

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 Chimique.

Intitulé du mémoire

**Mise au point d'un réacteur d'électrocoagulation-
électroflottation pour l'épuration des rejets de fabrication
des cellules solaires**

Présenté par :

-Melle. ALLAL SARAH.

Encadré par :

-Mme. PALAHOUANE.B.

-Mr. AOUDJ.S

Année universitaire 2020/2021

RÉSUMÉ

Le procédé de fabrication des cellules photovoltaïques engendre des rejets riches en matières organiques et inorganique et métaux lourds qui sont rencontrés à des taux assez importants dépassant les normes environnementales en vigueur et sont nuisibles à l'environnement. L'objectif de cette étude est la mise en point d'un procédé 'EC-EF pour le traitement d'un rejet synthétique contenant Cr(VI) et BM en utilisant des électrodes Al-Fe. Les meilleures conditions de traitement à partir de concentrations initiales de 50mg/L et 50 mg/L pour Cr(VI) et BM respectivement sont : combinaison d'électrodes : 2Al-2Fe, pH initial : 3, I_{EC} : 600 mA, I_{EF} : 200 mA [NaCl] : 0,005M et un temps de traitement de 105min. Les rendements d'abattement correspondants sont de 100% pour les Cr(VI) et BM, respectivement.

Mots clés : Industrie photovoltaïque, Cr(VI), BM, Procédé EC-EF

Abstract

the process of manufacturing photovoltaic cells generates releases rich in organic and inorganic matter and heavy metals that are met at fairly high rates exceeding current environmental standards and are harmful to the environment this study is the development of an EC-EF for the treatment of a complex release containing Cr (VI) and BM using Al-Fe electrodes. The best treatment conditions from initial concentrations of 50mg/L and 50 mg/L for Cr (VI) and BM respectively are: electrode combination: 2Al-2Fe, initial pH: 3, IEC: 600 mA, IEF: 200 mA [NaCl]: 0.005M and a processing time of 105min. The corresponding abatement yields are 100% for Cr(VI) and BM, respectively.

ملخص

تولد عملية تصنيع الخلايا الفلطاينية الضوئية إطلاقات غنية بالمواد العضوية وغير العضوية والمعادن الثقيلة التي تستوفي بمعدلات عالية إلى حد ما تتجاوز المعايير البيئية الحالية وتكون ضارة بالبيئة. والهدف من هذه الدراسة هو تطوير عملية الكهروتخثير و الكهروتعويم من أجل معالجة فضلات سائلة مصطنعة التي تحتوي على الكروم السداسي التكافؤ و أزرق الميثيلين باستخدام أقطاب هجينة من الألمنيوم و الحديد، أفضل الظروف العلاجية من التركيزات الأولية من 50 مغ/ل و 50 مغ/ل من الكروم السداسي و أزرق الميثيلين على التوالي هي : المزيج الكهربائي: الألمنيوم-الحديد ، الأس الهيدروجيني الأولي: 3 ، شدة التيار الكهربائي في الكهرو تخثير : 600 ميلي أمبير ، شدة التيار الكهربائي في الكهرو تعويم : 200 ميلي أمبير، تركيز كلور الصوديوم: 0.005 مول/ل ووقت معالجة هو 105 د . مردود الازالة هو 100% بالنسبة للكروم السداسي و أزرق الميثيلين على التوالي.

الكلمات الرئيسية: صناعة الفوتونات الضوئية، كروم سداسي التكافؤ، أزرق الميثيلين، تقنية الكهروتخثير و الكهروتعويم

Dédicaces

À l'esprit de mon père,
À ma mère,
À tous ceux qui sont chers.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) d'Alger.

Je remercie ALLAH qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

Je remercie mon encadreur madame PALAOUANE BAYA ainsi mon Co-encadreur AOUDJ SALAHEDDINE d'avoir accepté de m'encadrer durant la réalisation de ce travail, pour leur aide inestimable, leur précieux conseils, leur patience et surtout leur constante disponibilité.

J'adresse également mes sincères remerciements à tout le personnel du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique pour leur gentillesse et leur incomparable savoir-faire.

J'exprime toute ma gratitude à ma mère pour leur encouragement et leur soutien moral dont elle a fait preuve tout au long de mon projet et mon parcours scolaire.

Un grand merci à ceux qui ont consacré leurs vies pour mon éducation et ma réussite, mes enseignants et mes enseignantes du primaire, moyen, lycée et de l'université.

Enfin ; je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la bonne conduite de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ.....	2
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIÈRES.....	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	7
INTRODUCTION.....	10

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction.....	15
1.2. Fabrication des cellules photovoltaïques.....	15
1.2.1. Etapes du processus photovoltaïque.....	15
1.2.2. Différentes opérations de traitement de surface des plaquettes de Silicium	17
1.3. Rejets de l'industrie PV.....	17
1.3.1. Le chrome	18
1.3.1.1. Effets de nuisance et réglementation du chrome	20
1.3.2. Les colorants	21
1.4. Procédés de traitement des rejets PV.....	21
1.4.1. Procédé d'électrocoagulation.....	22
1.4.1.1. Principe de l'EC.....	22
1.4.1.2. Facteurs influençant l'EC.....	26
1.4.1.3. Avantages et inconvénients du procédé d'EC.....	28
1.4.2. Procédé d'électroflottation.....	29
1.4.2.1. Principe de l'EF.....	29
1.4.2.2. Facteur influençant l'électroflottation.....	30
1.4.3. Application de l'EC -EF au traitement des rejets chromatisés et colorés.....	31

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction.....	34
2.2. Dispositif expérimental.....	34
2.2.1. Configuration du dispositif expérimental du procédé (EC/EF)	34
2.2.2. Nettoyage des électrodes	36
2.3. Réactifs chimiques utilisés.....	37
2.4. Méthodes d'analyse	37
2.4.1. Procédure expérimentale adoptée	37

2.4.2. Mesure du pH	38
2.4.3. Mesure de la turbidité	38
2.4.4. Analyse du chrome (VI).....	39
2.4.5. Analyse du BM.....	39

**CHAPITRE 3 RESULTATS ET
DISCUSSIONS**

3.1. Introduction.....	41
3.2. Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EC-EF	41
3.2.1. Effet de la nature du matériau anodique.....	41
3.2.2. Effet du temps de traitement par EC-EF.....	44
3.2.3. Effet de l'intensité du courant	46
3.2.4. Consommation d'énergie électrique	48
3.2.5. Effet du pH initial	50
3.2.6. Effet de la concentration initiale	52
3.2.7. Effet de la concentration de NaCl	54
 CONCLUSION GENERALE.....	 58
ABREVIATIONS	61
APPENDICES.....	62
REFERENCES.....	66

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 :	Etapes du processus photovoltaïque.....	16
Figure 1.2 :	Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 1,0 mol/L).....	19
Figure 1.3 :	Schéma du principe d'électrocoagulation.....	23
Figure 1.4 :	Schéma du principe d'électroflottation.....	29
Figure 2. 1 :	Schéma du dispositif expérimental du procédé EC-EF	36
Figure 3. 1 :	Effet de la nature du matériau de l'anode sur l'élimination du Cr (VI)	43
Figure 3.2 :	Evolution du Cr (VI), du BM et de la turbidité en fonction du temps au cours du traitement EC-EF.....	45
Figure 3. 3 :	Photo représentative de l'effet du procédé EC-EF sur la réduction du Cr (VI) et du BM.....	46
Figure 3. 4(a) :	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du Cr (VI)	47
Figure 3. 4(b) :	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du BM.....	48
Figure 3. 5(a) :	Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du BM	51
Figure 3. 5(b) :	Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du Cr (VI).....	52
Figure 3 .6 :	Effet de la concentration initiale en Cr (VI) sur l'élimination de BM	53
Figure 3 .7 :	Effet de la concentration en BM sur l'élimination de Cr (VI)	54
Figure 3.8(a) :	Effet de la concentration de l'électrolyte sur le rendement d'élimination du Cr (VI) par EC-EF.....	55
Figure 3.8(b) :	Effet de la concentration de l'électrolyte sur le rendement d'élimination du BM par EC-EF.....	55
Figure A.1 :	Courbe d'étalonnage du Cr(VI).....	63
Figure A.2 :	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	64
Tableau 1.1 :	Quelques exemples d'application de l'EC/EF.....	32
Tableau 2.1 :	Réactifs utilisés avec leurs formules, masses molaires et leur emploi respectifs	37
Tableau 3.1 :	Comparaison entre les différents matériaux anodiques dans le procédé EC-EF.....	42
Tableau 3.2 :	Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de l'intensité du courant sur l'EC-EF	49
Tableau 3.3 :	Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité du procédé d'EC-EF	50

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La forte industrialisation entraîne quotidiennement la production d'effluents industriels difficiles à traiter par les procédés conventionnels. Ces eaux usées peuvent contenir une diversité de polluants selon le type d'industrie qui les produit.

L'industrie photovoltaïque fait face à une consommation importante d'eau et par voie de conséquences, une quantité toute aussi importante d'effluents. Pendant la fabrication des cellules photovoltaïques (PV), de multiples opérations successives, interviennent dans les processus de fabrication des wafers. Plus de 200 types de composés organiques et inorganiques peuvent être utilisés incluant acides, bases, substances colorées, solvants, détergents, et autres [1]. En plus, ces processus requièrent beaucoup d'eau pure pour les tâches de nettoyage et de rinçage des wafers. Par conséquent d'énormes quantités d'eaux résiduelles sont générées avec des concentrations élevées en polluants divers (colorant, complexant, métaux lourds eau oxygénée, tensioactifs, etc.,).

Parmi ces polluants, on peut noter la présence des composés organiques tels les complexants et les colorants, qui sont rencontrés à des taux assez importants dépassant les normes environnementales en vigueur et sont nuisibles à l'environnement. Ces polluants s'avèrent être récalcitrants aux traitements classiques tels que les procédés physicochimiques biologiques etc.

On peut noter aussi la présence des métaux lourds en concentrations supérieures aux normes dans les effluents PV, parmi eux le Cr(VI). Ce dernier provient de l'utilisation de l'acide chromique en combinaison avec l'acide Fluorhydrique HF dans les processus de gravure. Ils sont considérés comme hautement toxiques et devant les pressions induites par les réglementations environnementales, les effluents PV doivent être traités et recyclés. Il est donc impératif de tout mettre en œuvre pour les rendre réutilisables ou moins dangereuses dans l'environnement.

Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des effluents industriels, ont permis à l'électrocoagulation (EC) de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination des polluants.

Dans le traitement des effluents industriels l'électrocoagulation a été utilisée avec un grand succès pour l'élimination de différents contaminants organiques et inorganiques (métaux lourds, émulsions, colorants...) [2,3]. Elle est facile à réaliser, réduit remarquablement le volume des boues et l'espace requis. EC combine oxydation et réduction (directes et indirectes), adsorption sur floccs d'hydroxyde métallique et flottation par les bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode [4].

Par ailleurs l'électroflotation est considérée comme une méthode de choix pour la clarification des effluents riches en suspension ainsi que son pouvoir d'oxydation des polluants organiques. L'électroflotation (EF) s'est avérée fortement souple comparativement à la sédimentation et les autres techniques de flottation [3,5].

La littérature présente des études ayant traité ces deux procédés individuellement. A ce contexte il serait intéressant de développer un système combinant l'électrocoagulation et l'électroflotation pour le traitement des solutions aqueuses contenant des composés inorganiques et organiques récalcitrants souvent présents dans les rejets du process PV tels que colorants complexant et des métaux lourds tels que le chrome hexavalent, le cuivre....

Dans le cadre de ce travail le procédé d'EC-EF a été appliqué pour le traitement des effluents issus du process PV. Le chrome hexavalent (Cr(VI)) et un colorant le BM ont été choisis pour simuler respectivement la pollution inorganique et organique présente dans ces effluents.

Le manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les étapes de la production des cellules solaires photovoltaïques et les rejets inhérents. Des données essentielles sur et le chrome hexavalent et son impact sont décrites dans cette partie. Un accent est mis sur Le procédé de traitement électrocoagulation-électroflotation sur lequel porte l'étude expérimentale.

Le deuxième chapitre expose la méthodologie adoptée, le dispositif expérimental et les méthodes d'analyses pour le traitement des rejets considérés pour l'expérimentation.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus. L'influence des paramètres tels que l'intensité du courant, la nature du matériau de l'anode, le temps de contact, le pH initial, la concentration initiale en polluants..... sur l'efficacité du traitement, sont exposés et discutés.

Enfin, une conclusion générale et des perspectives viendront clore le manuscrit

CHAPITRE 1

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Le processus de fabrication des panneaux photovoltaïques exige une extrême précision, génère des rejets conventionnels et hasardeux. Les fabricants de cellules photovoltaïques développent et améliorent en permanence les processus de production. Quelle que soit la technologie utilisée, de grandes quantités d'eau sont nécessaires, ce qui se traduit éventuellement par des eaux usées polluées. Par conséquent la décharge directe de ces eaux pollués dans la nature est nuisible à la fois à la santé humaine et à l'environnement.

En Algérie, le CRTSE est l'organisation publique chargée de la recherche sur la fabrication des cellules PV à base de silicium. Conscient des contraintes liées à son activité de recherche et de développement, le CRTSE s'efforce à minimiser son impact sur l'environnement par la mise en place d'actions tel que : mise en place de station de traitement et le développement de nouveaux procédés pour le traitement d'effluent.

