapidement réduit par le fer divalent et, dans un certain domaine de pH les deux espèces trivalentes sont sous la forme d'hydroxydes neutres donc non solubles.

Certains auteurs parlent de la formation de solides supplémentaires lors de la réduction de Cr(VI). En premier lieu, la combinaison d'hydroxyde de Fe(II) et de Cr(III) conduit à la formation de chromite de fer,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . De plus, on parle parfois d'oxyde de chrome,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obtenu par déshydratation d'hydroxyde chromique  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  : à température ambiante et en milieu aqueux, on peut négliger la formation de cet oxyde.

### 2. L'aluminium

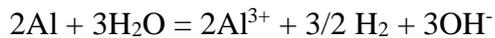
Lorsque les électrodes d'aluminium sont utilisées, les réactions suivantes se déroulent:



L'électrolyse d'eau se passe à la cathode et à l'anode:



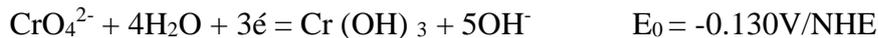
La cathode d'aluminium est soumise à une corrosion importante en présence d'eau, résultant à la formation d'hydrogène:



Le chrome hexavalent est réduit en chrome III suivant:



Ou



Il est généralement admis, sans une explication claire, que le chrome VI est réduit directement aux électrodes à travers les deux réactions précédentes lorsque l'aluminium est utilisé.

## 2.2. Electroflottation

### 2.2.1. Définition et mécanisme

L'électroflottation est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Dans un milieu liquide le courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de microbulles de gaz : hydrogène et oxygène. Ces derniers formés aux électrodes progressent vers la surface du liquide sous forme de bulles qui se fixent aux particules solides, entraînant celles ci vers le haut. Ces particules peuvent ainsi former une nappe à la surface (floc), soutenue par les bulles de gaz, sous laquelle le liquide reste clair [41-43,30]. Araya-Farias [44] estime que plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électroflottation.

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :

Réaction à l'anode (oxydation) :



Réaction à la cathode (réduction) :



Réaction totale :



D'après Khosla et al [45] le processus physique d'évolution des gaz peut être divisé en trois étapes:

- La nucléation : durant laquelle les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz.
- La croissance : où les bulles croissent par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles.
- Le détachement : les bulles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles qui les lient à l'électrode.

Brandon et al. [46] suggèrent que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles.

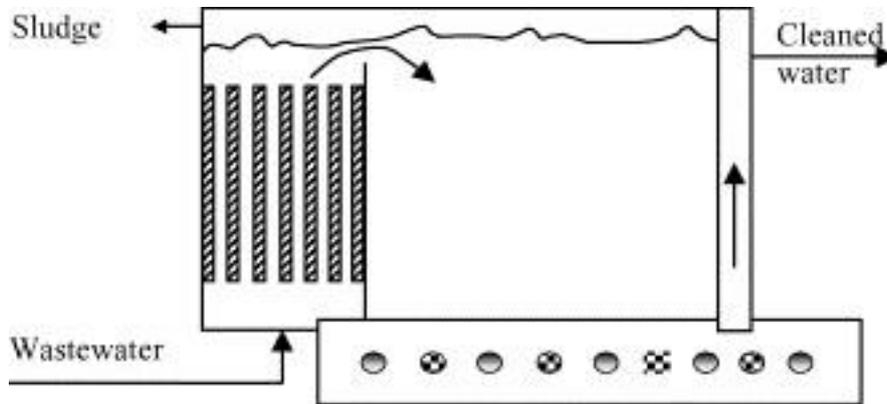
L'efficacité de la technique d'électroflottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont générées pendant l'électrolyse de l'eau [44].

### **2.2.2. Exemples des designs typiques des cellules d'électroflottation**

Le système d'électroflottation se compose de deux électrodes et d'une alimentation d'énergie. Les électrodes sont habituellement placées au fond ou près du fond de la cellule. Selon la géométrie de celle-ci, les électrodes peuvent être placées verticalement ou horizontalement. Le placement horizontal est le choix le plus populaire [47,48,49].

### a- Cellule combinant l'électroflottation et l'électrocoagulation

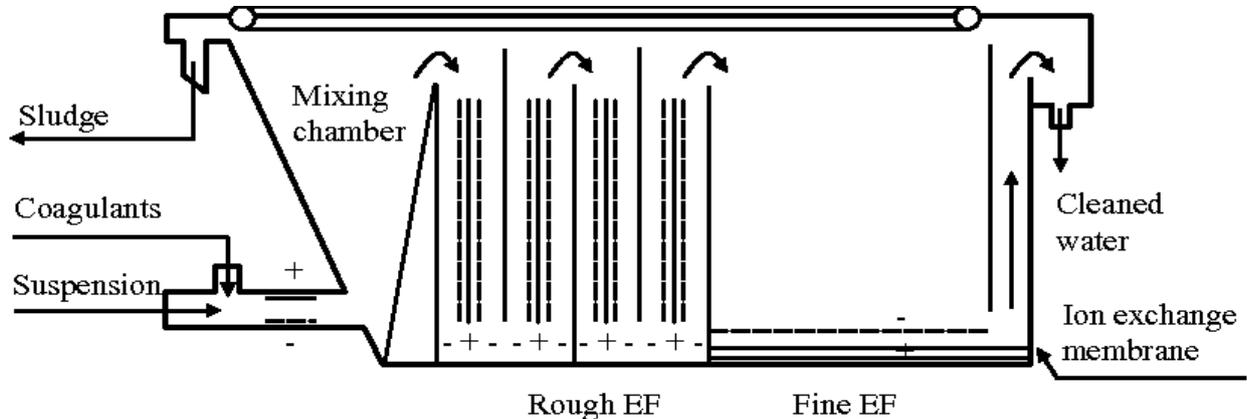
L'électroflottation est habituellement combinée avec l'électrocoagulation/floculation ou avec des produits chimiques (figure 2.3) [30].



**Figure 2.3 :** Combinaison d'électrocoagulation et d'électroflottation [30].

### b- Cellule d'électroflottation combinée à des médias fluidisés

Pour que les réactifs chimiques se mélangent bien aux polluants avant flottaison, des médias fluidisés ont été employés (figure 2.4) [50].



**Figure 2.4 :** Electroflottation avec des médias fluidisés [30].

Cette conception permet un contact intensif de la phase solide dans la chambre de mélange avec des coagulants pour agglomérer les particules en suspension, et en même temps pour ne pas déstabiliser le floc formé. Les deux étapes de l'électroflottation assurent l'élimination des particules finement dispersées [30].

### c- Cellule d'électroflottation menée de cloisons

L'installation d'une membrane d'échange ionique entre les électrodes dans l'unité d'électroflottation assure le contrôle du pH de l'eau traitée. L'addition des cloisons dans une unité d'électroflottation aide à utiliser mieux le gaz produit (figure 2.5) [51].

