

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DE L'EFFICACITE D'UN COUPLAGE ELECTROFLOTTATION-
ELECTROCHLORATION DANS LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS
INDUSTRIELS

Présenté par

Salaheddine AOUDJ

Devant le jury composé de :

H.KHALAF	Professeur	Président	USD	Blida
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur	Examineur	C.U	Médéa
S. SEMSARI	Maître de conférences	Examineur	USD	Blida
A.KHELIFA	Maître de conférences	Rapporteur	USD	Blida

Blida, Décembre 2006

RESUME

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la mise au point d'un procédé composé du couplage de l'électroflottation et l'électrochloration, dans le but de parvenir à un traitement simultané de rejets mixtes, contenant des polluants inorganiques et organiques.

Dans un premier temps, l'étude de l'élimination par électroflottation de métaux lourds tels que Ni et Cu a été faite. Le procédé s'avère efficace. Ainsi, des taux d'élimination allant jusqu'à 99,6% pour le nickel et 97,4% pour le cuivre ont été atteints. L'examen des paramètres opératoires a montré que l'électroflottation dépend du pH initial mais aussi de l'intensité de courant et de la concentration initiale en métal. Parallèlement, la destruction d'un polluant organique tel que l'EDTA par la méthode d'électrochloration a été examinée. Une dégradation totale de cet agent complexant a pu être obtenue avec une intensité de 800 mA pendant 120 min. Les résultats obtenus montrent que l'intensité de courant et la concentration en NaCl augmentent l'efficacité de cette technique, tandis que la concentration initiale en EDTA et la présence des métaux en solution diminuent la vitesse d'élimination par électrochloration.

Dans un deuxième temps, nous avons testé la possibilité d'éliminer, simultanément et dans la même cellule, le métal et l'EDTA tels qu'ils existent dans les rejets des bains de galvanoplastie. Le traitement de solutions synthétiques, ayant un rapport molaire EDTA/métal de 0,6, a donné des résultats très prometteurs. En effet, le taux d'élimination dans le cas du nickel est de 76,92% pour le métal et de 78,7% pour l'EDTA, alors qu'il est, dans le cas du cuivre, de 89,2% pour le métal et 96,35% pour l'EDTA. L'étude révèle par ailleurs, que l'intensité de courant et la teneur en chlorures jouent un rôle très important dans ce processus.

ABSTRACT

The major purpose of this study is to develop combined electroflotation-electrochlorination process in order to achieve simultaneous treatment of mixed wastewater, containing both inorganic and organic pollutants.

First, the study concerned with the heavy metals (Ni and Cu) removal by electroflotation. The process proved to be efficient. In fact, the recovery yield was 99.6% of nickel and 97.4% of copper. Investigating operating factors showed that initial pH is an important parameter as well as current intensity and metal initial concentration. Furthermore, the study of EDTA degradation by electrochlorination showed that complete removal of this complexing agent can be reached at current of 800 mA and after 120 min. The removal efficiency showed to increase with current intensity and chloride content. While initial EDTA concentration and heavy metal presence slow down the removal.

Secondly, the performance of simultaneous removal of metals and EDTA; such as in galvanoplastic bath wastewaters, is tested in the same electrolysis cell. Results of treating synthetic solutions with EDTA/metal molar ratio of 0.6 were very promising. As a matter of fact, with nickel solutions the removal rate for nickel was 76, 92% and 78, 7% of EDTA. For copper solutions the removal rates were 89.2% of metal and 96.35% of EDTA. The obtained results revealed that increasing current intensity and chloride concentration results in the improvement of removal efficiency.

ملخص

الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو وضع طريقة تزواج بين الكهروتعويم والكهروكلورة بهدف المعالجة المتزامنة لخليط من النفايات يحتوي على ملوثات معدنية وعضوية .
في البداية، تمت دراسة إقصاء المعادن الثقيلة (النيكل والنحاس) بواسطة الكهروتعويم. أظهرت الدراسة أن هذه الطريقة جد فعالة، إذ تمكنا من الحصول على نسبة إقصاء تصل إلى 99.6 % بالنسبة للنيكل و 77.4 % بالنسبة للنحاس. عن طريق فحص العوامل التجريبية تبين أن الكهروتعويم يتعلق بال pH الابتدائي وكذلك بشدة التيار والتركيز الابتدائي . بالموازاة مع هذا مكنت دراسة معالجة ال EDTA من الحصول على أكسدة كاملة لهذا المركب بواسطة الكهروكلورة باستعمال شدة تيار مقدارها 800 ميلي أمبير وذلك خلال 120 دقيقة . كما أظهرت الدراسة أن نجاعة هذه التقنية تزداد بزيادة شدة التيار وتركيز كلوريد الصوديوم وتنخفض سرعتها بزيادة تركيز EDTA وتواجد المعادن في المحلول .

وفي مرحلة ثانية ، تم التأكد من إمكانية الإقصاء المتزامن في نفس خلية التحليل الكهربائي لل EDTA والمعادن الثقيلة كما هو الحال بالنسبة للنفايات الصناعية المائية لمعالجة السطوح. لقد أعطت معالجة محاليل تركيبية ذات نسبة مولية EDTA / معدن = 0.6 نتائج جد مشجعة. إذ يمكن الحصول على نسبة إقصاء 76.92 % من النيكل تزامنا مع 78.7 % من EDTA و 89.2 % من النحاس تزامنا مع 96.35 % من EDTA ومن جهة أخرى أثبتت الدراسة أن عاملي شدة التيار وتركيز كلوريد الصوديوم يلعبان دورا مهما في زيادة النجاعة.

REMERCIEMENTS

J'aimerais exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A.KHELIFA pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Sans ses conseils pertinents, ce travail n'aurait jamais vu le jour. Sa disponibilité, sa chaleur humaine ainsi que sa rigueur scientifique m'ont été d'une aide inestimable. Je le remercie également pour les précieux encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer d'abord en sa qualité d'enseignant et puis en tant qu'encadreur.

Je tiens à remercier Monsieur H.KHALAF , professeur à l'université Saad Dahleb de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de mon mémoire.

Ma reconnaissance va également à monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, professeur au centre universitaire de Médéa, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie Madame S.SEMSARI, maître de conférences à l'université Saad Dahleb de Blida, pour l'intérêt qu'elle a témoigné pour ce travail et pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de ce mémoire.

Je voudrais aussi remercier toute l'équipe du laboratoire d'électrochimie ; Houria, Bouamama, Mourad, Tahar, Zakia, Rostom et Mouna pour leur aide et leur soutien moral.

Je remercie tous mes enseignants de graduation et de post-graduation ainsi que tous mes camarades de classe et en particulier: Ben Omar, Omar, Abdelrahmane

Je remercie également tout le personnel technique et administratif du département et en particulier : Karima ; Mouloud, Zoubir,,Maaskri ,Belkacem, Rachid, Raouf, M'hamed, Abdelkader

Un immense merci pour mes parents, ma grand-mère, mes frères et sœurs ainsi que tous les membres de ma famille et mes amis pour m'avoir toujours soutenu et encouragé durant toutes mes années d'études.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	02
REMERCIEMENTS.....	05
TABLE DES MATIERES.....	06
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	08
INTRODUCTION.....	12
1. ÉLECTROFLOTTATION.....	15
1.1 La flottation.....	15
1.2 Électroflottation	21
2. ÉLECTROCHLORATION.....	31
2.1 Oxydation chimique.....	31
2.2 Procédés électrochimiques d'oxydation.....	33
3. EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE DE TRAITEMENTS DE SURFACES ET TECHNIQUES D'ÉPURATION EMPLOYEES.....	46
3.1 Introduction.....	46
3.2 Les traitements de surfaces.....	47
3.3 Différentes opérations de traitements de surfaces.....	47
3.4 Types d'eaux résiduaires en industrie de traitement de surface.....	47
3.5 Quelques méthodes de traitement des eaux résiduaires de traitements de surfaces...	50
3.6 Revue bibliographique sur l'application de couplages de techniques électrochimiques aux traitements des eaux.....	52
4. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	57
4.1 Produits utilisés.....	57
4.2 Dispositif expérimental.....	57
4.3 Nature et disposition des électrodes.....	58
4.4 Démarche expérimentale.....	59

4.5. Techniques d'analyse.....	59
5. ÉLECTROFLOTTATION, ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS : NICKEL ET CUIVRE.....	61
5.1 Introduction.....	61
5.2. Effet du temps d'électrolyse.....	62
5.3. Effet du pH initial.....	63
5.4. Évolution du pH au cours de l'électroflottation.....	65
5.5. Effet de l'intensité de courant.....	67
5.6. Effet de la concentration initiale.....	70
5.7. Conclusion.....	72
6. OXYDATION DE L'ACIDE ETHYLÈNEDIAMINE TÉTRACÉTIQUE (EDTA) PAR ÉLECTROCHLORATION.....	73
6.1. Introduction.....	73
6.2. L'électro-oxydation de l'EDTA.....	74
6.3. Effet de l'intensité de courant.....	76
6.4. Effet de la concentration en chlorures.....	77
6.5. Effet de la concentration initiale en EDTA.....	79
6.6. Effet de la présence des ions métalliques.....	81
6.7. Conclusion.....	83
7. COUPLAGE ÉLECTROFLOTTATION-ÉLECTROCHLORATION POUR LE TRAITEMENT DES SOLUTIONS NICKEL-EDTA ET CUIVRE -EDTA.....	85
7.1. Introduction.....	85
7.2. Élimination du nickel et de l'EDTA.....	85
7.3. Élimination du cuivre et de l'EDTA.....	91
7. 4. Conclusion.....	95
CONCLUSION GENERALE.....	97
APPENDICES	
A. Liste des symboles et abréviations.....	99
B. Détermination de la concentration de l'EDTA	101
C. L'acide éthylènediaminetétracétique EDTA.....	102
D. Elimination simultanée du métal et de l'EDTA.....	104
REFERENCES.....	106

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Fixation des particules à surface hydrophobe aux bulles d'air	16
Figure 1.2	Mécanismes bulle-particule en aéroflottation	17
Figure 1.3	Schéma représentant un dispositif d'électroflottation	22
Figure 1.4	Électrocoagulation et électroflottation combinées	29
Figure 1.5	Électroflottation avec milieux fluidisés	30
Figure 1.6	Unité d'électroflottation pour les rejets à forte concentration	31
Figure 2.1	Schéma d'élimination des polluants dans le procédé électrochimique d'oxydation	34
Figure 2.2	Schéma de l'oxydation électrochimique sur des anodes actives et sur des anodes non actives	35
Figure 2.3	Principe du procédé d'électro-oxydation à médiation	38
Figure 2.4	Procédé d'électrochloration	39
Figure 2.5	Distribution relative des espèces du chlore actif en fonction du pH	40
Figure 3.1	Exemple type d'une ligne industrielle de traitement de surface	47
Figure 3.2	Schéma de la séquence précipitation/coagulation/floculation lors du traitement conventionnel des métaux lourds	51
Figure 3.3	Schéma de la technologie d'élimination des cyanures et métaux lourds des rejets de galvanoplastie	51
Figure 3.4	Prototype de système de traitement par électroflottation-électrochloration	56
Figure 4.1	Dispositif expérimental	58
Figure 5.1	Taux d'élimination du nickel en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial	62
Figure 5.2	Taux d'élimination du cuivre en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial	63
Figure 5.3	Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH initial	65

Figure 5.4	Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH initial	66
Figure 5.5	Évolution du pH et du taux de récupération du nickel pendant l'électroflottation	67
Figure 5.6	Évolution du pH au cours de l'élimination du cuivre	68
Figure 5.7	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel	69
Figure 5.8	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre	69
Figure 5.9	Effet de la concentration initiale sur l'élimination du nickel	71
Figure 5.10	Effet de la concentration initiale sur l'élimination du cuivre	71
Figure 6.1	Effet de la présence des chlorures sur l'électro-oxydation de l'EDTA	74
Figure 6.2	Taux d'élimination de l'EDTA à différentes intensités de courant	77
Figure 6.3	Taux d'élimination de l'EDTA à différentes concentrations en NaCl	78
Figure 6.4	Effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'EDTA	80
Figure 6.5	Effet de la présence des ions métalliques sur l'élimination de l'EDTA	82
Figure 6.6	Structure de l'acide libre de l'EDTA et structure tridimensionnelle de Ni-EDTA	83
Figure 7.1	Effet de la quantité de l'EDTA sur l'élimination du nickel par électroflottation	86
Figure 7.2	Effet de la teneur en NaCl sur l'élimination du nickel	89
Figure 7.3	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel	90
Figure 7.4	Effet de la quantité de l'EDTA sur l'élimination du nickel par couplage électroflottation-électrochloration.	90
Figure 7.5	Effet du rapport molaire EDTA/Cu sur l'élimination du cuivre	92
Figure 7.6	Effet de la teneur en NaCl sur l'élimination du cuivre	93
Figure 7.7	Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre	94
Tableau 1.1	Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de leur production	19
Tableau 1.2	Comparaison entre différentes techniques pour le traitement des effluents huileux	25
Tableau 1.3	La gamme des bulles de gaz à différents pH et différentes électrodes	26
Tableau 1.4	Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9	27

Tableau 2.1	Potentiels d'oxydoréduction de quelques oxydants	32
Tableau 2.2	Potentiels de dégagement d'oxygène sur différentes anodes	36
Tableau 2.3	Comparaison de quelques performances de différentes anodes	37
Tableau 3.1	Valeurs limites des polluants essentiels des rejets des traitements de surfaces	46
Tableau 4.1	Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines, et destinations	57

INTRODUCTION

Durant les dernières décennies, un intérêt croissant, de la part des collectivités et des organismes activant dans le domaine de l'environnement, a été enregistré pour lutter contre les dégâts causés par la pollution industrielle sur à la fois l'homme et l'écosystème. Il s'est manifesté en particulier à travers la mise en œuvre de réglementations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets industriels.

Parmi les industries hautement polluantes, figure l'industrie de traitements de surfaces dont les effluents contiennent une variété de substances toxiques ou contaminantes inorganiques et organiques telles que : métaux lourds, agents complexants, solvants de dégraissage, détergents, huiles et graisses [1].

Le traitement classique de ce genre d'effluents consiste en l'application d'une séquence de procédés séparés, comportant une oxydation chimique (par chloration ou ozonation) suivie d'une précipitation-décantation [1]. Néanmoins ce système souffre d'un certain nombre d'inconvénients. En effet, le traitement d'oxydation chimique s'est avéré relativement insuffisant, alors que la précipitation nécessite de grands bassins de décantation et des durées prolongées de traitement. Pour y remédier, on fait appel à la coagulation/floculation et/ou à des traitements de finition tels que la filtration, l'échange ionique, l'osmose inverse. Ce qui rend le processus extrêmement onéreux.

Par conséquent, les industriels et les scientifiques se sont mis à la recherche de méthodes alternatives efficaces et économiques. A cet égard, les méthodes électrochimiques semblent gagner de plus en plus du terrain, vu leurs avantages en terme de simplicité, de souplesse et de faible coût de revient.

L'électroflottation est apparue comme une méthode de choix pour de nombreuses applications de séparation, en particulier l'élimination des métaux lourds et des huiles. Elle

trouve aussi, associée à l'électrocoagulation ou à la coagulation chimique, des applications intéressantes dans le traitement des eaux potables et en particulier pour la défluoruration. Par ailleurs, elle est souvent génératrice de chlore en raison de la présence souvent inévitable des chlorures dans les effluents industriels [2,3]. Cette électrochloration est responsable de l'oxydation et l'élimination de nombreux polluants organiques [4].

Dans cette contribution, notre objectif principal est de développer un procédé d'élimination simultanée de métaux lourds et de polluants organiques par couplage électrochloration/électroflottation. Ce procédé semble être un moyen potentiel et efficace pour le traitement des rejets mixtes de galvanoplastie [5,6].

Pour ce faire notre choix a porté sur l'élimination à la fois du nickel, du cuivre et de l'EDTA. Les deux premiers étant deux métaux très toxiques, le dernier est un additif régulièrement présent dans les bains de traitements de surfaces, et formant des complexes stables qui inhibent l'élimination des métaux par les méthodes conventionnelles.

L'approche consiste d'une part à étudier séparément les deux procédés, électroflottation et électrochloration, pour dégager les paramètres les plus influents ; et d'autre part à déterminer les meilleures conditions de traitement en combinant les deux techniques précédentes dans une même cellule.

Ce mémoire est réparti en deux parties :

La première partie est théorique. Elle comporte trois chapitres :

Le premier et le deuxième abordent l'aspect bibliographique respectivement du procédé d'électroflottation et du procédé d'électrochloration.

Le troisième chapitre expose la problématique des eaux résiduaires émanant des industries de traitements de surfaces, les techniques courantes de leur épuration, ainsi que les méthodes électrochimiques employées dans le traitement des effluents.

La deuxième partie est expérimentale. Elle comporte quatre chapitres :

Le quatrième chapitre montre la procédure expérimentale adoptée et les méthodes d'analyses utilisées.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'électroflottation à la fois du nickel et du cuivre.

Le sixième chapitre traite du phénomène d'oxydation de l'EDTA par électrochloration.

Le septième chapitre concerne l'étude du couplage électroflottation-électrochloration pour le traitement de solutions associant, nickel et EDTA ou cuivre et EDTA.

Cette partie sera suivie d'une conclusion générale.

CHAPITRE 1

ÉLECTROFLOTTATION

1.1 La flottation

La flottation a eu ses débuts dans l'industrie des minerais. Elle a été utilisée pendant longtemps dans des opérations de séparation solide/solide, par le biais de moussants stables séparant sélectivement les minerais les uns par rapport aux autres [7].

Les principales applications ont été l'élimination des solides, ions, macromolécules, fibres et autres matières. La flottation à air dissous a été, par ailleurs, employée dans le traitement des eaux résiduaires et usées. Aussi, elle est appliquée dans divers domaines tels que : l'élimination des huiles et graisses, la séparation des protéines, élimination d'odeur, séparation et recyclage des plastiques, clarification des jus de fruits, etc. [7].

1.1.1 Notion de la flottation

C'est un procédé de séparation solide/liquide ou liquide aqueux/liquide huileux qui consiste à rassembler en surface les matières dont la densité est inférieure, égale ou très légèrement supérieure à celle de l'eau. Dans cette méthode on utilise de petites bulles de gaz générées au fond de la cuve du liquide à traiter [8].

1.1.2 Principe de la flottation

Son principe est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou simulées à l'aide d'un réactif approprié qui est ajouté dans l'eau où baignent les particules solides. Lorsque de l'air est introduit dans un tel milieu, il se produit un transport sélectif des particules hydrophobes. Les particules présentant des surfaces hydrophobes se fixent aux bulles d'air lorsqu'elles entrent en collision avec elles. (Figure 1.1). Ce phénomène est dû à la grande affinité des surfaces hydrophobes pour l'air dont la nature est non-polaire. Les bulles d'air entraînent ces particules jusqu'à la surface de la pulpe où elles forment une mousse. Par contre, les

particules présentant des surfaces hydrophiles ne se lient pas aux bulles d'air et restent en suspension.

Les produits de flottation sont le concentré et le rejet. La couche de mousse qui flotte sur le dessus du liquide et qui est chargée de substances contaminantes, constitue le concentré ou encore l'écume. La pulpe restante constitue le rejet qui est composée de la matrice décontaminée.

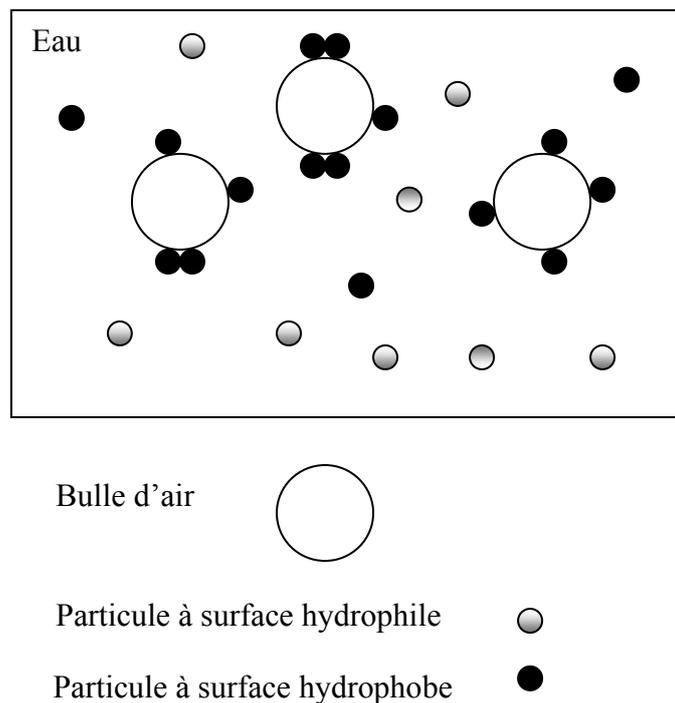


Figure 1.1 : Fixation des particules à surface hydrophobe aux bulles d'air

1.1.3 Mécanisme de la flottation

L'élément clé de l'efficacité de la récupération des particules solides par le procédé de flottation est l'interaction entre les particules et les bulles d'air dans l'eau [9]. Le phénomène de flottation commence par l'adhérence des particules colloïdales aux bulles de gaz, ensuite les agrégats formés sont entraînés à la surface de la cellule de flottation. Cependant les principes gouvernant ces interactions restent encore entièrement malconnus.

En général, la formation d'un agrégat (particule-bulle) stable constitue l'étape principale qui contrôle le taux de flottation [10]. Ce processus se produit en plusieurs étapes (Figure 1.2) :

- Rapprochement de la particule de la bulle de gaz, ensuite la capture de la particule par la bulle.
- Glissement de la particule le long de la surface du film liquide qui sépare la particule et la bulle.
- Formation de trois phases de contact entre la bulle, la particule et le fluide.
- Formation d'agrégats stables qui sont ensuite transportés à la surface par flottation.

Pour le cas de l'aérofottation, Rubio *et al.* [7], ont proposé le schéma suivant :

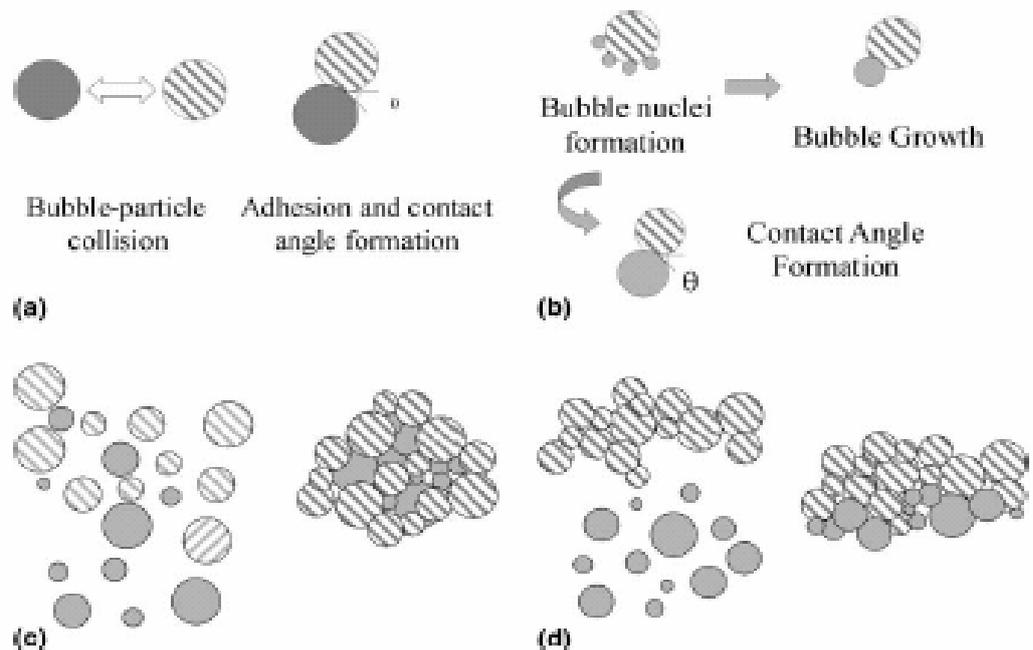


Figure 1.2 : Mécanismes bulle-particule en aérofottation : (a) collision et adhésion particule-bulle, (b) formation de bulle à la surface de particule, (c) piégeage des micro-bulles en agrégats, (d) entraînement des agrégats par les bulles [7].

1.1.4 Élimination des ions par la flottation

L'élimination des ions à partir des rejets aqueux, un des problèmes environnementaux les plus importants actuellement, est techniquement possible grâce aux diverses techniques de flottation.

Les principales méthodes d'élimination sont :

1.1.4.1 Flottation ionique

On introduit dans la solution un ion tensioactif (appelé collecteur) pour former avec l'ion à flotter un complexe soluble ou sous forme de précipité. Ensuite en faisant passer à travers la solution un flux de bulles de gaz ascendantes, le composé « ion à flotter-collecteur », qui est hydrophobe, s'adsorbe sur les bulles et remonte à la surface où il est recueilli dans les mousses sous forme solide [11]. Parmi les collecteurs les plus utilisés on distingue les xanthates qui exhibent une réactivité élevée pour les métaux lourds [12].

1.1.4.2 Flottation de précipité

Le procédé est basé sur la formation d'un précipité à partir des ions métalliques, par le biais d'un réactif convenable. Le précipité est ensuite éliminé par attachement sur les bulles de gaz pour former un concentré de flottation. La précipitation peut se faire par formation d'hydroxyde métallique ou d'un sel insoluble avec un anion approprié (sulfure, carbonate, etc.) [7].

1.1.4.3 Flottation par colloïde adsorbant

Dans cette méthode l'élimination de l'ion métallique se fait par adsorption sur un précipité (coagula) qui agit comme un porteur. Le porteur chargé est ensuite flotté. Il est souvent assisté par un collecteur approprié (l'oléate de sodium, le sulfate lauryl etc.). Les principaux porteurs utilisés sont l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde d'aluminium [7].

1.1.4.4 Flottation sorptive (ou flottation par particule adsorptive)

Cette méthode consiste en une extraction ou un « scavenging » préliminaire des ions métalliques en utilisant des sorbants tels que les zéolithes synthétiques ou naturelles. Après la sorption, vient l'étape de flottation où les particules sorbantes chargées de métal sont séparées de la solution traitée [12].

Trois types de processus sont principalement identifiés pour les phénomènes de sorption :

- (i) Adsorption de surface, mettant en jeu de nombreux mécanismes tels que l'échange ionique ou la complexation de surface ;
- (ii) Adsorption ou diffusion à l'intérieur du solide ;
- (iii) Précipitation ou coprécipitation [12].

1.1.4.5 Flottation par mousse

Cette méthode est similaire à la flottation ionique, mais emploie un excès de surfactant ou un moussant approprié pour produire une mousse stable. Les substances à éliminer doivent s'attacher sélectivement sur les interfaces air-liquide (des mousses ou des bulles).

1.1.5 Différentes techniques de flottation

Les systèmes de flottation diffèrent essentiellement par le moyen de production des bulles et de leurs dimensions qui conditionnent l'efficacité d'une clarification par flottation. (Tableau 1.1)

Tableau 1.1 : Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de leur production[13].

Technique de flottation	Système de production des bulles.	Diamètre des bulles (μm)
Electroflottation EF	Electrolyse des solutions diluées (bulles de H_2 et O_2).	20-40
Aéroflottation FAD	Réduction en pression de l'air supersaturé à haute pression.	10-100
Flottation par insufflation d'air	Aération de la pulpe par plaque poreuse.	1000
Flottation à air induit	Agitation mécanique et injection d'air	700-1500

1.1.6. Paramètres influençant la flottation

1.1.6.1 Le pH de la solution

Le pH du milieu est, de loin, le paramètre le plus important. En effet, il peut affecter la nature des espèces présentes en solution et le type de flottation. Pour la flottation ionique le pH peut modifier le signe et le nombre des charges du complexe « ion à flotter-collecteur ». La stabilité des collecteurs est sensible aux variations de pH. Pour la flottation de précipité, le pH influe sur le potentiel zêta (ζ), la variation de ce dernier peut favoriser ou inhiber le rendement de flottation [11]. En outre la mouillabilité des particules, l'angle de contact et ainsi que la solidité des agrégats flottants sont sensibles au pH.

1.1.6.2 Force ionique

En flottation ionique la force ionique peut modifier la charge des complexes que forme l'ion à séparer en solution. Dans le cas de la flottation de précipité, une augmentation de la force ionique peut ralentir la cinétique de la réaction de précipitation. Elle peut aussi modifier l'état de surface du précipité formé [11].

1.1.6.3 Taille et nature des particules

L'expérience montre que les particules grossières montent plus vite que les fines. La flottation des particules fines dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 20 μm présente plusieurs problèmes. Si la grosseur est inférieure à 5 μm , seulement une faible fraction passe en écume. En raison de la finesse des particules, la probabilité de la collision avec les bulles est faible. En plus, la quantité de mouvement de ces particules est faible et ne leur permet pas de vaincre facilement la résistance des films d'eau au voisinage de la bulle. Pour rendre flottable de très fines particules, on peut envisager, soit de se servir d'autres mécanismes pour utiliser l'hydrophobicité de surface, ou les amener à s'agréger entre elles et à se flocculer.

1.1.6.4 Diamètre des bulles

Les bulles d'air dans la pulpe peuvent avoir des dimensions très différentes (de quelques μm à quelques mm). Le diamètre idéal doit être le plus faible possible.

1.1.6.5 Température

La flottation fait intervenir des processus physico-chimiques dont la vitesse dépend de la température du milieu [14]. Ainsi la température agit sur l'adsorption, la solubilité et les réactions chimiques.