Dans ce chapitre, une description des étapes de fabrication des cellules solaires et les rejets inhérents sera donnée ainsi que des données sur le chrome hexavalent et le BM, leur toxicité, pour cela des méthodes de traitement ont été élaborées, l'intérêt dans cette étude s'est porté sur le procédé d'EC/EF

1.2. Fabrication des cellules photovoltaïques

1.2.1. Etapes du process photovoltaïque

Le process de fabrication des plaquettes de silicium (wafers) est long et complexe. Il met en jeu des quantités importantes de produits chimiques et d'eau pour atteindre le degré de pureté nécessaire [6]. Il comporte une multitude d'étapes successives :

- ✓ Croissance cristalline (élaboration de lingots de silicium multi cristallin) ;
- ✓ Sciage des lingots de silicium en briquettes puis en plaquettes ;
- ✓ Texturisation ;
- ✓ Dopage au phosphore (formation de l'émetteur) ;

✓ Dépôt de la couche anti reflet ; Métallisation, etc

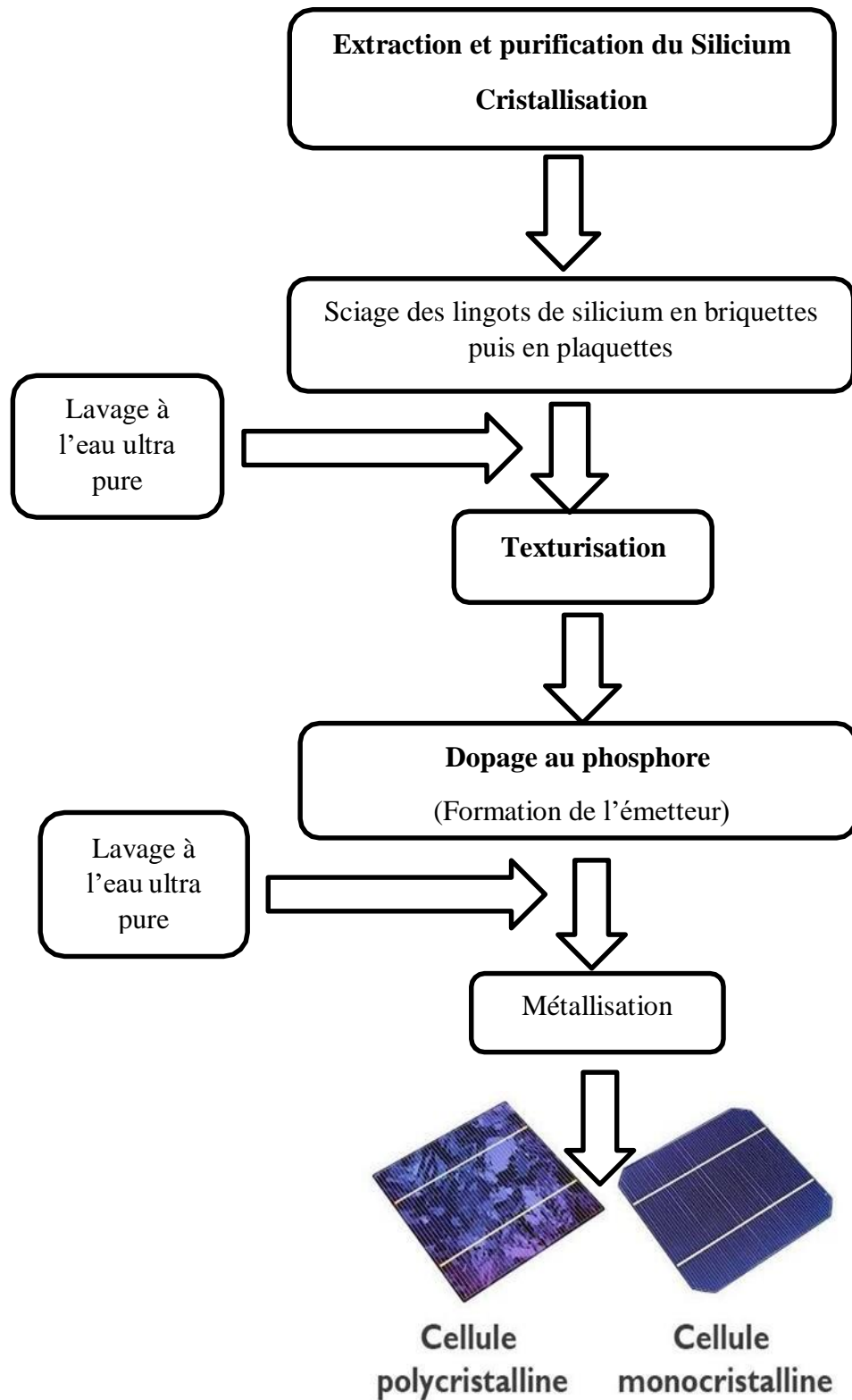


Figure 1.1 : Etapes du processus photovoltaïque

1.2.2. Différentes opérations de traitement de surface des plaquettes de Si

La chaîne de fabrication des panneaux solaires nécessite, initialement, un traitement de surface des plaquettes de silicium en salle blanche. Ce traitement comporte deux opérations qui sont le dégraissage et le décapage [7], elles sont suivies chacune d'un rinçage à l'eau désionisée :

- a) Le dégraissage consiste à éliminer les pollutions superficielles organiques.
- b) Le décapage procède à l'enlèvement des oxydes superficiels formés lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs et des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente.

1.3 Rejets de l'industrie PV

Les différentes étapes de traitement de surfaces des plaquettes de silicium génèrent de grandes quantités de rejets aqueux qui sont connus contenir en plus des métaux lourds (Cr(VI), des acides (HF en particulier), des nanoparticules (SiO_2), des agents d'oxydations, additifs, des agents complexants, des solvants organiques, etc. [8,9]. Ils sont classés en deux catégories de rejets :

- a) Rejets organiques : constitués d'un mélange de solvants organiques : acétone, isopropanol, trichloroéthane (TCE), etc. Ces derniers seront distillés sous vide pour leur recyclage.
- b) Rejets aqueux divisés en trois types :
 - Les bains acides fluorés (décapage, passivation, dépôt)
 - Les bains acides bases (polissage, ...)
 - Les bains de rinçage : les bains de ces opérations contiennent à côté des fluorures des quantités résiduelles de solvants organiques, de métaux lourds (Cr, Cu, Ni), colorants, des matières en suspension etc.

La réglementation en vigueur en matière d'environnement est hautement stricte pour ce genre d'effluents, d'où la nécessité d'un traitement adéquat.

1.3.1 Le chrome

a) Origine à l'état naturel

Le chrome, un élément métallique, ne se trouve pas à l'état natif. Le principal minéral de chrome est la chromite (FeCr_2O_4). Il est rangé au dixième rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre. La concentration du chrome se produit naturellement dans le sol minéral et la terre et s'étend d'environ 1 à 2000 mg de chrome /kg de sol aux Etats-Unis avec une moyenne de 200 mg/kg dans le monde entier. Le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La forme hexavalent est la plupart du temps introduite dans l'environnement par les activités anthropiques. Le chrome métallique ou chrome élémentaire, Cr (0) se produit rarement naturellement [10].

b) Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a. Il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches $\text{Fe(III)} = 0.067 \text{ nm}$, $\text{Cr(III)} = 0.061 \text{ nm}$, $\text{Cr(VI)} = 0.044 \text{ nm}$. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition [11].

c) Toxicologie du chrome

Le chrome (Cr) est considéré un aliment essentiel et un risque sanitaire. Le chrome existe dans plus d'un état d'oxydation. Spécifiquement, le Cr dans l'état d'oxydation +6, écrit en tant que Cr (VI), est considéré nocif même à faible concentration tandis que Cr dans l'état d'oxydation +3, écrit en tant que Cr (III), est considéré essentiel pour la bonne santé à faibles doses

d) 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 [12] :

- $5 < \text{pH} < 9$: 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 CrO_4^{2-} (ion chromate).
- $2 < \text{pH} < 6$: $\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}$ (ions dichromates) et HCrO_4^-
- $\text{pH} < 1$: H_2CrO_4

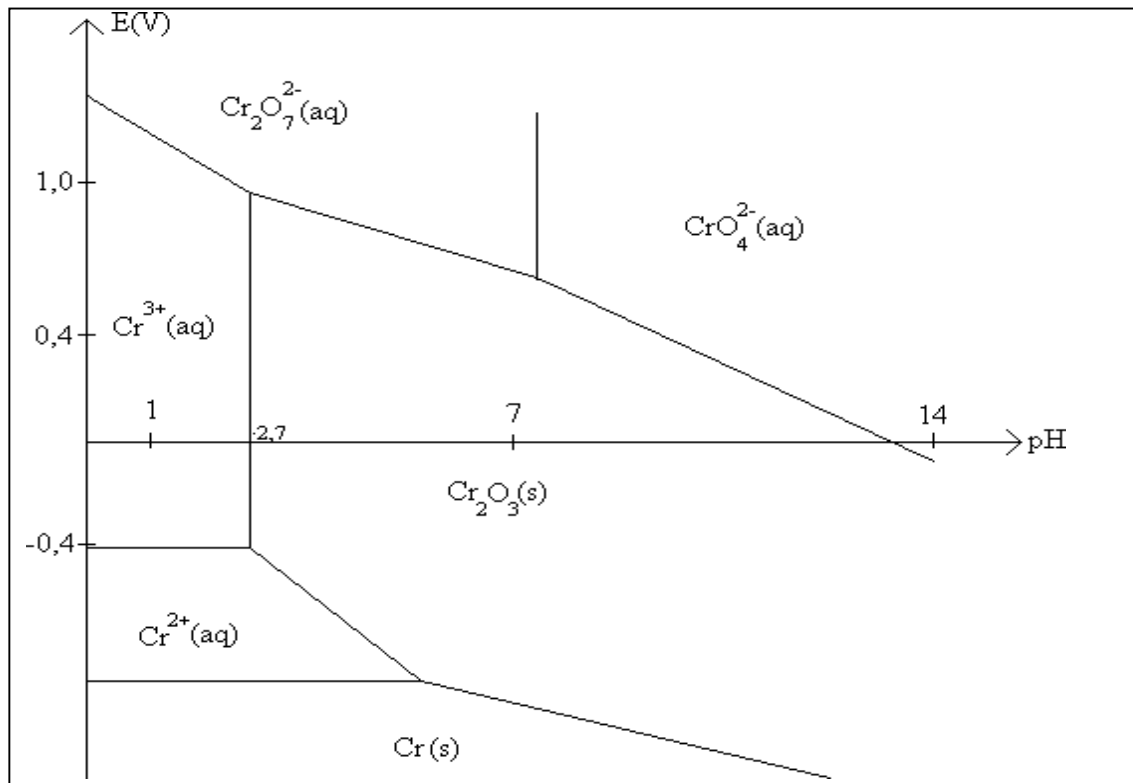


Figure1.2 : Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 1,0 mol/L) [13].

Les espèces monomériques (H_2CrO_4) de chrome sont reliées par une série des réactions de dissociation acides :



Avec les valeurs de pK qui sont -0.86 et 6.51 pour (Eq.1), (Eq.2) respectivement. La concentration de chacune de ces espèces dépend de deux paramètres : pH de l'eau polluée (l'effluent) et la totalité de Cr (VI) [14]. Les espèces monomériques (H_2CrO_4^0) 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 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (ion dimère, bichromate) a une couleur orange [14].

e) Le chrome hexavalent (VI)

Dans le milieu naturel, Le chrome Cr (VI) est fortement mobile dû à une hydrosolubilité élevée [15]. Il est essentiellement sous la forme : 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 du sol. 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 [16].

13.1.1 Effets de nuisance et réglementation du chrome

a) Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexavalent du chrome est la plus problématique [17] ; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme [18,19]. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [20]. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans l'eau. En outre, la norme nationale Algérienne a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à 0.05 mg/l (Norme OMS, 1993 ; Norme UE, 1998). La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation [11]. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III) [21]. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète [22].

L'absorption excessive de chrome (VI) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer [23]. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [24]. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac

dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoqué des cancers [25].

1.3.2 Les colorants

La présence des colorants dans les rejets PV représente un véritable danger pour l'être humain et son environnement en raison de leur stabilité chimique vis-à-vis des agents oxydant rayons UV, oxydant chimiques) et leur faible biodégradabilité [26].

Les rejets colorés peuvent causer divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes dû à leurs effets toxiques et cancérigènes et réduisent la pénétration de la lumière due à leurs couleurs, ainsi le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent les méthodes physico-chimiques, les méthodes chimiques, les procédés d'oxydation avancés (AOP), le traitement biologique [27], l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation [28]. Ces méthodes sont des alternatives potentielles à la dégradation des colorants en espèces moins dangereuses. Cependant ces méthodes ont des limitations et des inconvénients relatifs aux coûts, produits chimiques toxiques, etc. [29].

1.4. Procédés de traitement des rejets PV

Différentes technologies ont été rapportées dans la littérature le traitement des eaux usées dans lesquelles la concentration dépasse les niveaux autorisés. La sélection de l'un de ces procédés dépend de la faisabilité technique, de la rentabilité technico-économique et de la simplicité du procédé à retenir. Les techniques électrolytiques ont été largement développées comme options alternatives pour les traitements des eaux. L'avantage principal de ces procédés est leur compatibilité environnementale due au fait que le réactif principal, l'électron, est un réactif propre [30]. Les procédés électrolytiques incluent électrocoagulation, électroflottation, électro-oxydation, électroréduction, électrodialyse, etc.

Le procédé d'électrocoagulation (EC) a été largement appliqué à des effluents allant de matières colloïdales très fines à des suspensions de plus grandes tailles. Il est appliqué

aussi bien pour les matières organiques que les matières minérales et les métaux lourds [6]. En raison du regain d'intérêt pour cette technologie au cours des dernières années et des percées technologiques importantes qui en ont découlé, ce processus électrochimique se veut un passage de choix au traitement des eaux chargées en polluants.

En outre l'EF a été une alternative attrayante dans le domaine des eaux en raison de ses propriétés intéressantes de haute efficacité de séparation, de simple emploi et nécessite peu d'accessoires. L'électroflottation (EF) s'est avérée fortement souple comparativement à la sédimentation et les autres techniques de flottation [3,5]. L'EF est efficace dans l'élimination aussi bien des particules colloïdales et émulsions [3] que certains polluants organiques [6]

1.4.1 Procédé d'électrocoagulation

1.4.1.1 Principe de l'EC

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 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer figure 1.3 [31]. La coagulation est l'opération de déstabilisation des particules colloïdales en suspension par neutralisation de la charge surfacique négative responsable de la force de répulsion entre ces particules à l'aide des cations générés par le matériau de l'anode et des produits de leur hydrolyse. Les particules déstabilisées s'adsorbent sur les précipités tels que $\text{M}(\text{OH})_3$ et s'agglomèrent pour former des floccs ; c'est la floculation.

Le procédé peut être installé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. L'effluent passe à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles est appliqué un courant continu.

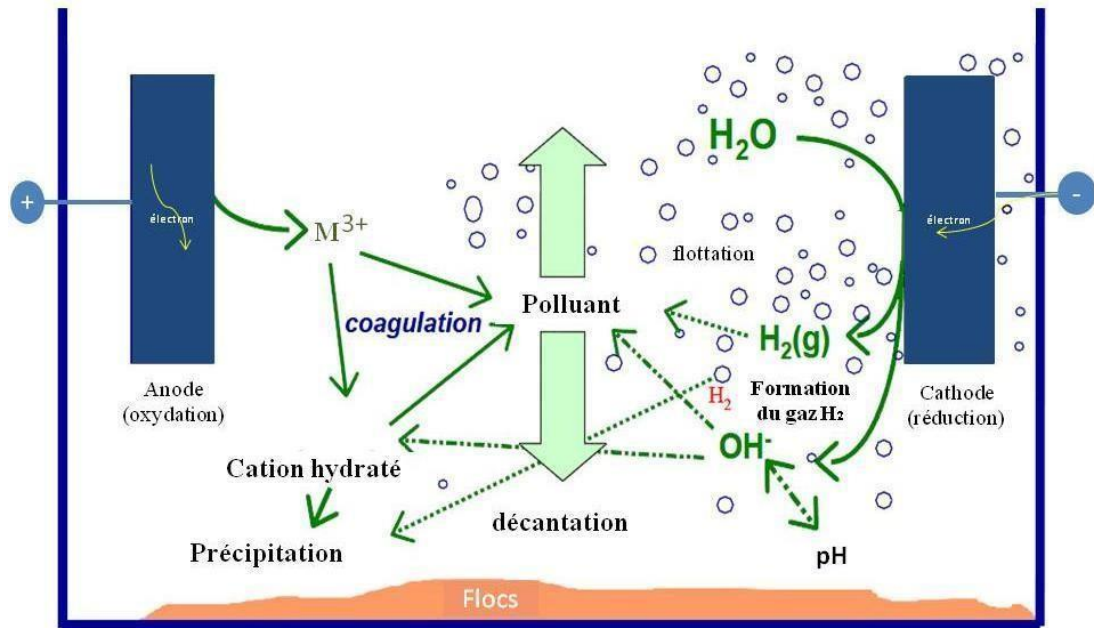
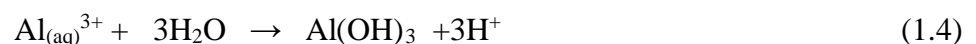


Figure 1.3 : Schéma du principe d'électrocoagulation.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé d'électrocoagulation. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [32]. Les principales réactions à l'intérieur de la cellule sont des réactions électrochimiques.