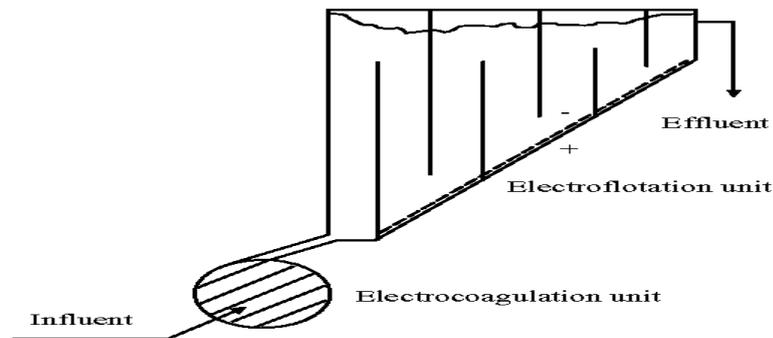


Figure 2.5 : Electroflottation avec de cloisons intégrées [30].

### d- Cellule d'électroflottation à co-courant et à contre-courant

L'électroflottation avec systèmes à co-courants et à contre-courant (figure 2.6) ont été également étudiés à l'échelle industrielle [52]. Généralement, il est peut être nécessaire de séparer les chambres de la cathode et d'anode afin d'éviter que l'hydrogène ou l'oxygène actifs réagissent avec les particules solides dans le système, le pH doit être ajusté automatiquement dans chaque chambre [53].

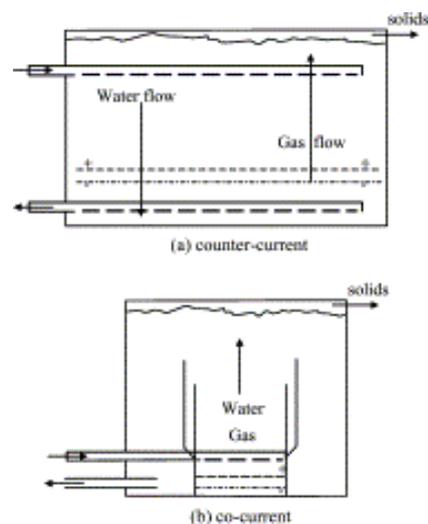
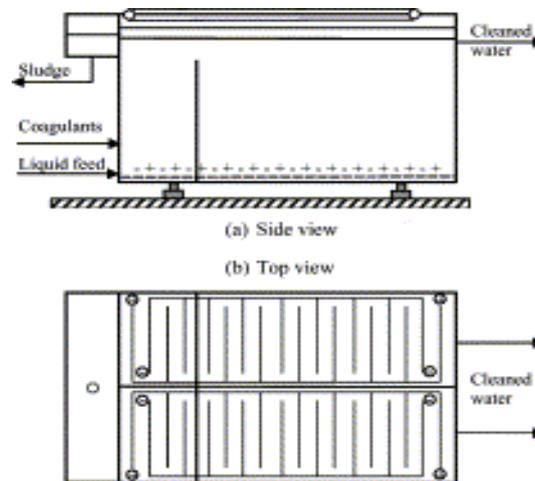


Figure 2.6 : L'électroflottation avec systèmes à co-courants et à contre-courant [30].

## e- Cellule d'électroflottation menée de deux sections séparées par une cloison

Cette conception a été testée et examinée pour les eaux usées industrielles fortement concentrées en porcelaine [49].

Le système se compose d'une caisse, d'un collecteur de boues, et d'une pile d'électrode (figure 2.7). L'unité est divisée par une cloison pour avoir deux sections. Chaque section est encore divisée en deux chambres. Les piles d'électrode sont placées verticalement dans chaque chambre [30].



**Figure 2.7 :** Electroflottation à deux sections, (a) vue de coté et (b) vue de haut [30].

### II.2.3. Facteurs influençant l'électroflottation

L'exécution d'un système d'électroflottation est reflétée par l'efficacité d'enlèvement de polluant et les consommations de puissance et/ou de produits chimiques. L'efficacité d'enlèvement de polluant dépend en grande partie de la taille des bulles formées [30]. Plusieurs facteurs peuvent influencer la taille des bulles générées par l'électroflottation, tels que la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le pH du milieu [54]. Okun et Matov ont constaté que l'efficacité du procédé d'électroflottation dépend des paramètres de la cathode, à savoir : le diamètre du fil de la cathode, le pas de la grille et le degré de rugosité de la surface de l'électrode. D'après Chen [30] les principaux facteurs sont les suivants:

### a- Effet du pH

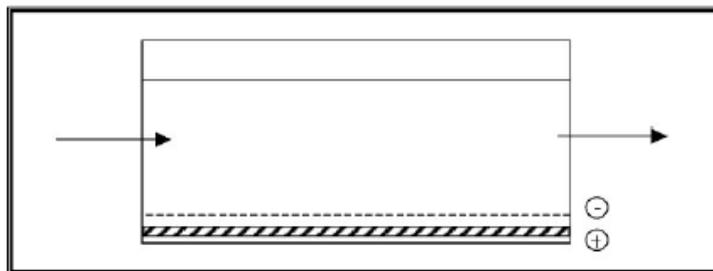
La variation de taille des bulles dépend du pH de l'eau aussi bien que le matériel d'électrode. Les bulles d'hydrogène sont plus petites au pH neutre. Pour les bulles d'oxygène, leurs tailles augmentent avec le pH. Il devrait noter, cependant, que les matériaux de la cathode, affectent la taille des bulles d'hydrogène, ce qui fait ainsi les matériaux d'anode [55]. Les tailles de bulle suivent une distribution log-normale [56].

### b- Effet de la densité du courant

Les bulles de gaz dépendent également de la densité de courant [57] [58]. Une diminution des tailles de bulle de gaz a été constatée avec l'augmentation de l'intensité du courant, Burns et al [59] ont constaté, également, qu'une telle diminution de taille de bulle était vraie seulement aux basses gammes des densités de courant. Quand la densité de courant est plus haute que  $200 \text{ A/m}^2$ , on ne peut observer aucune tendance claire avec des bulles de gaz s'étendant de 20 à  $38 \mu\text{m}$ .

### c- Effet d'arrangement des électrodes

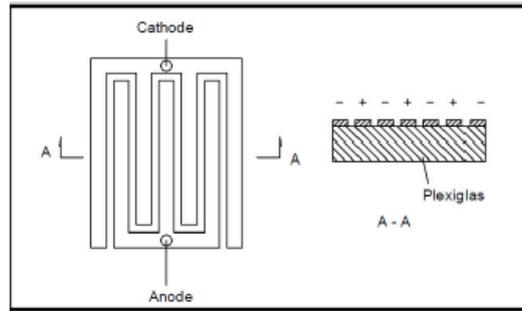
Habituellement, une anode est installée au fond, alors qu'une cathode d'acier inoxydable est fixée à 10-50 mm au dessus de l'anode (figure 2.8) [60-61].



**Figure 2.8 :** Arrangement conventionnel des électrodes pour l'électroflottation [60,61].

D'après Chen [30], un tel arrangement d'électrode ne peut pas assurer la dispersion rapide des bulles de l'oxygène produites à l'anode inférieure dans l'effluent d'eau usée, affectant ainsi l'efficacité de flottaison.

Chen et al. [62] ont proposé et ont examiné l'arrangement original des électrodes avec l'anode et la cathode placées sur le même plan tel indiqué dans la (figure 2.9).