1.2 Électroflottation (EF)

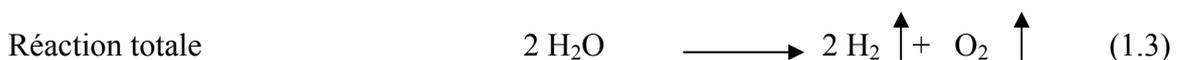
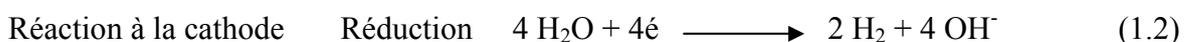
C'est Elmore qui a proposé le premier l'EF en 1904, pour la flottation des minéraux de valeur à partir des minerais. Ce procédé diffère de la flottation à air dissous (FAD), ou encore l'aéroflottation, essentiellement par le mécanisme de production des bulles [15].

Dans le traitement des eaux, la flottation est le procédé le plus efficace pour la séparation de l'huile et des solides en suspension à basse densité [15]. Bien que la FAD est à présent d'usage prédominant, l'EF a été une alternative attrayante en raison des ses propriétés importantes de haute efficacité de séparation, de simple emploi et nécessite peu d'accessoires. L'EF peut être utilisée dans le traitement des effluents des émulsions huile-eau [16], des rejets des mines [17,18], des rejets des procédés de l'industrie alimentaire [19], des rejets aqueux des restaurants [20], et maintes d'autres applications.

1.2.1 Principe

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 1.3). En effet, le passage du courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de micro-bulles 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 [8].

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



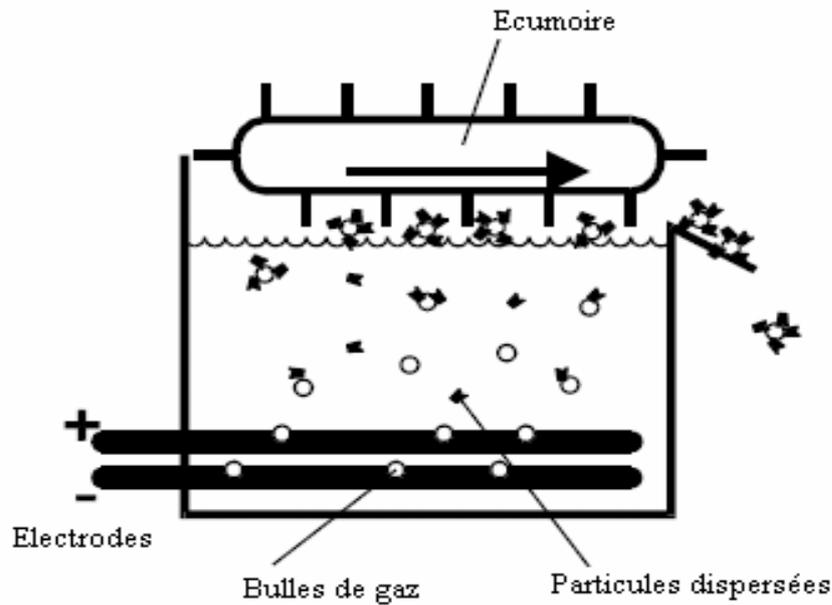


Figure 1.3 : Schéma représentant un dispositif d'électroflottation [8].

Les dimensions des bulles formées à la surface des électrodes varient entre 22 et 50 μm de diamètre selon les conditions expérimentales [21]. L'efficacité de la technique d'EF dépend du flux et de la dimension des micro-bulles qui sont produites pendant l'électrolyse de l'eau. Plusieurs paramètres gouvernent la génération électrolytique des bulles de gaz et leur dimension.

1.2.2 Mécanismes de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène

1.2.2.1 Dégagement de l'hydrogène

La réaction de transfert de charges à l'interface métal-électrolyte comprend deux étapes. Dans la première, un proton se réduit en un atome d'hydrogène adsorbé (réaction de Volmer). Dans la seconde, une molécule d'hydrogène H_2 se forme, soit par réaction chimique entre deux atomes adsorbés (réaction de Tafel), soit par réaction électrochimique entre un atome d'hydrogène adsorbé et un proton (réaction de Heyrovsky). Enfin, l'hydrogène moléculaire généré quitte la cathode, sous forme de bulles de gaz ou par diffusion [22]

1.2.2.1.1 Mécanisme de Volmer-Heyrovsky

D'après ce mécanisme, la formation d'une molécule d'hydrogène nécessite deux étapes électrochimiques consécutives :



1.2.2.1.1 Mécanisme de Volmer-Tafel

Ce mécanisme diffère du précédent par la deuxième étape (réaction de Tafel) qui est une réaction chimique.



1.2.2.2 Dégagement de l'oxygène

Selon un modèle généralement accepté, la réaction anodique de dégagement d'oxygène est catalysée par l'oxydation électrochimique d'atomes métalliques multivalents (à la surface d'électrode recouverte d'oxyde) en oxydes métalliques plus oxydés, qui dans une réaction chimique ultérieure libèrent les molécules d'oxygène (mécanisme de Krasilch'shikov) [23].



1.2.3 Avantages de l'électroflottation

En général, l'EF a trois avantages principaux qui la distinguent des autres techniques de flottation :

- Des bulles très fines et bien dispersées. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles, en plus les bulles formées sont uniformes.
- En variant la densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration des bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules.
- Le choix des conditions de solution et d'une surface d'électrode appropriée permet d'obtenir des résultats optimaux [16,24].

Les autres avantages de l'EF incluent des coûts compétitifs d'installation et d'opération, de faibles temps de résidence, une simplicité d'installation, un moindre encombrement et possibilité d'une automatisation poussée etc.

1.2.4 Comparaison de l'EF avec d'autres techniques de séparation

L'efficacité de l'EF est attribuée essentiellement à la production de bulles fines et uniformes. Il est connu que l'efficacité de la séparation du procédé de flottation dépend fortement de la taille des bulles. Ceci est dû au fait que les bulles les plus petites offrent des surfaces plus importantes pour l'attachement de la particule.

Les tailles des bulles produites par EF sont comprises pour l'immense majorité dans la gamme 15-45 μm pour les anodes DSA à base de titane [15]. Par contre les tailles typiques des bulles dans la FAD vont de 50 à 70 μm [15]. Burns *et al.* [25] rapportent que la taille des bulles de gaz varie dans la plage 46,4 à 57,5 μm pour la FAD. Aussi, la flottation à hélice FH produit des bulles beaucoup plus petites. Son efficacité d'élimination reste toutefois faible en raison, semble-t-il, de la coalescence rapide des bulles fines pour former des bulles plus volumineuses aussitôt après leur production.

Le tableau 2.2 résume une comparaison entre différents procédés de flottation pour le traitement des rejets huileux [26]. Les abréviations CI, CO et F désignent respectivement coagulants inorganiques, coagulants organiques et flocculants.

1.2.5 Facteurs influençant l'électroflottation

L'électroflottation est un procédé physico-chimique extrêmement 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 intimement liée au processus de séparation. Cette taille est donc un des principaux paramètres physiques influençant l'efficacité de l'électroflottation [11].

Tableau 1.2 : Comparaison entre différentes techniques pour le traitement des effluents huileux [26].

Type de traitement	EF	FAD	FH	Décantation
Taille de bulle (μm)	1-30	50-100	0,5-2	
Consommation spécifique d'électricité w/m^3	30-50	50-60	100-150	50-100
Consommation d'air (m^3/m^3) d'eau	--	0,02-0,06	1	--
Additif chimique	CI	CO + F	CO	CI + F
Temps de traitement (min.)	10-20	30-40	30-40	100-120
Volume de boue rapporté à l'eau traitée (%)	0.05-0,1	0.3-0.4	3-5	7-10
Efficacité d'élimination d'huile	99-99,5	85-95	60-80	50-70
Efficacité d'élimination des solides en suspension	99-99,5	90-95	85-90	90-95

1.2.5.1 Effet du pH

La variation de la taille des bulles dépend aussi bien du pH que de la nature de l'électrode (Tableau 1.3). 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.* [17], 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 $16 \mu\text{m}$. 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 $27 \mu\text{m}$, alors qu'elle est de

23 μm à pH 2.

Tableau 1.3 : La gamme des bulles de gaz à différents pH et différentes électrodes [26].

pH	Hydrogène (μm)			Oxygène (μm)
	Pt	Fe	C	Pt
2	45-90	20-80	18-60	15-30
7	5-30	5-45	5-80	17-50
12	17-45	17-60	17-60	30-70

1.2.5.2 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 (Tableau 1.4) [21].

Dans une étude de séparation d'un mélange huile-eau par électroflottation, Hosny [16] 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, a été enregistrée avec un maximum de récupération de 65,4%. Ensuite, le fait d'augmenter davantage le courant, jusqu'à 3,6A par exemple, une baisse du taux d'élimination est favorisée. Selon l'auteur, les meilleurs rendements sont obtenus avec un rapport important du volume des 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.

Ketkar *et al.* [21], en étudiant l'électroflottation des particules fines de minerai de quartz, ont remarqué une amélioration de la récupération avec l'augmentation de la densité de courant. Pour une taille donnée de particule, cette amélioration peut être attribuée au flux de gaz croissant et aux diamètres des bulles obtenus à des densités de courant élevées. En effet l'élévation de la densité de 125 A/m² à 375A/m² conduit à une diminution du diamètre d'une quantité de 12 μm (Tableau 1.4). Le flux des bulles augmente cinq fois.

Khelifa *et al.* [2] ont étudié l'effet de la densité de courant sur l'élimination du nickel dans les bains de galvanoplastie. L'étude a révélé qu'une amélioration du taux

d'élimination, qui tient compte de la concentration initiale du métal polluant, est constatée lorsque la densité de courant augmente. A des valeurs suffisamment élevées, le phénomène de coalescence rend le procédé moins efficace. La grossièreté des bulles obtenues crée un phénomène de turbulence, au sein de la solution, défavorable à l'élimination.

Tableau 1.4 : Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et sous diverses densités de courant à pH 9 [21].

Électrodes	Densité de courant (A/m ²)				
	125	200	250	300	375
<ul style="list-style-type: none"> • Diamètre des bulles d'hydrogène (µm) 					
-plaque d'acier inox	34	32	29	26	22
-toile d'acier inoxydable 200	39	35	32	31	28
-toile d'acier inoxydable 100	45	40	38	30	32
-toile d'acier inoxydable 60	49	45	42	40	37
<ul style="list-style-type: none"> • Diamètre des bulles d'oxygène (µm) 					
-plaque en platine	48	46		42	
-toile en platine 200	50	45		38	

1.2.5.3 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⁺⁺, 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/RuO_2 (électrodes de titane recouvertes d'oxyde de ruthénium) ont l'avantage de présenter une surtension relativement basse de dégagement d'oxygène [23], et de donner des bulles dont la taille varie de 15 à 45 μm [15]. Elles ont été utilisées avec beaucoup de succès dans l'élimination des métaux lourds par EF [2]. Ces dernières années, les anodes DSA type Ti/RuO_2 ont été remplacées par celles du type Ti/IrO_x . Ceci a multiplié leur durée de service d'environ vingt fois. Leur application reste, toutefois, limitée pour des raisons économiques [27].

L'état de surface et en particulier sa rugosité, affecte également la taille des bulles. Dans leur même étude sur l'élimination des particules fines de quartz, Ketkar *et al.* [21] ont montré qu'une cathode plane polie en acier inoxydable donne des bulles d'hydrogène plus fines par rapport à celles obtenues par des cathodes en forme de toile (Tableau 1.4). Les désignations 200, 100 et 60 correspondent aux électrodes qui ont des ouvertures de 300, 150 et 75 μm avec des diamètres de fil de 0,2 ; 1 ; et 0,05mm respectivement.

1.2.6 Réacteurs d'électroflottation

L'unité d'électroflottation, telle qu'utilisée en industrie, est composée d'un bac contenant la solution à traiter et les deux électrodes, généralement placées en bas de la cellule, une alimentation de courant et un système de raclage d'écume à la surface supérieure de la solution. Selon la géométrie de la cellule EF, les électrodes peuvent être placées verticalement ou horizontalement, le placement horizontal étant le choix le plus courant [28]. Les exemples suivants donnent quelques indications sur le design des systèmes d'électroflottation les plus couramment utilisées.

Dans un premier exemple, on constate que l'électroflottation est associée à un prétraitement. Il s'agit d'une électrocoagulation (Figure 1.4) ou d'une floculation chimique [29,30].

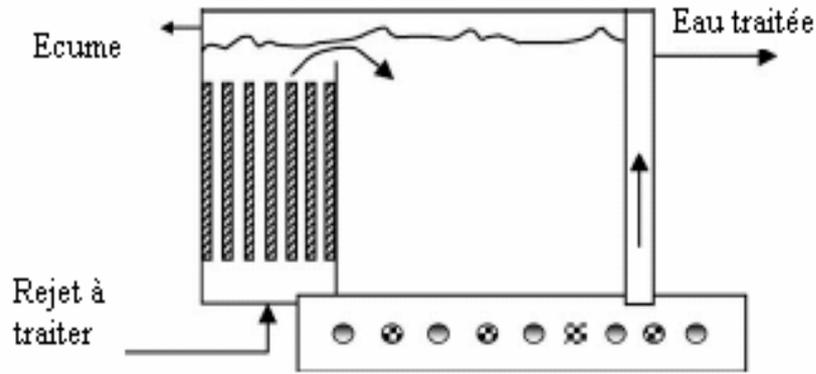


Figure 1.4 : Electrocoagulation et électroflottation combinées [29].

Pour un mélange parfait des additifs chimiques avec les polluants avant la flottation, l'emploi de milieux fluidisés peut être envisagé (Figure 1.5). Un tel design permet le contact intensif de la phase solide avec les coagulants pour former des agglomérats de particules en suspension, et en même temps éviter de briser les floes formés. Les deux étapes de l'électroflottation assurent l'élimination des particules finement dispersées [26].

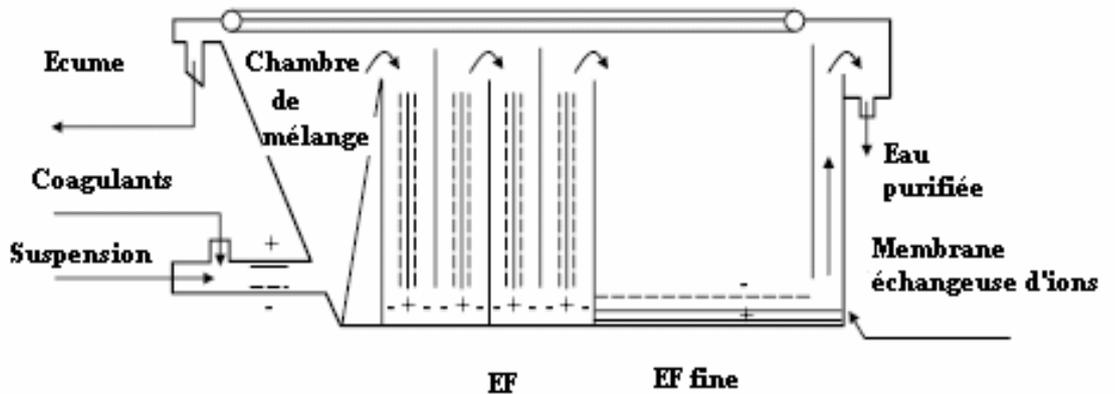
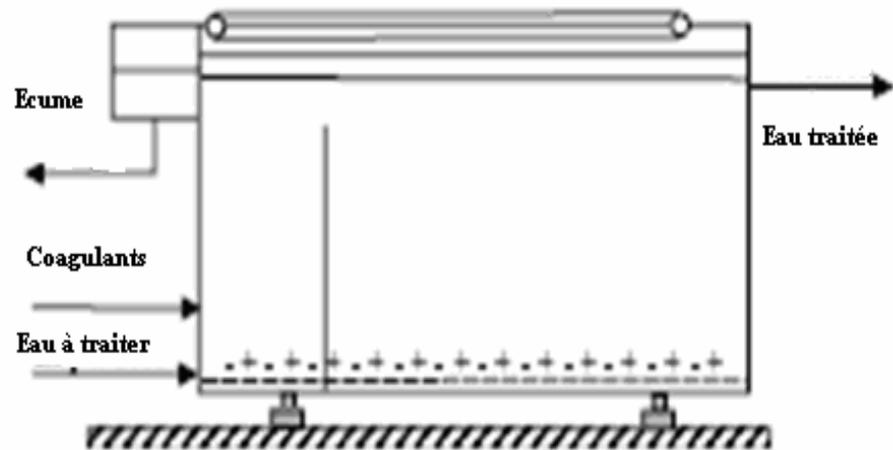


Figure 1.5 : Electroflottation avec milieux fluidisés [26].

On peut rencontrer d'autres systèmes conçus pour les rejets des eaux usées à forte concentration de polluants [28]. L'unité d'EF, dans ce cas de figure, est divisée par l'intermédiaire d'une séparation en deux chambres. Des piles d'électrodes sont placées verticalement dans chaque chambre. La pile d'électrode est constituée d'une série de plaques rectangulaires (les cathodes sont en acier inoxydable et les anodes sont de type DSA). Des coagulants et des flocculants chimiques peuvent être injectés dans le système d'alimentation pour améliorer la purification.



(a) Vue de profil

(b) Vue de haut

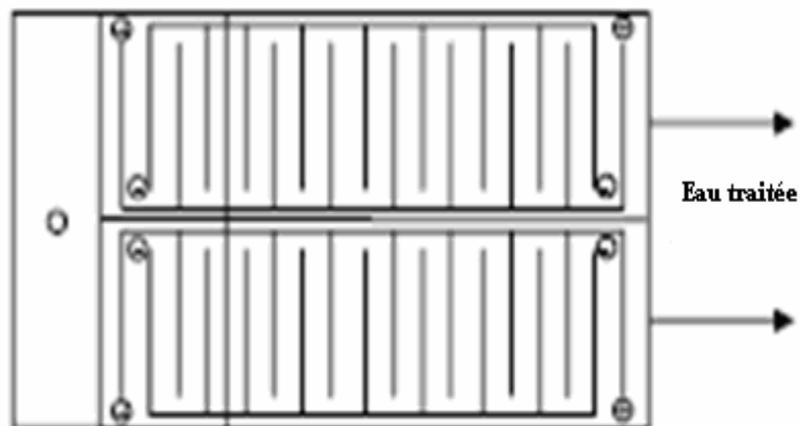


Figure 1.6 : Unité d'électroflotation pour les rejets à forte concentration [28].

CHAPITRE 2

ÉLECTROCHLORATION

2.1 Oxydation chimique

L'oxydation chimique a été de plus en plus utilisée pour son potentiel à convertir des polluants organiques nocifs en substances inorganiques inoffensives telles que l'eau et le dioxyde de carbone, c'est l'opération de minéralisation. En outre, les procédés d'oxydation chimique sont appliqués dans le but de rendre des substances organiques réfractaires capables de subir ultérieurement un traitement biologique. Cette oxydation ne produirait, en général, pas de résidus concentrés nécessitant par ailleurs un traitement supplémentaire qui génère souvent des rejets fortement dangereux [31].

2.1.1 Les procédés d'oxydation

Différents oxydants peuvent être utilisés, incluant le peroxyde d'hydrogène, les permanganates de potassium, l'oxygène, l'ozone et le chlore [31]. Ces oxydants présentent différents potentiels d'oxydo-réduction et par conséquent, exhibent différentes efficacités d'oxydation (Tableau 2.1). Les oxydants les plus réactifs sont les radicaux OH^\cdot sur lesquels est basée la majorité des procédés d'oxydation avancée (POA) [31].

Parmi les méthodes d'oxydation les plus utilisées on peut citer :

2.1.1.1 L'oxydation sèche

Dans le procédé de l'oxydation sèche, l'oxydant est l'oxygène. La réaction a lieu à des températures élevées (175-320°C) et à haute pression (20-200 atm.) avec un temps de 1 à 2 heures. L'oxygène est ajouté comme air pressurisé ou oxygène pur.

2.1.1.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène peut, en présence de catalyseurs, oxyder facilement les produits organiques y compris les substances réfractaires, telles que les substances humiques. Les radicaux OH^\cdot formés, par réaction avec le catalyseur, ont un potentiel

d'oxydoréduction plus élevé que celui du peroxyde d'hydrogène seul (Tableau 2.1). Les sels de fer (réactifs de Fenton) et les rayons UV sont deux parmi les catalyseurs possibles.

Tableau 2.1 : Potentiels d'oxydoréduction de quelques oxydants [32].

Oxydant	Réaction	Potentiel d'oxydo-réduction (V)
Radical hydroxyle	$\text{OH}^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ozone	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,77
Permanganate	$\text{MnO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{+2} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,52
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxygène	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,23

La production des radicaux OH^\cdot peut être décrite comme suit :



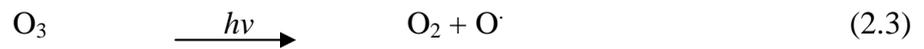
Les radicaux OH^\cdot générés réagissent très vite. La réaction d'oxydation simplifiée peut être écrite comme suit :



L'énergie consommée lors de l'oxydation par peroxyde-UV a été estimée être dans la plage 120-250 kWh/kg DCO [36].

2.1.1.3 Oxydation par ozonation

Le potentiel d'oxydoréduction de l'ozone, estimé à 2.07V, est suffisamment élevé. Ainsi, un grand nombre de polluants organiques, même réfractaires, peuvent être oxydés efficacement par ozonation. En plus, en présence du rayonnement UV, des radicaux réactifs type OH[·], très réactifs, sont produits.



2.2 Procédés électrochimiques d'oxydation

L'étude du traitement des eaux par l'électro-oxydation remonte au 19^{ième} siècle, quand la décomposition des cyanures a été réalisée [26]. Une étude approfondie de cette technologie a été initiée à partir de la fin des années 70.

Durant les dernières décennies une multitude de travaux de recherche ont eu pour axe principal l'étude de l'efficacité d'oxydation de divers polluants sur différentes électrodes. Les chercheurs se sont intéressés en plus de l'amélioration de l'activité électrocatalytique et la stabilité électrochimique des matériaux d'électrode, à l'examen des facteurs affectant les performances du procédé, et à l'exploration des mécanismes et de la cinétique de la dégradation des polluants [26].

Par l'intermédiaire de l'oxydation électrochimique, il est possible de réaliser une oxydation partielle, en réduisant la toxicité, ou assurer une décomposition complète des polluants organiques en dioxyde de carbone et en eau [33].

Par ailleurs, dans le traitement électrochimique, les composés organiques peuvent être oxydés directement sur l'anode ou indirectement.

2.2.1 Oxydation anodique directe

Cette technique ne nécessite pas l'ajout de réactifs aux rejets à traiter ou encore l'alimentation des cathodes par O₂. Elle n'entraîne pas de pollution secondaire et requiert peu d'accessoires. Ces avantages font de l'oxydation anodique une méthode très attractive.

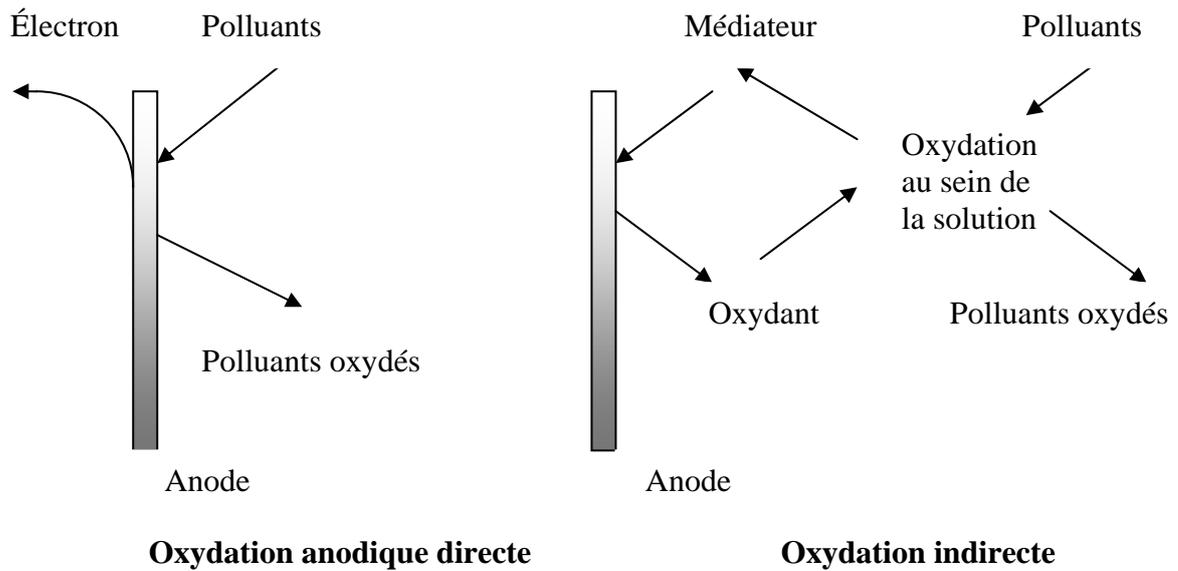


Figure 2.1 : Schémas d'élimination des polluants dans le procédé électrochimique d'oxydation [31].

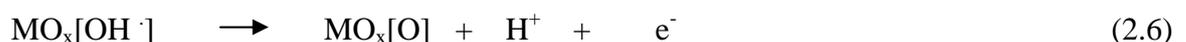
2.2.1.1 Principe et mécanisme de l'électro-oxydation directe

Plusieurs polluants organiques peuvent faire l'objet d'une électro-oxydation sur l'anode par transfert direct d'électron ou d'oxygène. L'oxydation de ces polluants peut aller tout droit à la formation du dioxyde de carbone et de l'eau via des réactions successives ; chacune d'elles se déroule en plusieurs étapes telles que le transfert de masse, l'adsorption et la réaction directe ou indirecte sur la surface de l'anode [32].

L'oxydation électrochimique directe des composés organiques peut généralement avoir lieu par un mécanisme dont la première étape est l'oxydation des molécules d'eau à la surface, permettant la formation de radicaux hydroxyles OH^\cdot selon :



Les radicaux hydroxyles produits peuvent, si possible, oxyder les couches d'oxyde adjacentes à une valence plus élevée formant ce qu'on appelle l'oxyde supérieur :



Le seul rôle de l'oxyde supérieur formé est la participation dans l'oxydation sélective du polluant organique (R) sans incinération complète :



Il faut noter que le chemin réactionnel ci-dessus ne peut avoir lieu que si la transition de l'oxyde adjacent à un état d'oxydation plus élevé est possible. Les électrodes de cette classe sont appelées électrodes actives. Cependant, si ceci n'est pas possible, les radicaux hydroxyles électrogénérés peuvent oxyder directement le composé organique en dioxyde de carbone et en eau et causent la combustion du composé organique, cette classe d'électrodes est appelée électrodes non-actives [32]:

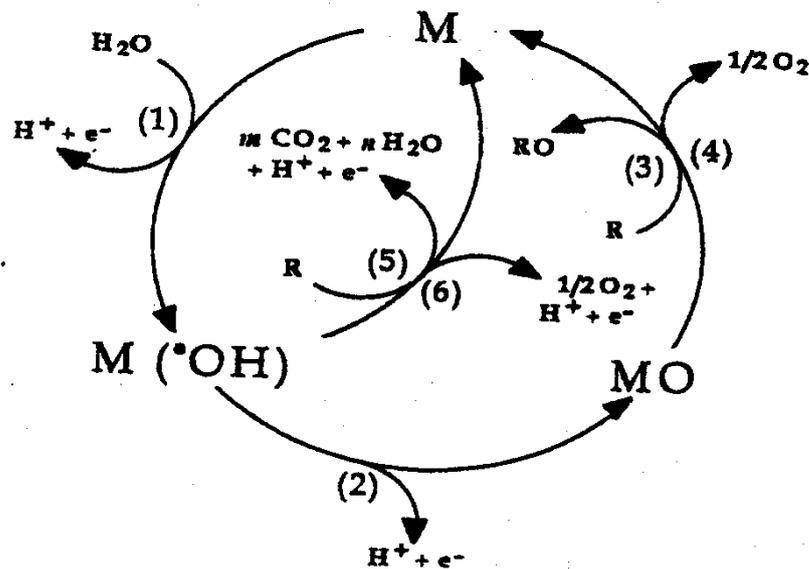


Figure 2.2 : Schéma de l'oxydation électrochimique sur des anodes actives (réactions 1 ; 2 ; 3 ; 4) et sur des anodes non actives (réactions 1 ; 5 ; 6) [33]. (1) Décharge de l'eau en radicaux hydroxyles ; (2) Formation de l'oxyde de métal supérieur ; (3) ; Oxydation partielle (sélective) du composé organique R ; (4) Dégagement de l'oxygène par décomposition chimique de l'oxyde de métal supérieur ; (5) Combustion du composé organique par les radicaux hydroxyles ; (6) Dégagement de l'oxygène par oxydation électrochimique des radicaux hydroxyles.

2.2.1.2 Surtension de dégagement d'oxygène

En raison du dégagement d'oxygène qui peut avoir lieu sur l'anode, des surtensions élevées de O₂ sont requises pour que les réactions de dégradation des polluants se passent avec une efficacité suffisante à des courants élevés [26] .

L'activité anodique dépend considérablement de la valeur de la surtension de dégagement d'oxygène. Le tableau 2.2 donne une comparaison des anodes les plus étudiées.

Tableau 2.2 : Potentiels de dégagement d'oxygène sur différentes anodes [26].

Anode	Potentiel (V)/ENH	Milieu
Pt	1,3	0,5 M H ₂ SO ₄
Ti/IrO ₂	1,6	” ”
Graphite	1,7	” ”
Ti/SnO ₂	1,9	” ”
Pb/PbO ₂	1,9	1 M HClO ₄
Pb-Sn (93 :7)	2,5	0,5 M H ₂ SO ₄
Ebonex [®] (oxydes de titane)	2,2	1 M H ₂ SO ₄
Si/DDB (diamant dopé bore)	2,3	0,5 M H ₂ SO ₄
Ti/DDB (diamant dopé bore)	2,7	” ”
Diachem	2,8	” ”

Il est clair que les anodes de Pt, Ti/IrO₂ et de graphite sont caractérisées par les surtensions d'oxygène les plus faibles. Ceci indique qu'une meilleure efficacité d'oxydation de polluants, sur ces anodes, ne peut avoir lieu qu'à de faibles densités de courant et/ou en présence de quantité suffisante de chlorures ou de médiateurs métalliques. Lorsque la densité de courant est élevée, une chute appréciable de l'efficacité est enregistrée du fait du dégagement intense d'oxygène.