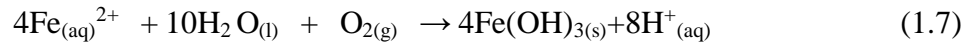
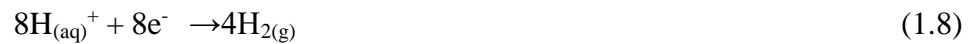
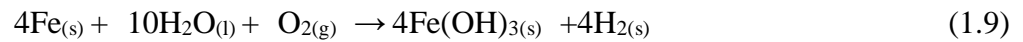
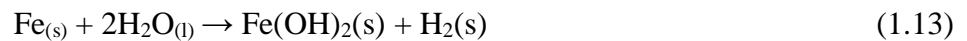
➤ Cas de l'aluminium

La dissolution électrolytique de l'anode d'aluminium produit des espèces monomères cationiques tels que Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ à pH faible, qui, à des valeurs de pH appropriées, sont converties en $\text{Al}(\text{OH})_3$ et éventuellement, polymérisées en $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ selon les réactions suivantes [33]:

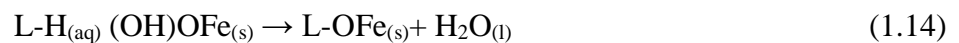


➤ Cas du Fer

Dans le processus électrolytique le fer est oxydé en hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_n$ où n est 2 ou 3. Deux mécanismes ont été proposés pour la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ [34].

Mécanisme 1Anode :Cathode :Réaction globale:**Mécanisme 2**Anode:Cathode:Reaction globale :

$\text{Fe}(\text{OH})_n$ produit, reste dans le flux aqueux comme une suspension gélatineuse, qui peut supprimer les polluants des eaux usées, soit par complexation ou par attraction électrostatique suivie par coagulation [27]. Dans le cas de complexation en surface le polluant agit comme ligand (L) pour se lier au fer hydraté :



Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anodes solubles. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [35].

On peut distinguer :

- Les mono complexes tels que : Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^-
- Les poly complexes tels que : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que Al(OH)_3 , Al_2O_3

Dans le cas du fer, on trouve les complexes tels que [24] :

- Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_4^- , FeO(OH) , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$.

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables.

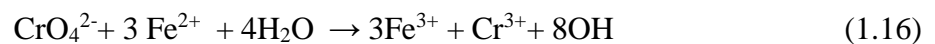
a) Mécanisme de l'électrocoagulation vis à vis Cr(VI)

➤ Cas du Fer

Dissolution du fer :



Réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} :



A la cathode :



Co-precipitation:



➤ Cas de l'aluminium

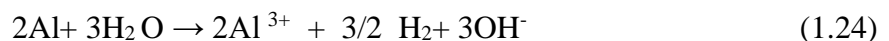
Dissolution d'Al :



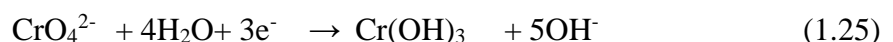
Electrolyse de l'eau :



Formation d' H_2 :



Cr^{6+} est réduit en Cr^{3+} :



1.4.1.2 Facteurs influençant l'EC

On peut remarquer dans la littérature que l'efficacité des processus EC dépend de manière significative des paramètres de fonctionnement. Il s'agit entre autres du type d'électrode, de la densité de courant, de la quantité de charge, du pH initial de l'effluent, de la conductivité initiale de l'effluent et du temps de rétention

a) Densité de courant

La densité de courant représente le rapport entre l'intensité de courant appliquée et la surface de l'électrode. Elle détermine le dosage du coagulant à l'anode et le dégagement d'hydrogène (H₂) à la cathode régie par loi de Faraday [36]. En général, l'augmentation de la densité du courant entraîne une amélioration de l'efficacité du traitement. Toutefois, Chen [37] suggère que lorsqu'un grand courant est appliqué, une perte de l'énergie électrique et une surchauffe de l'eau peuvent avoir lieu. En plus, selon lui, une intensité élevée peut causer une baisse du rendement faradique. Plusieurs travaux ont indiqué que l'augmentation de la densité du courant entraîne une augmentation du taux d'élimination de la turbidité et des polluants présents dans l'effluent et réduit le temps de traitement [38.39]

Le choix de la densité de courant doit être fait avec d'autres paramètres opératoires tels que le pH, la température, ainsi que le débit pour assurer un rendement élevé du courant. L'efficacité du courant pour l'électrode en aluminium peut être 120-140%, tandis que pour le fer est d'environ 100%.

b) pH initial

Le pH initial de l'eau à traiter est considéré parmi les facteurs opérationnels qui peuvent avoir une grande influence sur la qualité du traitement. Il détermine la conductivité de la solution, la dissolution de l'électrode et la formation d'hydroxydes dans le processus d'électrocoagulation [40]. L'effet du pH est profondément lié à la nature du polluant à éliminer ainsi que de l'électrode utilisée.

Les rendements de l'enlèvement des polluants ont été jugés les meilleurs à proximité de pH neutre utilisant l'électrode d'aluminium. Lorsque l'électrode de fer a été utilisée dans le traitement des eaux usées des imprimeries, du textile et des teintures, l'influent alcalin a donné de meilleures éliminations des couleurs, ainsi que de la DCO [6]. Golder *et al.* [41]

ont montré que les pH acides favorisent la réduction de Cr(VI) en Cr(III) par les ions ferreux générés par EC-Fe. Mollah et al. [42] préconisent un pH de 6,7 pour la décoloration par EC-Fe.

c) Effet du type et de la concentration d'électrolyte

Dans les processus électrochimiques, l'électrolyte de support est nécessaire dans la solution, ce qui évite les effets de migration et contribue à augmenter la conductivité de la solution, diminuant ainsi la chute ohmique et la consommation d'énergie [43.44.45]. Les ions chlorures sont le plus souvent utilisés dans les procédés d'EC afin d'améliorer la conductivité de la solution traitée et de neutraliser les anodes [46]. Il est donc recommandé que, parmi les anions présents, il devrait y avoir 20% de Cl⁻ pour assurer un fonctionnement normal de l'électrocoagulation dans le traitement de l'eau. Certains auteurs ont trouvé que l'augmentation de la concentration des chlorures accélère l'élimination de Cr (VI) [41].

d) Choix de l'électrode

La dissolution anodique, le pourcentage de polluant éliminé et le coagulant requis sont des paramètres qui jouent un rôle important dans le rendement du procédé d'électrocoagulation. Le choix du matériau de l'électrode est l'un des paramètres de contrôle de l'EC, qui influe non seulement sur les performances et l'efficacité du processus, mais aussi sur le coût. En règle générale, les électrodes en aluminium et en fer sont utilisées en raison des propriétés de coagulation des ions multivalents.

e) Conception d'une unité d'électrocoagulation

La conception d'une cellule d'électrocoagulation dépend des objectifs épuratoires à atteindre et des contraintes inhérentes à son installation pour une application particulière. Ce faisant, il existe pratiquement autant de concepts d'unité d'électrocoagulation qu'il y a d'articles scientifiques publiés dans ce domaine. Ces unités varient en taille, forme, mode opératoire, régime hydraulique, structure des électrodes, etc. Pour simplifier les démarches entre prises lors de la création d'unités d'électrochimie, une liste exhaustive des critères de conception qu'il faut considérer a été établie, la température d'opération, le régime opératoire, la technique d'agitation, le contrôle du flux énergétique, la source d'alimentation, la configuration et la géométrie des électrodes, l'espacement entre les électrodes, la technique de séparation des solides, etc. Certaines de ces caractéristiques ont une influence notable sur

le processus d'électrocoagulation. Pour clarifier leur importance au sein de ce processus, il est nécessaire de les passer en revue de manière détaillée [47].

1.4.1.3. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

L'électrocoagulation a été considérée comme un choix économique et écologique distinct pour le traitement de l'eau. L'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications parmi lesquels on cite :

a) Avantages

- Très bonne efficacité du procédé d'EC pour des polluants colloïdaux très fins. Avec d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées
- L'EC 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.
- Les boues produites par EC se décantent aisément et sont faciles à assécher parce qu'elles sont principalement composées d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques [48].
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations [49].

b) Inconvénients

- Les électrodes consommables sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, elles nécessitent un remplacement régulier [33, 50].
- Une conductivité élevée de l'eau usée à traiter est requise. De ce fait un ajout de sel (généralement NaCl) pour certains effluents faiblement conducteurs est indispensable [6]
- L'électrocoagulation est sans effet sur certains types de pollutions telles que celles dues à des fluides parfaitement miscibles à l'eau (exemple le benzène ou les solvants oxygénés) [6].

1.4.2 Procédé d'électroflottation

1.4.2.1. Principe de l'EF

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 (figure 1.4). En effet, le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de microbulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène. Ces gaz ainsi 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 écume à la surface, soutenue par les bulles de gaz, sous la quelle reste le liquide clair [27].

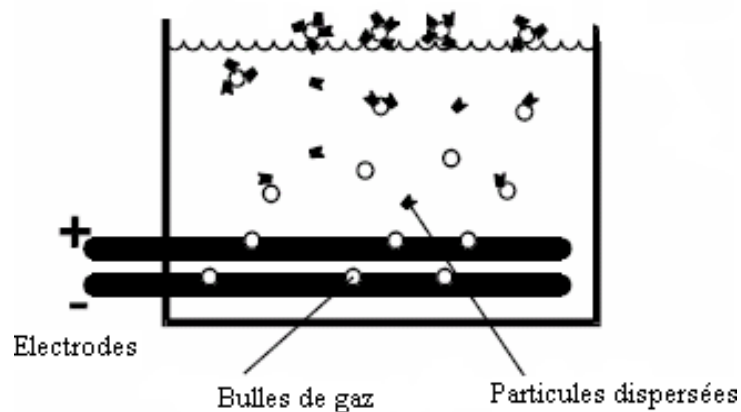


Figure 1.4 : Schéma du principe d'électroflottation.

Les réactions chimiques ayant lieu à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes [43] :

Réaction à l'anode :

Oxydation :



Réaction à la cathode :



1.4.2.2. Facteur influençant l'électroflottation

L'électroflottation est un procédé physico-chimique complexe vu le nombre important des paramètres qui peuvent influencer sa performance. Les bulles jouent un rôle crucial dans la séparation des solides de la phase liquide. Il apparaît évident que la taille des bulles est fortement liée au processus de séparation. Cette taille est donc un des principaux paramètres physiques influençant l'efficacité de l'électroflottation [51]. Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électroflottation tels que la composition de la solution, 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 [52]. Les principaux facteurs sont :

a) Densité de courant :

La densité de courant affecte l'efficacité de la récupération en agissant notamment sur la taille et le flux des bulles. Une baisse du diamètre des bulles de gaz a été constatée lors de l'augmentation de la densité de courant [53]. Dans une étude de séparation d'un mélange huile-eau par électroflottation, Hosny [52] a montré que le taux d'élimination de l'huile augmente avec l'augmentation du courant. Une valeur de courant optimale, de l'ordre de 1,2, a été enregistrée avec un maximum de récupération de 65,4%. Augmenter davantage le courant, jusqu'à 3,6A entraîne une baisse du taux d'élimination. Selon l'auteur, les meilleurs rendements sont obtenus avec un rapport important du volume de bulles par rapport au volume des particules en suspension. Un nombre élevé de bulles conduit à une coalescence ou une agrégation plutôt qu'à un attachement des bulles aux particules.

b) Nature des électrodes et leur état de surface

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électroflottation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé. Parmi les anodes les plus courantes on trouve le graphite et l'oxyde de plomb qui sont disponibles et à faible coût, mais désavantagées à la fois par une surtension de dégagement d'oxygène élevée et une faible durée de service. En plus, pour les anodes en oxyde de plomb la libération inévitable dans la solution de Pb^{2+} , ion très toxique, constitue un inconvénient majeur. Par ailleurs, l'utilisation du platine ou encore des grilles plaquées platine comme matériau anodique est envisageable. Cependant, leur coût très élevé rend leur emploi à l'échelle

industrielle très limité. Les anodes DSA type Ti/RuO₂ (électrodes de titane recouvertes d'oxyde de ruthénium) ont l'avantage de présenter une surtension relativement basse de dégagement d'oxygène [54], et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à 45 µm [33]. Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF [55].

c) Le pH de la solution

La variation de la taille des bulles dépend aussi bien du pH que de la nature de l'électrode. Les bulles d'hydrogène sont plus fines aux pH neutres, alors que pour les bulles d'oxygène, la taille augmente avec le pH. Dans le cas de la récupération de sphalérite, Lierena et al. [51], en utilisant une solution tampon, ont montré que le pH optimal se situe entre 3 et 4. Dans cette gamme, les bulles d'hydrogène sont plus fines et de l'ordre 16 µm. L'augmentation ou la diminution du pH en dehors de cette gamme conduit à une augmentation de la taille des bulles d'hydrogène. A pH 6, la moyenne de la taille des bulles est de 27µm, alors qu'elle est de 23µm à pH 2.

1.4.3. Applications de l'EC -EF au traitement des rejets chromatisés et colorés

L'EC-EF apparaît comme une technique prometteuse et de nombreux travaux de recherche sont en cours dans ce domaine.

Le tableau ci-dessous présente quelques travaux antérieurs sur l'élimination du Chrome hexavalent Cr (VI) du BM et turbidité par l'électrocoagulation et électroflottation EC-EF :

Tableau 1.1 : Quelques exemples d'application de l'EC-EF.