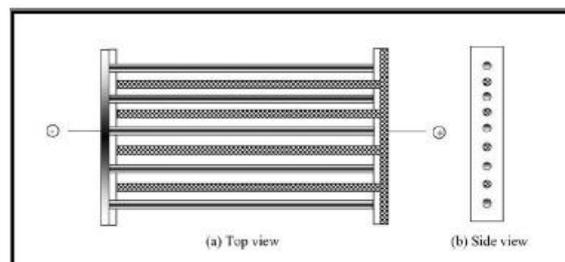
**Figure 2.9** : Arrangement original des anodes pour l'électroflottation [62].

Il a été constaté par ces auteurs, une flottaison efficace en raison de la dispersion rapide des petites bulles produites dans l'effluent d'eau usée. Cette dispersion était essentiellement aussi importante que la génération des bulles minuscules.

Dans les systèmes conventionnels, seule l'électrode supérieure (cathode) fait face à l'écoulement d'eau usée, alors que l'électrode inférieure (anode) n'entre pas en interaction directe avec l'écoulement. Par conséquent, les bulles de l'oxygène produites à l'anode inférieure ne peuvent pas être dispersées immédiatement dans l'eau traitée. Ce qui donne l'occasion au fusionnement de quelques bulles d'oxygène pour former de grandes bulles inutiles. Ceci diminue, non seulement la disponibilité des petites bulles efficaces, mais augmente également la possibilité de déstabiliser les floes formés précédemment, affectant ainsi l'efficacité de flottaison.

Quand l'anode et la cathode sont ajustées, comme une configuration ouverte, permet à la cathode et à l'anode d'entrer en contact avec l'effluent d'eau usée directement. Par conséquent, les bulles produites aux deux électrodes peuvent être dispersées dans l'eau usée rapidement et s'attachent efficacement sur les floes, assurant une efficacité élevée de flottaison.

Shen et al. [63] ont proposé un autre arrangement des électrodes (figure 2.10). Selon ces auteurs, cet arrangement est avantageux et efficace vue l'uniformité de la surface d'électrode.



**Figure 2.10** : Arrangement alternatif des électrodes pour l'électroflottation [63].

#### **2.2.4. Quelques applications de l'électroflottation et différents matériaux utilisés pour les électrodes**

- Araya-Farias [44] avait évalué le procédé d'électroflottation pour améliorer la clarification et la stabilité du jus de pomme. Cette technique a été étudiée à l'échelle du laboratoire avec une cellule en Plexiglas contenant une anode en graphite et une cathode en acier inoxydable. Il a été constaté une flottation rapide des particules présentes dans le jus. L'application sans gélatine a réduit les tanins résiduels du jus de 47% comparativement à 60% pour le procédé avec gélatine et 41% pour la gélatine seule. Néanmoins, l'électroflottation n'a pas eu d'effet significatif sur la réduction des protéines du jus. Alors que, la turbidité était en moyenne plus faible que 10 NTU.
- Hernlem et Tsai [64] ont utilisé une cellule d'électroflottation en bêche pour le traitement des eaux issues du processus alimentaire. Le dispositif a démontré que l'efficacité de désinfection est fonction de la concentration des chlorures présents et du courant appliqué. Il était efficace dans la désinfection d'*Escherichia coli* quand le chlorure était de 5.6 mg/L à une densité de courant de 0.8 A.

## Chapitre 3 : Synthèse bibliographique

### 3.1. Etude du processus d'électrocoagulation à l'aide d'électrodes en aluminium et en fer

Pablo Cañizares et al [65], ont utilisé le processus d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium et en fer pour traiter les eaux usées polluées par trois types différents de modèles de polluants : les suspensions de kaolin, les solutions colorantes et émulsions huile-dans-eau.

Les résultats montrent que les électrodes en fer et en aluminium peuvent être utilisées avec succès comme coagulants dans le traitement des suspensions de kaolin et EBT solutions, comme il existe de fortes différences dans la coagulation électrochimique (ou rupture) avec des électrodes de fer et d'aluminium. De plus, la coagulation par balayage peut expliquer la coagulation du kaolin suspension avec électrodes en aluminium et en fer et la liaison de l'EBT aux précipités d'hydroxyde métallique peut expliquer la coagulation de ce colorant. Ils ont trouvé que les deux électrodes peuvent atteindre des rendements élevés (supérieurs à 80%) dans le traitement des trois déchets.

### 3.2.Élimination simultanée du chrome (VI) et du fluorure par électrocoagulation- électroflottation: application d'une anode hybride

S.Aoudj et al [66], ont étudié l'élimination simultanée de chrome VI et fluorure des effluents semi-conducteurs acides prétraités par électrocoagulation/ électroflottation. L'étape EC comprend la réduction intégrée du chrome VI avec coagulation du fluorure, alors que dans l'EF, on a la clarification de la solution. Pour cette étude, ils ont utilisé les conditions suivantes :  $[F^-]_0 = 42 \text{ mg/L}$   $[Cr(VI)]_0 = 50 \text{ mg/L}$ ; Turbidité initiale = 25NTU;  $pH_0 = 3$ ,  $[NaCl] = 0.025 \text{ M}$ ,  $I_{EC} = 500 \text{ mA}$ ,  $t_{EC} = 90 \text{ min}$ ;  $I_{EF} = 150 \text{ mA}$

Dans l'étape EC, un Fe-Al hybride a été utilisé comme anode sacrificielle et en acier inoxydable comme cathode. Initialement, l'effet du matériau anodique sur l'efficacité de EC-EF et il a été constaté que la combinaison 2Fe-2Al donne les résultats optimaux. La majeure partie de l'élimination du Cr(VI) a été attribuée aux plaques de fer, tandis que l'élimination du fluorure a été principalement attribuée à l'aluminium.

La présence de coagulants a permis d'éliminer les solides en suspension présents dans la solution initiale. Les effets du pH initial, de l'intensité du courant, de la nature des anions, de

la concentration de chlorure et de la concentration initiale sur l'efficacité du processus EC-EF utilisant une anode hybride ont été étudiés. Dans des conditions optimales, les concentrations résiduelles de Cr(VI), de fluorure et de turbidité après l'EC-EF ont été trouvées selon les normes nationales du rejet.

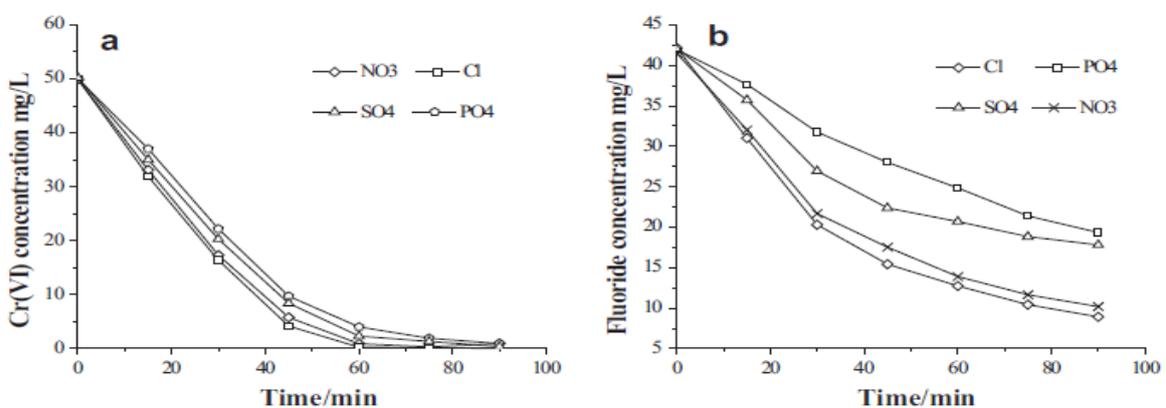
L'étude des matériaux anodiques indique que l'efficacité du traitement dépend largement du rapport Al/Fe de l'anode EC. Cette dernière doit être optimisée en fonction de la composition de l'effluent. L'élimination du fluorure et de la turbidité est élevée pour l'anode en aluminium. L'élimination de Cr (VI) est élevée pour l'anode en fer. Fe-Al anode hybride effectue mieux que les anodes Fe ou Al classiques en termes d'élimination du Cr (VI), du fluorure et de la turbidité. Anode hybride 2Al-2Fe permet un compromis optimal de l'élimination des polluants.