Le film de diamant dopé bore (DDB) sur un substrat de titane, ou sur les autres métaux valves tels que les électrodes DiaChem, donne une surtension de dégagement

d'oxygène plus élevée. L'oxydation anodique peut, par conséquent, se dérouler à sa surface avec une densité de courant relativement élevée accompagnée d'un faible dégagement d'oxygène. Ce qui conduit à une meilleure efficacité du procédé. Le film DDB constitue, ainsi, une anode suffisamment active pour l'oxydation des différents polluants [26].

2.2.1.3 Performances de l'oxydation anodique

Il est évident que la partie la plus importante du procédé d'oxydation anodique est le matériau anodique [26]. Beaucoup de matériaux ont fait l'objet d'investigations, il s'agit de charbon vitreux, Ti/RuO₂, Ti/Pt-Ir, charbon à fibre, platine, noire de charbon, acier inoxydable et charbon vitreux réticulé. Toutefois, aucun matériau parmi ceux là n'a manifesté simultanément une activité suffisante et une bonne stabilité.

Tableau 2.3 : Comparaison de quelques performances de différentes anodes [26].

Anode	Polluant	Densité de courant A/m ²	Rendement en courant (%)	Efficacité d'élimination (%)	Milieu
Graphite	Phénol	10-100	24,6-63,5	6-17, DCO	NaOH
Pt ou Ti/Pt	Phénol	300	--	30, DCO	pH 12
Pb/PbO ₂	Aniline	2A	15-40	≥ 90 en 1h	pH 2
Ti/PbO ₂	Chlorophénol-2	80-160	35-40	80-95, DCO	“ “
Ti/SnO ₂ /Sb ₂ O ₅	Glucose	100-900	≤ 20	30	H ₂ SO ₄
Ebonex	trichloréthylène	[2,5-4,3]V	≤ 32	10-70	“ “

2.2.2 Electro-oxydation indirecte

L'électro-oxydation indirecte des polluants peut être réalisée par différentes méthodes. En effet, l'emploi du chlore et de l'hypochlorite produits anodiquement, pour détruire les polluants, est très courant. Cette technique peut oxyder efficacement de nombreux contaminants, inorganiques et organiques, en présence de teneurs importantes en chlorures, généralement supérieures à 3gL⁻¹.

Egalement, les polluants peuvent être dégradés par du peroxyde d'hydrogène généré électrochimiquement. Dans un tel système, H_2O_2 est produit sur une cathode de polytétrafluoréthylène (PTFE) en assurant un flux d'alimentation en oxygène. L'anode étant en Pb/PbO_2 , $Ti/Pt/PbO_2$ ou Pt . Des sels de Fe^{2+} peuvent être ajoutés dans les effluents aqueux, ou encore formés in situ à partir d'une anode soluble en fer, pour constituer la réaction électro-Fenton [26].

Un autre type de procédé a été proposé ; il s'agit de l'électro-oxydation à médiation EOM. Dans cette technique (Figure 2.3) les ions métalliques, appelés médiateurs, sont oxydés sur une anode en partant d'un ion de valence stable vers un ion réactif de valence élevée. Ce dernier va à son tour attaquer directement les polluants organiques ; comme il peut aussi produire des radicaux hydroxyles pour promouvoir la destruction des molécules organiques

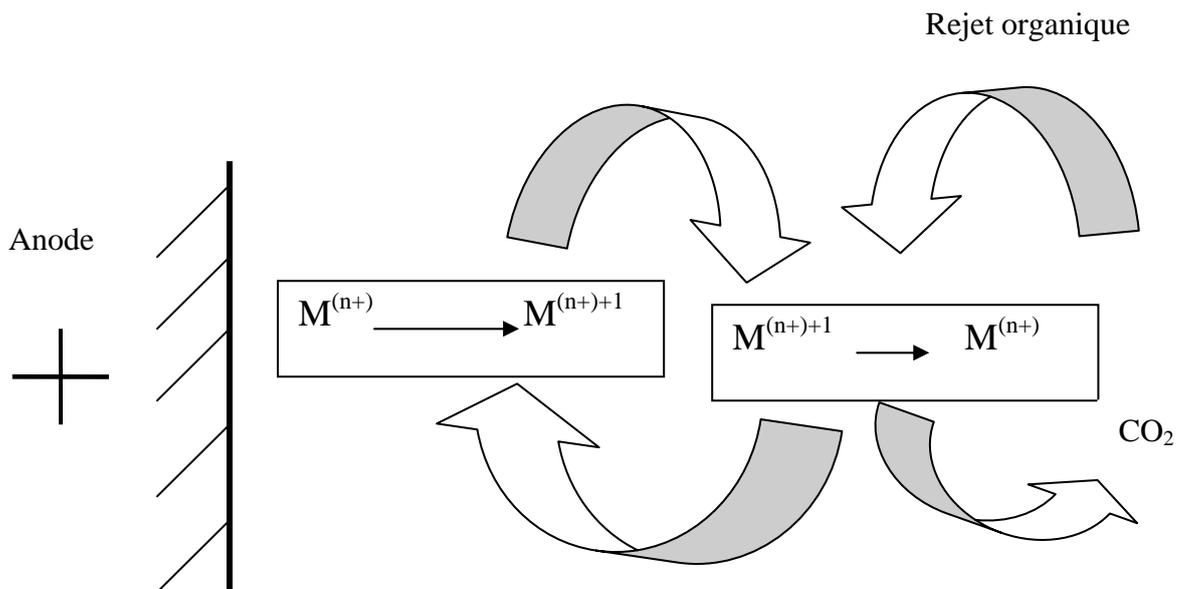


Figure 2.3 : Principe du procédé d'électro-oxydation à médiation [34].

Ensuite, les médiateurs sont régénérés sur l'anode. On emploie souvent comme médiateurs les cations Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} et Ce^{4+} . L'EOM opère souvent dans des milieux très acides et peut engendrer en plus une pollution secondaire par la présence des métaux lourds employés. Ces inconvénients limitent son application [34].

2.2.3 Électrochloration

Dans le processus d'oxydation indirecte, des oxydants forts tels que l'hypochlorite/chlore, ozone et peroxyde d'hydrogène sont générés électrochimiquement. Les polluants sont ensuite détruits au sein de la solution par réaction d'oxydation avec l'oxydant généré. L'oxydation par électrochloration est la méthode la plus intéressante du point de vue applications pratiques, étant donné que les chlorures sont un constituant courant dans divers effluents industriels.

2.2.3.1 Procédé d'électrochloration

L'électrochloration est une technique de chloration qui consiste en la génération électrochimique du chlore libre (Cl_2 , HClO et ClO^-). L'électrolyse s'effectue par l'ensemble des réactions suivantes :

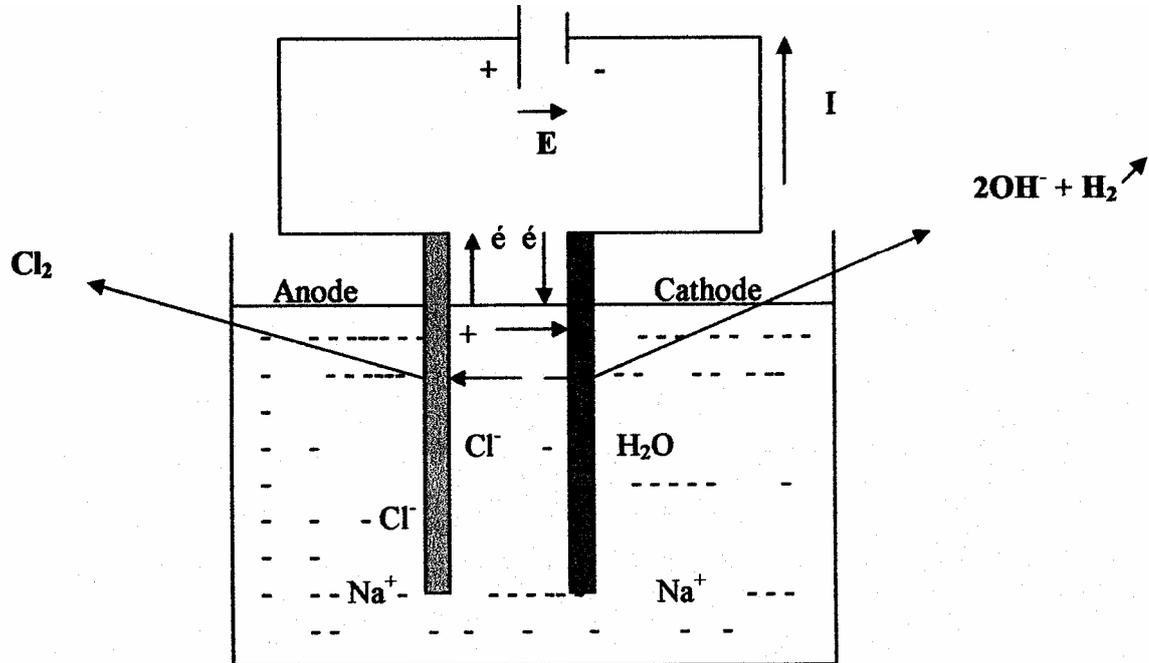
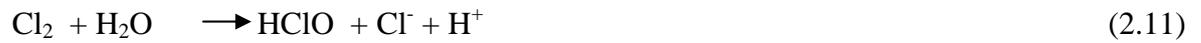


Figure 2.4 : Procédé d'électrochloration [35].

L'acide hypochloreux HClO et les ions hypochlorites ClO^- sont le produit de l'hydrolyse des molécules de chlore au sein de la solution aqueuse.



Le chlore, l'acide hypochloreux et l'hypochlorite font souvent référence ensemble au chlore libre ou chlore actif. La prédominance relative de ces espèces dépend du pH (Figure 2.5) [36, 37,38]. Toutes ces trois espèces peuvent être réduites à la cathode selon la réaction :

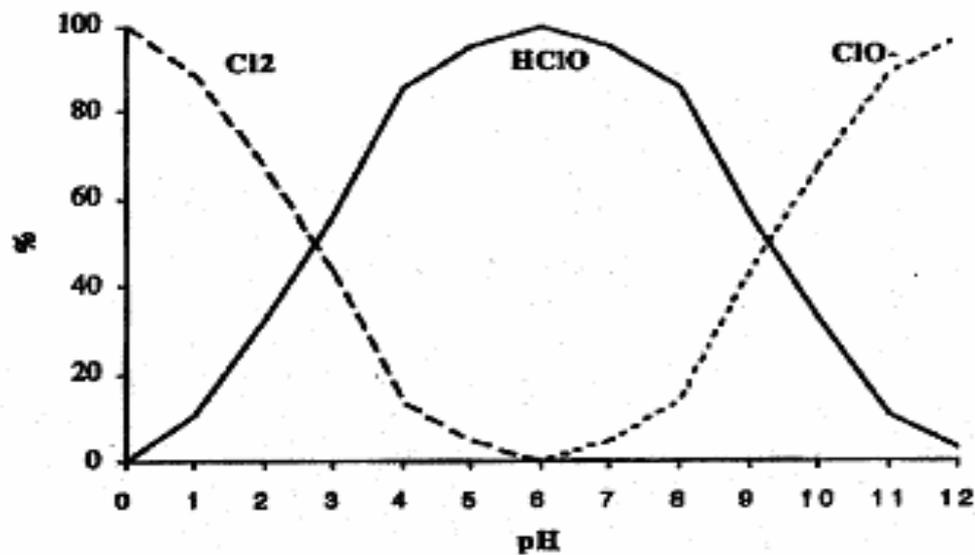


Figure 2.5 : Distribution relative des espèces du chlore actif en fonction du pH [35].

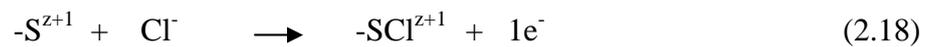
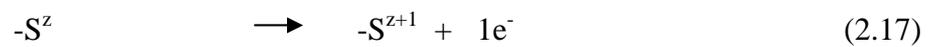
2.2.3.2 Mécanisme de l'électrochloration

Pour la formation du chlore sur les électrodes revêtues de RuO_2 , plusieurs mécanismes ont été proposés.

Le plus classique et le plus simple est celui qui consiste en un processus à deux étapes, faisant intervenir un intermédiaire adsorbé selon le mécanisme de Volmer-Heyrovsky avec la dernière étape (réaction (2.13)) comme limitante [38].



Récemment un nouveau modèle mécanistique, équation de 2.16 à 2.20, a été proposé [38]. Ce mécanisme met en jeu l'oxydation des sites actifs surfaciques ($-\text{S}^z$), avec les quels les chlorures réagissent pour former le chlore adsorbé $-\text{S}^{\text{z}+1}$. La formation du chlore gazeux a lieu par réaction entre deux entités de chlore adsorbé ou entre chlore adsorbé et chlorure. La compétition entre les sites actifs et les ions hydrogène que fait intervenir ce modèle explique, en outre, la dépendance du pH.



2.2.3.3 Paramètres influençant l'oxydation par électrochloration

2.2.3.3.1 Effet de la densité de courant

La densité de courant joue, en effet, un rôle primordial dans le déroulement et l'évolution du processus d'électrochloration. De nombreux travaux ont mis l'accent sur ce paramètre. Dans ce qui suit nous exposerons quelques cas qui montrent l'importance manifeste de l'effet de la densité de courant.

Lors de l'étude de l'électro-oxydation des rejets de tannins, Szpykowicz *et al.* [39] ont observé, en augmentant la densité de courant de 2 à 4A/m², que le taux d'élimination des tannins passe de 25 à 89%.

Ferro *et al.* [40] ont également remarqué que des densités de courant élevées impliquent des abattements plus rapides de la DCO. En effet, durant le traitement d'une solution de 10gL⁻¹ de glucose, et avec une densité de 215A/m², ils atteignent 17% d'élimination de DCO en 24 heures. Ce taux avoisine les 100% avec une densité plus élevée de 1200A/m² pour la même durée de traitement.

Hernlem [38] a examiné, par ailleurs, l'effet de l'intensité de courant sur l'élimination de l'urée en utilisant une anode DSA revêtue de RuO₂. L'élimination totale a eu lieu au bout de 50min. en appliquant une intensité de 1,25A, alors qu'il faut seulement 30min. pour une intensité de 2,5A.

2.2.3.3.2 Effet des chlorures

Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout des ions chlorures comme électrolyte provoque l'augmentation dans l'efficacité d'élimination ou la dégradation complète des polluants. En raison de la participation du chlore actif dans le processus d'oxydation [37].

Ferro *et al.* [40] ont montré que, pendant l'électro-oxydation du glucose en présence de chlorures de sodium, NaCl, la DCO diminue assez rapidement avec les quantités introduites (1, 3, 5 et 10gL⁻¹). Tandis qu'en absence de NaCl, la vitesse d'élimination est assez lente. Ils n'ont obtenu que 23% de réduction de la DCO pendant 24 heures avec une teneur de 0gL⁻¹, alors que ce taux atteint 100% avec une teneur de 5gL⁻¹.

L'oxydation électrochimique du naphtol-2, sur une anode Ti-Ru-Sn, a été étudiée par Panizza *et al.* [37]. Ils ont constaté qu'en absence de NaCl, l'élimination de la DCO est de 30% par contre elle est de 94% avec une teneur de 5gL⁻¹.

Encore, Hernlem [38], dans son étude citée précédemment, a remarqué que la vitesse d'élimination de l'urée augmente si la concentration en chlorures augmente. En

effet, pour une concentration de 100 mgL^{-1} de chlorure, l'élimination totale de l'urée est obtenue au bout de 60min, alors qu'en présence de 400 mgL^{-1} , l'élimination ne nécessite qu'une durée de 40min.

2.2.3.3.3 Effet de la nature de l'anode

L'efficacité de l'électro-oxydation des molécules organiques est tributaire des propriétés électrocatalytiques du matériau anodique [41].

Selon N.Mohan *et al.* [42], l'étude du traitement par électrochloration de colorants d'effluents de textile, révèle que l'anode en titane revêtu en oxyde de ruthénium donne les meilleurs résultats en comparaison avec le titane revêtu en oxyde d'étain (25% de plus de DCO en 20min) . Ce dernier, à son tour, est meilleur que le titane revêtu en oxyde de plomb.

Dans leur étude sur le traitement des rejets de tannerie par oxydation électrochimique Szpyrkowicz *et al.*[43], ont établi une comparaison des performances de différentes anodes ;Ti/Pt-Ir, Ti/PdO-Co₃O₄ , Ti/RhO_x-TiO₂ et Ti/PbO₂. Les deux premiers s'avèrent plus appropriés pour ce genre de traitement, grâce à une génération intéressante de chlore actif. Le troisième est moins satisfaisant car il entraîne une passivation partielle de surface, alors que Ti/PbO₂ a été le siège de colmatage.

2.2.3.3.4 Effet de la température

Pour beaucoup de polluants organiques, la cinétique d'élimination par électrochloration est gouvernée par la température. Par ailleurs, il a été constaté que l'élévation de la température favorise la formation des chlorates par dismutation des ions hypochlorites.

D'après Szpyrkowicz *et al.* [39], l'abattement de la DCO devient plus rapide avec la diminution de la température de la solution. Ainsi, la minéralisation totale des tannins, dans les mêmes conditions, dure 7 heures à 14°C et 24 heures à 65°C .

Par contre, Hernlem [38], en contrôlant la température durant l'électrolyse, a montré que 40 min. sont suffisantes pour l'élimination de l'urée à $34,5^{\circ}\text{C}$, tandis que cette durée est de 60 min. à 16°C .

Aux mêmes conclusions a l'étude de abouti Santos *et al.* [41]. L'efficacité de réduction de DCO des rejets huileux, sur une anode (Ti/RuO₂), augmente avec l'augmentation de la température. Après 70 heures d'électrolyse à 10°C seulement 24% de DCO est réduite, alors qu'à 25 et 50°C la réduction s'élève à 48 et 57% respectivement.

2.2.3.3.5 Effet du pH

Il est évident que le pH joue un rôle important à la fois sur la stabilité des espèces en solution, et dans les mécanismes réactionnels en particulier sur les étapes électrocatalytiques.

En étudiant l'effet du pH, dans la gamme (2-12), sur la destruction électrochimique des colorants, Awad *et al.*[32] ont montré qu'une importante activité électrocatalytique est obtenue dans des conditions acides. Une réduction totale de la DCO est obtenue à pH 3.

Selon Panizza *et al.* [37], le pH de la solution joue un rôle important sur l'oxydation du naphthol-2. La vitesse de décroissance de la DCO est plus rapide en augmentant le pH. Alors qu'au -delà du pH 10, on assiste à une inversion de la tendance, sans donner les explications nécessaires ; la vitesse d'élimination devient plus lente.

2.2.3.3.6 Effet de la concentration initiale

Awad *et al.* [32] ont étudié l'effet de la concentration initiale sur l'élimination des colorants, sur une anode Pb/PbO₂ et en présence de 2gL⁻¹ de NaCl. D'après ces auteurs, une augmentation de la charge initiale en colorant entraîne une diminution de la vitesse d'élimination. En effet, ils obtiennent une dégradation totale pour une concentration initiale de 60mgL⁻¹ au bout de 30min de traitement, alors que pour une charge de 120mgL⁻¹ le taux d'élimination n'est que de 72%.

Hernlem [38] a examiné l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination de l'urée. En effet, pour deux charges initiales respectivement de 550 et 200 mgL⁻¹, l'élimination totale est acquise au bout 40min pour la première, tandis que pour la deuxième elle est obtenue après seulement 20 min.

Dans les différents cas, il apparaît qu'une charge en polluant plus élevée provoque une diminution de la vitesse de dégradation ce qui peut affecter énormément la rentabilité et l'efficacité du processus.

CHAPITRE 3

EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE DE TRAITEMENTS DE SURFACES ET TECHNIQUES D'ÉPURATION EMPLOYEES

3.1 Introduction

Les eaux de rejets des industries de traitements de surfaces et de galvanoplastie contiennent des concentrations élevées de contaminants tels que les métaux lourds, des substances organiques, des cyanures et des matières en suspension à des niveaux qui sont nocifs pour l'environnement et posent des risques de santé potentiels pour le public. Avec les réglementations, de plus en plus strictes, qui gouvernent la décharge des effluents, (Tableau 3.1) et les quantités encore plus grandes de rejets produits, il est nécessaire de développer des méthodes à la fois plus efficaces et plus économiques pour l'élimination de ces polluants.

Tableau 3.1: Valeurs limites des polluants essentiels des rejets des traitements de surfaces [44].

Polluant	Valeur limite de rejet (mgL ⁻¹)
Cadmium	0,2
Mercure	0,05
Chrome total	0,7
Chrome (VI)	0,2
Cuivre	0,5
Plomb	0,5
Nickel	1,0
Argent	0,2
Zinc	2,0
Cyanure libre	0,2
Halogènes organiques volatiles (VOX)	0,1

3.2 Les traitements de surfaces

L'industrie utilise une grande variété de traitements de surfaces des métaux. Ces traitements modifient ou confèrent une propriété superficielle. On peut distinguer les traitements mécaniques, thermiques, physiques, chimiques et électrochimiques. Les deux derniers étant réalisés par voie humide et qui représentent, sans doute, aujourd'hui, et pendant longtemps encore, l'essentiel des traitements et revêtements de surface des matériaux métalliques.

Ces traitements s'appliquent sur presque tous les métaux usuels pour améliorer l'aspect décoratif, la résistance à la corrosion, la tenue aux frottements ou l'aptitude à l'accrochage des peintures [45,46].

3.3 Différentes opérations de traitements de surfaces

Le traitement s'effectue, le plus souvent, en plusieurs opérations élémentaires (Figure 3.1) :

- Préparation de la surface (dégraissage, décapage...) ;
- Revêtement proprement dit ;
- Finition (colmatage, séchage...)

Ces opérations sont entrecoupées d'autant de rinçages qu'il est nécessaire.

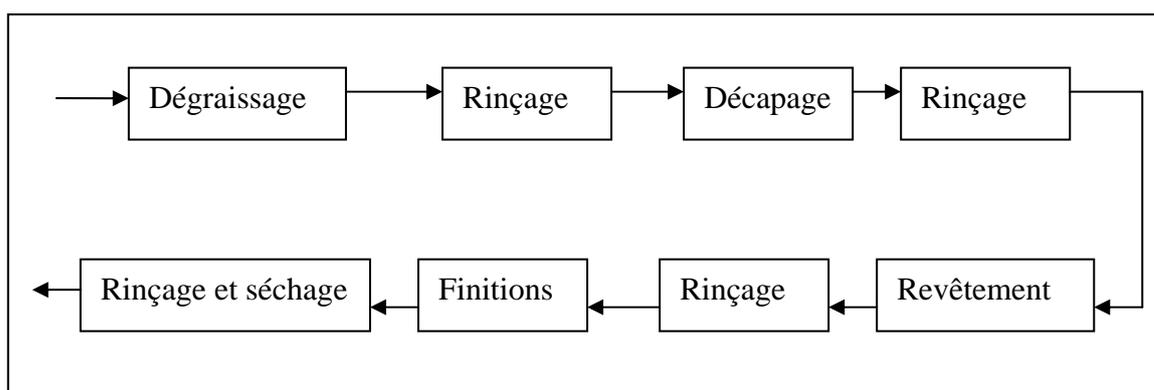


Figure 3.1 : Exemple type d'une ligne industrielle de traitement de surface [44]

3.3.1 Traitements de préparation de surfaces

Une surface propre, exempte de contaminants organiques ou minéraux, est exigée à différents stades de la fabrication. Un nettoyage, au sens large du terme, s'impose afin d'assainir la surface et de la rendre apte à recevoir des traitements ultérieurs tant mécaniques que chimiques [45]. On distingue classiquement deux opérations : le dégraissage et le décapage.

Le dégraissage consiste à éliminer les pollutions superficielles d'origine organique dont l'hydrophobie pénalise les opérations ultérieures réalisées en phase aqueuse par exemple.

Le décapage procède à l'enlèvement :

- Des oxydes superficiels formés lors de traitements thermiques et/ou mécaniques antérieurs ;
- Des hydroxydes éventuellement engendrés au cours de la phase précédente.

A ces deux opérations peuvent s'ajouter les brillantages et les polissages.

3.3.2 Revêtements

Les pièces métalliques reçoivent un revêtement superficiel qui peut être métallique ou non. Les revêtements métalliques sont principalement effectués par voie chimique ou électrochimique. On distingue les classes suivantes :

- Dépôts électrolytiques
- Dépôts chimiques
- Revêtements par conversion
- Revêtements par passivation

3.4 Types d'eaux résiduaires en industrie de traitement de surface

Les eaux résiduaires de l'industrie de traitement de surface comprennent les catégories suivantes [1] :

3.4.1 Eaux résiduaires renfermant des pollutions mécaniques

Dans cette catégorie, on trouve :

- Des impuretés mécaniques solides grossières ;
- Des boues colloïdales constituées surtout d'hydroxydes métalliques et qui ont l'inconvénient de ne décanter que très lentement ;

-Des impuretés liquides provenant des graisses, huiles et lubrifiants. A cette catégorie appartiennent aussi des solvants comme l'essence, le benzène, le trichloréthylène et autres, ces solvants forment un film qui flotte à la surface de l'eau et empêche l'accès de l'oxygène dans l'eau, et de ce fait, exerce une action dangereuse sur les êtres vivants.

3.4.2 Bains acides et alcalins de décapage

Les bains de décapage sont le plus souvent des solutions fortement acides, constituée essentiellement d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique et occasionnellement de l'acide phosphorique, de l'acide fluorhydrique et de l'acide chromique. Une légère teneur en acide compromet déjà tous les processus biologiques qui s'y accomplissent. Des bains alcalins peuvent aussi être utilisés. Leur alcalinité est trop élevée pour permettre le rejet direct des liquides résiduels, et doit être neutralisée. Les bains de décapage tant acides qu'alcalins renferment des métaux lourds, et autres substances organiques comme les inhibiteurs et les mouillants, ces derniers peuvent créer une menace pour les organismes aquatiques.

3.4.3 Les bains galvaniques

Ces bains sont de deux types différents : les bains acides et les bains alcalins. Outre l'acidité libre, les bains acides renferment également des métaux lourds, comme le cuivre, nickel, le zinc et aussi étain et cadmium. C'est essentiellement la teneur des métaux lourds qui confère à ces bains leur forte toxicité. Les bains alcalins existent en majeure partie sous forme de bains complexes à base de cyanure de potassium, qui de par leur teneur en cyanure libre, aussi bien que par suite de la présence de cyanure combiné à un métal lourd, sont extrêmement toxiques. Une autre classe, est celle des bains non cyanurés, mais contenant des agents complexants dont la présence laisse les métaux lourds dans les eaux résiduelles en forte concentration.

3.4.4 Bains pour le dépôt de métaux en l'absence de courant

Les solutions utilisées contiennent naturellement les métaux à déposer, ainsi que des réducteurs, des stabilisants et des agents complexants. La détoxification est dans ce cas difficile, en raison de la composition variable et souvent inconnue. Des difficultés peuvent être causées surtout par les agents complexants.

3.4.5 Solutions d'acide chromique

L'acide chromique est employé en solutions très concentrées (25 à 40 %) dans le chromage galvanique, mais aussi toutefois pour bien d'autres usages.

L'extrême toxicité de l'acide chromique, même à très forte dilution, rend nécessaire sa détoxification.

3.4.6 Bains de brillantage et de polissage

Tous les bains employés sont des solutions fortement acides. Bien entendu, les métaux enlevés des surfaces polies enrichissent progressivement aussi la solution de polissage. La nocivité de ces solutions, dans les eaux résiduaires, est due en premier lieu à leur forte acidité mais aussi à leur teneur en métaux lourds toxiques.

3.4.7 Bains contenant des agents complexants

L'acide tartrique, l'acide citrique, *l'EDTA* et autres composés, sont des additifs que l'on ajoute aux bains. Ces substances non toxiques peuvent cependant exercer lors de la détoxification une action gênante. *Ils forment avec les métaux lourds des complexes, à partir desquels il n'est plus possible de précipiter totalement les métaux.* Lorsque par la suite les composés organiques sont dégradés par oxydation, les métaux sont alors présents sous forme d'ions simples toxiques.

3.5 Quelques méthodes de traitement des eaux résiduaires de traitements de surfaces

3.5.1 Traitements conventionnels des métaux lourds

Des quantités énormes des eaux usées issues des procédés de traitements de surfaces, contiennent des niveaux élevés d'ions de métaux lourds (Cu^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} , Cr^{+++} , Pb^{++} ...). Ces ions potentiellement toxiques sont généralement traités par précipitation chimique associée souvent à la coagulation-floculation, selon la séquence classique suivante (Figure 3.2).