Effluent	Conditions Opératoires	Efficacité de Traitement	Type de réacteur	Réf
Rejet d'une solution aquatique	Intensité de courant= 3.2A pH= 7 V=50V	Rendement d'élimination de la turbidité =90%	Procédé continu combiné EC-EF en mode MP , Electrodes en Fe	[56]
Rejet synthétique contenant Cr(VI)	2,5 Faradays/m ³ et pH entre 5 et 8	Concentration finale en Cr total < à 0,5 mg/L.	Procédé continu combiné électrocoagulation et électroflottation, Electrodes en Fe	[57]
Effluent synthétique contenant sulfate de chrome basique (SCB)	t _{EC} = 50min I _{EC} =1000mA 1.82g/L de NaCl	99.9% d'efficacité BP 81.5% d'efficacité MP	Réacteur EC MP/ BP Electrode en Fe	[58]
Effluent synthétique contenant dichromate de potassium	0.5 g/l de NaCl pH=2.	Efficacité de 98-100%	Réacteur en batch EC Electrode en Fe, en Al et en Pt.	[59]
Effluent synthétique/ réel contenant Cr(VI)	pH entre 3 et 8 , Électrolyte NaCl ,NaNO ₃ Na ₂ SO ₄	97% d'efficacité avec Fe et 15% avec Al.	Réacteur EC en batch Electrodes en Fe et en Al	[60]
Effluent réel Bleu de méthylène (BM)	pH 7, 4g/L de de NaCl Densité de courant=17.36 mA/cm ² t _{EC} =12min	92.5% d'efficacité	Procédé EC/Flottation Electrodes en Fe	[61]
Effluent synthétique contenant le HF et Cr(VI)	pH= 2.5 à 11. I _{EC} = 300 à 600 mA. I _{EF} =150mA.	99% d'efficacité	Batch Réacteur EC-EF Electrodes en Fe et en Al.	[62]

CHAPITRE 2

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, seront présentés le matériel, les méthodes d'analyses et les outils utilisés dans cette étude pour l'évaluation des performances du procédé EC-EF. Les expériences ont été réalisées sur des solutions synthétiques enrichies en Cr(VI) et BM afin de déterminer l'influence des différents paramètres opératoires liés à l'efficacité du procédé.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Configuration du dispositif expérimental du procédé (EC-EF)

Le dispositif expérimental EC-EF est composé de deux cellules distinctes : une cellule d'électrocoagulation et une cellule d'électroflottation, en opérant en mode discontinu (figure 2.1)

❖ Cellule d'électrocoagulation

Le réacteur utilisé au cours de cette étude est un électrocoagulateur monopolaire mode batch. Il est constitué d'une cellule en plexiglas en forme parallélépipède faisant office de décanteur. Les électrodes utilisées sont toutes planes en forme carrée, parallèles, (anode et cathode), d'une dimension 10 x 10cm et de 2mm d'épaisseur. Cela correspond à une surface latérale d'électrode de $S=100 \text{ cm}^2$. Ces électrodes sont mises dans un support à plaquettes qui sera placé dans le réacteur. L'ensemble des électrodes consiste en cinq cathodes en inox intercalées par quatre anodes en aluminium et/ou en fer. L'acier inoxydable est utilisé comme cathode, car il est inattaquable dans ces conditions, électrochimiquement inerte et ne se prête pas à la corrosion dans les conditions considérées. En outre, l'emploi de l'acier inoxydable dans l'étape EC, assure une certaine flottation primaire et a été prouvé meilleur, à cet effet, que le fer et l'aluminium [63]. Les électrodes sont connectées, en mode monopolaire. Elles sont placées verticalement et plongées dans la solution aqueuse de 1500 ml. L'alimentation électrique stabilisée est assurée par un intensiomètre de marque WG-INSTEK modèle GPS-3030D. Le mélange de la solution dans la cellule électrolytique est assuré par un agitateur magnétique placé au fond du réacteur et situé entre les deux électrodes et cela afin d'assurer l'homogénéisation du milieu pendant l'électrocoagulation. Les

conditions sont choisies de façon à ce que la réaction anodique est la seule source de coagulants.

La cellule EC est illustrée schématiquement par la figure 2.1.a.

❖ Cellule d'électroflottation

La cellule EF est constituée des éléments suivants : un bac en plexiglas (14cm x 8cm x 42cm) et deux électrodes (5cm x 13cm), placées horizontalement en bas de la cellule. La cathode est une plaque en acier inoxydable perforée (65 perforations, de 5 mm de diamètre chacune). Ces perforations permettent le passage des bulles de gaz émanant de l'anode. Le choix est porté sur l'acier inoxydable comme matériau cathodique, pour son prix de revient relativement faible, sa stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiels et sa stabilité chimique en présence d'une grande variété de réactifs. L'anode DSA est en titane Ruthénie ; Ti/RuO_2 (substrat en titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium,). Elle est dotée d'une stabilité et d'une activité électrocatalytique remarquables. Les anodes DSA ont été appliquées avec beaucoup de succès dans l'électrochimie environnementale en particulier dans l'électroflottation et l'électrochloration [64]. L'anode est placée horizontalement en bas, à 1 cm du fond de la cellule, tandis que la cathode est placée parallèlement au-dessus, distante de 1cm. Un tel arrangement permettrait une dispersion plus ou moins uniforme des bulles au sein de la solution. Le point de prélèvement des échantillons est situé dans une position intermédiaire entre les électrodes et la surface supérieure de la solution à traiter (soit 5 cm en-dessus des électrodes).

La cellule EF est illustrée schématiquement par la figure 2.1.b.

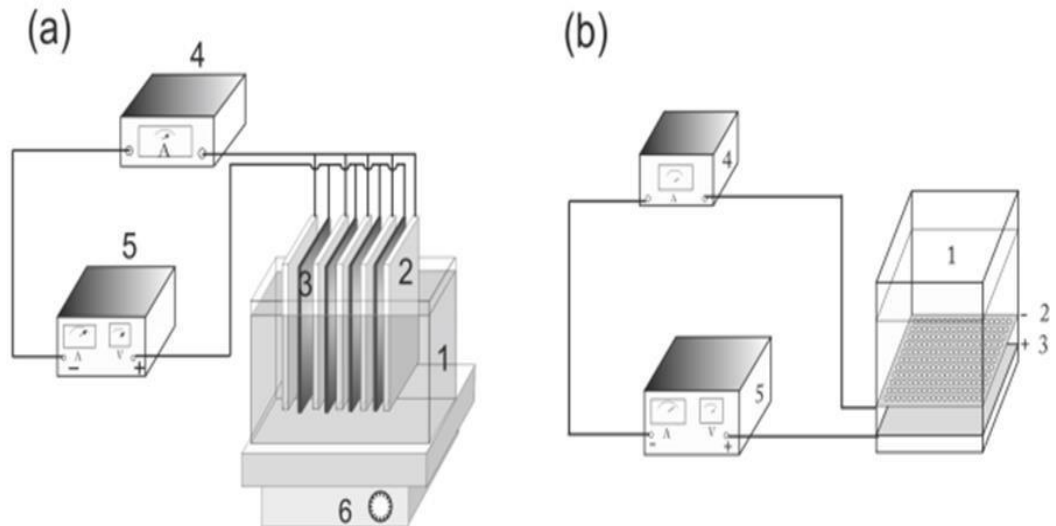


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental du procédé EC-EF

- (a) : Cellule d'électrocoagulation (1 : cellule électrolytique ; 2 : cathode ; 3 : anode ; 4 : ampèremètre ; 5 : générateur du courant ; 6 : agitateur magnétique).
- (b) : Cellule d'électroflottation (1 : cellule électrolytique ; 2 : cathode ; 3 : anode ; 4 : ampèremètre ; 5 : générateur du courant).

2.2.2 Nettoyage des électrodes

Avant chaque manipulation les électrodes subissent un traitement de surface dont les étapes sont les suivantes :

1. Polissage manuel à l'aide du papier abrasif pour éliminer les impuretés et les dépôts.
2. Rinçage à l'eau distillée.
3. Dégraissage à l'éthanol qui consiste à éliminer les polluants superficiels d'origine organique.
4. Rinçage à l'eau distillée.
5. Décapage à l'acide chlorhydrique HCl (10 % massique) qui consiste à éliminer les hydroxydes et les oxydes superficiels.
6. Rinçage à l'eau distillée.
7. Séchage dans l'étuve.

2.3 Réactifs chimiques utilisés

Le tableau suivant présente les formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux.

Tableau 2.1 : Réactifs utilisés avec leurs formules, masses molaires et leur emploi respectifs.

Produit	Formule chimique	Masse molaire	Emploi
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98 g/mole	Ajustement du pH, Dosage des échantillons
Acide Chlorohydrique	HCl	36,47 g/mole	Décapage des électrodes
Acide de diphynile-carbazide	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	242,28 g/mole	Analyse du chrome
Hydroxyde de sodium	NaOH	40 g/mole	Ajustement du pH
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19 g/mole	Source du chrome
Chlorure de sodium	NaCl	58,5 g/mole	Electrolyte support
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.85 g/mole	Source du couleur
Acétone	C ₃ H ₆ O	58.08 g/mole	Analyse du chrome

2.4 Méthodes d'analyse

2.4.1 Procédure expérimentale adoptée

L'étude a consisté à travailler sur des solutions synthétiques afin de mettre en évidence l'influence des différents paramètres inhérents au procédé électrolytique (Nature des électrodes, intensité de courant, temps de traitement, pH, concentration de l'électrolyte, concentration initiale). Des essais préliminaires ont été effectués avant toute série

d'expériences pour déterminer les conditions de travail. Les résultats sont exprimés en termes de taux d'élimination ((R(%)) qui est donné par :

$$R \% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (2.1)$$

Où,

C_0 : concentration initiale en mg/L.

C : concentration à l'instant t en mg/L.

Les solutions synthétiques préparées en Cr(VI)/BM sont introduites dans la cellule EC/EF pour le traitement. Les essais de l'étape EC ont été menés en mode batch. Après un traitement d'EC de 90 min., la solution traitée est immédiatement transvasée à la cellule EF. Pour les essais de l'étape EF, la valeur de l'intensité de courant était maintenue constante pendant tous les essais. Le chlorure de sodium a été utilisé comme électrolyte support. Les échantillons étaient extraits périodiquement et immédiatement filtrés sur un filtre seringue 0,45 μm afin de mesurer les concentrations en Cr(VI) et BM respectivement. L'évolution de la turbidité en fonction du temps a été réalisée sur des échantillons non filtrés et sans aucune décantation dans le but de suivre la clarification par flottation. Tous les essais ont eu lieu à la température de 22 °C

2.4.2. Mesure du pH

Le pH de la solution a été mesuré en utilisant pH mètre (HI8424) avec une sonde HI1131). Le pH-mètre est étalonné avec des solutions étalons de pH 4, 7 et 10.

2.4.3. Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre (2100Q) de marque HACH Instruments. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions étalons de turbidités 10 NTU 20 NTU, 100 NTU et 800 NTU.

2.4.4. Analyse du chrome (VI)

La concentration du Cr(VI) a été déterminée par la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazide [65]. La colorimétrie a été réalisée grâce à un spectrophotomètre DR 2500 (Hach) à la longueur d'onde $\lambda = 540 \text{ nm}$. Voir protocole d'analyse

en appendice A.2

2.4.5 Analyse du BM

La Concentration en BM est déterminée par lecture direct sur spectrophotomètre DR2500 (Hach) à la longueur d'onde $\lambda = 640$ nm. Avant chaque série d'analyse, il est nécessaire de procéder à l'étalonnage du, spectrophotomètre pour cela une courbe d'étalonnage est établie Voir appendice A.2

CHAPITRE 3

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Introduction

Plusieurs process sont utilisés dans le traitement de surface des plaquettes de silicium utilisées dans la fabrication des cellules solaires. Ces étapes de traitements engendrent des rejets à différents niveaux de contamination de pollution organique et inorganique. Ces derniers doivent être traités avant d'être rejetés. L'acide chromique est utilisé dans le décapage des plaquettes de silicium (méthode de Secco et yang) [66.67]. L'effluent issu de ce process contient ainsi des concentrations assez importantes de chrome hexavalent [68]. En plus, ces effluents contiennent différents polluants organiques tels que des complexants, des colorants, des solvants dont les concentrations sont nuisibles à l'environnement.

Dans ce chapitre, Les effets des différents paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé EC-EF ont été étudiés.

3.2. Étude de l'effet des paramètres opératoires influençant l'EC-EF

3.2.1 Effet de la nature du matériau anodique

Dans le procédé électrochimique de traitement des eaux, la sélection du matériau d'électrode approprié est critique car elle détermine les réactions qui auront lieu. Dans la présente étude la performance du procédé EC-EF a été évaluée avec la variation des électrodes sacrificielles en aluminium et en fer du réacteur d'électrocoagulation pour l'élimination simultanée du Cr(VI) et du BM présents dans l'effluent synthétique.

Différentes configurations d'anodes ont été envisagées pour réaliser les tests et cela en variant le nombre des plaques Al ou Fe du réacteur EC : deux configurations d'anodes pures : 4Al, 4Fe et 3 configurations d'anodes hybrides, 3Al-1Fe, 2Al-2Fe, 1Fe-3Al, alors que les cinq plaques d'acier inoxydable composant la cathode ne changent pas. Les résultats des essais EC-EF sur l'effet du matériau anodique sont portés sur le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Comparaison entre les différents matériaux anodiques dans le procédé EC-EF.

I_{EC} : 500 mA ; I_{EF} : 200 mA, $pH_0=3$; $[BM]_0=50\text{mg/L}$; $[Cr(VI)]_0=50\text{mg/L}$; t_{EC} 90min) ; t_{EF} ,90min
 Turbidité initiale= $334\pm 3\text{UTN}$; $[NaCl]=0,025\text{M}$

Anode	Etape EC				Etape EF			
	$R_{Cr} \%$	$R_{BM} \%$	pH_{fEC}	T_{fEC}	$R_{Cr} \%$	$R_{BM} \%$	pH_{fEF}	T_{fEF}
4Al	72.13 %	94.76%	7.3	78NTU	75.2%	100%	8.42	8.1
4Fe	100%	95.07%	7.65	136.5NTU	/	100%	10.25	20.7
3Al-1Fe	92.62%	84.96%	9.05	115NTU	100%	100%	8.97	13
3Fe-1Al	100%	84.83%	10.27	131NTU	/	100%	9.75	20
2Al-2Fe	100%	96.42%	9.4	95.6NTU	/	100%	8.76	18NTU

Pour tous les types d'anodes utilisées, une élimination simultanée plus ou moins importante de Cr(VI), BM et turbidité a été enregistrée. Par ailleurs, il est clair que l'efficacité du traitement est fortement dépendante du nombre de plaques Al et Fe constituant les électrodes. En utilisant des plaques Al seules (4Al), le rendement d'élimination du Cr(VI) est de 72.13% correspondant à une concentration finale de 13.85 mg/L après 90 minutes d'EC. Par remplacement d'une ou de deux plaques de fer, l'efficacité du traitement a augmenté et les valeurs de rendements correspondants sont : 92.62% et 100% respectivement. En utilisant seule les plaques de fer comme anode (4Fe) l'élimination est quasi complète (100%). En plus, en augmentant le nombre de plaques de fer la cinétique d'abattement de Cr(VI) devient plus rapide. Par conséquent, plus forte est la présence des composés de fer plus élevée est l'élimination de Cr(VI). Ces résultats sont en bonne adéquation avec ceux obtenus par Mouedhen et al. [59] et Aber et al. [60], Aoudj et al. [69] qui rapportent que le fer est très efficace pour l'élimination de Cr(VI) par EC, alors qu'avec l'aluminium, des résultats moins satisfaisants sont obtenus.