Les résultats de l'étude des paramètres ont montré que :

La diminution du pH améliore le taux d'élimination de Cr VI. la diminution du pH conduit à une augmentation du taux d'élimination du fluorure sauf pour le pH 2,5 où l'élimination est nuisible. la valeur pH=3 semble optimale pour les deux. De plus ; l'augmentation de l'intensité du courant entraîne une cinétique plus rapide d'élimination du Cr VI et du fluorure.

L'élimination optimale du Cr(VI) et du fluorure a été obtenu avec du chlorure.

Enfin, l'approche de l'anode hybride ouvre de nouvelles perspectives pour l'assainissement intégré des eaux usées mixtes et pourrait être plus prometteuse que l'électrocoagulation conventionnelle.



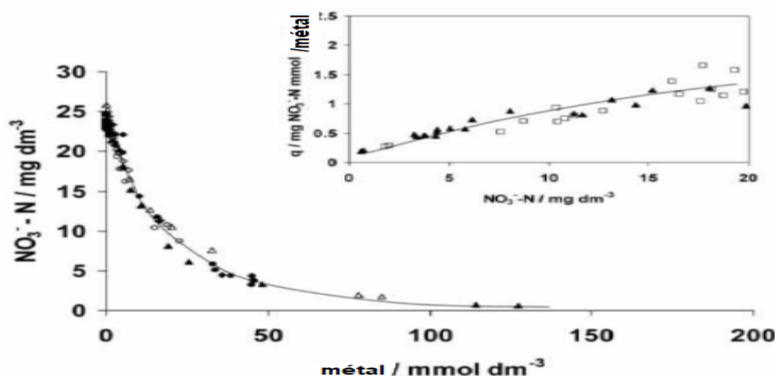
**Figure 3.1.** Effet de la nature des anions sur (a) l'élimination du Cr (VI) et (b) l'élimination du fluorure;  $[F]_0 = 42 \text{ mg / L}$   $[Cr (VI)]_0 = 50 \text{ mg / L}$ ;  $[anion] = 0,05 \text{ M}$ ;  $pH_0 = 3$ ;  $I(EC) = 500 \text{ mA}$  [66].

### 3.3.Élimination des nitrates des eaux souterraines par électrocoagulation

Engracia Lacasa et al [67], ont comparé les processus de coagulation et d'électrocoagulation en ce qui concerne à leurs efficacités respectives quant à l'élimination des nitrates de l'eau. Ils ont trouvé que l'électrocoagulation est une technologie efficace pour l'élimination des nitrates des eaux usées. De plus, pour la même dose de réactif (en unités molaires), la même quantité d'élimination des nitrates a été obtenue en utilisant à la fois des anodes en fer et en aluminium.

Dans ces expériences, une quantité fixe de coagulant ( $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$ ) a été ajoutée à la solution et les valeurs de pH ont été ajustées en utilisant 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et / ou 0,1 M  $\text{NaOH}$  chaque fois que les expériences nécessitaient cette modification de pH. L'eau souterraine synthétique était constituée de nitrate de sodium (25 mg N  $\text{dm}^{-3}$ ) et un électrolyte de support afin d'augmenter sa conductivité (3000 mg  $\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Les résultats ont montré que la coagulation ne peut pas concurrencer l'électrocoagulation pour cette application particulière. Pour les mêmes doses de réactif qui permettent une élimination significative des nitrates par électrocoagulation, la coagulation ne présente aucune élimination des nitrates. Aussi l'augmentation significative de la conductivité semble être à l'origine de cette tendance, qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la compétition entre les anions pour l'adsorption sur les précipités d'hydroxyde métallique en croissance et par une diminution des largeurs des doubles couches de particules de précipité.



**Figure 3.2.** Effet de la dose électrochimique de métal sur l'élimination du nitrate-azote par électrocoagulation avec des électrodes de fer (symboles ouverts) et d'aluminium (symboles pleins) à plusieurs densités de courant: (■, □) 0,1 mA  $\text{cm}^{-2}$ , (▲, △) 1,0 mA  $\text{cm}^{-2}$ , (◆, ◇) 3,0 mA  $\text{cm}^{-2}$ , (●, ○) 5,0 mA  $\text{cm}^{-2}$ . (150 mg  $\text{NaNO}_3$   $\text{dm}^{-3}$  + 3000 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $\text{dm}^{-3}$ , le pH initial n'est pas modifié)[67].

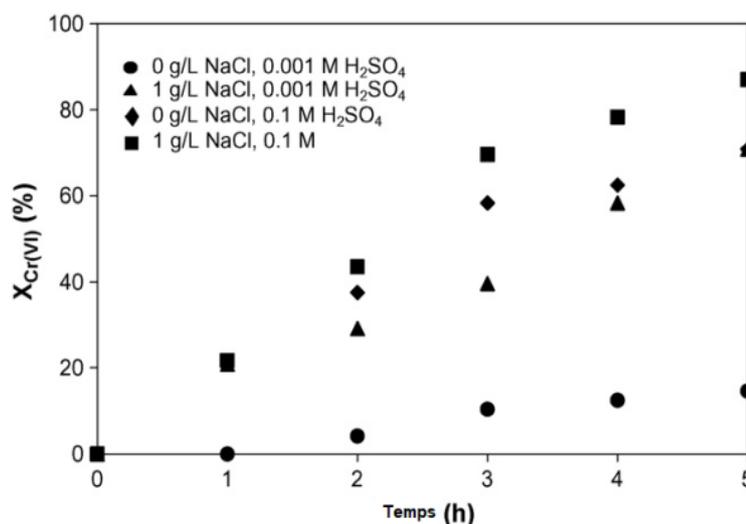
### 3.4. Effet du pH et de la concentration de chlorure sur l'élimination du chrome hexavalent dans un réacteur d'électrocoagulation discontinu

M.G. Arroyo et al [68], ont étudié l'effet du pH et de la concentration des ions chlorure sur l'élimination du Cr (VI) des eaux usées par électrocoagulation par lots à l'aide d'électrodes à plaques de fer. Dans cette étude le pH initial de la solution a été ajusté avec différents concentrations de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les résultats ont montré que l'élimination du Cr(VI) comporte deux étapes : la réduction du Cr(VI) en Cr (III) dans la cathode ou par les ions Fe<sup>2+</sup> générés par l'oxydation de l'anode de fer et la coprécipitation subséquente du Hydroxyde de Fe<sup>3+</sup> / Cr<sup>3+</sup>.