3.5.2 Élimination des cyanures

Les effluents industriels contenant des métaux lourds et des cyanures doivent subir un traitement pour l'élimination simultanée des métaux et des cyanures avant leur décharge (Figure 3.3). Les méthodes conventionnelles des traitements de tels rejets font intervenir une chloration alcaline pour la destruction des cyanures, suivie d'un ajustement de pH pour

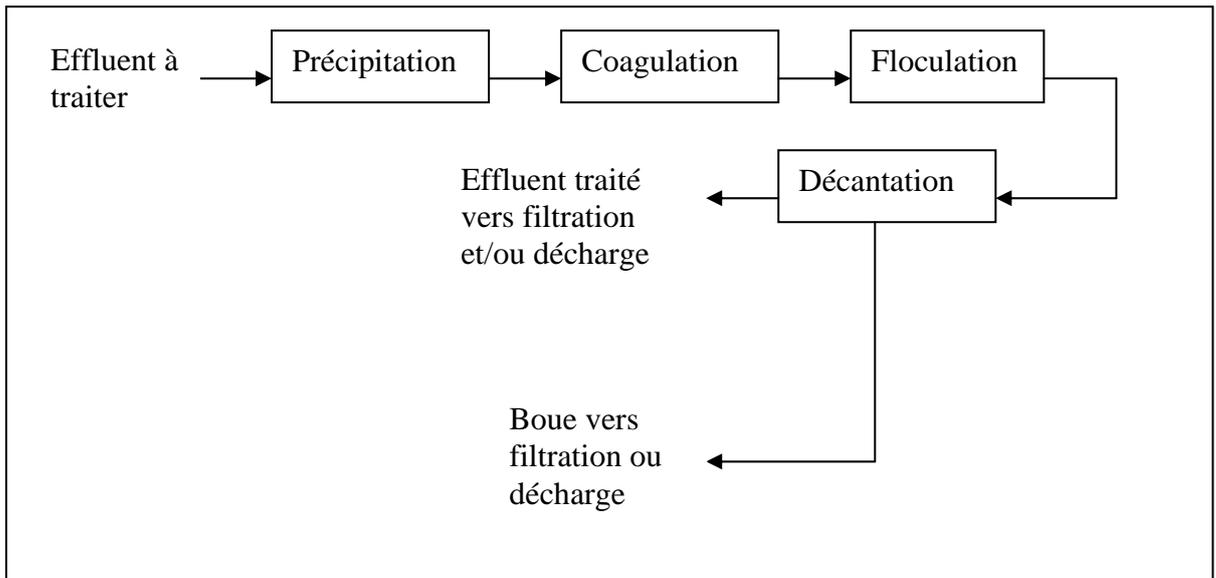


Figure 3.2 : Schéma de la séquence précipitation/coagulation/floculation lors du traitement conventionnel des métaux lourds [1].

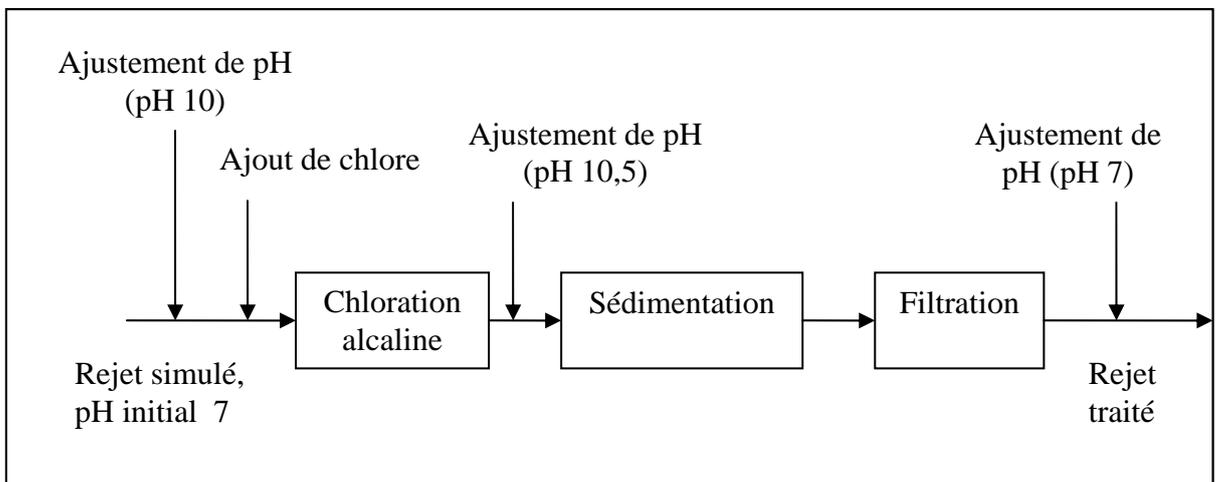


Figure 3.3 : Schéma de la technologie d'élimination des cyanures et métaux lourds des rejets de galvanoplastie [47].

la précipitation des métaux et puis une élimination du précipité par une méthode de séparation solide/liquide.

3.5.3 Réduction du chrome hexavalent

Les composés du chrome hexavalent sont déttoxiqués par addition de réducteurs. Il faut pour cela des valeurs de pH voisines de 2,5 [1]. Comme réducteur on emploie couramment une solution de bisulfite de sodium.



Les ions Cr^{+++} produits sont éliminés par précipitation chimique.

3.6 Revue bibliographique sur l'application de couplages de techniques électrochimiques aux traitements des eaux

Il existe plusieurs situations où l'industrie produit des effluents contenant à la fois des ions de métaux lourds et des polluants organiques. Dans ces effluents mixtes, la présence des ions métalliques peut retarder la destruction des contaminants organiques, en même temps l'efficacité de récupération du métal est réduite par la présence des espèces organiques [48]. On trouve ce genre de solutions, de métaux complexés, dans les industries de traitement de surface, galvanoplastie, de fabrication de circuits imprimés, photographie, etc. Ces polluants sont fortement toxiques, non biodégradables et ont probablement un effet cancérigène [49].

L'élimination de métaux sous forme de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, etc.) est une pratique courante pour le traitement des effluents contenant les métaux lourds. Cependant, cette technique n'est plus applicable lorsqu'on est en présence des agents chélatants tels que les citrates, tartrates, malonates, gluconates, éthylènediamine, EDTA, glycine, etc. En règle générale, les métaux des solutions complexées ne sont éliminés qu'après une destruction par oxydation du ligand [49].

De façon similaire, les différentes méthodes utilisées pour la destruction ou la réduction des niveaux des polluants organiques telles que l'oxydation chimique, l'ozonation, la photo-oxydation avec les rayons UV, voient leurs efficacités réduire en raison de la formation de complexe entre le métal et l'espèce organique.

Outre leurs avantages en terme de simplicité, de coûts, de sécurité et de souplesse, les procédés électrochimiques (de par leurs particularités polyvalentes : capacité réductrice au niveau des cathodes, oxydative au niveau des anodes parallèlement à la production de flux de bulles), s'avèrent très adaptées à ce genre de traitement et peuvent potentiellement être prometteuses pour réaliser efficacement et économiquement le traitement des effluents complexes par le biais d'un procédé en une seule étape.

3.6.1 Quelques cas de couplages de techniques électrochimiques dans le traitement des rejets

3.6.1.1 Procédés faisant intervenir oxydation anodique et électrodéposition

Les effluents industriels provenant des bains de revêtement du cuivre (eaux de rinçage et rejets d'électrolytes qui ont perdu leurs capacités de revêtement) sont traités par des techniques variées comme la précipitation chimique, électrolyse, traitement par l'ozone, etc.

L'avantage de l'électrolyse sur les autres méthodes de purification des solutions est l'élimination simultanée à la fois du cuivre qui existe dans les eaux résiduaires par la réduction cathodique, et la matière organique comme le formaldéhyde et la quadrol par la réaction anodique. En effet, selon Orhan *et al.* [50], au sein d'une cathode tournante utilisée pour le traitement des rejets des solutions épuisées et de rinçage des bains de revêtement chimique du cuivre, et dans les conditions optimales, ils ont atteint 70% de récupération de cuivre, en plus les réactifs du bain comme le formaldéhyde et les agents complexants tels que le quadrol se décomposent anodiquement durant l'électrolyse

Les solutions contenant des cyanures, sont parmi les effluents les plus importants des revêtements métalliques. Parmi toutes les méthodes de traitement, la méthode électrochimique a l'avantage de décomposer les cyanures au niveau de l'anode et collecter simultanément les métaux lourds à la cathode, sans production de boue. En utilisant un réacteur équipé d'électrodes de fibres d'acier inoxydable, Ho *et al.*[51], ont réussi à réduire la concentration des cyanures d'un rejet de bain de cuivre, de 1400 mgL^{-1} à moins de 20 mgL^{-1} . Simultanément le cuivre passe de 1200 mgL^{-1} à moins de 100 mgL^{-1} .

Chaudhary *et al.* [52], ont utilisé une cellule composée d'une anode en Ti/IrO₂ et une cathode en acier inoxydable pour le traitement d'une solution contenant cuivre et EDTA. Ils ont atteint, à pH 3,5 et après 8 heures, une récupération de cuivre allant jusqu'à 80,5% par électrodéposition, alors que l'électro-oxydation permet la destruction de 38,9% d'EDTA.

Grimes *et al.* [48], ont employé une cellule munie d'anode en Ti/IrO₂-SnO₂ et une cathode spéciale à base de charbon actif pour le traitement simultané de solutions types, composées de cobalt et d'acide phtalique. Ce procédé s'est avéré relativement efficace en éliminant jusqu'à 99,9% de cobalt sous forme de dépôt, et en détruisant presque 97,1% d'acide phtalique.

Johnson *et al.* [53], ont montré que lors du dépôt du cuivre sur une cathode de platine platinée en solution acide, l'EDTA présent dans le bain est oxydé anodiquement sous forme de plusieurs composés tels que le CO₂, le formaldéhyde et l'éthylènediamine.

Yeh *et al.* [54] ont étudié un procédé associant oxydation électrochimique à une électrodéposition pour le traitement d'effluents contenant Cu-EDTA. En effet, l'emploi d'une anode soluble en acier permet en plus de l'oxydation directe de l'EDTA, la génération d'ions ferreux qui jouent le rôle de coagulant et permettent également la substitution avec le cuivre chélaté, les ions cuivriques ainsi libérés sont récupérés par réduction directe sur la cathode.

3.6.1.2 Procédés faisant intervenir électrochloration et électroflottation

Jusqu'à une date récente, un intérêt mitigé a été porté à l'étude de la combinaison électrochloration-électroflottation. Nous pouvons, ainsi, citer deux exemples dans ce sens.

Costaz *et al.* [55], ont réalisé des essais d'électroflottation avec désinfection simultanée d'effluents urbains en présence de chlorures à différentes concentrations. La désinfection a eu lieu principalement par hypochlorites générés par oxydation des chlorures (Eqs. (2.9), (2.11) et (2.12)).

En appliquant un potentiel suffisant il est possible d'obtenir une production simultanée d'agents bactéricides et d'oxygène. Les résultats obtenus montrent que dans

tous les cas (en batch et en dynamique), la séparation solide-liquide paraît meilleure que lors d'une décantation statique et que l'efficacité de désinfection est supérieure ou égale à ce que l'on peut obtenir classiquement avec du chlore gazeux.

Poon [4], a mis au point un dispositif (Figure 3.4) d'électroflottation muni d'une anode columbium/platine et une cathode en acier inoxydable. Une solution de saumure est utilisée comme électrolyte pour générer l'hypochlorite, dans le but d'oxyder les cyanures. Les précipités formés à base d'hydroxydes et d'oxydes de métaux lourds, sont entraînés à la surface par électroflottation grâce aux bulles montantes. Le dispositif a permis d'éliminer avec un grand succès Ni, Zn, Pb, Cu/CN d'une eau polluée, à des niveaux qui sont en accord avec les normes en vigueur.

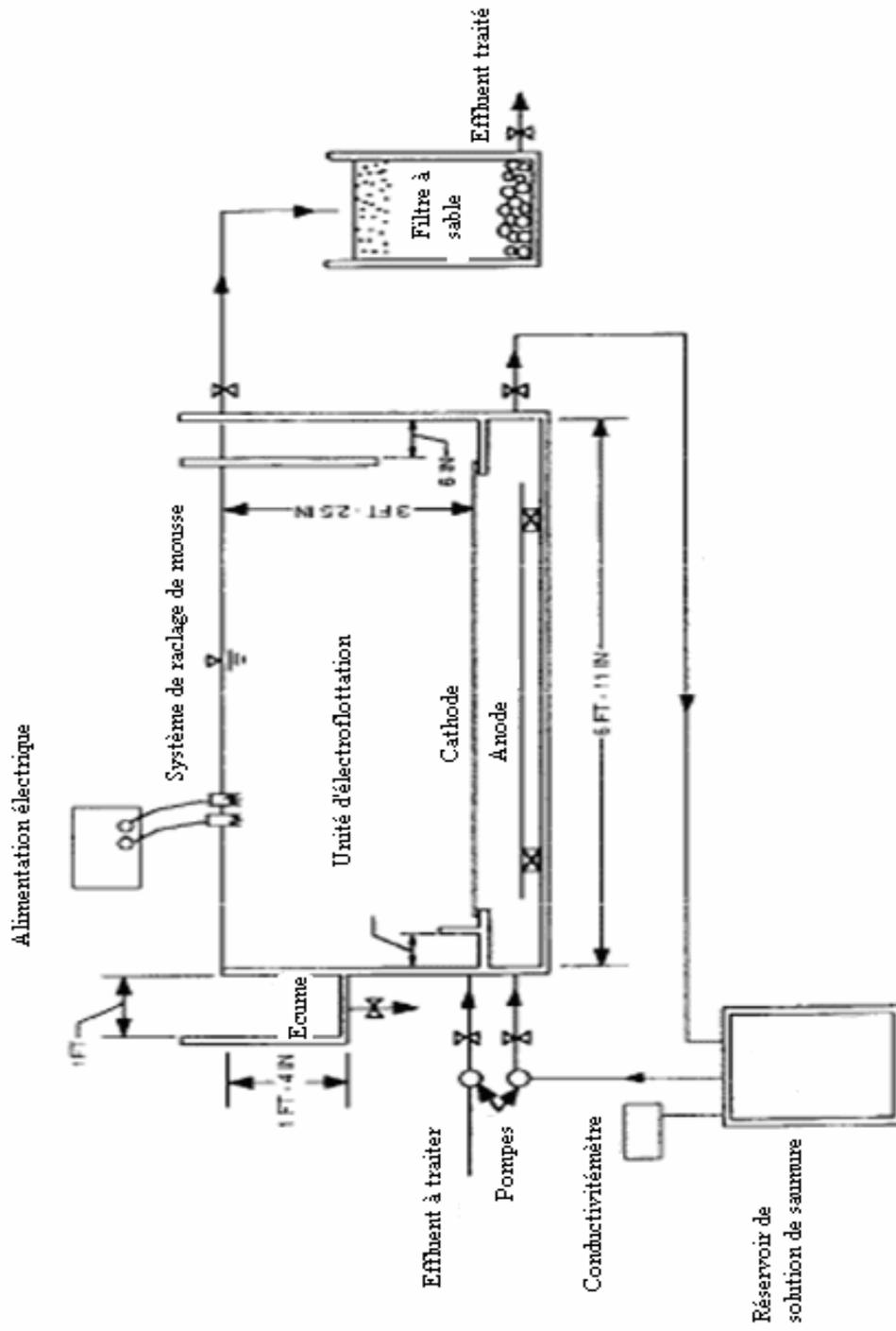


Figure 3.4 : Prototype de système de traitement par électroflottation/électrochloration [4].

CHAPITRE 4

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

4.1. Produits utilisés

Le tableau 4.1 rassemble les réactifs utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs puretés, origines, et destinations.

Tableau 4.1 : Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines, et destinations

Produit	Formulation	Pureté (%)	Origine	Emploi
Sulfate de nickel	NiSO ₄ , 6 H ₂ O	97	Prolabo	
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ , 5H ₂ O	98,5	Prolabo	
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄ anhydre	99	Panreac	Electrolyte support
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	Prolabo	Ajustement de pH
Soude caustique	NaOH	98	Cheminova	Ajustement de pH
Titriplex III	EDTA-Na ₂ , 2 H ₂ O	99	MERK	Agent complexant
Chlorure de sodium	NaCl	99,9	NTL	

4.2. Dispositif expérimental

La cellule est constituée des éléments suivants (Figure 4.1)

- Un bac en plexiglas (14cm x 8cm x 42cm).
- Deux électrodes (5cm x 13cm), placées horizontalement en bas de la cellule.
- Un générateur de courant type STRATRON 3217 (10A-30V)
- Milliampèremètre Tacussel type MAR-U
- pH-mètre type inolab pH level 1.
- Chronomètre.

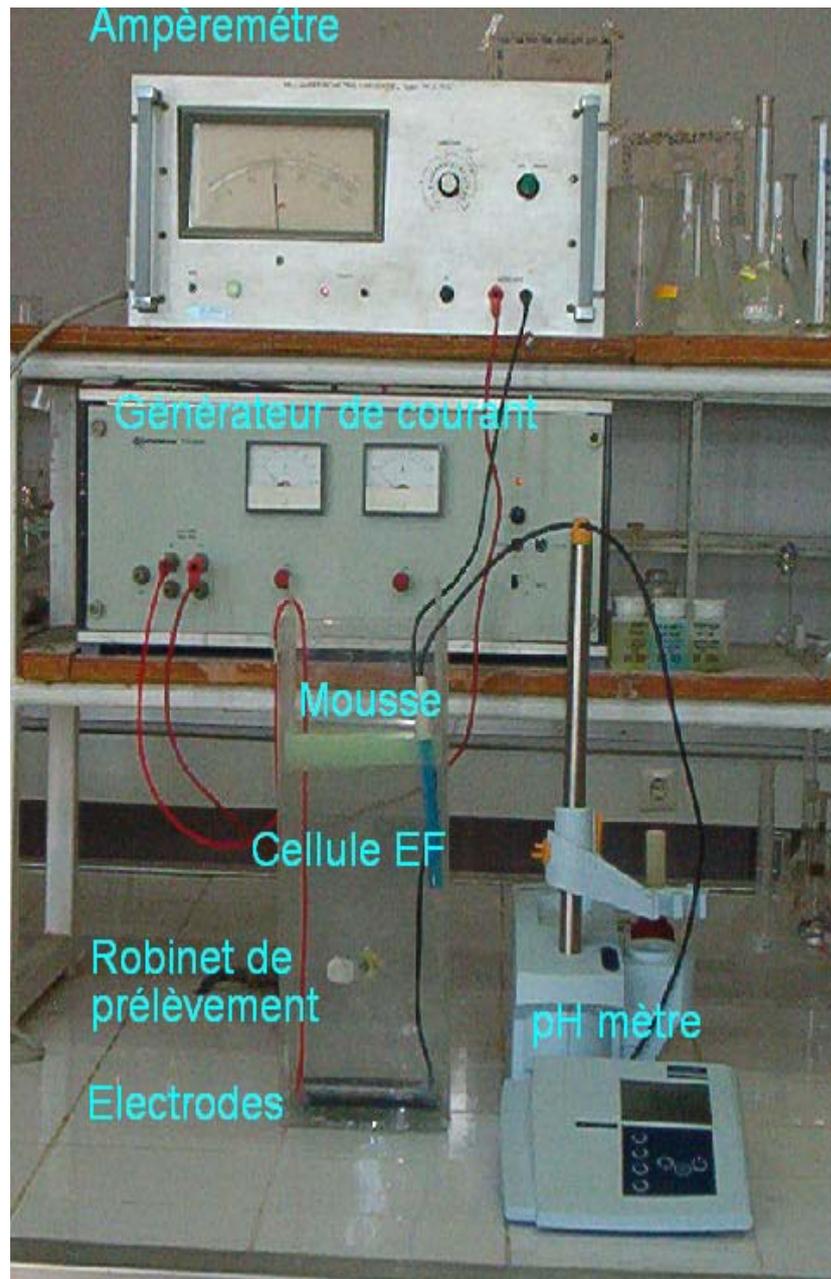


Figure 4.1 : Le dispositif expérimental

4.3. Nature et disposition des électrodes

La cathode est une plaque en acier inoxydable perforée (65 perforations, de 5mm de diamètre chacune). Ces perforations permettent le passage des bulles de gaz émanant de l'anode.

Parmi les matériaux cathodiques étudiés pour l'EF [56], et qui développent des bulles de gaz fines, on trouve le graphite, le platine et l'acier inoxydable. Notre choix est

ainsi porté sur l'acier inoxydable pour son prix de revient relativement faible et sa stabilité électrochimique et chimique sur une large gamme de potentiels en présence d'une grande variété de réactifs.

L'anode est en titane ruthénié, doté d'une activité électrocatalytique remarquable (substrat en titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium, Ti/RuO₂). Elle 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.

4.4. Démarche expérimentale

Tous les essais ont été effectués au laboratoire en mode batch. Les solutions étudiées : de nickel, de cuivre, d'EDTA et de leurs mélanges, contiennent de plus une quantité donnée d'électrolyte Na₂SO₄ et/ou NaCl. Le pH est ajusté par ajout de soude ou d'acide sulfurique sous agitation modérée.

Après mise en marche de l'électrolyse en mode galvanostatique, le chronomètre est déclenché, le contrôle du pH est assuré et des prélèvements périodiques sont effectués afin de suivre l'évolution des concentrations des différentes espèces à éliminer.

4.5. Techniques d'analyse

La détermination des concentrations du Ni et du Cu a été réalisée par spectroscopie d'absorption atomique (A.A.S.) à l'aide d'un spectrophotomètre type PYE AM SP 90A marque PHILIPS.

La détermination de la concentration de l'EDTA (dont la méthode est développée en Annexe (Appendice C)) est faite par colorimétrie au complexe zirconium-orange de xylénol selon [57], à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau marque Shimadzu 1602 .

Les résultats sont exprimés en terme de taux de d'élimination ou de récupération R qui est donné par :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} 100$$

C_0 : concentration initiale en mgL^{-1} (ou ppm).

C : concentration dans le bac d'électroflottation, à l'instant t .

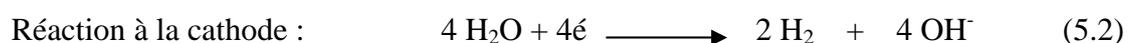
CHAPITRE 5 ÉLECTROFLOTTATION ÉLIMINATION DES MÉTAUX LOURDS : NICKEL ET CUIVRE

5.1 Introduction

Dans de nombreuses industries, les eaux résiduaires contiennent des métaux toxiques qui doivent être éliminés avant toute décharge ou recyclage. De plus en plus, les industries sont à la recherche de méthodes efficaces et économiques permettant de réduire les teneurs des rejets en métaux aux limites environnementales standard.

L'électroflottation constitue une alternative très compétitive pour la récupération des métaux par rapport aux autres techniques d'épuration. [2, 58,59]. Dans la cellule d'électroflottation, des bulles d'hydrogène et d'oxygène sont produites au niveau des électrodes. Ces bulles sont homogènes et très fines, ce qui entraîne une meilleure efficacité d'élimination des précipités en suspension.

Les réactions ayant lieu au cours de l'électrolyse à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :



Cette étude vise à évaluer l'efficacité d'une cellule d'électroflottation munie de deux électrodes ; une anode en titane ruthénié et une cathode en acier inoxydable, dans la réduction du nickel et du cuivre contenus dans des solutions synthétiques. Ces deux métaux présentent une toxicité élevée et sont omniprésents, en particulier dans les effluents des traitements de surfaces.

L'approche que nous avons adoptée consiste à étudier l'effet des paramètres les plus influents à savoir le temps d'électrolyse, le pH initial, l'intensité de courant et la concentration initiale en métal (charge métallique).

5.2. Effet du temps d'électrolyse

Le temps d'électrolyse est un paramètre très important, il détermine non seulement la durée nécessaire à une élimination totale des polluants mais il affecte nécessairement la consommation énergétique, facteur économique décisif pour la rentabilité du procédé à l'échelle industrielle.

On peut remarquer d'après les figures 5.1 et 5.2, que la cinétique de l'EF se déroule en deux étapes. Elle est particulièrement rapide dans les premiers instants, alors qu'elle est quasiment presque nulle par la suite. Le taux d'élimination ne croît en fait que très lentement. Une sorte de palier caractéristique est obtenu.

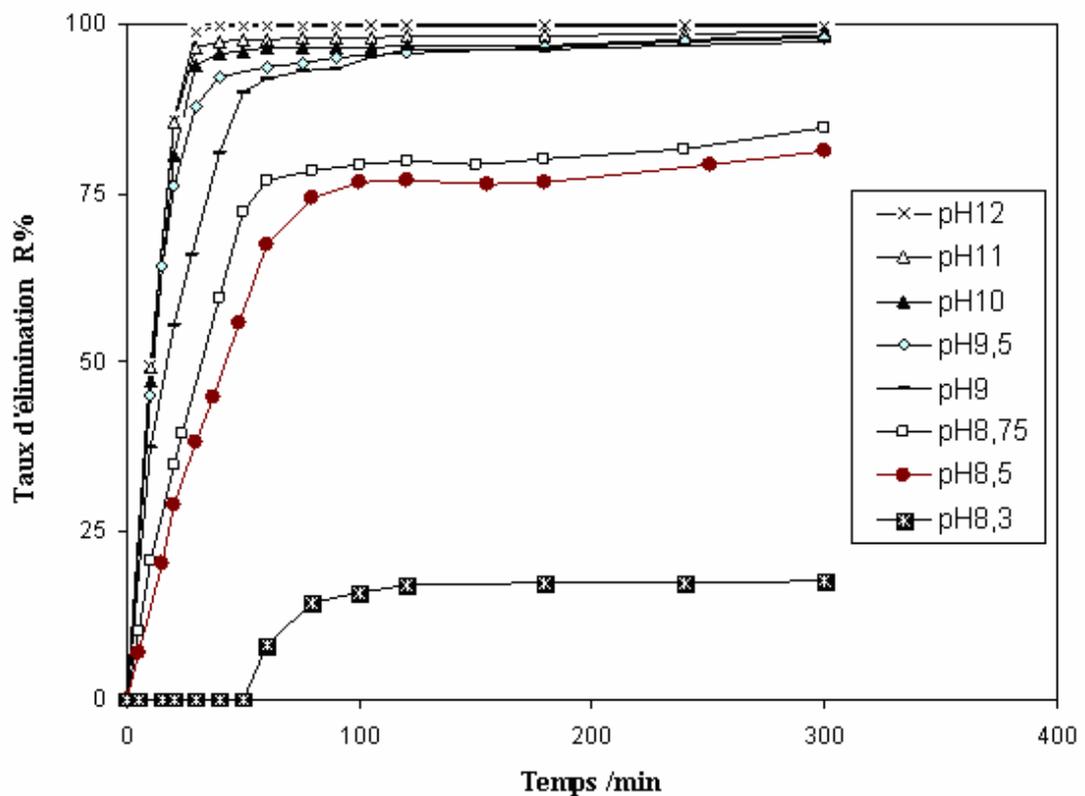


Figure 5.1 : Taux d'élimination du nickel en fonction du temps, à différent pH initial. [Ni⁺⁺]₀=100 mgL⁻¹; [Na₂SO₄]=1gL⁻¹; i=80mA

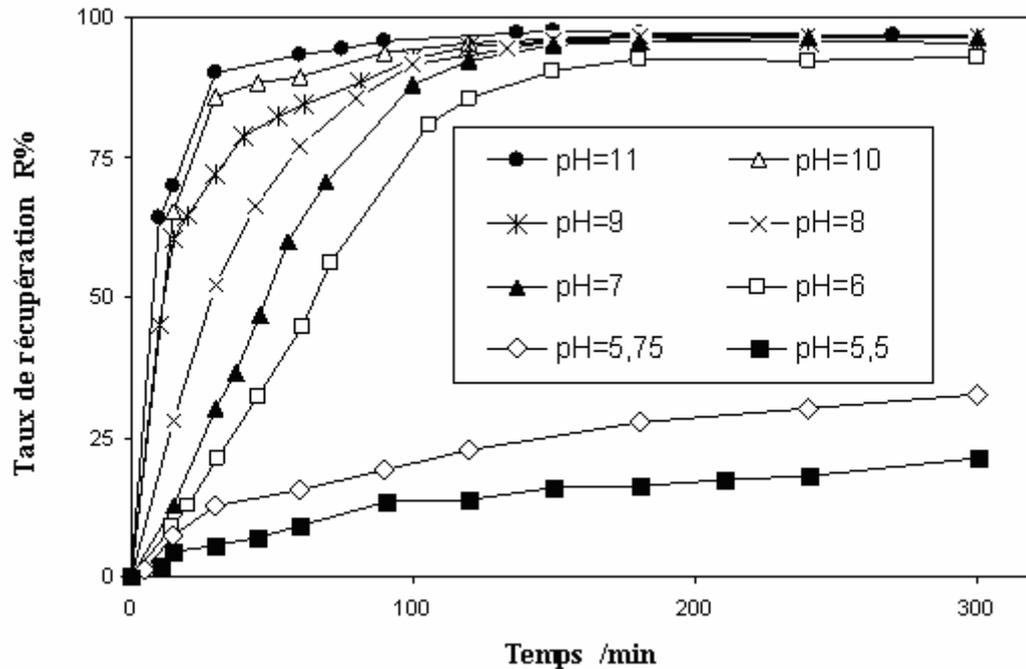


Figure 5.2 : Taux d'élimination du cuivre en fonction du temps, à différent pH initial.
 $[Cu^{++}]_0=100 \text{ mgL}^{-1}$; $[Na_2SO_4]=1 \text{ gL}^{-1}$; $i=80 \text{ mA}$

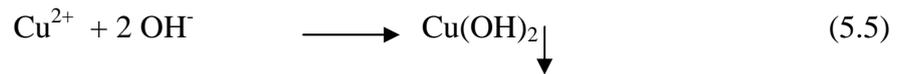
Aussi on peut constater que cette cinétique évolue avec le pH initial. En effet, en augmentant ce dernier, l'élimination des métaux s'accélère notamment dans les premiers instants pour atteindre finalement un palier plus important et une amélioration nette de la séparation est enregistrée.

5.3. Effet du pH initial

L'efficacité du procédé d'électroflottation dépend aussi bien de **l'équilibre** de précipitation des ions métalliques que de l'accrochage et l'adhérence des précipités d'hydroxyde formés aux bulles de gaz. Par conséquent, la formation et la stabilité des hydroxydes métalliques sont liées aux valeurs de pH des solutions et aux produits de solubilités des hydroxydes formés.