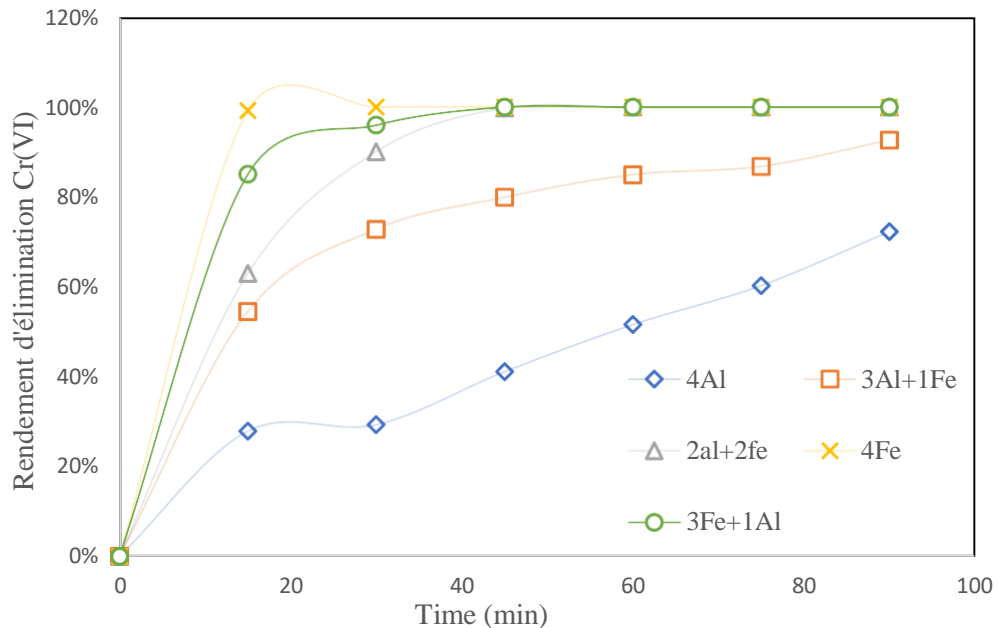


Figure 3.1 : Effet de la nature du matériau de l'anode sur l'élimination du Cr(VI)
 $[Cr(VI)]_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}_0=3$, $[NaCl]=0,025\text{M}$, $I_{EC}=500\text{mA}$, $t_{EC}=90\text{min}$.

Pour la réduction du BM, le meilleur rendement a été obtenu en utilisant l'anode hybride 2Al+2Fe après 90 minutes d'EC, toutefois la décoloration totale de l'effluent n'a pas été atteinte par le procédé d'électrocoagulation, un traitement supplémentaire de 30 minutes d'électroflottation est nécessaire pour atteindre une efficacité de traitement de 100%.

En suivant l'évolution de la turbidité au courant de l'étape d'EC, il a été enregistré qu'après 15 minutes d'électrolyse, la turbidité diminue légèrement. Par la suite, elle augmente au cours du traitement et cela en raison de la formation des floccs de coagulants en suspension. Il est à signaler que pour toutes les combinaisons étudiées, les valeurs finales après 90 minutes d'EC sont : 78.2, 95.6, 115, 131, 136.5 NTU pour 4Al, 2Al+2Fe, 3Al+1Fe, 3Fe+1Al, 4Fe respectivement, tandis qu'à l'étape d'EF la turbidité diminue jusqu'à des valeurs plus faibles, ce qui permet une nette clarification de la solution traitée. La clarification dépend aussi du matériau de l'anode, elle est importante en utilisant l'électrode d'aluminium, une valeur de 8.1 NTU a été enregistré pour l'anode 4Al après 90 minute d'EF, alors que pour 2Al+2Fe, 3Al+1Fe, 3Fe+1Al, 4Fe la turbidité était de 18, 20, 13, 20.7 NTU respectivement.

Dans des travaux antérieurs, il a été démontré que les électrodes en Al donnent une meilleure clarification que les électrodes en Fe [4]. Chen *et al.* [5] ont trouvé que l'effluent traité par des électrodes en aluminium est très clair et stable, alors que celui traité avec des électrodes en fer devient trouble en raison de la présence des espèces de fer. [70]. Gao et al. [57] ont trouvé que l'introduction de plaques d'aluminium dans une cellule EC-Fe améliore la flottabilité dans la cellule EF combinée.

Par ailleurs, on peut aussi observer qu'avec les plaques 4Al, une augmentation du pH de la valeur initiale de 3 vers 7.3 a lieu. Une observation similaire a été faite pour les plaques 4Fe. On remarque que le pH final atteint la valeur de 10.25 en fin de traitement. En effet, d'après les travaux précédents, l'augmentation du pH est plus importante dans le cas de l'EC-Fe que dans le cas de l'EC-Al [71].

Le pH augmente en raison de la production des ions hydroxyles à la cathode suivie du dégagement d'hydrogène (Eq 3.1).



Sur la base des résultats obtenus, deux conclusions ont été retenues :

- La partie essentielle de l'élimination des deux polluants par EC-EF se fait dans l'étape EC.
- L'anode hybride **2Al-2Fe** présente un compromis pour l'élimination concomitante du Cr(VI), BM et turbidité. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, le choix est fait sur cette anode pour l'étude des effets des paramètres opératoires.

3.2.2. Effet du temps de traitement par EC-EF

Le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur l'efficacité du traitement. Afin d'évaluer l'effet du temps d'électrolyse sur l'élimination simultanée des Cr(VI), BM et turbidité, des essais d'EC-EF ont été réalisés à 500 mA pendant 180 minutes et les prélèvements ont été effectués à une fréquence de 15 minutes.

Les résultats correspondants sont présentés dans la figure 3.2

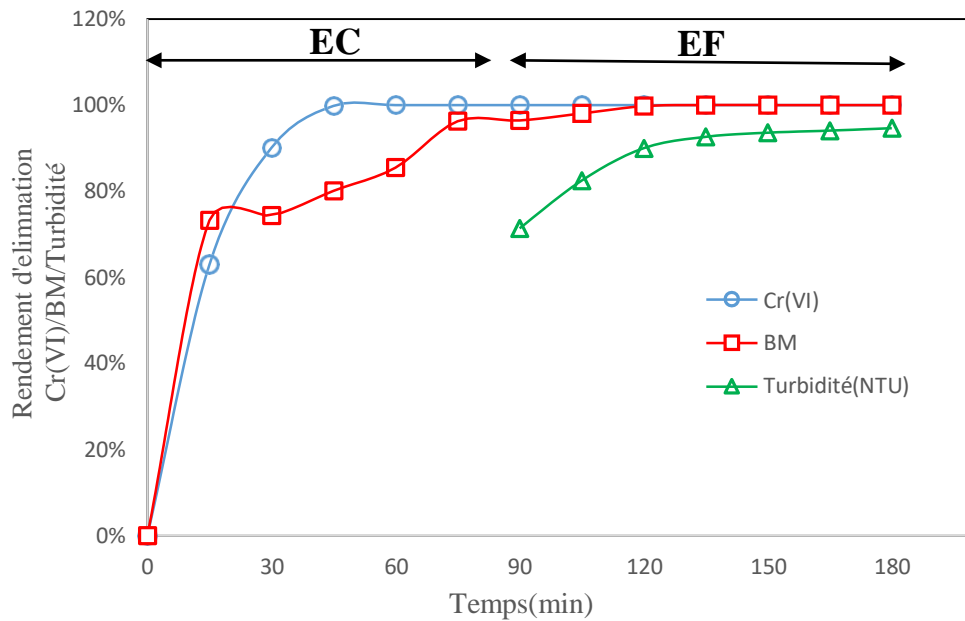


Figure 3.2 : Évolution du Cr (VI) du BM et de la turbidité en fonction du temps au cours du traitement EC-EF. $[\text{Cr(VI)}]_0=50 \text{ mg/L}$; $[\text{BM}]_0=50 \text{ mg/L}$; turbidité initiale= $334\pm 2 \text{ UTN}$; $\text{pH}_0=3$, $[\text{NaCl}]=0,025\text{M}$; $I_{\text{EC}}=500\text{mA}$, $t_{\text{EC}}=90\text{min}$; $I_{\text{EF}}=200\text{mA}$; $t_{\text{EF}}=90 \text{ min}$; anode, 2Al-2Fe .

La figure 3.2 montre l'efficacité d'abattement du Cr (VI). La valeur maximale de l'efficacité du procédé quant à la réduction en Cr (VI) est atteinte pour un temps d'électrocoagulation de 60 minutes avec un taux d'abattement égale à 100%. Au fil du temps, une plus grande quantité de coagulant s'accumule à l'intérieur du réacteur d'EC, ce qui est responsable de l'élimination élevée du Cr (VI).

L'observation de la figure 3.2 permet également de conclure que l'augmentation du temps d'électrolyse augmente le pourcentage d'élimination du BM. Un taux d'efficacité de traitement de 96.42% a été enregistré après 90 minutes d'EC. Une décoloration totale a été obtenue après 15 minutes d'EF.

Les résultats obtenus en ce qui concernent la turbidité montrent une élimination suffisante par EC-EF qui baisse jusqu'à 18 NTU correspondant à un pourcentage d'élimination total de 94.61 %. Il est à noter que le rendement d'élimination de la turbidité a atteint la valeur de 71.37% après 90 minutes d'EC minutes de traitement. L'étape de l'EF a permis une nette amélioration de l'élimination de la turbidité avec un taux d'abattement égale à 94.61%. Une clarification importante est alors atteinte(Figure3.3)



Figure 3.3 : Photo représentative de l'effet du procédé EC-EF sur la réduction du Cr(VI) et du BM

3.2.3 Effet de l'intensité du courant

Dans tous les procédés électrochimiques l'intensité du courant est un paramètre de fonctionnement important. C'est le paramètre opérationnel clé qui affecte le temps de réponse du système et qui influe sur le mode de séparation des polluants dominants [72]. Elle a une influence significative sur l'efficacité du procédé d'EC car elle détermine le taux de production d'espèces coagulantes, la production de bulles et la croissance des floccs [73].

Afin d'évaluer l'effet de l'intensité de courant sur les performances du procédé EC-EF, en utilisant l'anode $2Al+2Fe$, des expériences ont été effectuées en appliquant des intensités de courant (EC) suivantes : 400 mA, 500 mA, 600mA, 800 mA. Il est à noter que le courant dans l'étape EF a été maintenu à 200 mA. Ceci afin d'assurer la meilleure clarification.

Les résultats de la figure 3.4(a) indiquent que le taux de réduction du Cr(VI) est très sensible à ce paramètre. L'élimination est plus rapide lorsque l'intensité de courant est plus élevée. Pour toutes les intensités étudiées, 60 min de traitement sont suffisantes pour une élimination complète du Cr (VI). Des intensités de courants plus élevées génèrent des quantités plus élevées de coagulant générées par l'anode et par conséquent une augmentation de l'élimination du polluant. Ces résultats sont en bon accords avec les travaux antérieurs [6]

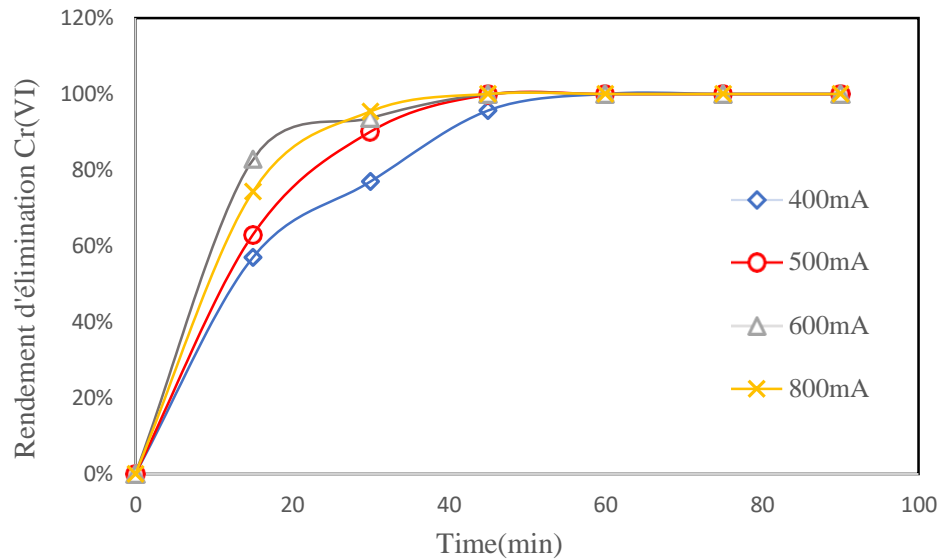


Figure 3. 4 (a) : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du Cr(VI)
 $[\text{Cr(VI)}]_0 = 50\text{mg/L}$; $[\text{BM}]_0 = 50\text{mg/L}$ $\text{pH}_0 = 3$, $[\text{NaCl}] = 0,025\text{M}$, $t_{\text{EC}} = 90\text{min}$.

À partir de la figure 3.4(b), on peut constater que l'efficacité d'élimination du BM augmente aussi avec l'augmentation de l'intensité du courant, elle passe de 80.63% à 96.12% lorsque l'intensité du courant passe de 400 mA à 800mA pour un temps d'électrolyse égale à 60 minutes. À mesure que l'intensité du courant augmente, le taux de dissolution du métal augmente selon la loi de Faraday, par conséquent, davantage de coagulants sont produits en solution [74]. Golder et al. [58*] ont constaté qu'à mesure que la densité du courant augmente jusqu'à 24 mA/cm^2 , une élimination presque complète de la couleur du bleu de méthylène est enregistrée. Une tendance semblable a été observée pour l'élimination des autres types de colorants par EC dans des travaux antérieurs [75,76]. L'étape de l'électroflottation a permis une réduction complète du BM d'où une décoloration de la solution d'effluent. Cette réduction est probablement due d'une part à la coagulation par les floccs d'aluminium et de fer et d'autre part à l'oxydation par chloration en raison de la présence des chlorures dans la solution à traiter.

En effet au niveau de l'anode, en plus de la production de l'oxygène (Eq 1.12) les chlorures sont oxydés en Cl_2 qui donne naissance à l'ion hypochlorite, un oxydant fort, selon les réactions suivantes ;



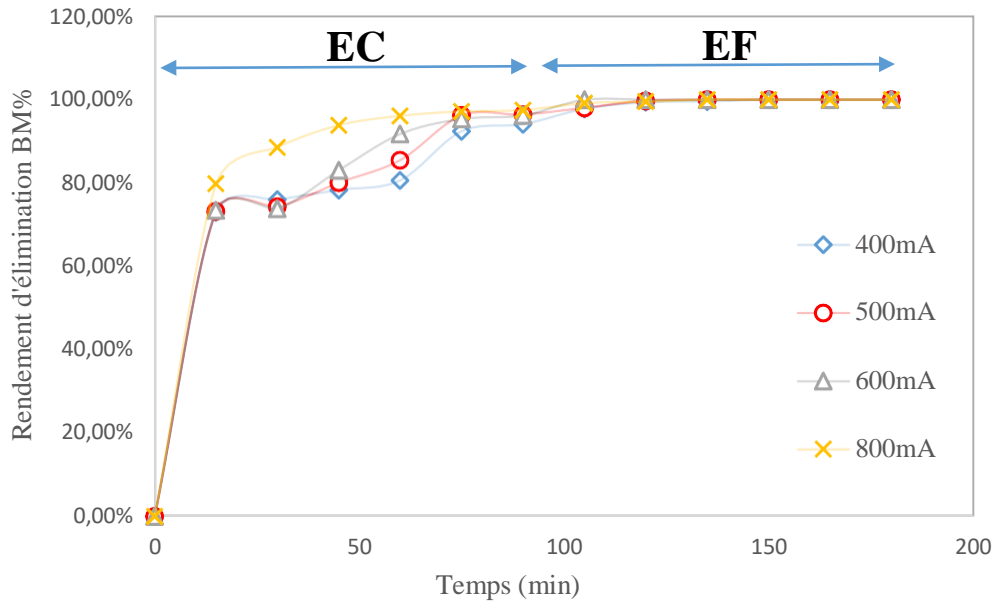


Figure 3.4 (b) : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du BM.
 $[BM]_0=50\text{mg/L}$; $[\text{Cr(VI)}]_0=50\text{mg/L}$ $\text{pH}_0=3$, $[\text{NaCl}]=0,025\text{M}$, $t_{\text{EC}}=90\text{min}$. $I_{\text{EF}}=200\text{mA}$,
 $t_{\text{EF}}=90\text{min}$

L'augmentation de l'intensité du courant induit généralement une augmentation du taux d'élimination de la turbidité selon Adamovic et al [77]. Dans cette partie de notre étude, le taux de réduction de la turbidité est passé de 94,58% à 97,60% qui correspondent respectivement à des valeurs de 18,1 et 8 NTU quand l'intensité du courant est passée de 400 mA à 800 mA après 180 minutes d'EC-EF.