De plus, la précipitation des hydroxydes de Fe<sup>3+</sup> / Cr<sup>3+</sup> a lieu à un pH supérieur à 3, ces valeurs de pH étant atteintes aux concentrations initiales inférieures de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Des rendements de courant élevés, supérieurs à 100%, sont obtenus pour l'oxydation de l'anode due à l'effet synergique des ions chlorure et des protons, qui catalysent la dissolution de l'anode, en particulier à des concentrations plus élevées de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cependant, une partie de l'anode oxydée reste collée sur la surface de l'électrode sous la forme des oxydes de fer, qui réduisent la fraction de chrome hexavalent éliminée, dans le cadre des ions Fe<sup>2+</sup> générés, ne passent pas dans la solution. Ce phénomène se produit principalement aux concentrations inférieures de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



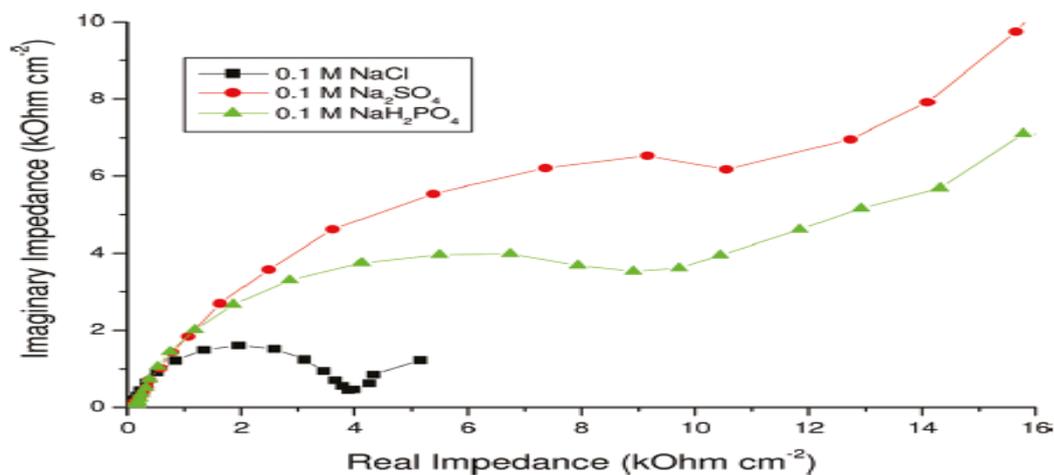
**Figure 3.3.** Progression de la fraction de Cr (VI) réduite à (Cr<sup>3+</sup>) pour différentes concentrations de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaCl [68].

### 3.5. Dissolution anodique d'aluminium pur pendant l'électrocoagulation processus : influence de l'électrolyte de soutien, du pH initial et de la densité de courant

Khaled Mansouri et al [70] ont étudié les effets de certains paramètres expérimentaux et très particulièrement l'électrolyte support (présence des anions) , pH initial et densité de courant) sur la corrosion de l'aluminium et la dissolution anodique de l'aluminium pendant le processus d'électrocoagulation.

Et pour évaluer paramètres de corrosion et vérifier les effets de l'électrolyte de soutien et du pH initial sur la corrosion de l'aluminium ils ont utilisé la potentiodynamique des tests de polarisation, des mesures de spectroscopie d'impédance et des transitoires de densité de courant potentiostatiques.

Les résultats montrent que la présence de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a déplacé le potentiel de corrosion vers des potentiels plus cathodiques, indiquant que la corrosion de l'aluminium est catalysée par la présence de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Au contraire, la présence de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a augmenté le potentiel de corrosion, ce qui indique que la présence de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> inhibe la corrosion de l'aluminium. De plus, la corrosion de l'aluminium dépend largement du support électrolyte et conditions de pH initial.



**Figure 3.4.** Spectres de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus sur aluminium pur dans des solutions aqueuses aérées contenant différents électrolytes de soutien. Conditions de fonctionnement: anode: échantillon Al (1 cm<sup>2</sup>); cathode: fil Pt; électrode de référence: SCE; pH = 9; électrolyte concentration: 0,1 M; vitesse de balayage: 0,5 mV s<sup>-1</sup>; T = 25 °C[70].

### **3.6. Traitement des eaux usées industrielles par processus d'électrocoagulation**

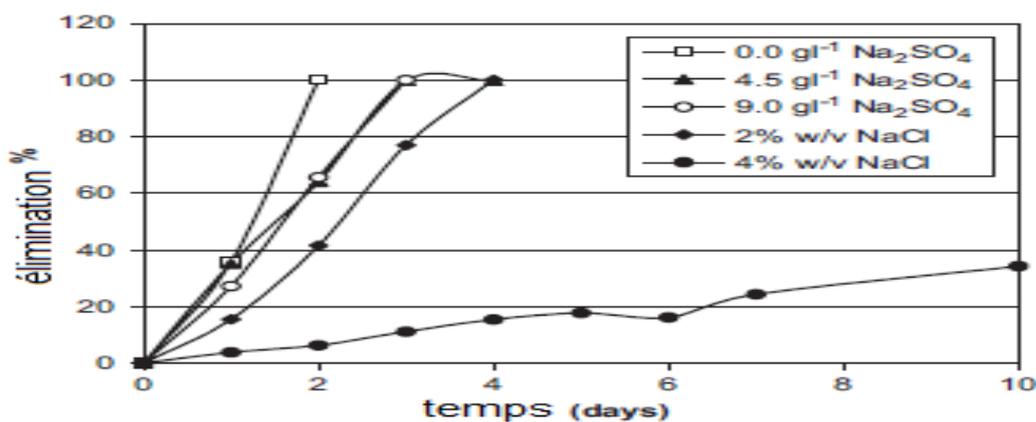
D. Syam Babu et al [71], ont démontré que EC est un outil durable pour le traitement des eaux usées et efficace pour éliminer une large gamme de contaminants et est pratique à utiliser. Lorsque la densité de courant augmente, le taux de libération du coagulant également augmente et le pH du système est indépendant du pH initial du processus au fur et à mesure qu'il obtient ajusté à environ le pH neutre.

Les résultats ont montré que EC à l'échelle pilote processus peut éliminer environ 50 à 90% de la DCO des eaux usées industrielles de même EC peut être une réponse potentielle aux problèmes environnementaux en traitant avec succès la réutilisation de l'eau, le recyclage et la gestion des boues.

Il a été observé que la CE seule peut réduire la DCO de 75,37% avec l'aluminium électrode et 78,76% avec électrode de fer.