Après l'ajout de l'agent alcalinisant, les ions métalliques du nickel et du cuivre précipitent pour former l'hydroxyde insoluble selon les réactions suivantes :





L'effet du pH sur l'efficacité d'élimination des métaux lourds a été mis en relief dans plusieurs travaux. On peut citer Kurniawan *et al.* [61], qui dans leur exposé sur les techniques physico-chimiques de traitement des métaux lourds, indiquent que l'ajustement de pH, au domaine basique (pH=11), est le paramètre majeur qui améliore d'une façon significative l'élimination par précipitation chimique. Papadopoulous *et al.* [62] ont montré que l'augmentation du pH en présence de zéolithe comme sorbant, fait passer le taux d'élimination du nickel de 56,81% pour un pH de 5,8 à 98,03% pour un pH 10,5. Également l'optimum des efficacités est obtenu dans la gamme 10-11 pour l'élimination du cadmium par aéroflottation [63] et ce en présence de collecteurs. Par ailleurs, Mirbagheri *et al.* [64], par précipitation du cuivre à la soude, suivie d'une sédimentation, soulignent que la concentration en cuivre passe de 20 à 8,5 mgL⁻¹ pour un pH de 11,2 et de 20 à 4,52 mgL⁻¹ pour un pH de 12,2.

Dans notre étude, la gamme des pH initiaux testés pour l'élimination du nickel et du cuivre par électroflottation s'étend de 5 à 12. Les essais se sont déroulés à une intensité de 80mA, une concentration initiale en métal de 100 mgL⁻¹ et une concentration en électrolyte support de 1gL⁻¹.

Les résultats obtenus, Fig.5.3, montrent que, dans le cas du nickel, au dessous d'un certain pH initial de 8,3 aucune élimination n'a été observée. Cette valeur de pH correspond en fait à la valeur thermodynamique de précipitation pour la concentration en nickel considérée [65,66]. C'est à partir de ce seuil que l'élimination commence à être plus significative, c'est-à-dire à des pH plus alcalins.

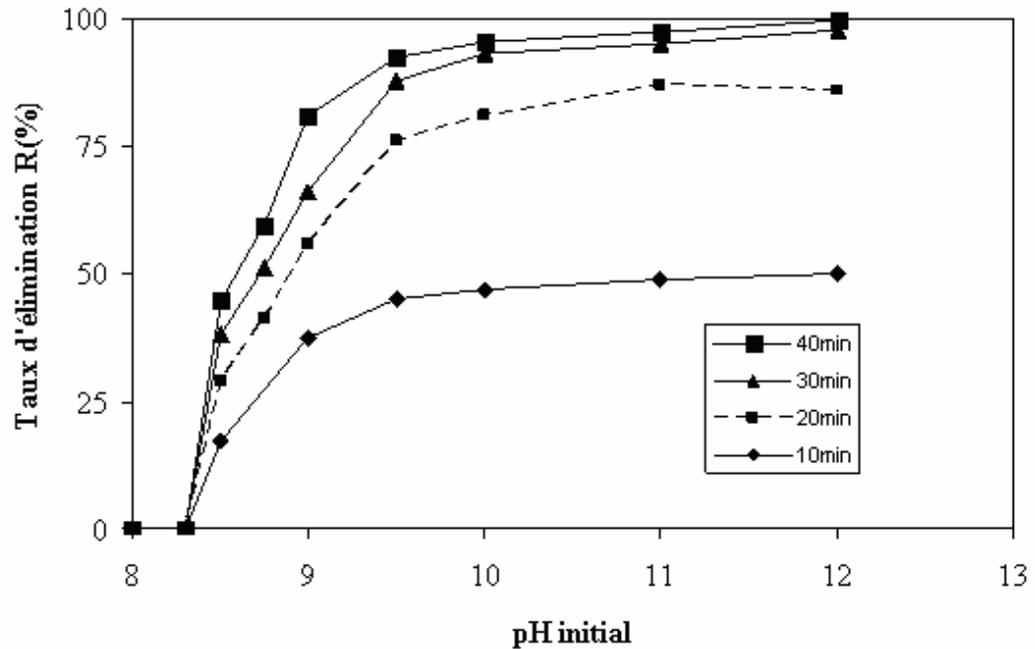


Figure 5.3 : Variation du taux d'élimination du nickel en fonction du pH initial à différents temps. $[Ni^{++}]_0=100mgL^{-1}$; $[Na_2SO_4]=1gL^{-1}$; $i=80$ mA.

D'une façon similaire, le pH initial joue un rôle aussi déterminant que celui du cas du nickel dans l'électroflottation du cuivre, figure.5.4. Au dessous d'un pH de 5,5, valeur thermodynamique de précipitation, le taux d'élimination est pratiquement nul. Alors qu'au dessus, on commence à sentir une élimination d'espèces métalliques de plus en plus importante, allant jusqu'à 21,35% après 5 heures de traitement pour ce même pH. Pour un pH de 6 on atteint 92,87% pour la même durée. A des pH supérieurs, on constate une amélioration encore plus intéressante et la technique devient de plus en plus efficace.

5.4. Évolution du pH au cours de l'EF

Il est intéressant de signaler qu'au cours de l'opération d'électroflottation nous avons noté une évolution du pH, figures 5.5 et 5.6, due aux réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes et caractéristiques du phénomène de l'électrolyse de l'eau. Généralement ce processus d'électroflottation est accompagné simultanément d'une augmentation de pH favorable à une meilleure efficacité du système.

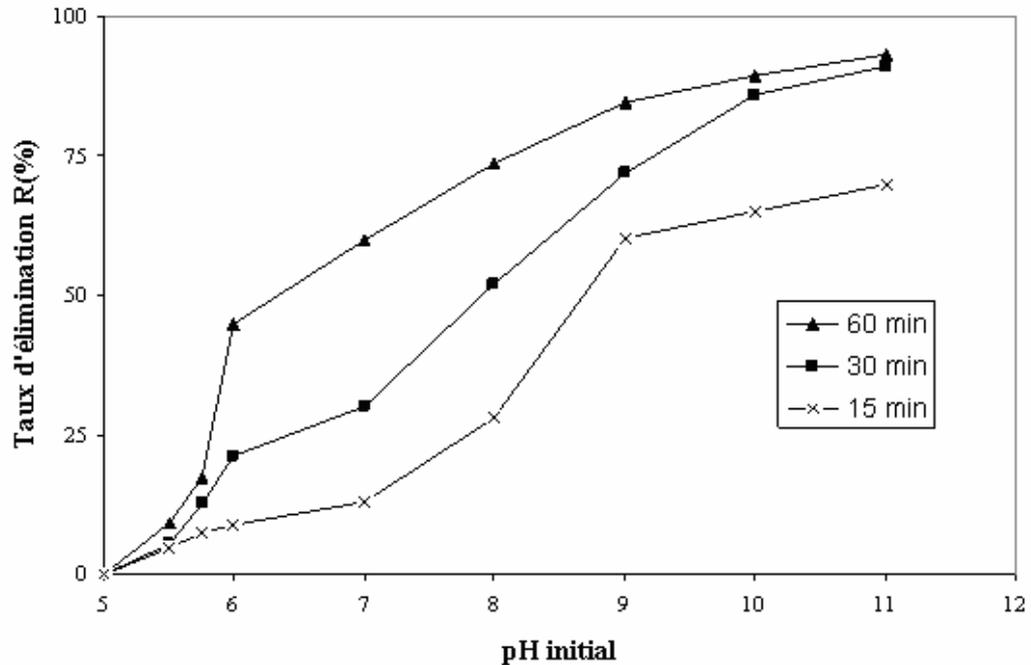


Figure 5.4 : Variation du taux d'élimination du cuivre en fonction du pH initial à différents temps, $[Cu^{++}]_0=100 \text{ mgL}^{-1}$; $[Na_2SO_4]=1\text{gL}^{-1}$; $i=80\text{mA}$

Contrairement au procédé de précipitation dans les bassins de décantation où le taux de récupération final augmente avec le pH initial, de telle sorte que chaque pH initial correspond à un niveau d'élimination bien déterminé [67], avec l'EF à partir de pH inférieurs il est possible de réaliser, au bout d'un certain temps, des éliminations comparables aux pH plus élevés. A titre d'illustration, dans le cas du cuivre, figure 5.2, en partant d'un pH initial de 7 on peut au bout de 4 heures atteindre 96,55% d'élimination, valeur proche de celle atteinte à pH 11 qui est de 97,29%. Il faut noter que pour le pH initial de 11 on n'enregistre pas d'augmentation de pH en fonction du temps, la séparation est dans ce cas de nature physique.

Ceci dit l'EF a l'avantage particulier de faire augmenter le pH durant l'élimination du nickel et du cuivre, permettant aux réactions, 5.4 et 5.5, de se poursuivre et favoriser l'équilibre vers le sens de formation de l'hydroxyde insoluble en alimentant la solution en ions OH^- , comme agent alcalinisant.

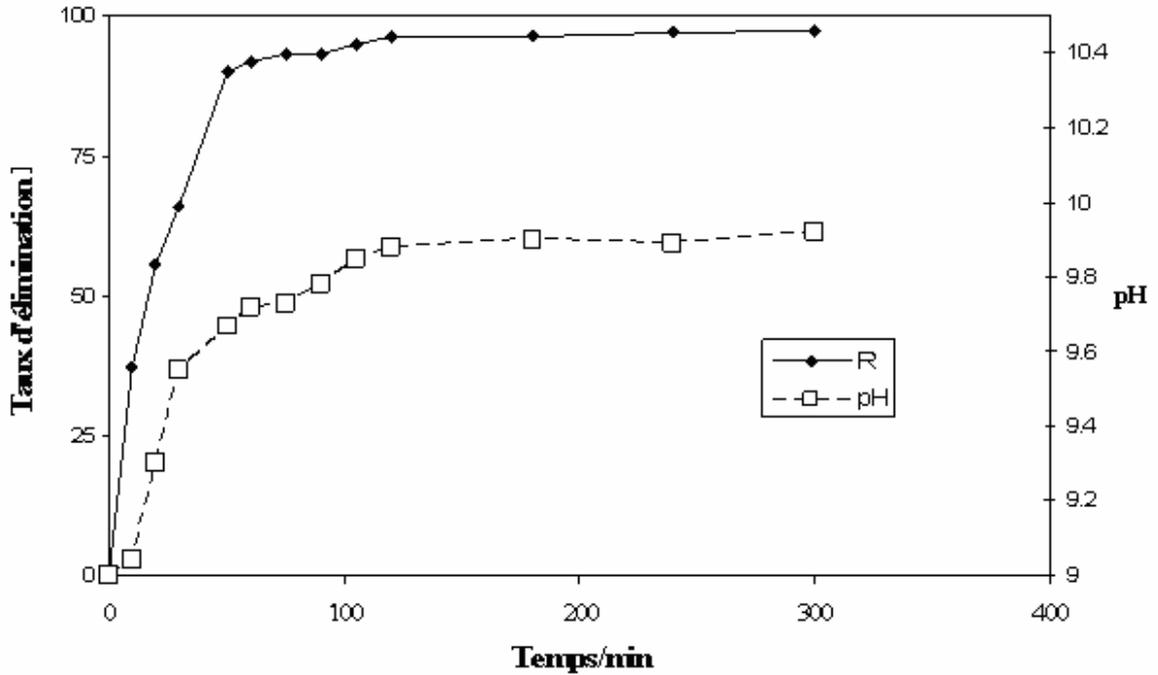


Figure 5.5: Évolution du pH et du taux de récupération du nickel pendant l'électroflotation ; $\text{pH}_0=9$; $[\text{Ni}^{++}]_0=100 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1 \text{ gL}^{-1}$; $i=80 \text{ mA}$

5.5. Effet de l'intensité de courant

Selon la littérature [21, 59, 69], les meilleures séparations par EF sont attribuées à l'effet combiné de la taille et le flux des bulles. En effet, le succès de la flottation dépend de la présence d'un volume suffisant de bulles de gaz par rapport aux particules en suspension. Dans le traitement d'électroflotation, le flux de gaz (hydrogène et oxygène) augmente en fonction de la densité de courant électrique. Une augmentation du courant du système augmente la quantité totale des gaz générés par les réactions d'électrolyse.

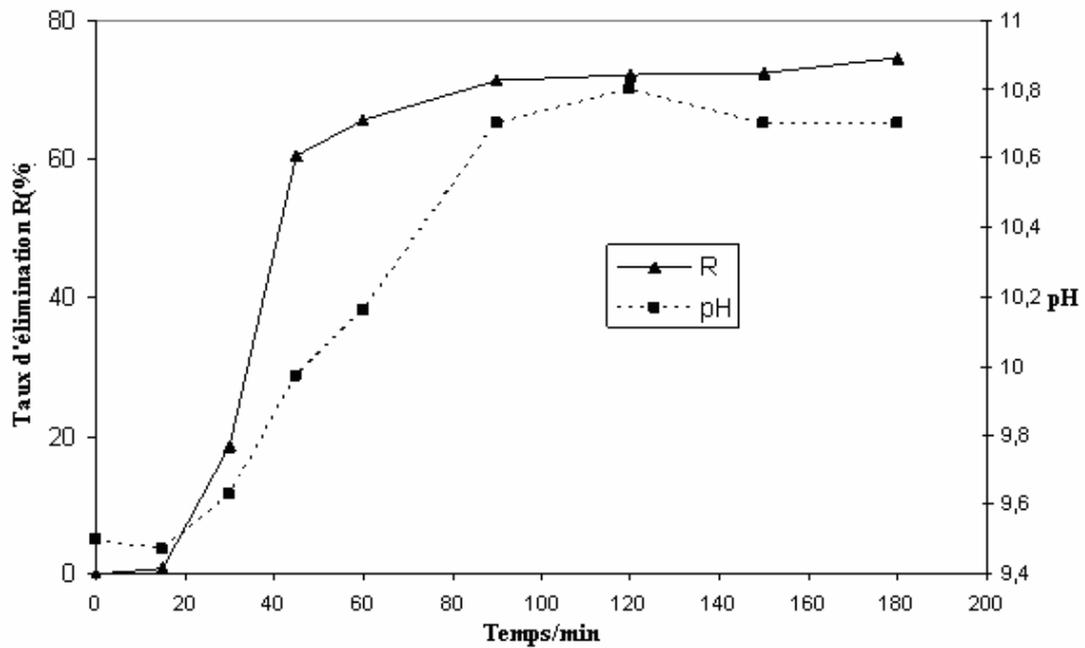


Figure 5.6: Évolution du pH au cours de l'élimination du cuivre. $pH_0=9,5$; $[Cu^{++}]_0=25 \text{ mgL}^{-1}$; $i=25\text{mA}$; $[Na_2SO_4]=1\text{gL}^{-1}$

Des intensités de courant allant de 50 à 300mA ont été appliquées pour différentes concentrations initiales de nickel et de cuivre. L'effet du courant est illustré dans les figures 5.8 et 5.9. Il ressort de notre étude, que l'augmentation du courant conduit à l'augmentation des vitesses ainsi que des efficacités de récupération pour les deux métaux. En effet, pour le nickel le taux d'élimination est de 78% après 60 min de traitement avec une intensité de 50mA, il passe à 84,4% à 100mA puis à 90% pour 200mA. D'une façon analogue, après 60min. le taux d'élimination du cuivre avec 50mA est de 81,5%, il passe à 85,74% à 100mA puis à 88% pour 200mA.

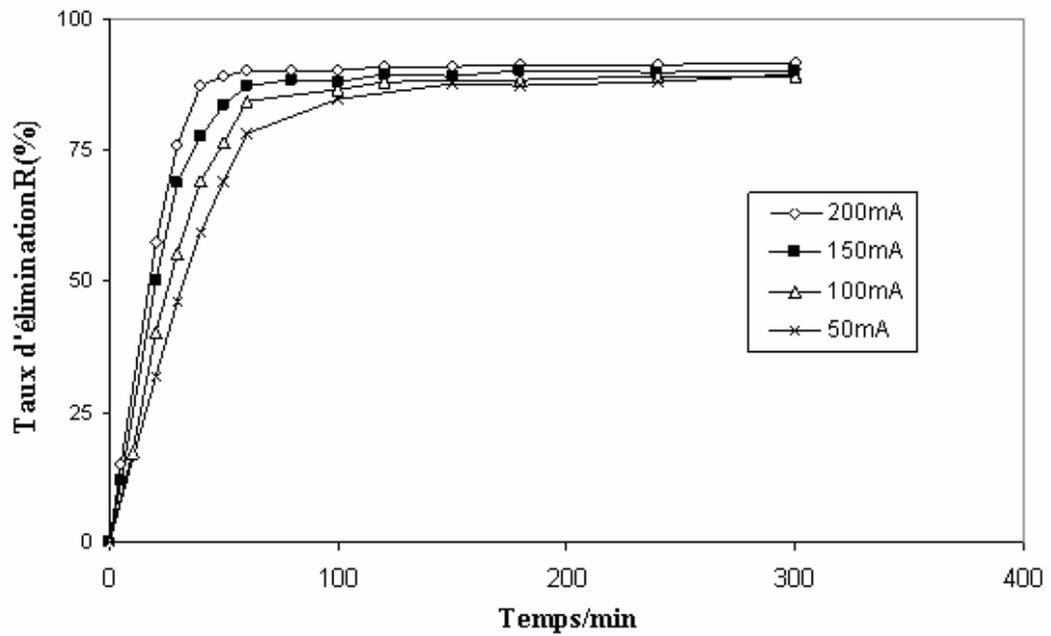


Figure 5.7 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel. $[\text{Ni}^{++}]_0=50 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1 \text{ gL}^{-1}$; $\text{pH}_0=9$.

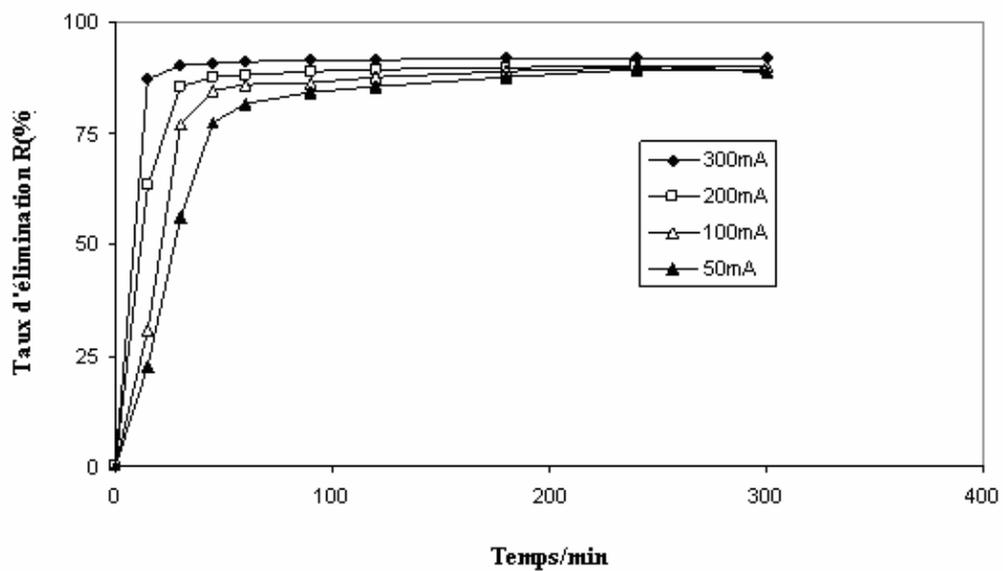


Figure 5.8 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre. $[\text{Cu}^{++}]_0=50 \text{ mgL}^{-1}$; $\text{pH}_0=9,5$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1 \text{ gL}^{-1}$.

Il faut aussi noter qu'avec les intensités élevées, le processus est accéléré et le maximum d'élimination est rapidement atteint.

5.6. Effet de la concentration initiale

Des teneurs initiales en nickel et en cuivre allant de 25 à 200 mgL⁻¹ ont fait l'objet d'essais sous différentes intensités de courant pour évaluer l'effet de la concentration initiale sur l'efficacité de l'électroflottation. Les essais se sont déroulés à pH 9 et avec une concentration en électrolyte support de 1gL⁻¹.

Les résultats obtenus, figures 5.9 et 5.10, montrent que l'augmentation de la concentration initiale en nickel se traduit par une augmentation du taux de récupération des espèces métalliques. En effet, après 5 heures, l'élimination du nickel est de 85,6% pour 50 mgL⁻¹, elle passe à 89,7 et à 92,6 % pour 100 et 200 mgL⁻¹ respectivement. On enregistre la même constatation lors de l'augmentation de la concentration initiale en ions cuivreux. A titre d'exemple, le taux d'élimination, pour les concentrations 25, 50 et 100 mgL⁻¹ après 5 heures sont de 87%, 90% et 95 % respectivement.

L'amélioration dans l'élimination du nickel et du cuivre, par augmentation de leurs concentrations initiales, peut être justifiée par l'augmentation de la probabilité d'attachement des bulles de gaz sur les précipités des hydroxydes métalliques en suspension. Donc, plus la solution est riche en suspension de précipité, plus la possibilité de collision bulle-particule est importante. Un autre effet intervient aussi, il s'agit de l'effet du balayage (scavenging), exercé par les particules grossières, dont la présence est liée à élévation de concentration, ces dernières emportent sur leur chemin ascensionnel, par adhérence les particules colloïdales fines difficiles à éliminer, contribuant ainsi à favoriser la séparation.

Il faut signaler que, Hosny [16] est arrivé à des conclusions similaires dans son étude sur la séparation des émulsions d'huile. En effet, selon lui la récupération d'huile est favorisée par élévation de teneur de départ de l'émulsion.

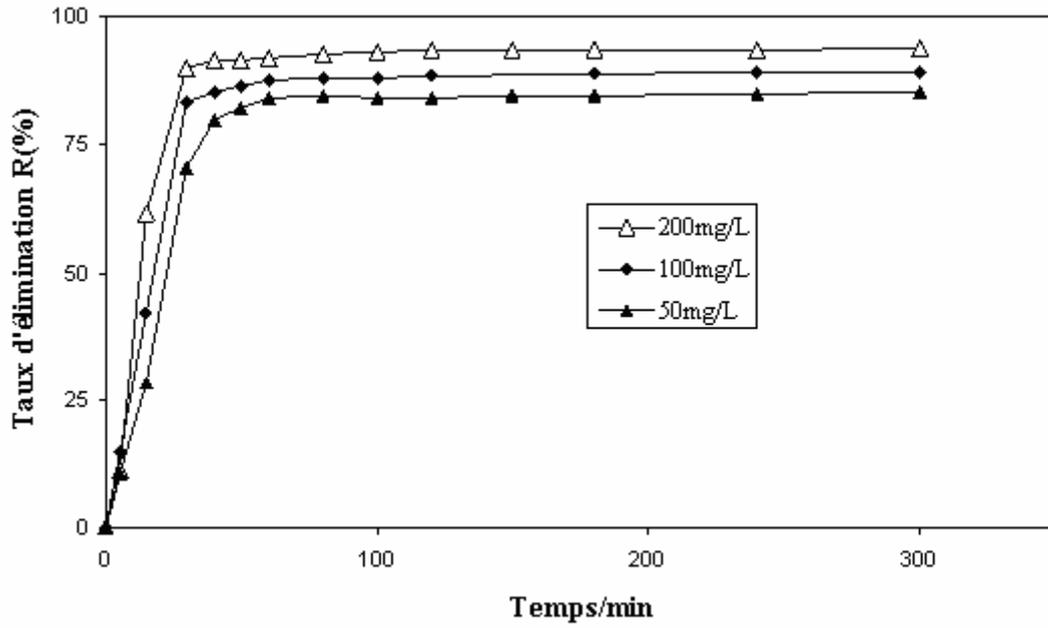


Figure 5.9 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du nickel. $\text{pH}_0=9$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{gL}^{-1}$; $i=200\text{mA}$

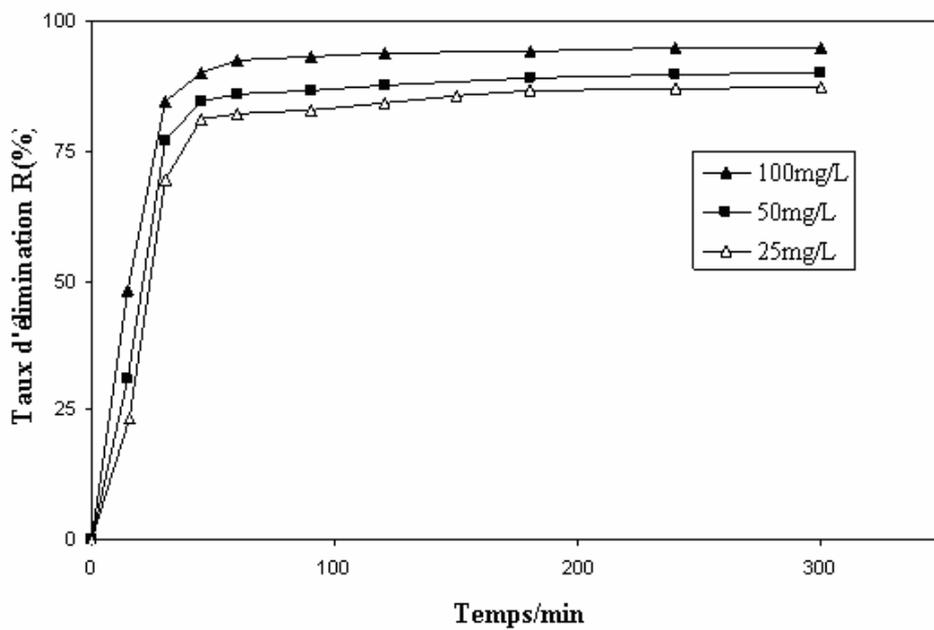


Figure 5.10 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du cuivre. $\text{pH}_0=9,5$; $i=100\text{mA}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=1\text{gL}^{-1}$.

5.7. Conclusion

La cellule d'électroflottation étudiée peut être utilisée avec succès dans l'élimination du nickel et du cuivre à des taux de récupération très élevés allant jusqu'à 99,6 pour le nickel et 97,4% pour le cuivre, sans ajout d'additifs chimiques.

Le pH initial est le paramètre clé de l'EF. L'élimination des ions métalliques augmente d'une façon significative avec l'augmentation du pH initial de la solution à traiter. Il est ainsi possible d'éliminer efficacement le nickel dans l'intervalle de pH, 9 à 12. La gamme correspondante au cuivre est plus large et inclut des pH neutres, elle s'étend de 6 à 11.

Les pH 8,3 et 5,5 représentent les pH seuils, respectivement pour le nickel et le cuivre, à partir des quels on commence à avoir des éliminations tangibles. L'augmentation du pH durant l'électrolyse est une caractéristique inhérente à l'électroflottation qui contribue à la performance du procédé en améliorant la précipitation, permettant d'atteindre, au bout d'un laps de temps plus ou moins court, des efficacités comparables aux pH supérieurs.

Dans la gamme étudiée l'augmentation de l'intensité de courant entraîne une hausse de la vitesse et de l'efficacité d'élimination. Par ailleurs, Les concentrations initiales élevées favorisent mieux l'élimination par effet combiné de entraînement et de la croissance de la probabilité de collisions bulles/particules.

CHAPITRE 6

OXYDATION DE L'ACIDE ETHYLÈNEDIAMINE TÉTRACÉTIQUE (EDTA) PAR ÉLECTROCHLORATION

6.1. Introduction

L'acide éthylènediamine tétracétiq ue (EDTA) est un agent ch elatanant couramment utilis e dans différentes applications industrielles pour la séquestration des ions métalliques. Il est employ e dans l'industrie photographique, les traitements des surfaces, et l'industrie du papier et du textile (Appendice D). A cause de ses propriétés liantes et solubilisantes, il peut entraîner des effets néfastes lors de sa décharge dans la nature. En effet, l'EDTA rend difficile l'élimination des métaux lourds, présents dans les eaux résiduelles, par les procédés conventionnels de précipitation en raison de leur complexation. En outre, la présence d'agents organiques ch elatanants, faiblement biodégradables tels que l'EDTA, rend le traitement des rejets, par la plupart des méthodes biologiques, afin de respecter les limites r eglementaires en matière de DCO, difficile et inadéquat [70].

Ces dernières années, les procédés d'oxydation electrochimique ont été propos es comme alternative attractive pour le traitement des rejets contamin es par des substances hautement toxiques, réfractaires ou faiblement biodégradables [34, 42].

Dans ce contexte, l'emploi de l'électrochloration revêt un intérêt particulier en raison de :

- (i) L'omniprésence des chlorures Cl^- dans les différents effluents et eaux naturelles,
- (ii) Disponibilité et prix faible du chlorure de sodium
- (iii) Solubilité relativement élevée
- (iv) Propriétés fortement oxydantes des espèces du chlore actif

Dans ce chapitre, l'efficacité de l'électrochloration comme moyen d'élimination de l'EDTA a été étudiée. L'influence des différents paramètres opératoires tels que l'intensité de courant, la concentration en chlorures et la concentration initiale en EDTA ainsi que l'effet de la présence des métaux lourds sur la destruction de cette espèce ont été examinés.

6.2. L'électro-oxydation de l'EDTA

Dans les procédés électrochimiques d'oxydation, les polluants sont détruits soit par processus direct ou indirect. Durant l'oxydation anodique directe, les polluants sont d'abord adsorbés sur la surface de l'anode et puis détruits par réaction anodique. En revanche, par la voie indirecte, des oxydants forts tels que le chlore, l'hypochlorite et le peroxyde d'hydrogène sont générés *in situ* par réaction d'oxydation électrochimique. Ces oxydants auront par la suite une action directe sur les polluants au sein de la solution, conduisant à une destruction totale ou partielle [37].