3.2.4. Consommation d'énergie électrique

La consommation d'énergie électrique est l'un des paramètres économiques fondamentaux dans un procédé électrochimique. L'énergie du procédé combiné d'EC-EF est calculée à travers Eq 3.5

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{EC}} + \mathbf{E}_{\text{EF}} \quad (3.5)$$

$$\mathbf{E}_{(\text{EC})} = \frac{\mathbf{U}(\text{EC}) \times \mathbf{I}(\text{EC}) \times \mathbf{t}(\text{EC})}{\mathbf{V}} \quad (3.6)$$

$$\mathbf{E}_{(\text{EF})} = \frac{\mathbf{U}(\text{EF}) \times \mathbf{I}(\text{EF}) \times \mathbf{t}(\text{EF})}{\mathbf{V}} \quad (3.7)$$

Avec :

- E : La consommation énergétique globale en kWh /m³
- U_{EC} : Le voltage dans la cellule EC en volt (V) ;
- U_{EF} : Le voltage dans la cellule en EF en volt (V)
- I_{EC} : Le courant appliqué en EC en ampère (A) ;
- I_{EF} : Le courant appliqué en EC en ampère (A) ;
- t_{EC} : Le temps d'électrocoagulation (h)
- t_{EF} : Le temps d'électrocoagulation (h)
- V : Volume de la solution traité (m³)

Le tableau suivant regroupe les paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de l'intensité de courant sur l'enlèvement du Cr(VI), BM et turbidité par le procédé d'EC.

Tableau 3.2 : Paramètres mesurés lors de l'étude de l'effet de l'intensité du courant sur l'EC-EF

Paramètres	Valeurs			
Intensité (mA)	400	500	600	800
Densité du courant (A/m ²)	74.04	92.59	111.11	148.14
Temps _{EC} (min)	90	90	90	90
Rendement Cr(VI) %	100	100	100	100
Rendement BM %	94.11	96.42	96.23	97.5
Rendement Turbidité%	64.45	74.37	96.23	70.20
Tension (V)	1.2	1.4	1.5	1.8
E (KWh/m ³)	1.495	1.692	1.892	2.455

Bien que l'élimination concomitante du Cr(VI) et BM a été améliorée par l'augmentation de l'intensité du courant, cette dernière a aussi augmenté la consommation d'énergie où les résultats montrent que lorsque l'intensité du courant passe de 400mA à 800mA, la consommation d'énergie augmente de 1.495 à 2.455 KWh/m³ respectivement.

Lorsque des intensités de courant élevées sont appliquées, l'efficacité d'élimination du Cr(VI) et BM est proportionnelle. Cependant, davantage de boues sont également produites en raison de la vitesse de dissolution élevée de l'anode. De ce fait le coût du processus de traitement accroît [78]. En tenant compte de tous ces facteurs, le choix de

l'intensité permettant une élimination simultanée des Cr(VI), BM, turbidité et une consommation d'énergie moindre s'est porté vers l'intensité de 600 mA.

Dans les expériences ultérieures une intensité de 600mA correspondante à une densité de courant de 111.11 (A/m²) est adoptée.

3.2.5. Effet du pH initial

Le pH initial de la solution est un paramètre influençant fortement la performance du procédé électrochimique [79] car il affecte la conductivité de la solution, le potentiel zêta et la dissolution anodique [80]. Afin d'étudier l'effet du pH sur le processus d'EC-EF, le pH initial de l'effluent a été ajusté aux valeurs suivantes : 3, 6 et 9 .Le tableau 3.3 présente les résultats obtenus lors des mesures des concentrations des polluants étudiés et autres paramètres suivis.

Tableau 3.3 : Paramètres mesurés afin d'évaluer l'effet du pH initial sur l'efficacité du procédé d'EC-EF

Paramètres	Valeurs EC			Valeurs EF		
	3	6	9	9.80	10.09	9.92
pH initial	3	6	9	9.80	10.09	9.92
pH final	9.80	10.09	9.92	9.64	10.14	10.25
Intensité (mA)	600	600	600	200	200	200
Temps (min)	90	90	90	90	90	90
Tension(V)	1.5	1.6	1.5	4.3	4.6	4.5
[Cr(VI)] Finale (mg/L)	0	0	0	0	0	0
Rendement % Cr(VI)	100	100	100	100	100	100
[BM] finale (mg/L)	1.505	4.481	6.551	0	0	0
Rendement% BM	96.23%	89.81	83.62	100	100	100
Turbidité initiale(NTU)	334	360	300	93.7	161	275
Turbidité finale(NTU)	93.7	161	275	14.6	8	24
Rendement turbidité	71.94	55.27	8.33	84.41%	98.03	91.27

La figure 3.5(a) montre l'effet du pH de la solution sur le taux d'abattement du BM. D'après les résultats obtenus, il a été constaté que la meilleure efficacité de traitement a été enregistrée à pH= 3 avec un rendement d'élimination par EC égale à 96.23%. D'autre part,

une diminution du taux d'élimination est observée à pH =9 dont le pourcentage d'abattement est 83.62%.

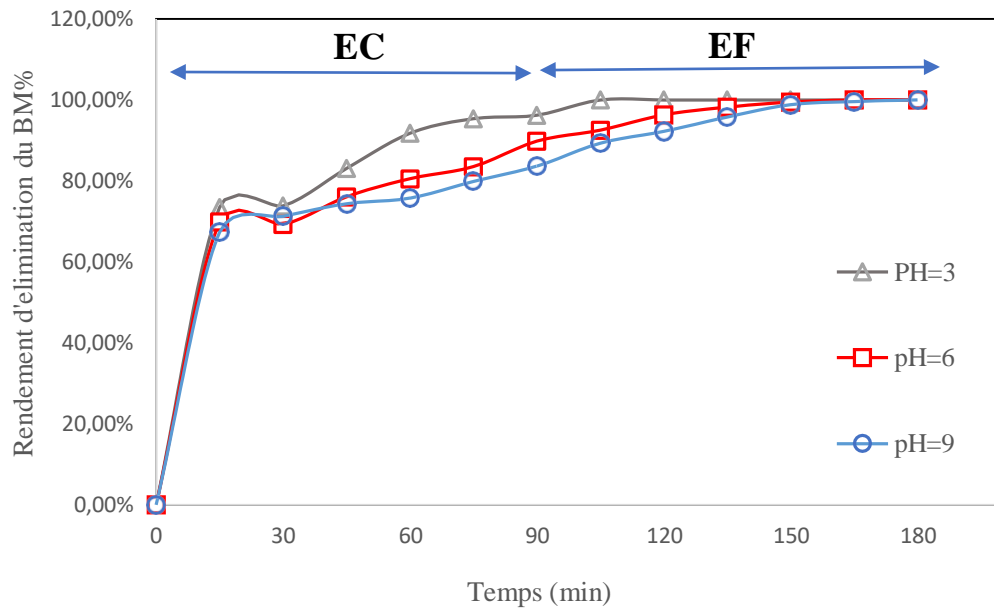


Figure 3.5(a) : Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du BM.

$I_{EC}=500\text{mA}$, $t_{EC}=90\text{min}$, $I_{EF}=200\text{mA}$, $t_{EF}=90\text{min}$, $[\text{NaCl}]_0=0,025\text{M}$, $2\text{Al}-2\text{Fe}$

L'étude de l'effet du pH sur l'abattement du Cr(VI), Figure 3. 5(b) a révélé que les meilleurs résultats en terme de réduction du Cr(VI) étaient à pH acide (pH=3). Une élimination totale a été obtenue après 45minutes seulement. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés par des travaux précédents. Ainsi, Barrera-Diaz et al [81] ont trouvé que le milieu acide est très favorable pour l'élimination du Cr(VI) et ont proposé un pH de traitement égal à 2. De même pour Gao et al et Golder et al [57.58] qui ont démontré que les pH acides favorisent la réduction du Cr(VI) en Cr(III) par les ions ferreux. Cependant Narayanan et Ganesan [82] ont constaté que l'élimination efficace du Cr(VI) a été réalisée lorsque le pH initial était proche de 8.

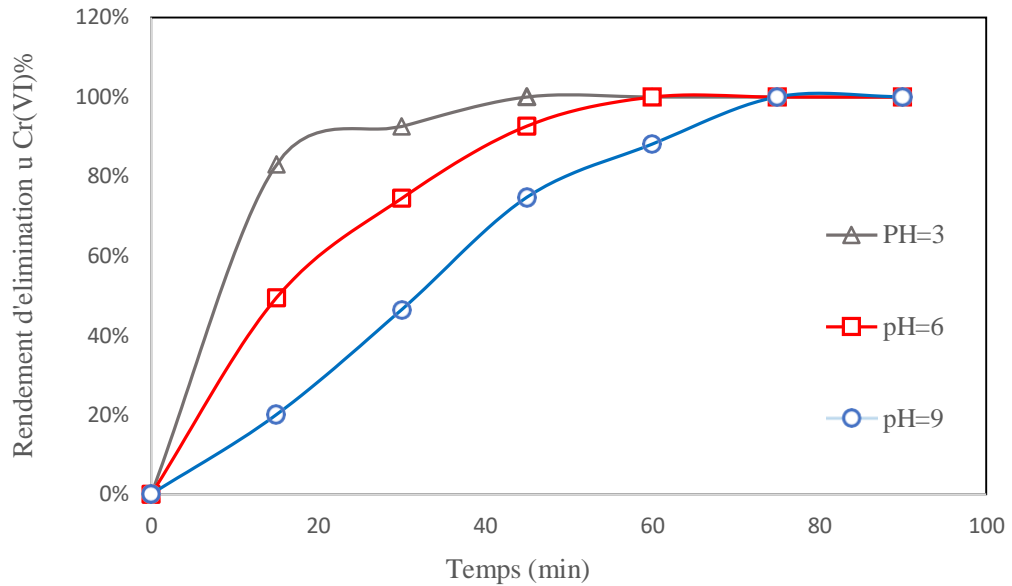


Figure 3.5(b) : Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du Cr(VI)

De plus, il a été constaté que le pH final EC augmente régulièrement au cours du processus d'électrocoagulation jusqu'à un pH basique.

Sur la base des conclusions un pH=3 offre les meilleurs rendements d'élimination du Cr(VI) et du BM et qui sera maintenu pour la suite de cette partie d'étude.

3.2.6 Effet de la concentration initiale

L'industrie photovoltaïque déverse des effluents à différents niveaux de contamination, en fonction du processus de fabrication des plaquettes de silicium. Par conséquent, la qualité de l'effluent change continuellement. Dans ce contexte une série d'expériences a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales et gardant les autres paramètres constants.

a) Effet de la présence du Cr(VI) sur l'élimination du BM

La figure 3.6 montre l'effet de l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI) sur le rendement d'élimination du BM. On peut noter que le rendement d'élimination du BM est affecté par la présence du Cr(VI). La présence du Cr(VI) exerce un effet relativement négatif sur l'efficacité d'élimination de BM. Cet effet est prononcé par l'augmentation de la concentration en Cr(VI). Le rendement d'élimination du BM est 93.39% après 90 min d'EC

et atteint les 100% après 130 minutes d'EC-EF et cela pour une concentration initiale en Cr(VI) de 100 mg/l, alors qu'avec une concentration de Cr(VI) inférieure ou égale à celle du BM le rendement d'élimination du BM est 96% et 99.55% respectivement. Cet effet peut être expliqué par une compétition d'adsorption entre le BM et CrO_4^{2-} et sur les sites positifs de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$

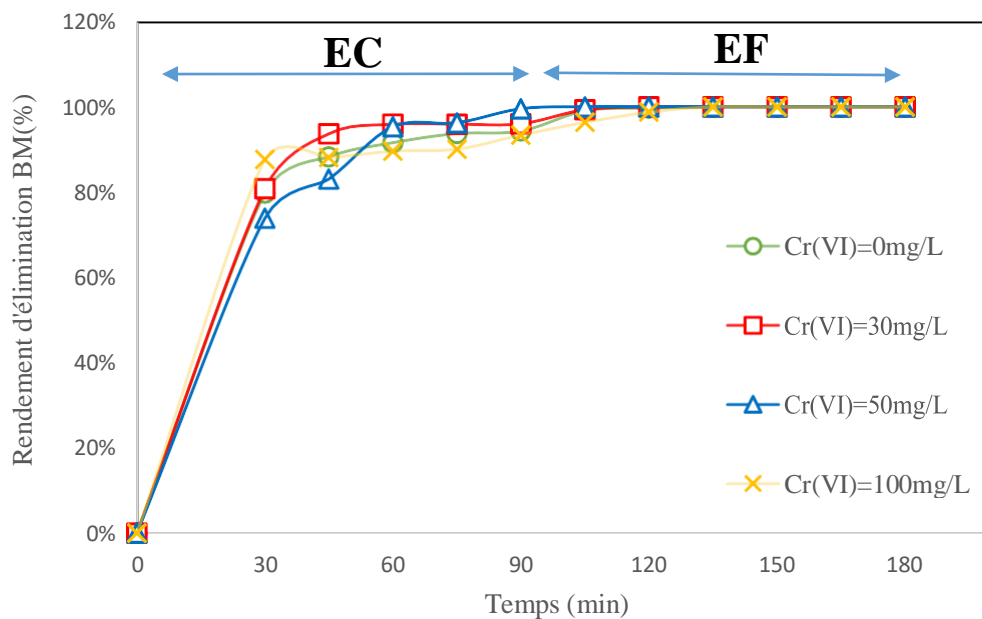


Figure 3.6 : Effet de la concentration initiale en Cr(VI) sur l'élimination de BM
 $[\text{BM}]_0 = 50\text{mg/L}$ $\text{pH}_0 = 3$, $[\text{NaCl}] = 0,025\text{M}$, $I_{\text{EC}} = 600\text{mA}$, $t_{\text{EC}} = 90\text{min}$, $I_{\text{EF}} = 200\text{Ma}$, $t_{\text{EF}} = 90\text{min}$

b) Effet de la présence du BM sur l'élimination du Cr(VI)

La figure 3.7 montre l'effet de l'augmentation de la concentration initiale du BM sur le rendement d'élimination du Cr(VI). On peut noter que le rendement d'élimination du Cr(VI) est affecté par la présence du BM. La présence de BM exerce un effet favorable sur le rendement d'élimination du Cr(VI) si la concentration initiale de BM est inférieure ou égale à la concentration initiale du Cr(VI). Une réduction complète en Cr(VI) est atteinte après seulement 45 minutes d'EC/EF ; par contre si elle est supérieure le BM va affecter défavorablement sur le rendement d'élimination du Cr(VI) ou il faut plus de temps pour atteindre une élimination totale soit 135 minutes d'EC-EF.