### **3.7. Le traitement des eaux usées textiles, y compris le chrome (VI) et colorant réactif par enrichissement bactérien sulfato-réducteur**

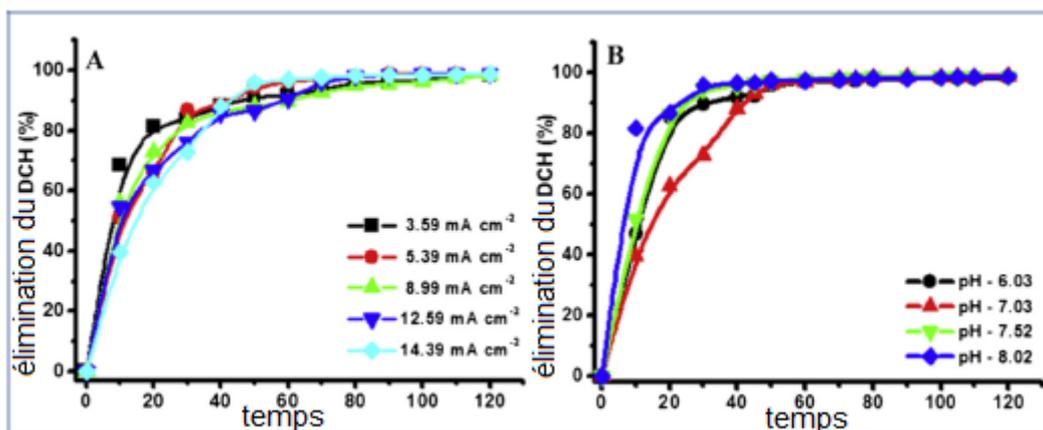
Demet Cetin et al [72], ont étudié le traitement des eaux usées textiles, y compris le chrome (VI) et colorant réactif par enrichissement bactérien sulfato-réducteur. Les bactéries réductrices de sulfates (SRB) (sur un milieu Postgate PC) contenant du chrome VI ont été isolées à partir des eaux usées et ont été étudiées leurs capacités en fonction de l'évolution de pH, concentration de chrome, de sulfate de NaCl et de colorant réactif. Ils ont observé que les concentrations les plus faibles de sulfate et NaCl étaient les meilleures pour le chrome ceci montre que SRB peut réduire différents métaux et colorants enzymatiquement.



**Figure 3.5.** L'effet de la concentration initiale de sulfate disodique et de NaCl sur le rendement d'élimination de l'échantillon SRB 2 pendant la période d'incubation dans le Support PC [72].

### 3.8. Electroflottation couplée à l'électrocoagulation processus : choix faisable pour l'élimination de la doxycycline des effluents pharmaceutiques

S. Zaidi et al [73], ont étudié l'électro-flottation couplée à l'électrocoagulation processus: choix faisable pour l'élimination de la doxycycline des effluents pharmaceutiques. L'expérience a été réalisée dans un réacteur électrochimique de 1,5 L qui contenait des électrodes en aluminium (cathode et anode). L'élimination des espèces d'hydrate de doxycycline (DCH) par EC / EF a été déterminée en fonction du temps d'électrolyse, du pH, de l'intensité du courant, du débit et de la concentration en DCH. Ils ont observé qu'il a été corroboré que l'élimination du DCH par le procédé EC / EF était excellente et le pH final des solutions électrolytiques a été stabilisé dans la gamme de 7,52 à 7,91, ceci montre que. L'élimination du DCH d'environ 96% était réalisable en ce qui concerne la proportionnalité directe entre espacement entre les électrodes et temps d'électrolyse.



**Figure 3.6.** Élimination du DCH en fonction de la densité de courant (A) et du pH de la solution (B). Conditions: (A) pH = 7, [DCH] = 100 mg L<sup>-1</sup>, Q = 52 L min<sup>-1</sup>, d = 1 cm, conductivité = 1,78 mS cm<sup>-1</sup>; (B) [DCH] = 100 mg L<sup>-1</sup>, CD = 5,39 mA cm<sup>-2</sup>, Q = 52 mL min<sup>-1</sup>, d = 1 cm, conductivité = 1,78 mS cm<sup>-1</sup>[73].

**Tableau 3.1.** Tableau récapitulatif de la synthèse bibliographique

Auteur et année	Procédé utilisé	Conditions de travail	Polluant	Résultats
Pablo Cañizares et al.  (2007)	EC ,des électrodes en Al et en Fe	*Des conditions galvanostatiques. *Rinçage des électrodes avec une solution d'HCl 1,30 M. temps de décantation (20 min en cas de kaolin et 1 h dans le cas des émulsions EBT et H / E) *Ph=5	Les suspensions de kaolin, les solutions colorantes et émulsions huile dans l'eau	Des rendements élevés (supérieurs à 80%) dans le traitement des trois déchets.
Aoudj et al	EC -EF	[F <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> =42mg/L [Cr(VI)] <sub>0</sub> =50mg/L; Turbidité initiale = 25NTU; pH <sub>0</sub> = 3, [NaCl]= 0.025 M, I <sub>EC</sub> = 500 mA, t <sub>EC</sub> = 90 min; I <sub>EF</sub> =150 mA	chrome VI et fluorure	l'effet du matériau anodique sur l'efficacité de EC-EF et il a été constaté que la combinaison 2Fe-2Al donne les résultats optimaux.
Engracia Lacasa et al (2011)	Coagulation et Electrocoagulation	une quantité fixe de coagulant (AlCl <sub>3</sub> ou FeCl <sub>3</sub> ) a été ajoutée à la solution et les valeurs de pH ont été ajustées en utilisant 0,1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et / ou 0,1 M NaOH chaque	Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Les anions nitrate peuvent être efficacement éliminés par électrocoagulation à l'aide d'électrodes en fer et en aluminium. Et la coagulation ne peut pas concurrencer

		fois que les expériences nécessitaient cette modification de pH.		l'électrocoagulation pour cette application particulière.
M.G. Arroyo et al. (2009)	EC ,électrodes à plaques de fer.	pH ajusté avec différents [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	Cr (VI)	Des rendements de courant élevés, supérieurs à 100%, sont obtenus pour l'oxydation de l'anode due à l'effet synergique des ions chlorure et des protons qui catalysent la dissolution de l'anode, en particulier à les concentrations plus élevées de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Khaled Mansouri et al. (2011)	Dissolution anodique d'aluminium pur pendant l'électrocoagulation	anode: échantillon Al (1 cm <sup>2</sup> ); cathode: fil Pt; électrode de référence: SCE; pH = 9; électrolyte concentration: 0,1 M; taux de balayage: 0,5 mV s <sup>-1</sup> ; T = 25 C.		la corrosion de l'aluminium dépend largement du support électrolyte et conditions de pH initial et est catalysée par la présence de NaCl ou Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
D. Syam	EC	Plusieurs	DCO	50 à 90% de la DCO

Babu et al (2019)	EC couplé à l'adsorption EC couplé à la filtration EC couplé à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> EC assistée par ozone EC couplé à un processus biologique	conditions qui dépendent du couplage des procédés		des eaux usées. Il a été observé que la CE seule peut réduire la DCO de 75,37% avec l'aluminium électrode et 78,76% avec électrode de fer.
Demet Cetin et al. (2006)	enrichissement bactérien sulfato-réducteur.	Concentrations initiales de chrome (VI) de 22,7 à 98,4 mg.l Périodes d'incubation de 72 h et 24 h.	Chrome (VI) noir réactif B ou du rouge réactif RB	Les cultures mixtes de SRB ont réduit en 2 à 6 jours plus de 99% du chrome initial (VI) Aussi 25 à 30% des concentrations colorant initial ont été éliminés.
S.Zaidi et al. (2015)	EC et EF électrodes en aluminium (cathode et anode).	Un réacteur électrochimique de 1,5 L pH final 7,52 à 7,91.	hyclate de doxycycline	L'élimination du DCH d'environ 96% était réalisable

## Conclusion générale

Les techniques électrochimiques ont eu un succès remarquable ces dernières décennies dans le domaine des traitements des eaux. Parmi ces techniques, on distingue l'EC et l'EF qui connaissent des applications de plus en plus nombreuses. Les recherches menées sur le procédé combiné montrent que ce dernier permet dans beaucoup de cas d'éliminer, en optimisant plusieurs paramètres, à la fois des polluants organiques et inorganiques avec une bonne qualité de l'eau traitée.