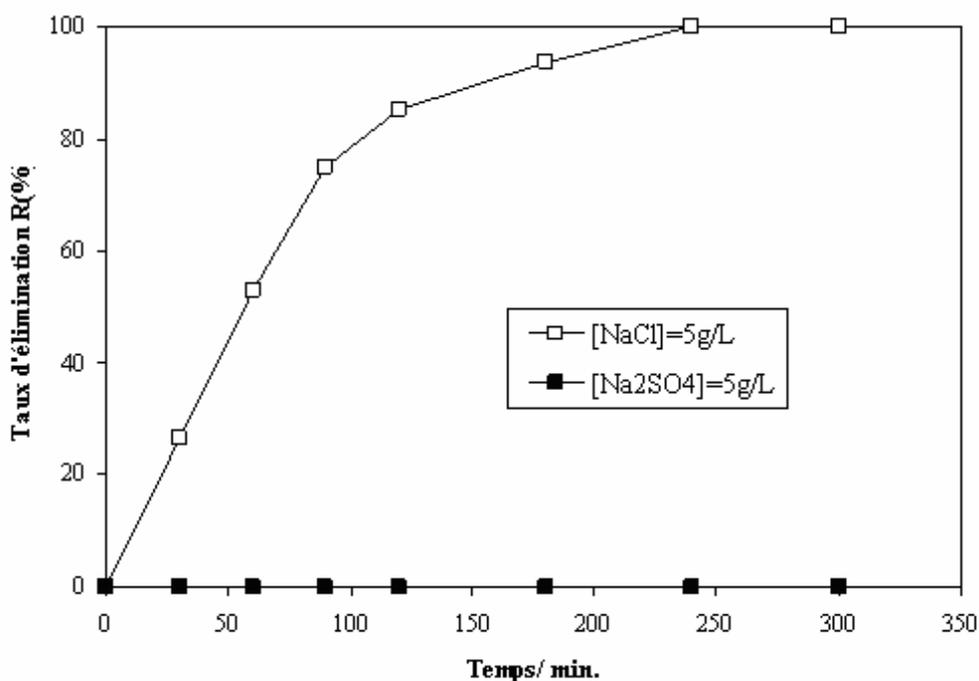


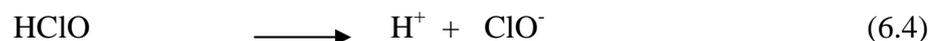
Figure 6.1 : Effet de la présence des chlorures sur l'électro-oxydation de l'EDTA.

$$[\text{EDTA}]_0 = 600 \text{ mgL}^{-1}; \quad i = 1000 \text{ mA}, \quad \text{pH}_0 = 9,5$$

Dans une étude préliminaire, le type, direct ou indirect, de l'électro-oxydation de l'EDTA a été vérifié en présence et en absence des chlorures. Pour cela deux solutions contenant deux électrolytes différents ont été utilisées, une première solution de Na_2SO_4 (5gL^{-1}) et une deuxième solution de NaCl (5gL^{-1}). Les deux solutions contiennent une concentration initiale en EDTA de 600mgL^{-1} ; auxquelles est appliquée une intensité de courant de 1000mA .

On peut remarquer d'après la figure 6.1, qu'en présence des sulfates de sodium, comme électrolyte, le taux d'élimination reste pratiquement nul pendant l'électrolyse. En fait, ni l'oxydation directe à la surface de l'anode ni la production d'espèces oxydantes n'ont eu lieu dans ce cas. En revanche, la présence des chlorures dans le milieu, et dans les mêmes conditions, rend possible la dégradation de l'EDTA. En effet, l'élimination totale de l'EDTA est atteinte après 240min de traitement. Par conséquent, l'oxydation de l'EDTA a lieu au sein de la solution par le biais des composés du chlore générés *in situ* par oxydation des chlorures sur l'anode Ti/RuO_2 [71] .

L'oxydation électrochimique indirecte consiste en l'application d'un courant électrique à travers une solution contenant des chlorures pour convertir les chlorures en chlore/hypochlorite ; ce dernier oxyde les polluants, et sera réduit à son tour alors en ion chlorure.[72]



Ceci laisse suggérer que le chemin privilégié de l'élimination, dans nos conditions de travail, est l'oxydation indirecte par les composés du chlore générés *in situ*. Ceci est d'autant plus valable que l'anode Ti/RuO_2 est considérée comme très efficace pour la

production in situ des composés du chlore dans les électrolytes contenant des chlorures [71].

6.3. Effet de l'intensité de courant

L'effet de l'intensité de courant a été examiné pour une concentration initiale de l'EDTA de 400mgL^{-1} , et une concentration de 10gL^{-1} de NaCl. Pour cela, différentes intensités ont été appliquées, allant de 200 à 800mA.

L'étude montre que l'intensité de courant est un facteur déterminant dans ce processus. En fait, d'après la figure 6.2, il est aisé de remarquer que l'augmentation de l'intensité de courant entraîne une augmentation de la vitesse de disparition de l'EDTA. En effet, après 60min. de traitement on enregistre 21,4% d'élimination pour 200mA alors qu'avec 800mA ce pourcentage est de 74,3%. Pour cette dernière intensité l'élimination totale est atteinte au bout de 120min. d'électrolyse.

Cet effet est attribué à l'amélioration de la production du chlore actif, un agent oxydant puissant, responsable de la dégradation de l'EDTA. Un résultat identique est obtenu par Khelifa *et al.* [3], dans leur étude sur l'optimisation d'une cellule d'électrochloration. La quantité du chlore actif augmente presque linéairement avec la densité de courant sur les anodes Ti/RuO₂ et Ti/Pt. Ce qui corrobore notre hypothèse.

Il y'a lieu de rappeler que la quantité de chlore produite par électrolyse, éq.6.1, est liée à la quantité d'électricité traversant la cellule et par conséquent à l'intensité de courant (la loi de Faraday) :

$$m = \frac{M.i.t}{n.F} \quad (6.6)$$

Où, m = masse de la substance (g)

M = masse molaire de la substance.

i = intensité de courant (A)

t = temps (s)

n = nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

F = Constante de Faraday (96486 Coulombs)

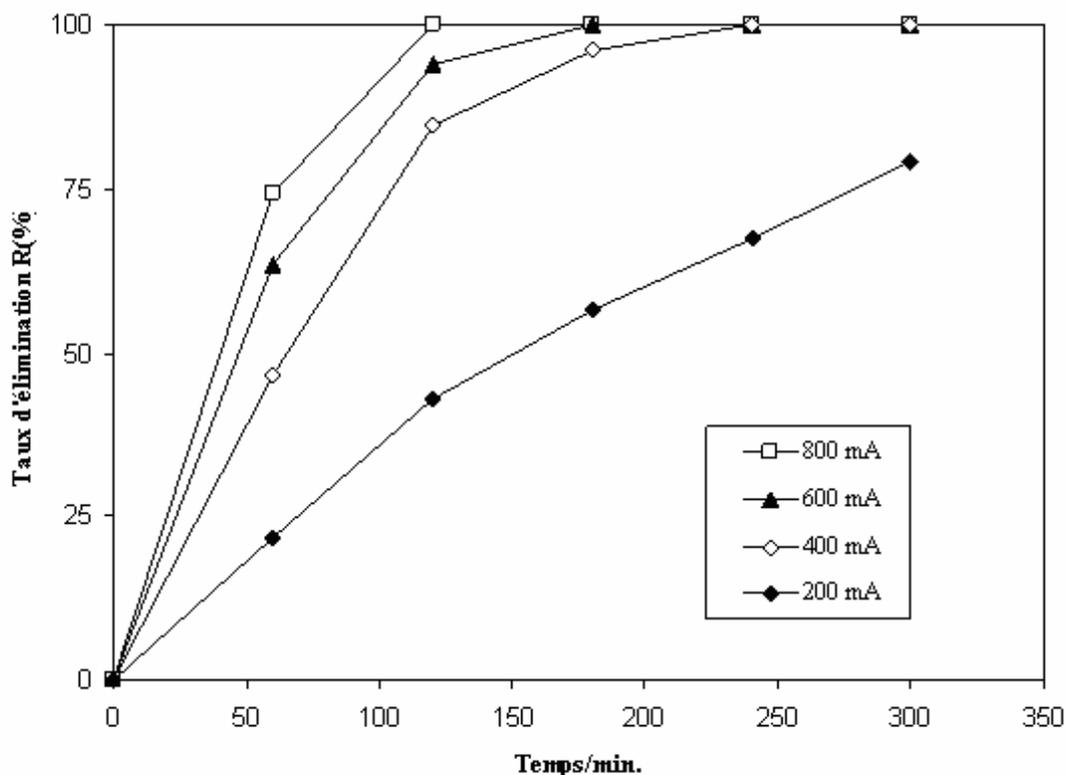


Figure 6.2 : Taux d'élimination de l'EDTA à différentes intensités de courant. $\text{pH}_0=9,5$;
 $[\text{EDTA}]_0=400 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{NaCl}]=10\text{gL}^{-1}$

6.4. Effet de la concentration en chlorures

L'effet de la concentration en chlorures sur l'élimination de l'EDTA a été étudié pour trois différentes solutions dont les concentrations en NaCl sont respectivement 5, 10 et 20 gL^{-1} , avec une concentration initiale en EDTA de 400 mgL^{-1} et une intensité de courant 200 mA. On peut constater à partir des résultats de la figure 6.3 que l'efficacité de l'élimination de l'EDTA croît avec l'augmentation de la concentration en NaCl, ceci est imputable à l'augmentation de la quantité de chlore/hypochlorite produite durant l'électrolyse.

L'amélioration de l'augmentation de la production des espèces chlorées par augmentation de concentration de NaCl peut être attribuée à :

Premièrement, l'enrichissement de la solution en NaCl améliore le transport de masse des ions chlorures de la solution vers l'anode, ce qui donne lieu à plus d'espèces de chlore [72].

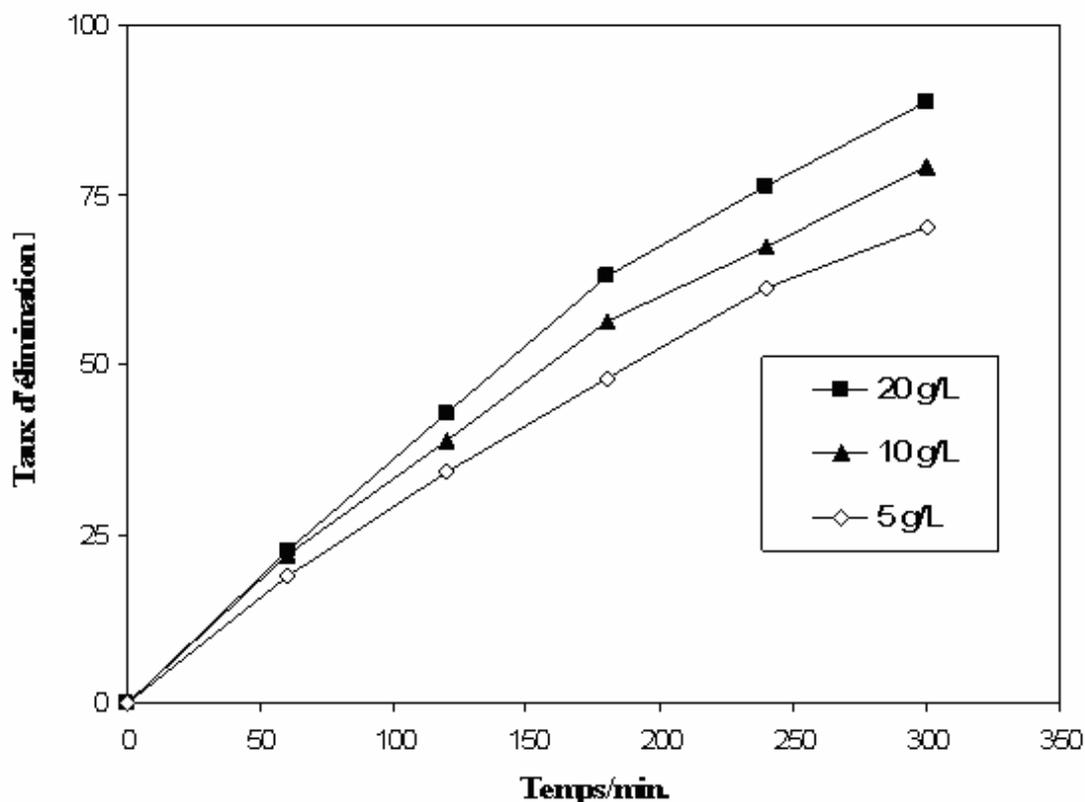


Figure 6.3 : Taux d'élimination de l'EDTA à différentes concentrations en NaCl. $pH_0=9,5$; $[EDTA]_0=400 \text{ mgL}^{-1}$; $i=200\text{mA}$

Deuxièmement, une augmentation du dégagement du chlore au détriment de celui de l'oxygène, par suite d'augmentation de teneur en chlorures. En effet, les anodes DSA sont indiquées pour la production du chlore, mais le rendement faradique de la réaction de dégagement du chlore peut être réduit du fait du dégagement simultané de l'oxygène.

Il est intéressant de rappeler que l'oxyde de ruthénium RuO_2 est un électrocatalyseur actif aussi bien pour le dégagement du chlore que de l'oxygène. Les deux réactions compétitives et concomitantes peuvent avoir lieu sur les anodes à base d'oxyde de RuO_2 . Les potentiels standard des deux réactions sont donnés par :



Arikawa *et al.* [73], en étudiant le dégagement simultané du chlore et de l'oxygène sur des anodes Ti/RuO₂, ont montré que les vitesses des réactions (6.7) et (6.8) dépendent de la concentration des ions chlorures dans l'électrolyte. En effet, les résultats indiquent que les potentiels seuils du dégagement du chlore baissent avec l'augmentation de la concentration des chlorures alors que celles du dégagement de l'oxygène augmentent. La sélectivité de la réaction de dégagement du chlore croît avec la teneur en sel pour devenir la seule réaction avec des solutions concentrées.

Par ailleurs, Ferro *et al.* [74], en utilisant une anode DDB, ont obtenu des résultats analogues. Le seuil de dégagement du chlore se déplace vers des potentiels moins positifs lorsque la concentration en NaCl augmente.

Martínez-Huitle *et al.* [75], ont établi, dans leur étude sur la réaction du dégagement d'oxygène sur une anode en platine, que la surtension augmente avec la concentration des chlorures.

6.5. Effet de la concentration initiale en l'EDTA

L'influence de la concentration initiale a été examinée pour des concentrations allant de 400 à 1000 mgL⁻¹, dans des solutions contenant 10gL⁻¹ de NaCl et avec une intensité de courant de 400mA. La figure 6.4 permet de constater que la vitesse d'élimination de l'EDTA décroît quand la concentration initiale augmente. A titre d'exemple, après 120 min de traitement, le taux d'élimination, pour les deux concentrations, 1000 et 400 mgL⁻¹, est respectivement de 22,7 et 84,7%. En plus, après 180 min, le taux atteint n'est que 35% pour la première alors que l'élimination est totale pour la deuxième concentration.

Cheng *et al.* [76], lors de la dégradation chimique de l'EDTA par l'oxygène en présence du fer, ont montré que la vitesse de dégradation est affectée par la concentration initiale. En fait, l'ajout de l'EDTA ralentit la cinétique de l'oxydation ; ce qui est en parfait accord avec nos résultats expérimentaux.

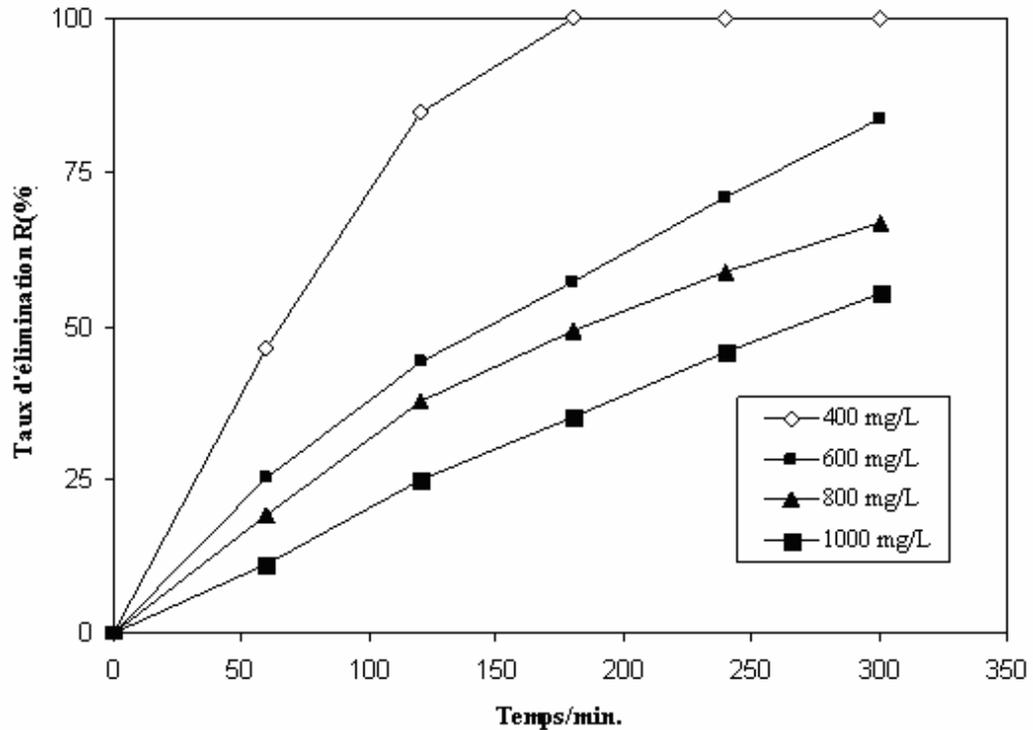


Figure 6.4 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination de l'EDTA. $pH_0=9.5$;
 $[NaCl]=10g/L^{-1}$; $i=400mA$

Ceci peut être interprété par le fait que les espèces de chlore actif ne sont pas sélectives vis-à-vis des composés organiques en solution ; ce qui entraîne une attaque aussi bien sur les intermédiaires réactionnels de faible poids moléculaire et issus de la décomposition de la molécule d'EDTA, que de la molécule de départ [72,77]. Les produits de la décomposition de l'EDTA tels que le formaldéhyde, l'acide oxalique, l'acide formique etc. sont plus résistants à l'oxydation, et leur minéralisation prend plus de temps [78,79]. Par conséquent, leur élimination est plus lente que la destruction de la molécule d'EDTA, éq.6.9. Sous des conditions galvanostatiques, où la vitesse de production du chlore actif est constante, L'augmentation de la concentration initiale en EDTA entraîne une augmentation de la quantité des intermédiaires de dégradation et donc une élimination plus lente.



En conséquence, le traitement de faibles teneurs en EDTA nécessite une moindre charge électrique pendant l'électrolyse et donc consomme moins d'énergie, ce qui rend la technique de l'électrochloration plus adaptée et plus efficace pour le traitement de finition plutôt que pour le traitement d'effluents chargés.

6.6. Effet de la présence des ions métalliques

L'EDTA est doué d'une grande affinité pour les cations, avec lesquels il se combine préférentiellement pour former des complexes très stables [80]. Pour les cations divalents M^{2+} la formation de complexe métallique a lieu selon l'équilibre réactionnel :



H_2Y^{2-} et MY^{2-} étant respectivement l'anion de l'EDTA dissodique et l'anion du complexe formé.

Dans plusieurs situations, les effluents contiennent l'EDTA sous la forme complexée métal-EDTA. L'efficacité de beaucoup de méthodes d'élimination de molécules organiques se trouve réduite en raison de la présence de ces ions métalliques qui forment des complexes stables entre le métal et l'espèce organique [48, 51, 81].

Pour étudier l'effet de la présence des ions métalliques sur le traitement par électrochloration, trois solutions d'EDTA ont été testées, l'une sans ajout de métal et les deux autres par addition d'ions de nickel et de cuivre, avec un rapport molaire EDTA/métal de 1 chacune. Tous les essais ont eu lieu avec une intensité de 1000 mA, une teneur en sel de 10gL^{-1} et un $\text{pH}_0 = 9,5$. La figure 6.5 montre que la dégradation électrochimique est plus lente pour les complexes métalliques que pour la forme libre. En effet, après 3 heures de traitement, l'EDTA dissodique est éliminé à 100% ; tandis que le taux d'élimination n'est que de 45,8% pour le complexe Ni-EDTA et de 57,7% pour le complexe Cu-EDTA. Il est également facile de constater que la vitesse de dégradation de l'EDTA dépend aussi de la nature du métal complexé.

Ces résultats sont semblables à ceux rapportés par Chaudhary *et al.* [48,52] qui précisent que la présence des ions métalliques dans les effluents industriels mixtes retarde la destruction de l'EDTA, par les différentes techniques d'oxydation.

Il est possible que les différences de structure et de géométrie entre formes libre et complexée, figure 6.6, soient à l'origine de cette différence de comportement. En effet, l'action de coordination exercée par les quatre groupements carboxyliques de la molécule EDTA implique des interactions fortes entre ces groupements et l'ion métallique [40] ; ce qui rend la décarboxylation, étape initiale de la dégradation, plus difficile dans ce cas. En outre, la forme complexée étant plus encombrée et plus compacte résiste plus à l'action des oxydants et freine ainsi le processus de dégradation.

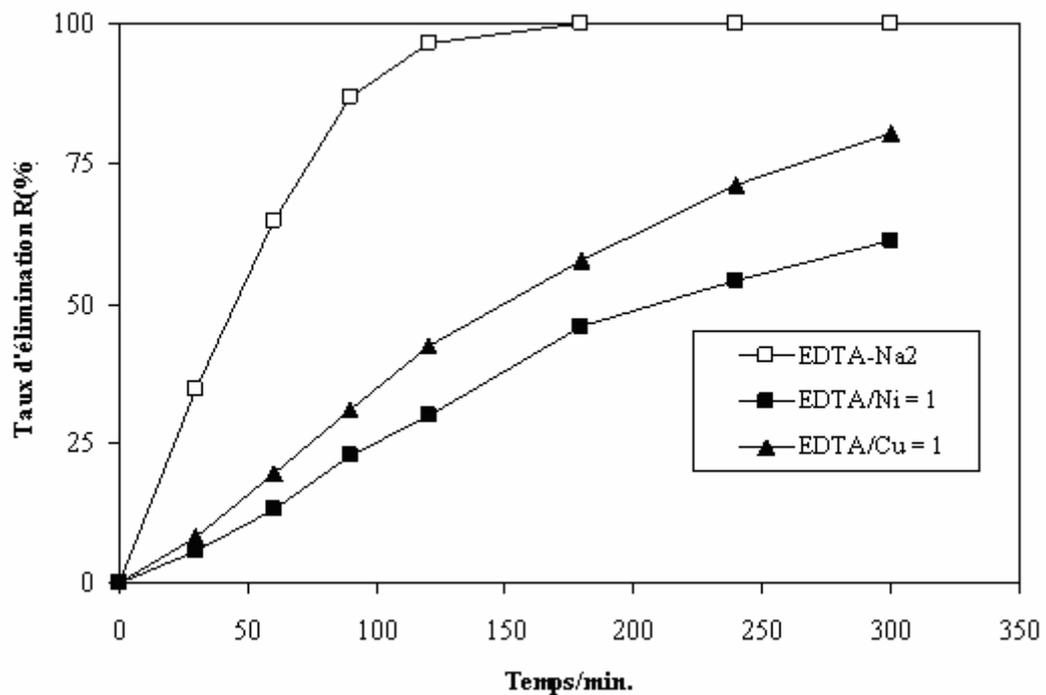


Figure 6.5 : Effet de la présence des ions métalliques sur l'élimination de l'EDTA.

$$pH_0=9.5 ; i=1000mA ; [EDTA]_0=572.7 \text{ mgL}^{-1} ; [NaCl]=10\text{gL}^{-1}$$

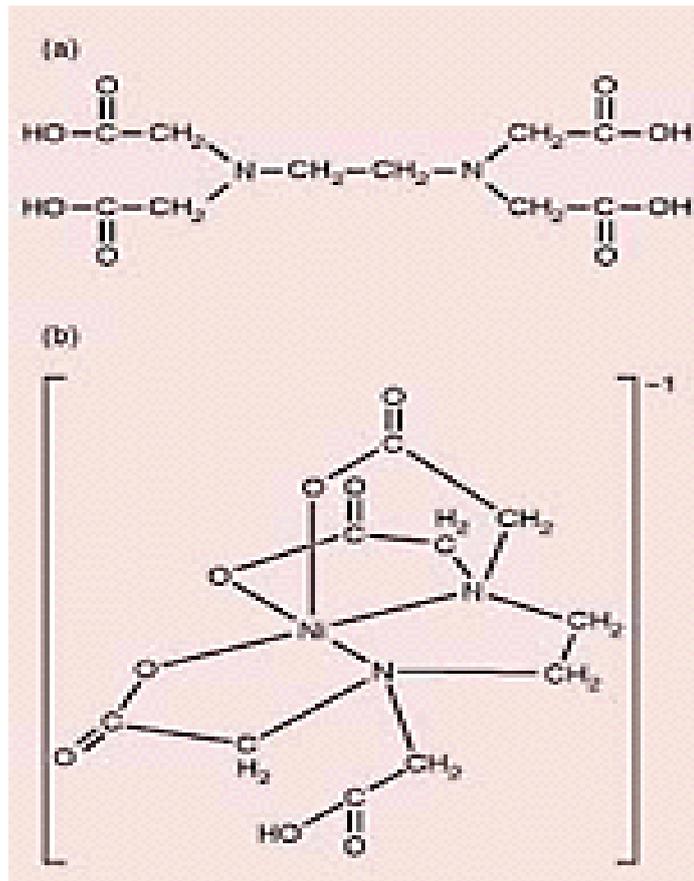


Figure 6.6 : (a) structure d'acide libre de l'EDTA (b) structure tridimensionnelle de Ni-EDTA.

La dépendance de la vitesse de dégradation par rapport à la nature de l'ion métallique peut être due à la différence entre les mécanismes de dégradation mis en jeu lors de l'oxydation.

6.7. Conclusion

L'oxydation par électrochloration se révèle relativement efficace pour l'élimination de l'EDTA dans les effluents aqueux. Une dégradation totale peut être obtenue par une oxydation indirecte en présence des chlorures. L'oxydation de l'EDTA a lieu au sein de la solution par le chlore actif, chlore-hypochlorite, généré électrolytiquement.

L'intensité de courant apparaît comme un facteur déterminant. En effet, l'augmentation de l'intensité de courant est favorable à la production des espèces oxydantes du chlore actif qui sont le réactif principal de la réaction d'oxydation.

L'efficacité d'élimination est également favorisée par l'augmentation de la concentration en NaCl qui diminue la surtension de dégagement du chlore et favorise la décharge de l'ion chlorure. Aussi, il a été constaté que des solutions faiblement chargées en EDTA sont plus facilement et rapidement dégradables que des solutions concentrées.

En outre, la cinétique de dégradation est régulièrement affectée par la présence de métaux en solution. Leur nature influe sur la vitesse de réaction. L'EDTA engagé dans des complexes métalliques est plus difficilement oxydable ; dans les cas testés, la vitesse de destruction suit l'ordre suivant : $\text{Na}_2\text{-EDTA} \succ \text{Cu-EDTA} \succ \text{Ni-EDTA}$.

CHAPITRE 7

COUPLAGE ÉLECTROFLOTTATION-ÉLECTROCHLORATION POUR LE TRAITEMENT DES SOLUTIONS NICKEL-EDTA ET CUIVRE -EDTA

7.1. Introduction

L'industrie de traitements de surfaces est l'une des principales sources de rejets riches en métaux lourds (Ni, Cu, Zn, etc.). En plus, les bains de revêtements, de rinçage, etc. contiennent régulièrement des agents complexants tels que l'EDTA, qui peuvent inhiber le processus de précipitation des métaux au moment du traitement donnant lieu ainsi à des teneurs relativement importantes dans les eaux résiduelles.

Dans ce chapitre, notre objectif est de mettre au point une cellule associant l'oxydation par électrochloration, d'un complexant organique tel que l'EDTA, à l'électroflottation pour l'élimination des métaux en présence ; il s'agit du nickel et du cuivre. L'influence de certains paramètres importants, tels que l'intensité de courant, la concentration en NaCl et le rapport EDTA/métal, sur l'élimination du nickel et du cuivre à partir de solutions synthétiques en présence de l'EDTA, est étudiée.

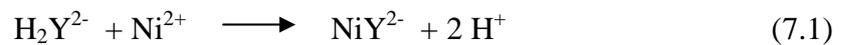
7.2. Élimination du nickel et de l'EDTA

7.2.1. Effet de la présence de l'EDTA sur l'élimination du nickel par électroflottation en absence de chlorures.

La figure 7.1 montre l'effet du rapport molaire EDTA/métal sur le taux de récupération du nickel. On peut constater que pour le rapport EDTA/Ni =1, le taux d'élimination est nul, tandis qu'en absence d'EDTA (EDTA/Ni=0) on atteint des taux d'élimination allant jusqu'à 94%. Pour les autres cas, la récupération par EF décroît avec l'augmentation du rapport EDTA/métal. Pour ces mêmes rapports, l'élimination croît rapidement aux premiers moments pour atteindre un palier, par exemple pour une solution EDTA/Ni = 0,6 qui contient 60% de nickel complexé et 40% non complexé, on atteint 35,5% d'élimination après environ 45min, cette valeur reste pratiquement constante. La quantité éliminée correspond naturellement au nickel non complexé ayant subi une

précipitation (formation d'hydroxyde). On peut donc dire que pour les rapports 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 après l'élimination du nickel non complexé la cinétique est bloquée par la présence de l'EDTA.