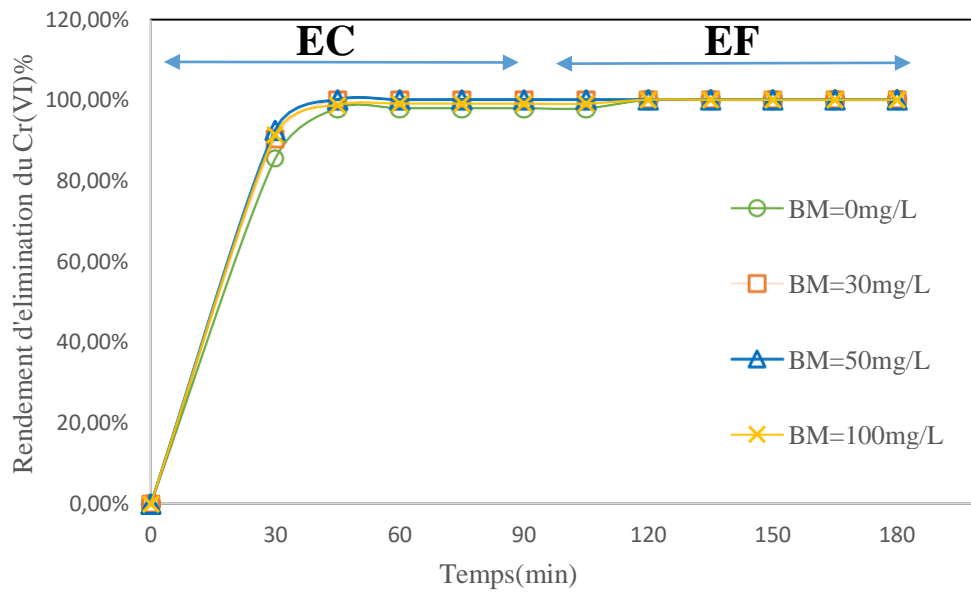


Figure 3.7 : Effet de la concentration en BM sur l'élimination de Cr(VI)

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 3$, $[\text{NaCl}]_0 = 0,025 \text{ M}$, $I_{\text{EC}} = 600 \text{ mA}$, $t_{\text{EC}} = 90 \text{ min}$, $I_{\text{EF}} = 200 \text{ mA}$, $t_{\text{EF}} = 90 \text{ min}$

Il est également évident d'après les figures 3.4 et 3.5, que l'élimination à la fois de Cr(VI) et du BM est sensible à la modification de leur concentration initiale.

3.2.7. Effet de la concentration de NaCl

La présence de NaCl comme électrolyte pendant l'EC est essentielle, car les chlorures agissent comme ions anti passivant et minimisent la passivité de l'anode et augmente par conséquent la quantité de coagulants libérés. En outre, le NaCl augmente la conductivité de la solution.

Dans la présente étude, le NaCl a été choisi comme électrolyte support en raison de son prix avantageux et de sa faible toxicité et aussi son omniprésence dans les effluents réels

L'effet de diverses concentrations de NaCl sur l'élimination simultanée du Cr(VI), BM et turbidité est illustré à la figure 3.8 (a), (b)

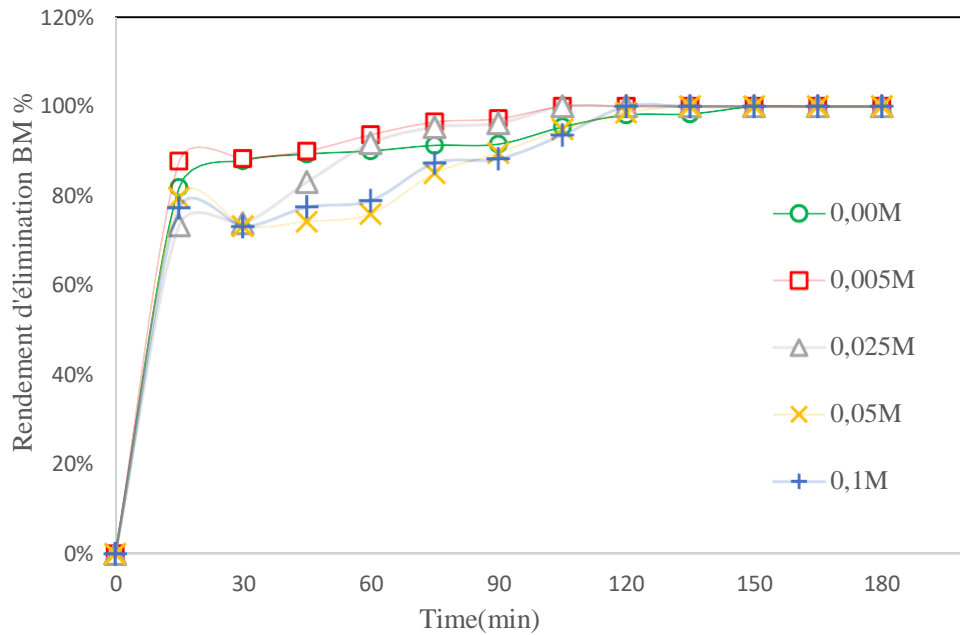


Figure 3.8(a) : Effet de la concentration de l'électrolyte sur le Rendement d'élimination du BM par EC-EF. $[BM]_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}_0=3$, $I_{EC}=600\text{mA}$, $t_{EC}=90\text{min}$. $I_{EF}=200\text{mA}$, $t_{EF}=90\text{min}$

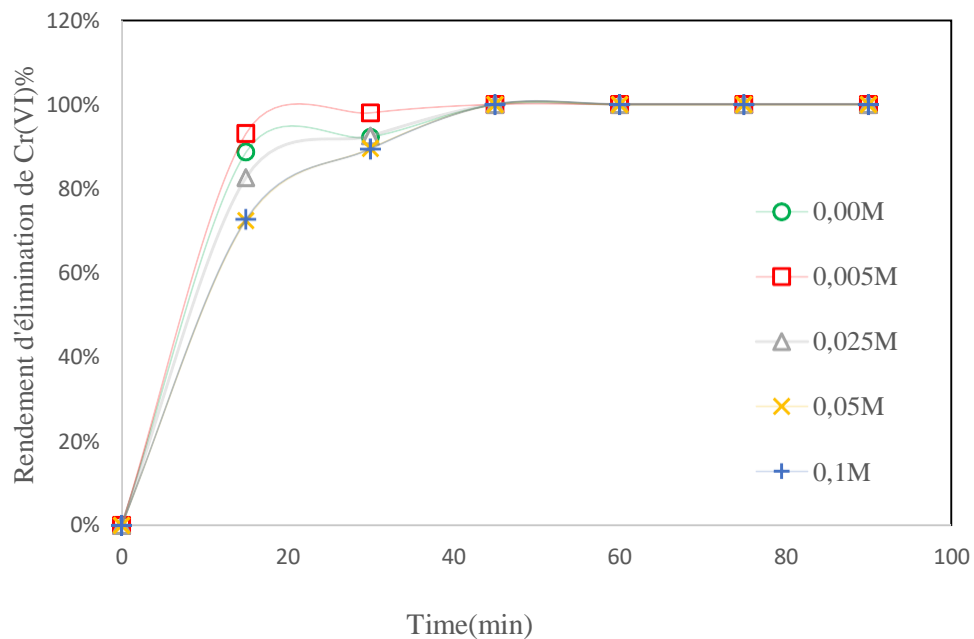


Figure 3.8(b) : Effet de la concentration de l'électrolyte sur le Rendement d'élimination du Cr(VI) par EC/ F. $[Cr(VI)]_0=50\text{mg/L}$; $\text{pH}_0=3$, $I_{EC}=600\text{mA}$, $t_{EC}=90\text{min}$. $I_{EF}=200\text{mA}$, $t_{EF}=90\text{min}$

Les résultats de la figure 3.8(a) montre l'effet de la concentration initiale de NaCl sur le pourcentage d'élimination du BM. En ajoutant une concentration de NaCl égale à 0.005M, le taux d'abattement du BM augmente de 91.57 à 97.21 % après 90 minutes d'électrolyse. Une légère diminution de l'efficacité de traitement a été enregistrée en passant d'une concentration de 0.005M à 0.0025M (96.23%). Toute augmentation de

la concentration de NaCl au-delà de 0.0025M entraîne une légère augmentation du pourcentage d'élimination de la couleur. Une même tendance a été obtenue avec Daneshvar et al. [83], qui ont trouvé que l'augmentation de la conductivité au-delà d'une certaine valeur a un effet négligeable sur le pourcentage d'efficacité d'élimination des colorants étudiés.

De ce fait une augmentation au-delà de cette valeur de la concentration en NaCl provoque une diminution des performances de l'électrocoagulation. En effet, plusieurs auteurs sont arrivés à la même conclusion [84.85].

D'autre part, d'après la figure 3.8(b) l'élimination du Cr(VI) est quasi totale après 45 minutes d'EC dans toutes les concentrations étudiées. Une légère amélioration d'efficacité a été enregistrée en ajoutant une concentration de NaCl de 0.005M ou le pourcentage d'élimination est passé de 88.66 à 93.98%. Au-delà de cette valeur le rendement d'efficacité diminue. En effet, il a été observé dans le travail de Bensadok et al. [86] que lorsque la concentration en NaCl augmente jusqu'à une certaine valeur, l'efficacité d'élimination des polluants par EC augmente. Toutefois, une augmentation supplémentaire de NaCl conduit à la baisse de l'élimination.

Les résultats de l'étude de l'effet de la concentration de NaCl en fonction du temps sur l'enlèvement de la turbidité à un courant de 600mA ont montré que les rendements d'éliminations optimales de la turbidité résiduelle étaient 98.51%, 95.62% , 97.13% et 95.94% correspondants à 8, 14.6, 8.57, 8.24 NTU respectivement et cela pour des teneurs en chlorure de sodium (NaCl) de 0,005M , 0,025M et 0.05 M et 0.1M à un temps de 180 minute d'EC/EF.

Sur la base de ces résultats la concentration en NaCl de 0,005M donne le meilleur résultat parmi les valeurs étudiées, est considérée dans cette étude comme optimale.

En conclusion des résultats obtenus, L'étape EC consiste en un traitement simultané du Cr(VI) et du BM. Alors que l'étape EF en plus de la clarification (réduction de la turbidité), offre une décoloration totale de la solution traitée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a porté sur la mise en point d'un réacteur électrocoagulation-électroflotation (EC-EF) pour l'épuration des rejets issus des fabrications des cellules solaires. Notre choix a porté sur la technique d'EC et la technique d'EF vu leurs avantages et propriétés intéressantes.

Le procédé combiné EC-EF a été étudié pour le traitement d'une solution synthétique simulant un effluent issu des différents process PV. Ce dernier est chargé en polluants inorganique et organique représentés dans notre étude par le Cr(VI) et le BM respectivement.

Sur la lumière des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

Le réacteur EC/EF doté d'une électrode hybride Al-Fe assure une élimination simultanée polluants inorganique (Cr(VI)) et organique (BM). Ces deux polluants sont éliminés avec des efficacités très élevées. La partie essentielle de la pollution est éliminée dans l'étape EC. Dans l'étape EF, une clarification très importante, avoisinant les 90% de réduction de turbidité, peut être atteinte dans des durées courtes. Cette clarification élimine les boues générées dans l'étape EC et améliore la réutilisabilité de la solution traitée. En outre, un abattement supplémentaire de la pollution organique (BM) peut être réalisé dans cette étape grâce à la formation partielle de l'hypochlorite.

La nature du matériau anodique est un paramètre décisif dans le traitement par le procédé d'EC-EF. L'utilisation originale d'une anode hybride 2Al-2Fe dans un système EC-EF a permis une élimination simultanée de Cr(VI) et de BM accompagnée d'une clarification de la solution traitée.

Le courant appliqué et le temps d'électrolyse sont les principaux paramètres qui régissent le processus EC-EF. De plus, l'augmentation du courant appliqué entraîne une augmentation de la consommation d'énergie. Les résultats expérimentaux démontrent que l'augmentation du courant appliqué et du temps de contact a entraîné une augmentation de l'élimination simultanée du Cr(VI) et BM. Une efficacité de réduction en Cr(VI) égale à 100% a été obtenu avec une intensité de courant de 600mA et un temps d'électrolyse égale à 45min.

Le pH initial a une grande influence sur le procédé EC. Les meilleures éliminations simultanées sont réalisées au milieu acide. Un pH optimal de 3 a été obtenu avec un rendement d'élimination de 100% pour les deux polluants dans des conditions

de fonctionnement typiques : une intensité de courant de 600mA ; temps de rétention (EC-EF) de 105min, électrode hybride 2Al-2Fe,

L'étude a révélé un effet de compétition lors du traitement d'électrocoagulation du mélange Cr(VI) et BM. En effet, l'élimination du Cr(VI) est relativement réduite par l'augmentation de la concentration du BM. Similairement, l'élimination du BM est sensiblement affectée par la présence du Cr(VI).

L'étude de l'effet de la concentration de l'électrolyte a montré que la valeur de la concentration optimale est de 0.005M.

L'étude de la consommation de l'énergie électrique a montré que le procédé étudié s'avère très compétitif en comparaison avec les résultats obtenus dans des études antérieures.

Enfin, un travail important doit être poursuivi afin d'améliorer le procédé proposé.

Nous recommandons principalement :

- Optimisation et modélisation de la technique EC-EF. La méthode des plans d'expérience paraît intéressante.
- Elargir le spectre d'application du procédé EC-EF à d'autres effluents et d'autres polluants.

APPENDICES

LISTE DES ABREVIATIONS

AOP	: Processus d'oxydation avancé
A	: Ampère
BM	: Bleu de methylene
CRTSE	: Centre De Recherche Des Semi-Conducteur Pour L'énergétique
C	: Concentration en mg/L
C ₀	: Concentration initiale en mg/L.
DCO	: Demande chimique en oxygène
DSA	: Anode dimensionnellement stable
EC-EF	: Electrocoagulation-électroflottation
EC-Fe	: Electrocoagulation avec des anodes en fer
EC-Al	: électrocoagulation avec des anodes en aluminium
HF	: Acide fluorhydrique
I _{EC}	: Intensité de courant d'électrocoagulation
I _{EF}	: Intensité de courant d'électroflottation
OMS	: Organisation mondiale de la santé
pH _f	: pH final
t _{EF}	: Temps d'électroflottation
t _{EC}	: Temps d'électrocoagulation
T _{EC}	: Turbidité relative à l'électrocoagulation
T _{EF}	: Turbidité relative à l'électroflottation
UE	: Union européenne
UV	: Ultraviolet
u.m.a	: Unité de masse atomique
V	: Volt
Wafers	: Plaquettes de silicium

APPENDICES

A1. Protocole d'analyse du Cr(VI)

En milieu fortement acide, le Cr(VI) réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine ($C(NH)_4O(C_6H_5)_2$), pour former un complexe fortement coloré en violet. La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. La réaction est très spécifique au Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont connues pour réagir avec la diphénylcarbazine, en l'occurrence le Cu(II), le Fe (III), l'Hg (II), le Mo (VI) et le V (V).