Dans cette optique et dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un rejet complexe qui contient des colorants et Cr(VI) tel qu'on trouve dans les tanneries industrielles par exemple. L'EC s'est avérée efficace pour le traitement des deux polluants pris individuellement. Le matériau anodique (Al, Fe, Al/Fe) de l'EC a une importance capitale. La littérature montre aussi que les sels ont un effet très marquant sur l'efficacité de l'EC et de l'EF.

Etant donné que dans rejets réels, d'énormes quantités de sels sont présentes et pour une application ultérieure à l'échelle industrielle, il semble important d'étudier l'effet de ces derniers sur l'efficacité du procédé EC/EF

A partir de la synthèse bibliographique qu'on a effectuée, on peut conclure que :

- Le procédé d'électrocoagulation-électroflottation est influencé par la nature des électrodes (soit des électrodes en Al ou en Fe).
- La performance de ce procédé dépend beaucoup de la chimie de solution (pH, , la nature des sels NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...).
- Le rendement dépend de la nature de matériau anodique.
- L'utilisation des électrodes en Al ou en Fe peuvent atteindre des rendements élevés (supérieurs à 80%) dans le traitement des déchets.
- La majeure partie de l'élimination du Cr(VI) a été attribuée aux plaques de fer,
- Fe-Al anode hybride effectue mieux que les anodes Fe ou Al classiques en termes d'élimination du Cr (VI),.
- Anode hybride 2Al-2Fe permet un compromis optimal de l'élimination des polluants
- Les chlorures sont indispensables pour l'EC alors que les sulfates, carbonates et phosphates peuvent avoir un effet néfaste.
- La chimie des solutions a une influence marquée sur l'électrocoagulation et cette influence dépend la nature de matériau anodique.

Il serait intéressant dans l'avenir de poursuivre ce travail en examinant expérimentalement l'influence des différents sels sur le traitement ainsi que la consommation énergétique de l'EC/EF.

L'examen des mécanismes mis en jeu en utilisant des techniques électrochimiques telles que les courbes de Tafel , l'impédance électrochimique....est aussi à étudier.

## Références bibliographiques

- [1] P. Miretzky and A. Fernandez Cirelli , Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials, *J. Hazard. Mater.*, (2010), 180, 1-19.
- [2] Jacques Guertin, *Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States)*, CRC Press. LLC (2004), 213-232.
- [3] Desoigniet Laurence, *L'arsenic et le chrome dans les eaux souterraines*, Laboratoire cycle urbain et pollution des eaux, Artois-Picardie, (juin 1997).
- [4] Carl D. Palmer and Robert W. PuIs, *Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils*, *Environmental Science and eng.*, (1994).
- [5] Amel Benhadji, *Elimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique* , Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, (2008).
- [6] F Chiffo leau *Le chrome en milieu marin IFREMER N °8.France 1994.*
- [7]A. Montiel and B. Welté, *Détection of inorganic micropollutants in waters-Future development of analytical techniques*, *Rev. Sci. Eau*, (1998). 119-128.
- [8] B. Chattopadhyay, Utral Singha ROY and S. K. Mukhopadhyay, *Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI)*, (2010), 14, 97.
- [9] R.T.Bai and E.Abraham *Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by Rhizopus nigricans Bioresourc, Technol*, 79, 73-81, 2001.
- [10] Douglas.S F *lett Solution purification Hydrometallurgy* 30, 327-344, 1992.
- [11] R. De sjardins *Le traitement des eaux Ecole Polytechnique*, Montréal, 1997.
- [12] Zidane F, Rhazzar A, Blais J.-F, Ayoubi K, Bensaid J, El basri S, Kaba N, Fakhreddine Q, Lekhlif B, *Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium*, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 5 (4) (2011) 1727-1745.
- [13] Nozet H, *Textiles chimiques - Fibres modernes*. Edition Eyrollès, Paris (1976).
- [14] DOS Santos A.B, *Reactive decolourisation of deys by thermophilic anaerobic granular sludge*. These Doctorat (2005), Wageningen University (Pay-Bas).

- [15] Flandrin-Bletty M. *Technologie et Chimie des Textiles*. Edition Cépaduès, 1976.
- [16] Zhenwang L, Zhenluc L, Jranjan L. The Pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th world conference on non-destructive testing 15-21 October 2000, Rome.
- [17] Cooper P, *Colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. (1995).
- [18] Inan H., Dimoglo A., Simisek H & Karpuzcu M., 2004, Olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 36, 23-31.
- [19] Mounir Bennajah, *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électrolocation en réacteur airlift*, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- [20] C. Phalakornkule, W. Worachai and T. Satitayut, *Characteristics of Suspended Solids Removal by Electrocoagulation*, *World Academy of Science, Engineering and Technology* (2010), 65.
- [21] Beck E.C., Giannini A.P & Ramirez E.R., 1974, Electrocoagulation clarifies food wastewater. *Food technology.*, 28, 2-4.
- [22] [23] [24] (El-Marsy M.H., Sadek O.M & Mekhemer W.K., 2004, Purification of raw surface water using electrocoagulation method. *Water Air Soil Pollution.*, 158, 373-385.) ; (Kumar P.R., Chaudhari S., Khilar K.C & Mahajan S.P, 2004, Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55, 1245-1252.) ; (Phutdhawong W., Chowwanapoonpohn S & Buddhasukh, 2000, Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. *Analytical. Sciences.*, 16, 1083-1084.)
- [25] [26] (Beauchesne I., Meunier N., Drogui P., Hausler R., Mercier G & Blais J.F, 2005, electrolytic recovery of lead in use lime leachate from municipal waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials.*, 120 (1-3), 201-211.) ; (Meunier N., Drogui P., Gourvenec C., Hausler R & Blais J.F, 2004, Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environmental. Technology.*, 25, 235-245.)
- [27] Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R & Cocke D.L., 2001, Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials B84*, 29–41.

- [28] Ryan P.E., Stanczyk T.F & Parekh B.K, 1989, Solid/liquid separation using alternating current electrocoagulation. Proceedings of the 1989 International Symposium on solid/liquid separation: waste management and productivity enhancement, H.S Muralidhara, p. 469-478.
- [29] Parekh B.K., 1979, Dissertation, Université de Pennsylvania, State College, PA, États-Unis.
- [30] Chen G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification technology, 38; 11-41.
- [31] Anon F. 1996, Electroflocculation : removal of oil, heavy metals and organic compounds from oil-in-water emulsions. Filtration. Separation., 33(4), 295-303.
- [32] Calvo L.S., Leclerc J.P., Tanguay G., Cames M.C., Paternotte G., Valentin G., Rostan A & Lopicque. 2003, An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. Environmental. Progress., 22(1), 57-65.
- [33] H.M. Wong et al. / Taiwan Environmental Protection Conference, Tsin Chu, Taiwan, (2002).
- [34] Vik E.A., Carlson D.A., Eikum A.S & Gjessing E.T., 1984, Electrocoagulation of potable water. Water resources., 18, 1355-1360.
- [35] (benez J.G., Singh M.M & Szafran Z., Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4: Color removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. Journal of Chemical Education ,(1998),75, 1040-1041).
- [36] Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Carlos Jiménez, Cristina Sáez and Manuel A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions.
- [37] H. Fatiha, S. Nadia, A. Omar et Mohammed Mountadar, Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium, J. Water Science, (2009), 22, 473-485.
- [38] I. Ayhan, S. engil and Mahmut O zacar, The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, J. Hazard. Mater., (2009),161, 1369–1376.
- [39] M. Kashefialasl, M. Khosravi, R. Marandi and K. Seyyedi, Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes, Int. J. Environ. Sci. Tech., (2006), 2, 365-371.