Cet effet négatif de l'EDTA sur l'efficacité de traitement par EF, revient à l'inhibition de la formation de précipités en raison du pouvoir complexant fort de l'EDTA. En effet, l'EDTA forme des complexes avec les ions métalliques présents en solution, pour le cas du nickel :



Le complexe NiY^{2-} est très stable dans un large domaine de pH. Il empêche les ions de nickel de réagir avec les ions hydroxyles OH^- du milieu alcalin pour former l'hydroxyde, selon l'équation (6.4). Ceci conduit à une situation où le taux de précipitation, et par conséquent l'électroflotation, est gouverné par la teneur de la solution en EDTA

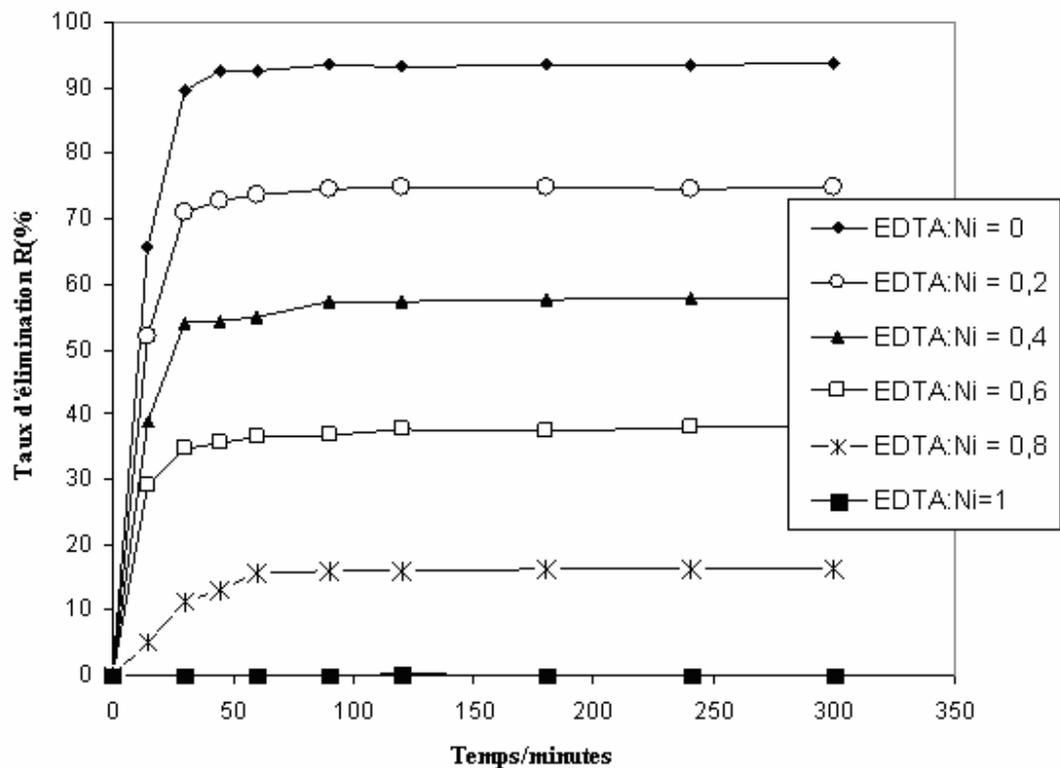


Figure 7.1 : Effet du rapport EDTA/ Ni sur l'élimination du nickel par électroflotation

$\text{pH}_0 = 9,5$; $i = 200\text{mA}$; $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100 \text{mgL}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 0\text{gL}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{gL}^{-1}$

7.4. Effet de la présence des chlorures sur l'élimination du nickel

La présence éventuelle de chlorures rend les effluents de traitement de surface particulièrement adaptés à la purification électrochimique.

Pour examiner l'effet des chlorures sur l'élimination du nickel, on reprend la courbe correspondant à un rapport molaire EDTA/Ni de 0,6 de la figure 7.1 considérée comme ligne de base. Avec un courant de 200mA et un pH_0 9,5, et pour différentes quantités de chlorure de sodium nous avons testé l'effet des chlorures sur l'élimination du métal. La concentration du nickel est de 100 mgL^{-1} .

La figure 7.2 montre qu'en absence des chlorures un plateau est atteint au bout d'environ 45 min, au delà de cette période aucune élimination supplémentaire n'est enregistrée et l'élimination se stabilise à près de 35%. L'ajout d'une quantité de 10 gL^{-1} de NaCl conduit à des éliminations sensibles qui évoluent, par rapport à la ligne de base correspondant à la teneur en NaCl de 0 gL^{-1} , pour atteindre 49,2% après 5 heures de traitement. L'augmentation de la teneur en chlorures à 30 gL^{-1} favorise encore l'élimination qui est de l'ordre de 66,26% après 5 heures.

La présence des chlorures dans la solution, conduit à la formation du chlore actif (chlore et hypochlorite) oxydant fort, qui détruit l'agent complexant EDTA, cela libèrera les ions Ni^{2+} en solution et entraîne par conséquent leur élimination par électroflottation. Ce qui indique que l'élimination est assurée par deux phénomènes, d'abord une oxydation par électrochloration suivie d'une électroflottation. L'ajout des chlorures conduit à enrichir davantage la solution en espèces oxydantes de chlore actif.

Ce processus d'élimination se produit en deux étapes. Une étape rapide permettant d'éliminer par électroflottation autour de 35% de nickel au bout d'environ 45 min. c'est le phénomène dominant qui touche le nickel non complexé se trouvant sous forme d'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La deuxième étape lente inclut simultanément l'électrochloration et électroflottation. L'oxydation par électrochloration processus lent, croissance lente de la courbe, assure la destruction de l'EDTA engagé dans le complexe Ni-EDTA. Ensuite l'électroflottation se charge de l'élimination des espèces Ni^{2+} libérées, contrôlée par la vitesse de production et de la diffusion des espèces de chlore actif.

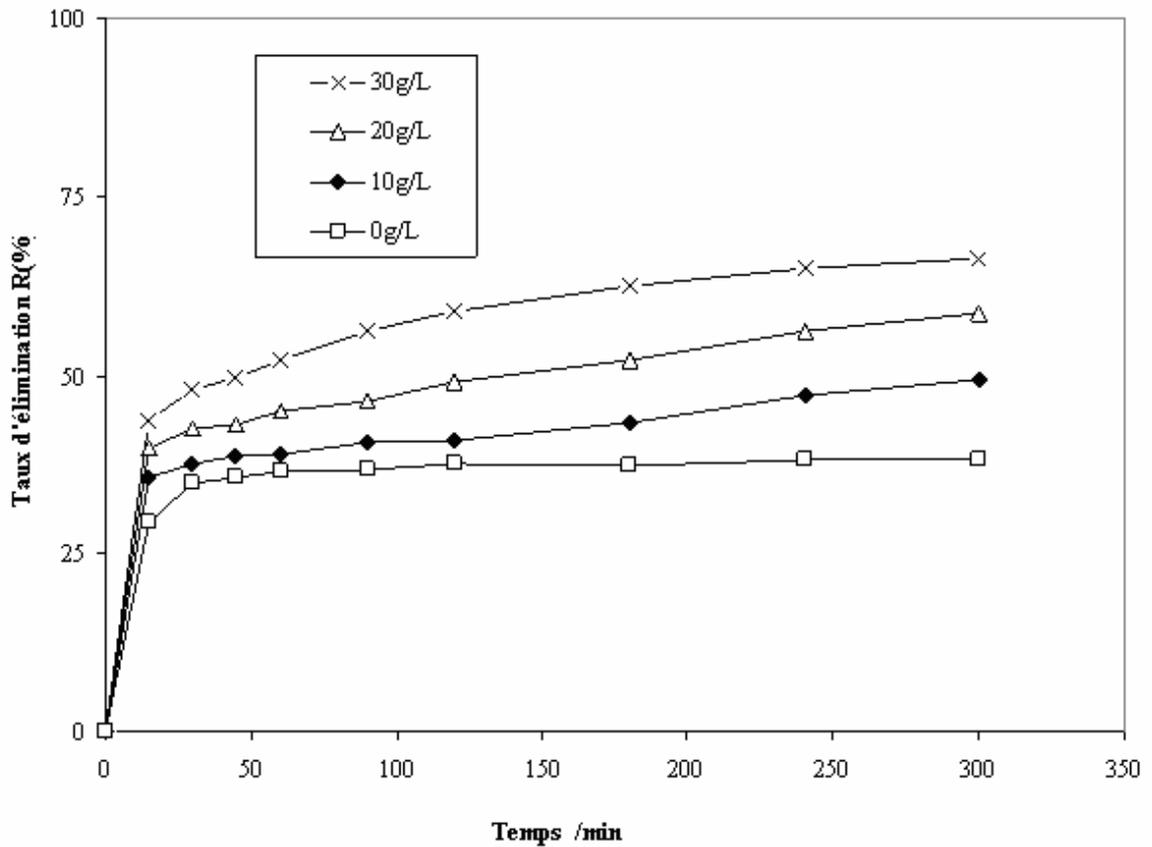


Figure 7.2 : Effet de la teneur en NaCl sur l'élimination du nickel. $\text{pH}_0=9,5$;
 $[\text{Ni}^{++}]_0 = 100\text{mgL}^{-1}$; $\text{EDTA/Ni}=0,6$; $i = 200\text{mA}$.

7.2.3 Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel

Une série d'expériences a été réalisée pour mettre en évidence l'effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel, dans les conditions suivantes : rapport molaire $\text{EDTA/Ni} = 0,6$, concentration initiale en nickel de 100mgL^{-1} , pH initial 9,5 et une teneur en NaCl de 10gL^{-1} .

Les résultats sont représentés dans la figure 7.3. Ces résultats indiquent que l'augmentation de l'intensité de courant mène à une augmentation de l'élimination du nickel. Ainsi, en appliquant une intensité de 200mA, on obtient 49,2 % d'élimination en fin d'essai. Pendant la même période, une intensité de 1500mA conduit à 76,92%

d'élimination. Cette augmentation est essentiellement attribuée à l'amélioration de l'oxydation par électrochloration étape limitante dans ce procédé combiné.

Il faut souligner que le suivi parallèle de l'évolution de la concentration de l'EDTA a permis de mettre en évidence l'élimination simultanée de ce composé organique. En effet, avec l'intensité 1500mA on peut atteindre un taux de dégradation de 78,7%. (Figure 1 Appendice E).

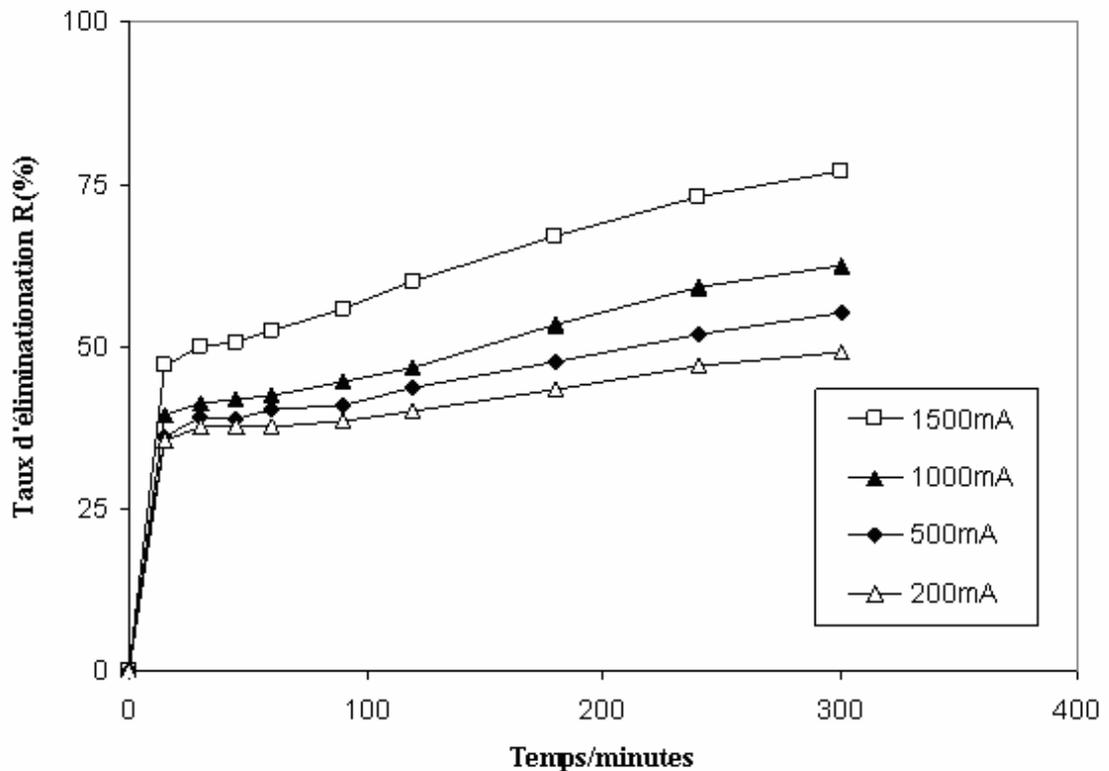


Figure 7.3 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du nickel. EDTA/Ni = 0,6 ; $pH_0 = 9,5$; $[Ni^{++}]_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$; $[NaCl] = 10\text{gL}^{-1}$.

7.2.4 Effet du rapport EDTA/Ni sur l'élimination du nickel en présence des chlorures.

Des solutions synthétiques à différents rapports EDTA/Ni ont subi des tests dans les mêmes conditions : 200mA, teneur en NaCl de 10g/L et 5 heures d'électrolyse. Sur la figure 7.4, on peut remarquer que le taux d'élimination du nickel par couplage est d'autant plus important que le rapport EDTA/Ni est faible. Des rapports faibles EDTA/Ni

correspondent à des solutions plus diluées d' EDTA, qui sont plus favorables à l'oxydation par électrochloration.

Ce résultat est en parfait accord avec les résultats du chapitre 6 sur l'effet de la concentration initiale de l'EDTA.

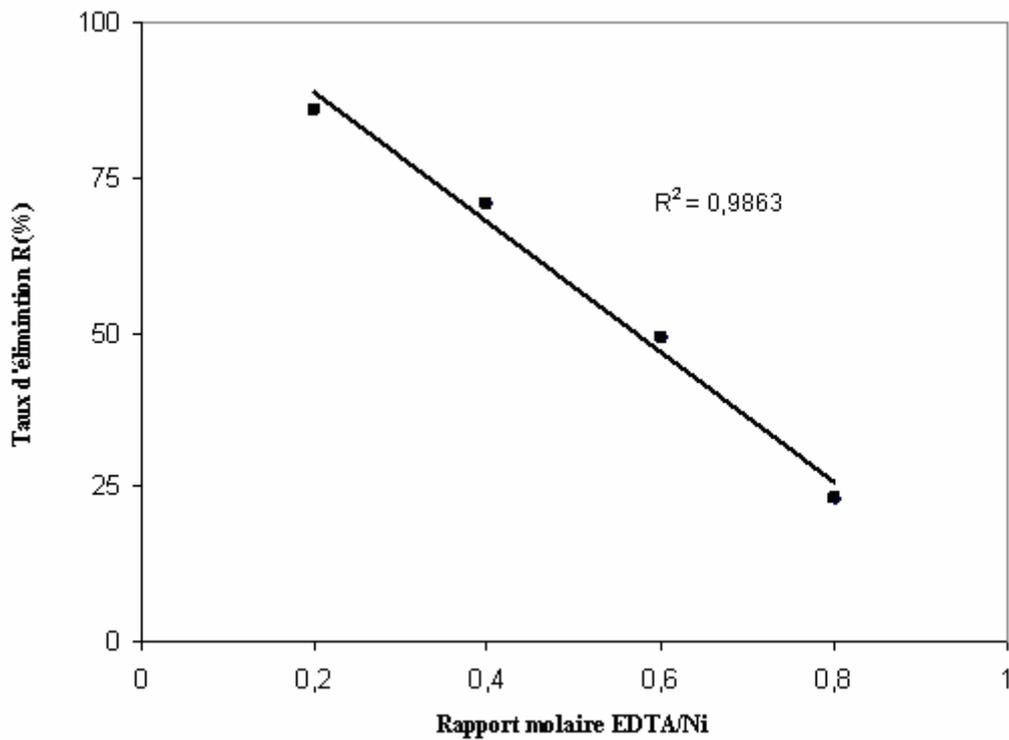


Figure 7.4 : Effet de la quantité de l'EDTA sur l'élimination du nickel par couplage électroflottation-électrochloration. $\text{pH}_0=9,5$; $[\text{Ni}^{++}]_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 10 \text{ gL}^{-1}$; $i = 200 \text{ mA}$; $t = 5 \text{ heures}$.

7.2.5. Mécanisme du procédé combiné

D'après les résultats ci-dessus, on peut considérer le mécanisme suivant pour l'élimination du nickel :

Première étape : dominée par l'électroflottation de la quasi-totalité de la fraction du nickel non complexé qui est dans ces conditions sous forme d'hydroxyde.

Deuxième étape : oxydation de l'EDTA du complexe par le chlore actif ce qui conduit à sa destruction (sa dégradation en intermédiaires et/ou CO_2 et H_2O) et la libération de l'ion Ni^{2+} séquestré.

Troisième étape: formation d'hydroxyde par réaction d'association de l'ion Ni^{2+} et l'ion hydroxyle.

Quatrième étape: entraînement des précipités formés à la surface de la solution par les bulles montantes, formées électrolytiquement.

7.3. Élimination du cuivre et de l'EDTA

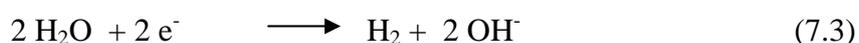
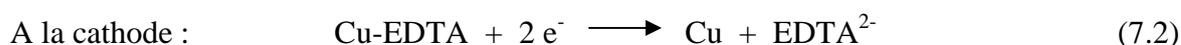
7.3.1. Effet de la quantité en l'EDTA sur l'élimination du cuivre par électroflottation en absence des chlorures

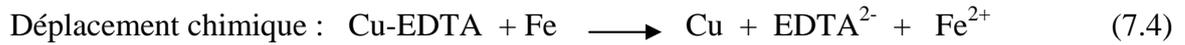
La figure 7.5 illustre l'effet des différents niveaux de concentration de l'EDTA sur l'élimination du cuivre.

Les courbes obtenues ont aux premiers instants des allures identiques à celles remarquées dans le cas du nickel. Néanmoins, le palier caractéristique du cas du nickel semble être absent dans le cas du cuivre. Les courbes continuent à évoluer d'une manière relativement lente en fonction du rapport EDTA/Cu.

En effet, la présence du précipité composée d'hydroxyde à la surface est stoppée au bout d'environ 45 min, cédant la place à une formation d'un dépôt de couleur jaune rougeâtre sur la cathode. A la fois, on peut envisager dans ce cas une réduction électrochimique du cuivre et déplacement chimique du fer de la cathode d'acier par le cuivre de la solution.

Les réactions suivantes décrivent cette réduction :





D'après ces équations il s'agit d'une réduction de l'ion Cu^{2+} sur l'électrode et déplacement de l'équilibre de complexation dans le sens de la dissociation du complexe, avec libération du ligand EDTA^{2-} [50,55,82].

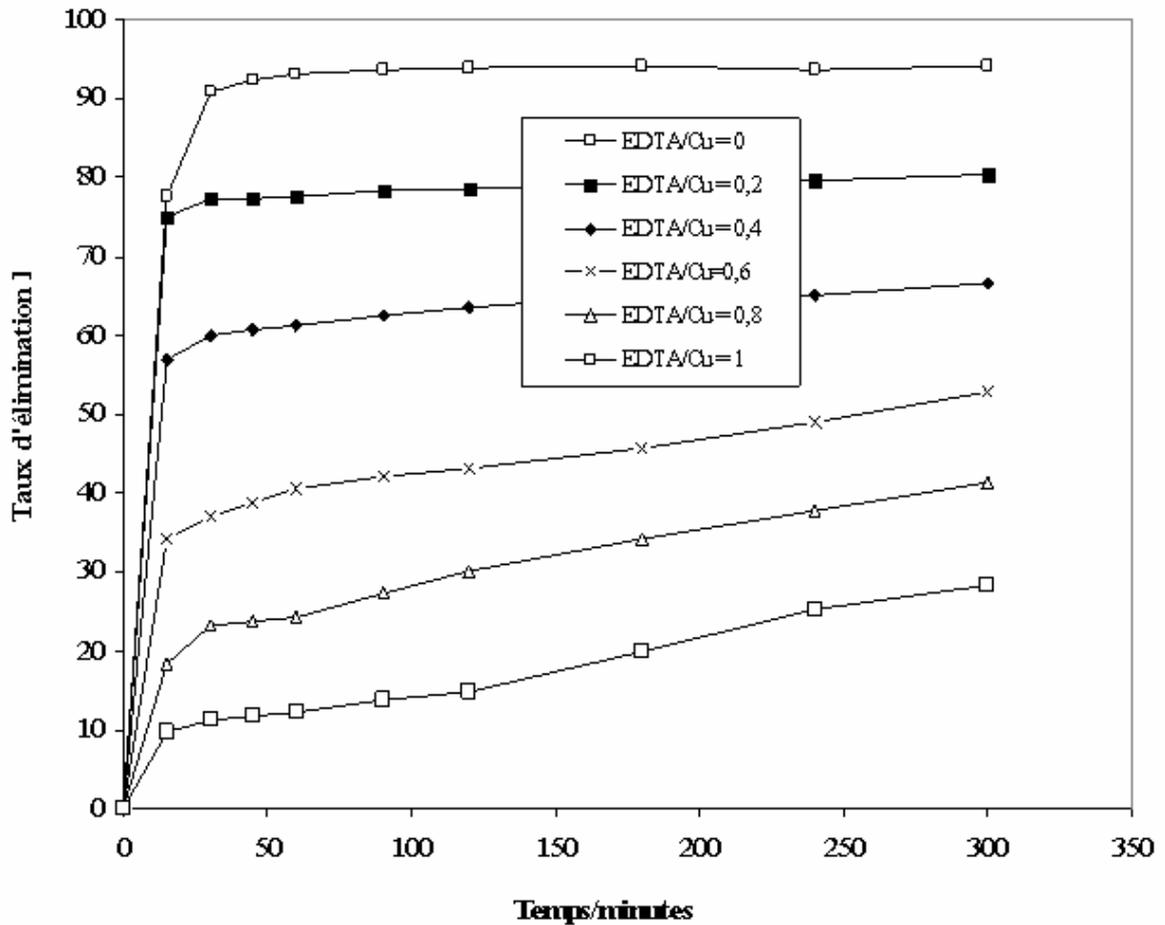


Figure 7.5 : Effet du rapport molaire EDTA/Cu sur l'élimination du cuivre. $\text{pH}_0 = 9,5$;
 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100\text{mgL}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{gL}^{-1}$; $[\text{NaCl}] = 0\text{gL}^{-1}$; $i = 200\text{mA}$.

7.3.2 Effet de la concentration en chlorure sur l'élimination du cuivre

Dans le but de mettre en évidence l'effet de la présence des chlorures sur l'élimination du cuivre, diverses solutions ont été préparées avec différentes teneurs en sel (0,10, 20, 30 gL^{-1}). La courbe correspondant au rapport EDTA/Cu = 0,6 a été prise comme ligne de base, figure 7.5. Les résultats sont représentés sur la figure 7.6. On peut constater

que l'introduction des chlorures dans le milieu favorise l'élimination du cuivre, cet effet est d'autant plus important que la quantité des chlorures est importante. En effet, suite à l'ajout de 10g L^{-1} de NaCl, le taux d'élimination passe de 52,7% à 58,46% après cinq heures de traitement. Un taux de 70,7% est réalisé en augmentant encore la teneur en NaCl à 30g L^{-1} .

Il est évident que la présence des quantités de plus en plus importantes de chlorures contribue à améliorer davantage l'électrochloration qui donne naissance aux espèces du chlore actif. Ceci provoque la dégradation du complexe Cu-EDTA et par suite la libération des Cu^{2+} qui vont former des précipités d'hydroxyde flottables

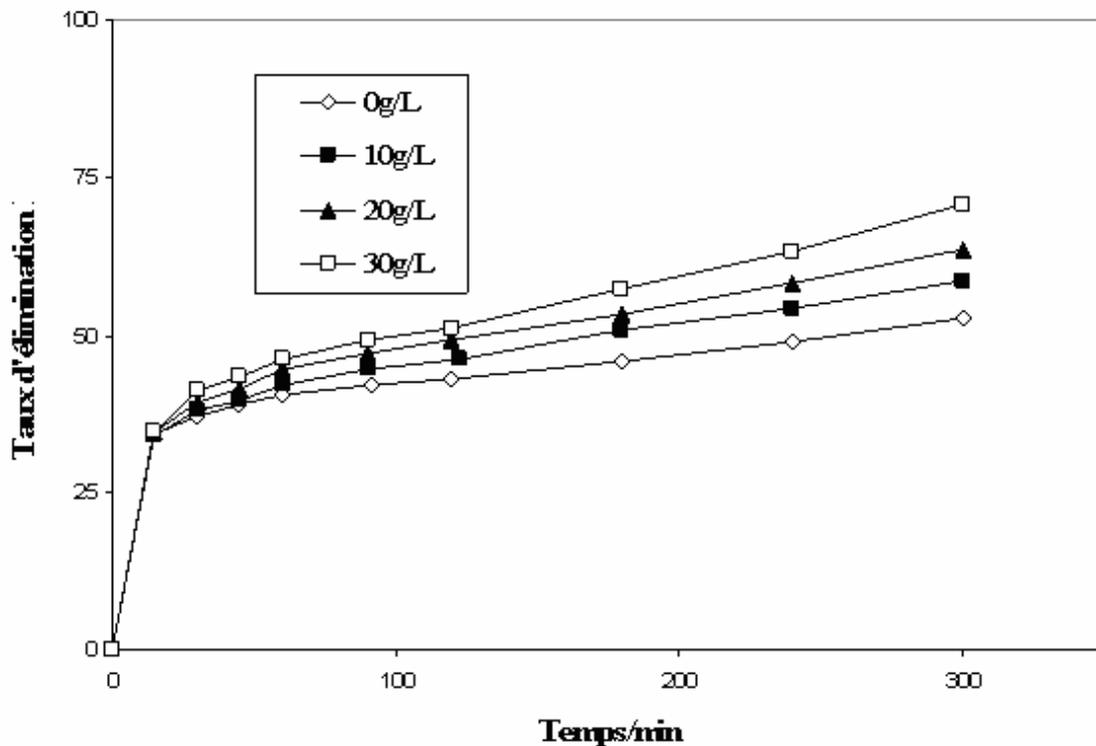


Figure 7.6 : Effet de la teneur en NaCl sur l'élimination du cuivre. $\text{pH}_0 = 9.5$;

$$[\text{Cu}^{++}]_0 = 100\text{mgL}^{-1} ; [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1\text{g L}^{-1} ; i = 200\text{mA}.$$

7.3.3 Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre

A travers une série d'essais, l'effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre a été examiné. Des solutions de 100mg L^{-1} de cuivre, 10g L^{-1} de NaCl et avec un rapport molaire EDTA /Cu de 0,6, ont été soumises à des intensités de courant allant de

200 à 1500mA. La figure 7.7 montre que l'augmentation du courant entraîne une augmentation d'élimination du cuivre. Ainsi le taux d'élimination au bout de 5heures de traitement est de 58,5% pour 200mA, il atteint 89,5% pour 1500mA. Il faut noter que pour l'intensité 1500mA, une dégradation de 96.35% de l'EDTA est obtenue parallèlement à l'élimination du cuivre (figure 2 Appendice E).

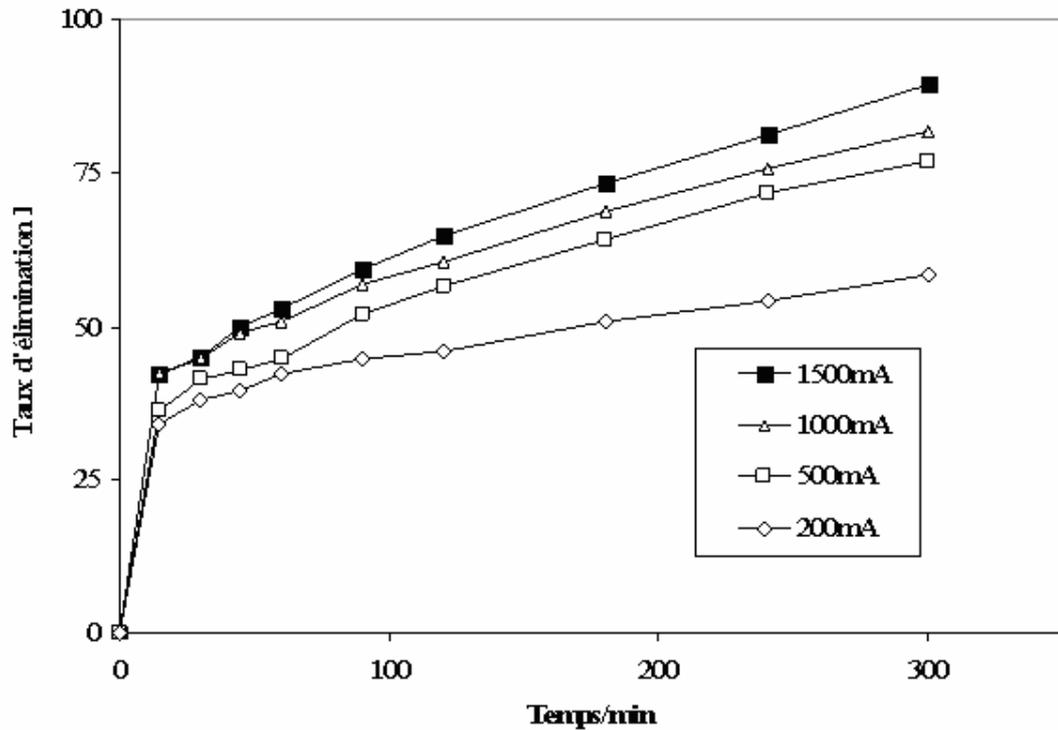


Figure 7.7 : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du cuivre. $pH_0 = 9,5$;
 $[Cu^{++}]_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$; $[NaCl] = 10 \text{ gL}^{-1}$; EDTA/Cu = 0,6.