❖ Préparation de la solution acide de diphénylcarbazine

Faire dissoudre 0,200 g de 1,5-diphénylcarbazine pur dans un volume de 100 mL d'alcool éthylique à 95°. Ensuite, ajouter de 400 mL de la solution d'acide sulfurique de concentration 176 g/L. Conserver au réfrigérateur et dans un flacon teinté. Cette solution reste stable pendant un mois environ.

❖ Préparation de la solution mère étalon de chrome à 1000 mg/L

Faire dissoudre 2,829 g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures) dans 1000 mL d'eau distillée. Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions filles de 100 mL chacune sont préparées à partir d'une solution de 10 mg/L issue de la solution mère. Il s'agit de solutions de : 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1 mg/L.

❖ Dosage

Introduire successivement en agitant après chaque addition : 5 mL d'échantillon, 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,2 mL de la solution acide de diphénylcarbazine et 0,8 mL d'eau distillée. Il est à noter que le témoin contient tous les réactifs sauf le diphénylcarbazine. Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 540 nm, faire passer les échantillons pour dosage.

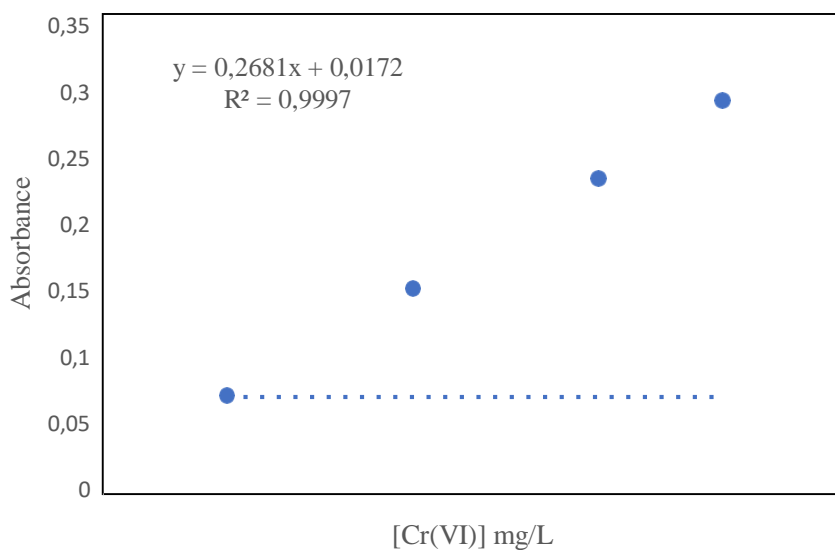


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI)

A2. Protocole d'analyse du BM

- ❖ Préparation de la solution mère étalon de bleu de méthylène à 1000 mg/L

Faire dissoudre 1g de bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) dans 1 litre d'eau distiller, agiter et laisser reposer. Mettre dans un flacon teinté. Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions filles de 100 mL chacune sont préparées à partir de la solution mère il s'agit de solutions de : 0.5 ; 1 ; 2.5 ; 5 ; 7.5 et 10 mg/l.

- ❖ Dosage

Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 640 nm, faire passer les échantillons pour dosage.

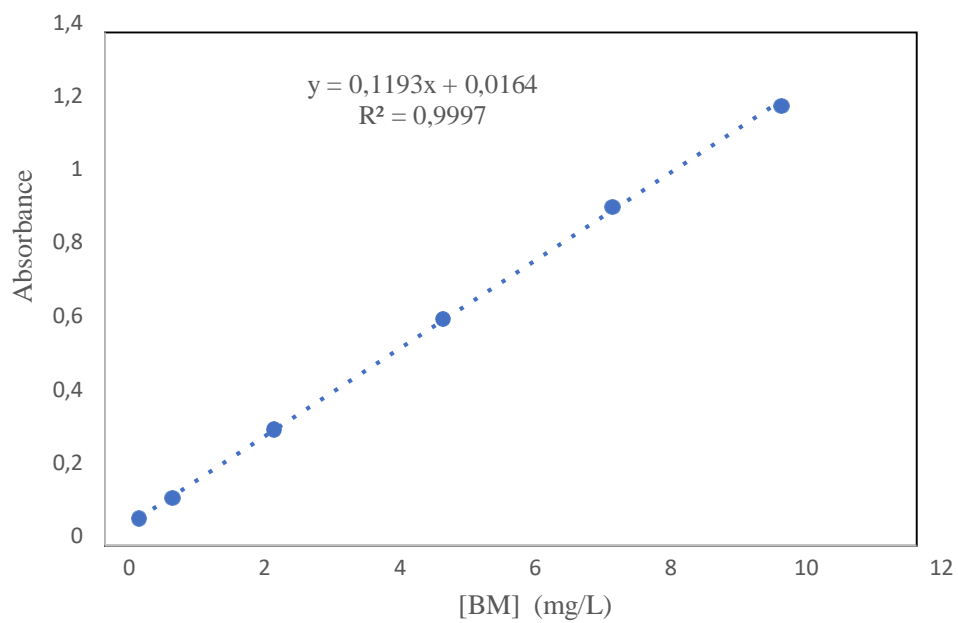


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

REFERENCES

REFERENCES

- 1 De Luna M. D. G., Warmadewanthi, Liu J.C., “Combined treatment of polishing wastewater and fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* V.347, n° 1-3 64–68 (2009)
- 2 Zodi, S., “Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière”, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, (2012).
- 3 Tir, M., “Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures/Eau”, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara, Boumerdes,(2009)
- 4 Schleeff, M., Worf, D., Bartels, R., Kostieva, M., “Waste water treatment for crystalline silicon solar cell production”, *Photovoltaic International (PV-Tech)*, Vol.11 (2011), p.20..
- 5 Chen, G., “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, V. 38, n° 1 ,11–41(July 2004)
- 6 Aoudj, S., thèse de doctorat en génie des procédés “Développement d'un procédé électrolytique pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie des semi-conducteurs : mécanismes et modélisation”, Université de Blida1, (2015).
- 7 *Semiconductor Materials and Process Technology Handbook*, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, (1988).
- 8 Eduardo Ronald Carrera Vargas "Novel separation methods for removing nanoparticles and copper from chemical mechanical planarization wasters". master of science in chemical engineering, University of Porto Rico,(2008)
- 9 N. Drouiche, N.Ghafour, H.Lounici and Mameri "Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater", *Desalination*.214, 31-37(2007)
- 10 K Cheballah, D. Ait Abdesslam "Elimination de chrome hexavalent par des procédés électrochimiques" projet de fin d'études,(2010)
- 11 Alloway B.J. "Heavy metals in soils". Second edition Blackis Academic and Professional, London,368 (1995)
- 12 Desoignies Laurence, "Arsenic et le chrome dans les eaux souterraines", Laboratoire cycle urbain et pollution des eaux, Artois-Picardie, (juin 1997)
- 13 Elimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique Amel BENHADJI, Mémoire de Magister, Université M'Hamed bougara Boumerdes, (2008).

- 14 Carl D. Palmer and Robert W. PuIs, "Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils", Environmental Science and Eng., (1994).
- 15 A.G Gomes et al / J. Hazard. Mater. 139 , 220-231(2007)
- 16 Jacques Guertin, Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States), CRC Press. LLC , 213-23 (2004).
- 17 Gode.F, Pehlivan.E, J.Hazard.mater, 119.175-182,(2005).
- 18 Langard .S. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam (1982).
- 19 Nriagu. Jo Nieboer. E. Eds. John Wiley and Sons, Toronto (1988).
- 20 Torressey. Jig,Tiemann, k.j, Armendariz, V, J.Hazard Mater N°150,446-452(2007).
- 21 Deflora S, Wetterham Ke., Life Chemi. Reports N°7,169-244.
- 22 C.Sirtori, A.Zapataa, J.Ollera,W.Gernjak, A. Aguera, S.Malato "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combined solar Fenton and biological treatment water" Research, N43, 661-668,(2009).
- 23 Schubert.G. E, Sinner E,Otten G, Virch. Arch.Abt. Pth. Anat.,N353?207-220.(1997).
- 24 Norseth T. , Environmental Health Perspectives, 40,121-130,(1981).
- 25 Mohany.K, Jha M., Meikap.B.C. , Biswas.M.N., Chem.Eng. Sci., 60,3049-3059,(2005).
- 26 Fatima Zahra SAIDI, " Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée", mémoire de magister, université de Tlemcen, (2013)
- 27 Martinez-Huitle, C.A. et Brillas, E., "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", Applied Catalysis B: Environmental, V. 87, n° 3-4 105-145(April 2009)
- 28 Asmaa Bennani Karim, Badia Ounir, Mohsine. Hachkar, Mina Bakasse, Abdelghani YAACOUBI « Élimination du colorant basique « bleu de méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi » Revue des Sciences de l'Eau 23(4) 375-388(2010).
- 29 Ashrafizadeh, S.N. et Khorasani, Z., "Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors", Chemical Engineering Journal, V.162, n°1 242–249, (August 2010)
- 30 Ashrafizadeh, S.N. et Khorasani, Z., "Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors", Chemical Engineering Journal, V.162, n°1 242–249(August 2010)
- 31 Bennajah, M., " Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur air lift", Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- 32 M. Kobya, OT.Can , M. Bayramoglu "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes" J. Hazard. Mater., 100 ,163-178(2003)

- 33 Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., Electrocoagulation (EC) d science and applications. *J. Hazard. Mater.* 84 (1), 29-41, (2001).
- 34 N. Modirshahla, M.A. Behnajady, S. Kooshaiian “ Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation” *Dyes Pigments* 74 , 249-257,(2007).
- 35 A. E. Yilmaz et al. / *J. Hazard. Mater.*, 17,160-165, (2005)
- 36 Trompette, J.L., Vergnes, H., “On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes”, *J. Hazard. Mater.* 163, 1282-1288.(2009).
- 37 Chen, G., "Electrochemical technologies in wastewater treatment" , *Separation and Purification Technology*, V.38, n° 1 11-41, (July 2004)
- 38 Adamovic S et al. Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis. *Arabian Journal of Chemistry*9(1):152-162,(2016).
- 39 Aoudjehane, M., Benatallah, M., “Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using iron electrodes Traitement des eaux résiduaires d'une laiterie par électrocoagulation avec des électrodes de fer”. *Water Quality Research Journal* 50(2), 198-209,(2015).
- 40 Barathi, M., Santhana Krishna Kumar, A., Rajesh , N., “Impact of fluoride in potable water – An outlook on the existing defluoridation strategies and the road ahead”, *Review .Coordination Chemistry Reviews* 387 ,(2019), 121–128 ,(2019).
- 41 Golder, A. K., Chanada, A.K., Samanta, A. N. and Ray, S., "Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry", *Separation and Purification Technology*, V.76, n°3, (2011) 345-350(2011).
- 42 Mollah, M.Y.A., Morkovsky, P., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Parga, J.R. and Cocke, D.L., “Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials* V.114, n° 1-3, 199–210. (2004)
- 43 Hakizimana, J., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y.f, Drogui, C.P., Naja, J., “Electrocoagulation process in water treatment”, *A review of electrocoagulation modeling approaches / Desalination* 404, 1–21,(2017).
- 44 Global waterintel.com, Text of ‘Microelectronics, (August 2016), Available from: <https://www.globalwaterintel.com/research/industrial/microelectronics>).
- 45 Reardon, E.J., Wang, Y., “A limestone reactor for fluoride removal from wastewaters”, *Environ. Sci. Technol.* 34 ,3247–3253(2000).

- 46 Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., "Development of an integrated electrocoagulation–flotation for semiconductor wastewater treatment", *Desalination and Water Treatment*. DOI:10.1080/19443994.2014.926462
- 47 C.Proux / Thèse de maître ès sciences, Université Laval, France (2008).
- 48 Sanghratna S. Waghmare, and Tanvir Arfin., "Fluoride Removal from Water by various techniques": Review *IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, Vol. 2 Issue 9, September (2015).
- 49 Bessioud, S., "Traitement d'une eau de surface par électrocoagulation", Mémoire Magister, Université 08 mai 1945 Guelma Algérie, (2010).
- 50 Bazrafshan, E., Mohammadi, L., Ansari-Moghaddam, A., Mahvi, A.H., "Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process" a systematic review. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 13 (1), 1-16(2015)
- 51 Lierena, C., Ho, J.C.K., and Piron, D.L., "Effect of pH on electroflotation of sphalerite", *Chemical Engineering Communication*, V. 155, n°1 217-228(1996)
- 52 Hosny, A.Y., "Separation oil from oil-water emulsions by electroflotation technique". *Separation Technology*, V.6 n°1 ,9-17(February 1996).
- 53 Ketkar, D.R., Mallikarjunan, R. and Venkatachalam, S., "Electroflotation of quartz fines", *International Journal of Mineral Processing*, V.31, n°1 ,127-138(1991).
- 54 Wendt, H. et Kreysa, G., "Génie électrochimique : Principe et procédés", Ed. Dunod, Paris (2001).
- 55 Khelifa, A., Moulay, S. and Naceur, M.W., "Treatment of metal finishing effluents by EF technique" , *Desalination* V.181, n°1-3 ,27-33(September 2005).
- 56 A.Mohseni-Bandpei , Seyed Mohsen Mohseni, Maryam Sarkhosh, Sheikh mohammadi, Yadolah Fakhri, Khrifech Lotfi, F. Alibadi . "Removal of turbidity from aquatic solution by continuous electrocoagulation/ electroflotation (EC–EF) ", *Advances in Environmental Biology* 9(3), 855-859(2015)
- 57 Gao, P., Chen, X., Shen, F. and Chen, G. "Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter", *Separation and Purification Technology*, V. 43, n° 2 ,117–123(May 2005).
- 58 A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray " Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations" *Journal of Hazardous Materials* 141 ,653–661(2007).
- 58* Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N., & Ray, S. "Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes", *Journal of Hazardous Materials*, B127, 134–140 (2005).
- 59 G. Mouedhena, M. Fekia, M. De Petris-Weryb, H.F. Ayedi " Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena" *Journal of Hazardous Materials* 168 983–991, (2009)

- 60** S. Aber, A.R. Amani-Ghadim, V. Mirzajani " Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network" *Journal of Hazardous Materials* 171 484–490(2009).
- 61** S. Aoudj, A. Khelifa N. Drouiche, Belkada, D. Miroud "Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode " *Chemical Engineering Journal* 267 153–162 (2015)
- 62** Ghadir R. Mohammed, Taghreed M. Zewail, and Yahia A. El-Tawail "Investigation of Color Removal from Methylene Blue Containing Solutions by Electrocoagulation/ Flotation in a Batch-Agitated Electrochemical Reactor", *Wiley Online Library* (wileyonlinelibrary.com). DOI 10.1002/ep.11786(2014)
- 63** Holt, P.K., Barton, G.W. and Mitchell, C.A., "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology", *Chemosphere* V.59, n°3, 355–367(2005).
- 64** Khelifa, A, Aoudj, S., Moulay, S. and De Petris-wary M., "A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA", *Chemical Engineering and processing: process intensification*, V.70 ,110-116(2013).
- 65** Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.D., "Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater", 18th Ed, APHA, Washington DC, (1992).