- [40] C.Y. Hua, S.L. Loa and W.H. Kuanb, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *Water Res.*, (2003), 37, 4513–4523.
- [41] [42] [43] Krofla M. and Wang L.K., 1985. Development of innovative flotation-filtration systems for water treatment. Part C: An electroflotation plant for single families and institutions. In: *Future of Water &se: Proceedings of the Water Reuse Symposium I I*. San Diego, California, USA, AWWA Research Foundation; 1251 – 1264.) ; (Beaujean H.S., 1999. Invention pour une installation d'épuration des eaux usées. Fascicule des Brevets Européens, 8 ; 6p.) ; (Bureau M.A., 2004. Stabilisation et traitement électrochimique des boues d'épuration municipales et industrielles. Mémoire M. Sc., Université du Québec ;107p.)
- [44] Araya-Farias M., 1999. La clarification du jus de pomme par électroflotation. Mémoire M-Sc, Université Laval, Canada ; 133p.
- [45] Khosla N.K., Venkatachalam S. and Somasundaraq P., 1991. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation. *J. Appl. Electrochem.*, 21; 986-990.
- [46] Brandon N.P., Kelsaii G.H., Levine S. and Smith A.L.; 1985. Interfacial electrical properties of electrogenerated bubbles. *J. Appl. Electrochem.*, 18 ; 485-493.
- [47] [48] [49] (Makarenko V.K. and Klimov A.Yu., 1982. An electroflotation device for extracting suspended particles from liquids. *Elektronnaya Obrabotka Materialov*, 4; 89–90.) ; (Poon C.P.C., 1997. Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.*, 55; 159–170.) et (Il'in V.I., Kolesnikov V.A. and Parshina Yu.I., 2002. Purification of highly concentrated industrial sewage from the porcelain and faience industry by the electric flotation method. *Glass Ceram.*, 59 : 242–244.
- [50] Gvozdez V.D. and Ksenofontov B.S., 1986. Waste water treatment in an electroflotation apparatus with a fluidized media. *Khimiya Tekhnologiya Vody*, 8: 70-72.
- [51] Zolotukhin I.A., 1988. Effect of built-in partitions and electrode systems on the operating efficiency of an electroflotation unit. *Khimiya Tekhnologiya Vody*, 10: 342-344.
- [52] Camilleri C., 1985. Electroflotation et flotation à l'air dissous, *Industrie Minérale. Les Techniques*, 67 : 25-30.

- [53] Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Varaksin S.O. and Shaturov V.T., 1996. Electroflotation method and equipment for removing metals and organic contaminants from waste waters. *Russ. J. Heavy Mach.*, 1 : 37-38
- [54] Hosny A.Y., 1996. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, 6; 9-17.
- [55] Glembotskii V.A., Mamakov A.A., Ramanov A.M. and Nenno V.E., 1975. In: *Proceedings of the 11th International Mineral Processing Congress*. Cagliari,; 562-581.
- [56] Fukui Y. and Yuu S., 1985. Removal of colloidal particles in electroflotation. *AIChE J.*, 31; 201–208.
- [57] [58] Ketkar D.R., Mallikarjunan R. and Venkatachalam S., 1988. Size determination of electrogenerated gas bubbles. *J. Electrochem. Soc. India*, 37; 313.); (Ketkar D.R., Mallikarjunan R. and Venkatachalam S., 1991. Electroflotation of quartz fines. *Int. J. Miner. Proc.*, 31; 127-138.)
- [59] Burns S.E., Yiacomini S. and Tsouris C., 1997. Microbubble generation for environmental and industrial separations. *Sep. Purif. Technol.*, 11; 221-232.
- [60] Hosny A.Y., 1996. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Sep. Technol.*, 6; 9-17.
- [61] Llerena C., Ho J.C.K. and Piron D.L., 1996. Effect of pH on electroflotation of sphalerite. *Chem. Eng. Commun.*, 155; 217–228.
- [62] Chen X., Chen G. and Yue P.L., 2002. A novel electrode system for electro-flotation of wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 36; 778–783.
- [63] Shen F., Gao P., Chen X. and Chen G., 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chem. Eng. Sci.*, 58; 987–993..
- [64] Hernlem B.J. and Tsai L.-S., 2000. Chlorine Generation and Disinfection by Electroflotation. *Journal of Food Science*, 65: 834-837
- [65] Pablo Cañizares, Carlos Jiménez, Fabiola Martínez, Cristina Saez, and Manuel A. Rodrigo « Study of the Electrocoagulation Process Using Aluminum and Iron Electrodes » *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 6189-6195.

- [66] S. Aoudj ,A .Khelifa, N.Drouiche, R.Belkada, D.Miroud. « Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by electrocoagulation-electroflotation : Application pf a hybrid Fe-Al anode » *Chemical Engineering Journal* 267(2015)153-162.
- [67] Engracia Lacasa, Pablo Cañizares, Cristina Saez, Francisco J. Fernandez, Manuel A. Rodrigo « Removal of 1 nitrates from groundwater by electrocoagulation » *Chemical Engineering Journal* (2008), doi:10.1016/j.cej.2011.04.053
- [68] M.G. Arroyo, V. Pérez-Herranz, M.T. Montañés, J. García-Antón, J.L. Guiñón «Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor» *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1127–1133.
- [69] Nariye Berraksu et al. « Use of Forestry Wastes for Biosorption of Dyes and Cr (VI)» *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry Volume 2013, Article ID 427586, 10 pages* , <http://dx.doi.org/10.1155/2013/427586>.
- [70] Khaled Mansouri, Karim Ibrik, Nasr Bensalah, and Ahmed Abdel-Wahab « Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density» *Industrial & Engineering Chemistry Research* ,[pubs.acs.org/IECR](https://pubs.acs.org/IECR).
- [71] D. Syam Babu, T. S. Anantha Singh, P. V. Nidheesh & M. Suresh Kumar « Industrial wastewater treatment by electrocoagulation process» *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY* , <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1671866>.
- [72] Demet çetina, Sedat Donmez, Gonul Donmeza, « The treatment of textile wastewater including chromium(VI) and reactive dye by sulfate-reducing bacterial enrichment» *Journal of Environmental Management* 88 (2008) 76–82.
- [73] S. Zaidi, T. Chaabane , V. Sivasankar , A. Darchen , R. Maachi ,T.A.M. Msagati. « Electro-coagulation coupled electro-flotation process: Feasible choice in doxycycline removal from pharmaceutical effluents» *Arabian Journal of Chemistry*. 12 (2019) 2798-2809.