7.3.4 Mécanisme d'élimination

D'après les résultats ci-dessus le mécanisme suivant peut être proposé :

Première étape : l'électroflottation de la quasi-totalité de la fraction non complexée du cuivre, sous forme de mousse d'hydroxyde à la surface. L'EF est accompagnée d'élimination par dépôt à la surface de la cathode.

Deuxième étape : oxydation de l'EDTA du complexe du cuivre complexé et la libération de l'ion Cu^{2+} séquestré.

Troisième étape: formation d'hydroxyde $\text{Cu}(\text{OH})_2$ par réaction d'association de l'ion Cu^{2+} et l'ion hydroxyle.

Quatrième étape: entraînement des précipités formés à la surface de la solution par les bulles montantes.

Notons que le dépôt du cuivre se poursuit durant ces étapes

7. 6. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que, dans la cellule d'EF, il est possible d'éliminer simultanément la matière organique et inorganique. En effet, un taux d'élimination de 76,92% est obtenu dans le cas du nickel en même temps que 78,7% d'EDTA. Dans le cas du cuivre aussi on obtient 89,2% pour le métal et 96,35% pour l'EDTA. Ainsi, ce système d'EF s'avère prometteur pour remplacer avec succès les technologies classiques constituées d'une succession de traitements.

Le couplage électroflotation-électrochloration semble être très approprié pour les rejets des industries de traitement de surface, du fait de la performance prouvée du procédé pour la dégradation du complexe métal- EDTA suivie de l'élimination de l'ion métallique.

Les résultats de l'étude réalisée sur des solutions contenant à la fois nickel et EDTA, indiquent que le traitement du nickel par électroflotation est contrôlé par la teneur de cet agent complexant. En effet, une diminution remarquable de l'élimination du nickel est enregistrée par augmentation de la quantité de l'EDTA. En outre, il a été établi que l'introduction des chlorures dans le milieu conduit à une dégradation du complexe Ni-EDTA accompagnée d'une récupération du nickel à la surface. L'étude a également mis en évidence l'amélioration significative de l'efficacité du couplage électroflotation-électrochloration par augmentation de la concentration des chlorures et de l'intensité de courant. Enfin, Une diminution du rapport EDTA/métal est aussi en faveur de l'élimination du nickel.

Les résultats obtenus, lors du traitement de solutions contenant cuivre et EDTA, ont révélé que l'élimination du cuivre par électroflottation dépend fortement de la teneur en EDTA. A la différence du nickel, après l'élimination de la fraction du cuivre non complexé par l'EF, il est possible de récupérer du cuivre complexé au niveau de la cathode par dépôt chimique et/ou électrochimique. Il a été démontré aussi que l'introduction des chlorures augmente l'élimination du cuivre en favorisant la dégradation du complexe Cu-EDTA. L'étude de l'effet des deux paramètres; concentration de chlorures et intensité de courant a montré qu'ils favorisent l'élimination du cuivre.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait comme objectif principal de combiner dans la même cellule d'électrolyse deux types distincts de traitement; électroflottation et électrochloration, dans le but de la décontamination de polluants inorganiques et organiques.

Lors de cette étude, il a été démontré que la cellule d'EF, avec un choix judicieux de conditions opératoires, présente une excellente performance pour l'électroflottation de métaux lourds, l'oxydation par électrochloration du polluant organique et également l'élimination simultanée des métaux lourds et de substances organiques par combinaison électrochloration/électroflottation.

Les résultats obtenus montrent que l'EF est une méthode de séparation efficace dans le traitement du nickel et du cuivre. Ainsi, il est possible de réaliser des taux de récupérations de 99,6 et de 97,4 % respectivement, sans ajout d'additif chimique. L'examen des l'effet des paramètres opératoires montre que le pH initial est un facteur déterminant dans le processus d'électroflottation. En effet, il s'avère qu'un pH suffisamment élevé engendre la formation des floccs de bonne flottabilité. De plus, l'élévation de l'intensité de courant, de la concentration initiale et du temps d'électrolyse contribuent à l'amélioration de l'efficacité de la technique.

L'oxydation par électrochloration s'avère très efficace pour le traitement de l'EDTA. En effet, une destruction totale de ce polluant peut être obtenue dans la cellule d'EF. L'étude montre que, sur l'anode Ti/RuO₂, l'électro-oxydation de l'EDTA est assurée par le chlore actif produit in situ par oxydation des chlorures. Par ailleurs l'examen de l'influence des différents facteurs a permis de retenir que l'intensité de courant est le facteur le plus important dans l'élimination par électrochloration. Des teneurs élevées en chlorures et de faibles quantités en l'EDTA ont un effet positif sur l'élimination. L'étude a

aussi mis en évidence l'effet inhibiteur des ions métalliques (Ni et Cu) sur l'oxydation de l'EDTA par électrochloration

Par ailleurs, les essais effectués sur les solutions mixtes métal-EDTA, indiquent que par le couplage électroflotation-électrochloration, on parvient à éliminer des polluants organiques et inorganiques. Ainsi, ce procédé peut constituer une alternative ou un complément des méthodes traditionnelles. En plus, ce couplage revêt un intérêt particulier, car il semble être parfaitement adapté à l'industrie des traitements de surfaces, en réduisant le pouvoir complexant de l'EDTA, qui constitue une sérieuse contrainte pour ce genre d'effluent, et permettant ainsi l'élimination des métaux lourds.

Dans des solutions Ni-EDTA, l'élimination du nickel par électroflotation est inhibée par la présence de l'EDTA en solution. Le degré d'inhibition est fonction du rapport EDTA/Ni. En associant l'électrochloration à l'électroflotation il est possible de réaliser une décomplexation accompagnée d'une récupération du nickel. Cet effet est d'autant plus important que la teneur en chlorures est grande. L'élévation du courant et la diminution de l'EDTA contribuent elles aussi à augmenter l'élimination.

Pour le traitement des solutions Cu-EDTA par EF, on note l'effet remarquable de la présence de l'EDTA. Après l'élimination du cuivre non complexé par électroflotation de son précipité, une quantité du cuivre complexé peut être récupérée à la cathode par dépôt en fonction de la teneur en EDTA dans la solution. L'étude de l'effet de la présence des chlorures montre qu'ils conduisent à une élimination additionnelle du cuivre par électroflotation-électrochloration. En outre, plus on augmente la concentration en chlorures et l'intensité de courant plus le taux d'élimination est important.

Enfin, il serait intéressant de poursuivre ce travail afin de perfectionner le procédé d'électroflotation-électrochloration, en étudiant l'effet d'autres paramètres tels que le matériau anodique, les facteurs géométriques, le régime hydrodynamique, etc. Des améliorations des rendements d'épuration peuvent être aussi atteintes par optimisation des différents paramètres. A cet égard, nous préconisons l'emploi de plan d'expériences. Une étude à l'échelle pilote serait fortement recommandée pour une éventuelle application industrielle. Par ailleurs, l'étude peut être étendue sur d'autres métaux (Zn, Cd etc.) et d'autres composés organiques (cyanures, dérivées phénoliques, pesticides, etc).

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

EF	: électroflottation
FAD	: flottation à air dissous
FH	: flottation par hélice
CI	: coagulant inorganique
CO	: coagulant organique
F	: flocculant
DSA	: anode dimensionnellement stable
DDB	: diamant dopé bore
ENH	: électrode normale d'hydrogène
DCO	: demande chimique en oxygène
EOM	: électro-oxydation à médiation
POA	: procédés d'oxydation avancée
PTFE	: polytétrafluoréthylène
UV	: ultraviolet
EDTA	: acide éthylènediamine tétracétique
M	: site actif sur la surface de l'anode
MO _x	: anode en oxyde
MO _{x+1}	: oxygène actif chimisorbé
MO _x [·OH]	: radical hydroxyle adsorbé
·O	: oxygène actif
·OH	: radical hydroxyle
R`	: matière organique
R`O	: matière organique oxydée
AAS	: spectroscopie d'absorption atomique
mM	: millimole
A	: ampère
mA	: milliampère

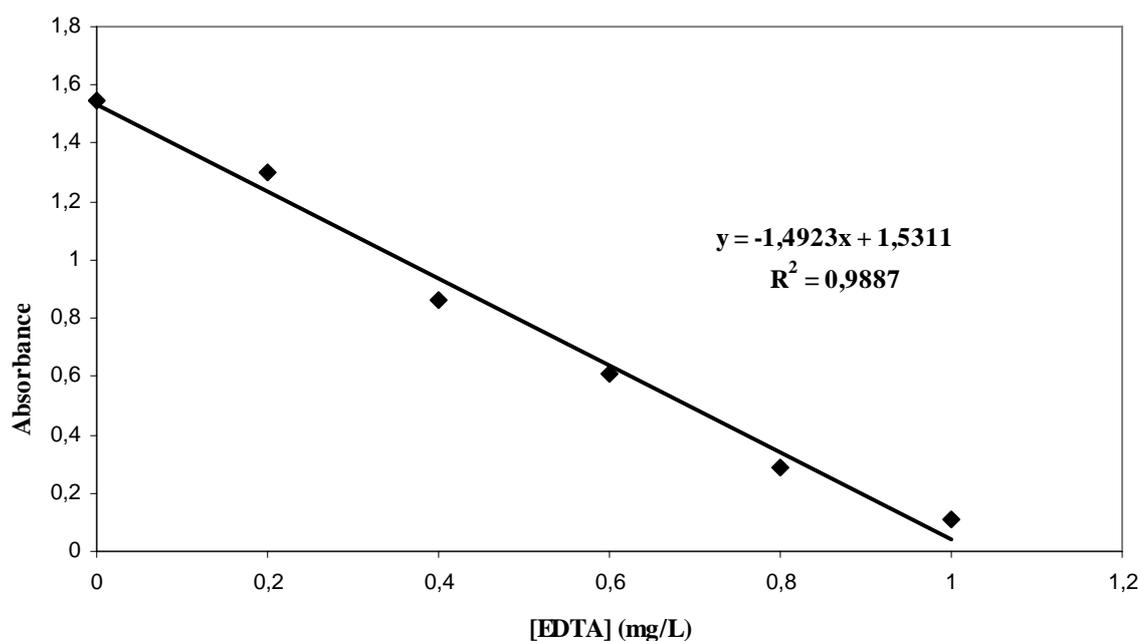
Ah	: ampère heure
V	: volt
cm	: centimètre
mm	: millimètre
μm	: micromètre
nm	: nanomètre
m^2	: mètre carré
m^3	: mètre cube
W	: watt
kWh	: kilowatt heure
Atm	: atmosphère
mg	: milligramme
kg	: kilogramme
L	: litre
ppm	: partie par million (mg/L)
min	: minute
$[\text{Me}^{n+}]_0$: concentration initiale de l'ion métallique

APPENDICE B

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE L'EDTA

La concentration de l'EDTA est déterminée par la méthode test du sel sodium d'EDTA. [58]. L'intensité de la coloration rouge du complexe zirconium-orange de xylénol, formé en milieu acide fort, est réduite par la présence des molécules EDTA libres ou ses complexes métalliques à travers la formation d'un complexe zirconium-EDTA beaucoup plus stable. Cette intensité est mesurée à la longueur d'onde 535nm, par le biais d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau SHIMATZU 1602 muni d'une cellule de 10mm.

Une série de solutions étalons sont préparées en pipetant des volumes de 0, 5, 10, 15, 20 et 25 ml d'une solution mère d'EDTA- Na_2 (0.107mmol/L) dans des fioles de 50 ml contenant 5 mL de la solution du réactif de zirconium (0.526mmole/L) et 5 mL de la solution d'orange de xylénol. Pour les échantillons la prise d'essai est de 1mL.



Courbe d'étalonnage de l'EDTA à 535nm

APPENDICE C

L'ACIDE ÉTHYLÈNEDIAMINE TÉTRACÉTIQUE (EDTA)

1. Structure

L'acide éthylènediaminetétraacétique, qui est plus connu sous l'abréviation EDTA, est un acide aminopolycarboxylique. L'EDTA possède la structure suivante :

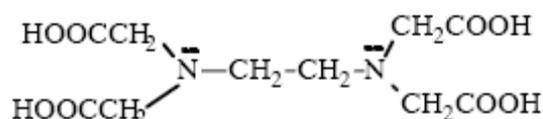


Figure.1 : L'acide éthylènediaminetétraacétique

La molécule d'EDTA possède six sites potentiels de liaison avec un ion métallique : les quatre groupements carboxyliques et les deux groupements amine qui portent tous une paire d'électrons non liants. L'EDTA est donc un ligand hexadenté [83].

Les différentes espèces d'EDTA sont souvent représentées par H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-} . Les quantités relatives de ces cinq espèces varient en fonction du pH du milieu. Il faut noter que H_2Y^{2-} est l'espèce prédominante en milieu faiblement acide (de pH3 à 6). Les constantes de dissociation des groupements acides de l'EDTA sont $K_1=1.02 \times 10^{-2}$, $K_2=2.14 \times 10^{-3}$, $K_3=6.92 \times 10^{-7}$ et $K_4=5.50 \times 10^{-11}$. [83]

2. Les complexes de l'EDTA et des ions métalliques

Les solutions d'EDTA sont particulièrement intéressantes, car ce réactif se combine avec les ions métalliques dans un rapport 1 :1 indépendamment de la valeur de leur charge. Ainsi, la réaction de l'anion EDTA avec un ion métallique M^{n+} est décrite par l'équation :



L'EDTA est un réactif remarquable non seulement parce qu'il forme des chélates avec tous les cations, mais également parce que ces chélates sont très stables. Cette grande stabilité résulte indubitablement des nombreux sites de complexation présents dans la

molécule, ce qui conduit à la formation d'une structure en forme de cage dans laquelle le cation est enfermé et isolé. Notons que six atomes donneurs sont impliqués dans les liaisons avec l'ion métallique divalent.

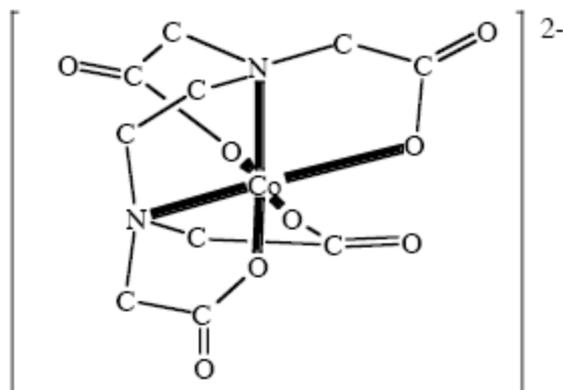


Figure.2 : Le complexe Co-EDTA

Le tableau suivant donne les constantes de stabilité des complexes courants des l'EDTA. Il faut préciser que la constante de formation K_{MY} se rapporte à l'équilibre impliquant l'espèce Y^{4-} et l'ion métallique :



La constante de stabilité étant $\log_{10} K_{MY}$

Tableau.1 : Les constantes de stabilité des complexes 1 :1 du métal-EDTA à 25°C et 0.1 M [84].

Cation	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Al ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
Log ₁₀ K _{MY}	8,8	10,6	13,8	14,3	16,4	16,4	16,5	18,5	18,8	25,0

APPENDICE D

ELIMINATION SIMULTANEE DU METAL ET DE L'EDTA

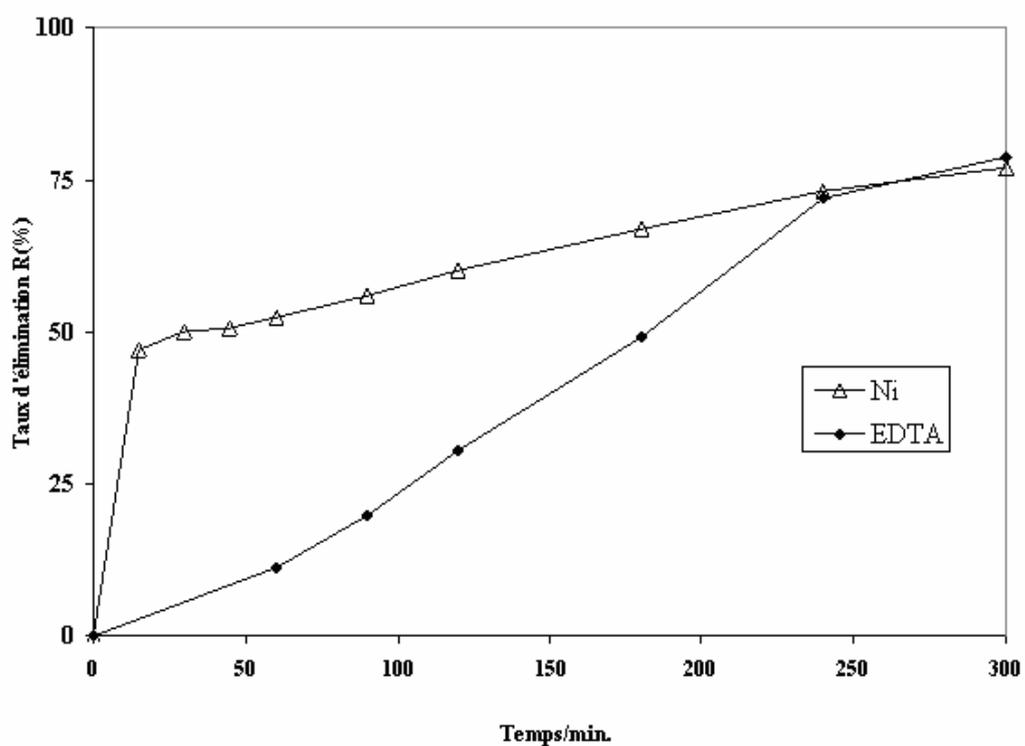


Figure E.1 : Elimination simultanée du nickel et d'EDTA par couplage électroflottation - électrochloration; $\text{pH}_0=9,5$; $[\text{Ni}^{++}]_0=100\text{mgL}^{-1}$; $[\text{NaCl}]=10\text{gL}^{-1}$; $i=1500\text{mA}$; EDTA:Ni=0,6.

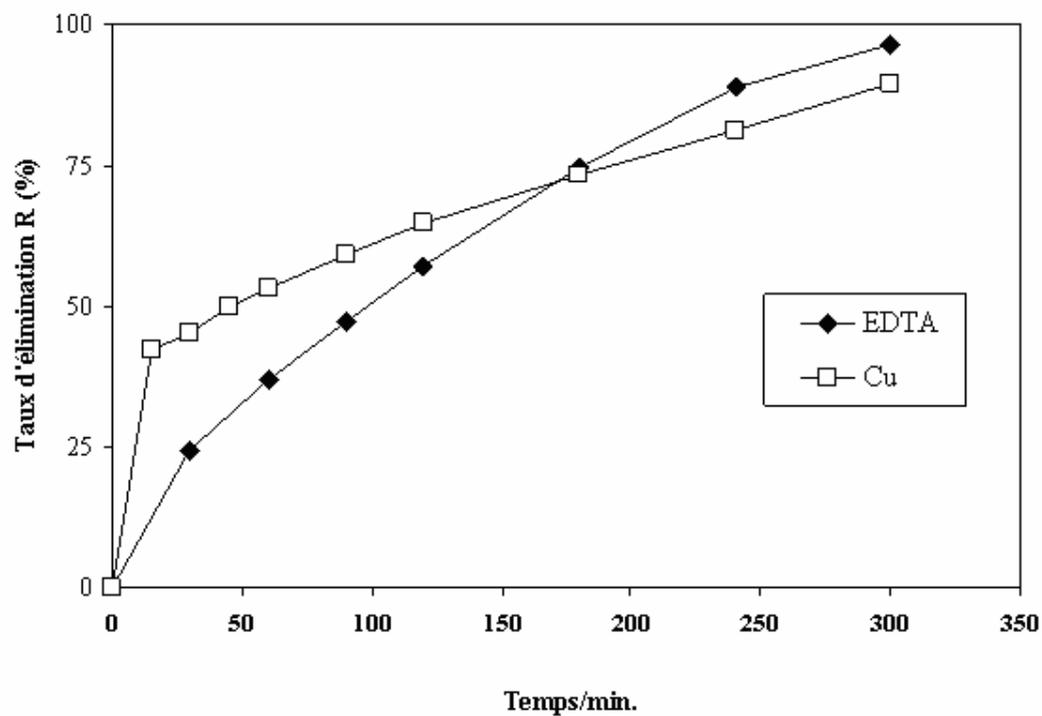


Figure E.2 : Elimination simultanée du cuivre et de l'EDTA. $\text{pH}_0=9,5$; $[\text{Cu}^{++}]_0=100\text{mgL}^{-1}$; $[\text{NaCl}]=10\text{gL}^{-1}$; $i=1500\text{mA}$; EDTA:Cu=0,6.

RÉFÉRENCES

1. Weiner,R., «Épuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux », Éd. Eyrolles, Paris 1975
2. Khelifa,A, Moulay,S and Naceur.,M.W, «Treatment of metal finishing effluents by EF technique », *Desalination* 181(2005) 27-33.
3. Khelifa.A, Moulay.S, Hannane.F, Benslimene.S and Hecini.M «Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells », *Desalination* 160 (2004) 9 1-98
4. Poon.C.P.C, «Electroflotation for groundwater decontamination », *Journal of Hazardous Materials* 55(1997) 159-170
5. Aoudj,S.E, Khelifa,A et Gacemi,T «Traitement des rejets de galvanoplastie par électroflottation : élimination du nickel et du cuivre », *JNGP* 1, Oran, Mai 2005.
6. Khelifa,A, Aoudj,S.E et Hecini,M «Amélioration des performances des cellules d'électrochloration pour désinfection des eaux par la méthode des plans d'expériences », *JNGP* 1, Oran, Mai 2005.
7. Rubio,J, Souza,M.L and Smith.R.W, "Overview of flotation as a wastewater treatment technique», *Minerals Engineering* 15 (2002) 139-155.
8. Krofla, M. and Wang, L. K. « Development of innovative flotation-filtration systems for water treatment ». Part C: An electroflotation plant for single families and institutions. In:Future of Water & Reuse: Proceedings of the Water Reuse Symposium III San Diego,California, USA, AWWA Research Foundation: (1985)125 1 - 1264.
9. Schulze, H.J., "Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation". Elsevier, Amsterdam. (1984), pp 320.
10. Tir ,M, «Traitement des émulsions d'huile de coupe par floculation-électroflottation et électrocoagulation : étude comparative », mémoire de magister, centre universitaire de Médéa 2001
- 11.Blazy ,P et Jdid,E.A, « Flottation, mécanismes et réactifs », *Techniques de l'ingénieur*, J3350-19.

12. Lazaridis,N.K, Peleka,E.N, Karapantsios,Th.D and .Matis,K.A, « Copper removal from effluents by various separation techniques », Hydrometallurgy, 74 (2004) 149-156.
13. Boeglin,J.C, «Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble », Techniques de l'ingénieur, G1270
14. Nguyen,A.V, « New method and equations for determining attachment tenacity and particle size limit in flotation », International Journal of Mineral Processing, 68(2003)167-182
15. Chen,X, Chen,G and Yue, P.L, “Novel electrode system for electroflotation of water”, Environmental. Science.and Technology, 36(2002) 778-783.
16. A.Y. Hosny, “Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique”, Separations Technology, 6 (1996) 9-17
- 17..Llerena,C, Ho,J.C.K and Piron,D.L, «Effect of pH on electroflotation of sphalerite », Chemical Engineering Communication, 155 (1996) 217-228.
18. Alexandrova,L, Nedialkova,T and Nishkov,I, “Electroflotation of metal ions in wastewater”, International Journal of Mineral Processing, 41 (1994) 285-294.
- 19.. Hernlem,B.J and Tsai,L.S, «Chlorine generation and disinfection by electroflotation », Journal of Food Science, 65 (2000) 834-837.
20. Chen G, Chen,X and Yue,P.L, «Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater », Journal of Environmental Engineering, 126-9 (2000) 858-86
21. Ketkar,D.R, Mallikarjunan,R and Venkatachalam,S, “ Electroflotation of quartz fines”, International Journal of Mineral Processing, 31(1991) 127-138.
22. Landolt,D, «Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces », V.12, Éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.
23. Wendt,H et.Kreysa, G, « Génie électrochimique : Principes et Procédés », Éd. Dunod, Paris 2001
24. Khosla, N.K, Venkatachalam,S and Somasundaraq ,P, «Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation ». Journal of Applied Electrochemistry, 21(1991) 986-990.
25. Burns,S.E,Yiacoumi,S andTsouris,C,” Microbubble generation for environmental and industrial separations”, Separation and Purification Technology,11 (1997) 221-232.
- 26.Chen,G, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, Separation and Purification Technology 38(2004) 11-41.
27. Mraz,R and Krysa,J, «Long service life IrO₂/Ta₂O₅ electrodes for electroflotation »,

Journal of Applied Electrochemistry, 24 (1994) 1262-1266.

28. Il'in, V.I, Kolesnikov, V.A, and Parshina, Yu.I, «Purification of highly concentrated industrial sewage from the porcelain and faience industry by the electric flotation method » Glass and Ceramics . 59 (7-8) (2002) 242-244.

29. Jiang ,J.Q, Graham, N.J.D., André, C.M, Kelsall, G.H, Brandon, N.P and Chipps, M.J, «Comparative performance of an electrocoagulation/flotation system with chemical coagulation/dissolved air flotation : a pilot scale trial », Water Science and Technology :Water Supply 12 (2002) 289-297

30. Kolesnikov, V.A., Varaksin, S.O and Kryuchkova, L.A, « Electroflotation extraction of valuable components from wash waters of electroplating works with water recycling », Russian Journal of Electrochemistry, 37(2001)760-764

31. Cossu, R., Polcaro, A.M, Lavagnolo, M.C and Palmas, S "Treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation", in Leachate and landfill gas management, Vol.II p.463-474, editors T.H. Christensen, R. Cossu, R. Stegman, Cagliari 1997

32. Awad, H.S and Abo Galwa, N «Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrodes and effect of various operating factors », Chemosphere, 61 (2005) 1327-1335

33. White, R.E., Conway, B.E., Vayenas, C.G and Gamboa-Adelco, M.E, «Modern aspects of electrochemistry », Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004

34. Juttner, K, Galla, U and Schmieder, H, « Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry », Electrochimica Acta 45 (2000) 2575-2594

35. Hecini, M, «Production électrolytique d'hypochlorite de sodium sur site : influence de différents types d'électrodes et stabilité chimique », mémoire de magistère, Blida 2002.

36. Abderrahmane, S et Himour, A «Traitement biocide par électrochloration en régime de polarisation pulsé » Journal de la Société Algérienne de Chimie, 11(2001) 175-184

37. Panizza, M and Cerisola, G «Electrochemical oxidation of 2-naphtol with in situ electrogenerated active chlorine », Electrochimica Acta, 48 (2003) 1515-1519

38. Hernlem B.J «Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell », Water Research, 39 (2005) 2245-2252

39. Szpyrkowicz, L, Kelsall, G.H, Kaul, S.N and Faveri, M.D «Performance of an electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters », Chemical Engineering Science 56(2001) 1579-1586

40. Ferro, S, Martinez-Huitle, C.A, Urgghe, Ch and Battisti, A.D «Electrochemical incineration

of glucose as a model substrate. Role of the electrode material and of active chlorine mediation », journées d'études SFC Environnement CNAM Paris , Novembre 2002

41. Santos,M.R.G.,Goulart,M.O.F,Tonholo,J and Zanta,C.L.P.S, «The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater » *Chemosphere* 2006, in press.

42. Mohana ,N and. Balasubramanian ,N, « In situ electrocatalytic oxidation of acid violet 12 dye effluent », *Journal of Hazardous Materials B*136 (2006) 239–243

43. Szpyrkowicz ,L.,Kaul,S.N.,Reti,R.N and.Satyanarayan,S “ Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater” *Water Research* ,in press

44. HELCOM Recommendation 23/7, “Reduction of discharges and emissions from the metal surface treatment” Article 20, Paragraph 1 b, the Helsinki Convention 6 March 2002

45. Catonné,J.C, «Traitement de surface par voie humide : introduction.» *Techniques de l'ingénieur*, M1427

46. Deruelle,J, «Traitements par voie chimique», *Techniques de l'ingénieur*, M1551

47. P. Bose, M.A. Bose and S.Kumar, “Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide”, *Advances in Environmental Research*, 7 (2002) 179-195.

48. Grimes, S.M, Donaldson,J.D,Chaudhary ,A.J and Hassen ,M.U, «Simultaneous Recovery of metals and destruction of organic species : Cobalt and phthalic Acid », *Environmental Science and Technology*, 34 (2000) 4128-4132

49. Gyliene,O,Rekertas,R andSalkauskas,M, “Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly (*Musca domestica*) larva shells”, *Water Research* 36 (2002) 4128-4136

50. Orhan,G, Gürmen,S and Timur,S, “The behavior of organic components in copper recovery from electroless plating bath effluents using 3D electrode systems”, *Journal of Hazardous Materials B* ,112 (2004) 261-267

51. Ho,S. P, Wang,Y. Y and Wan,C. C, “ Electrolytic decomposition of cyanide effluent with an electrochemical reactor packed with stainless steel fiber”, *Water Research*, 24 (1990)1317-1321

52. Chaudhary,A.J, Donaldson,J.D, Grimes,S.M, M.U. Hassen and R.J. Spencer, «Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species-copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) », *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75(2000)353-358

53. Johnson,J.W, Jiangs,H.W, Hanna,S.B and James,W.J, «Anodic oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid on Pt in acid sulfate solutions », *Journal of Electrochemical Society*, 119 (1972) 574-580.
54. Yeh,R.S.,Wang,Y.Y and.wan,C.C, «Removal of Cu-EDTA compounds via electrochemical process with coagulation », *Water Research*, 29 (1995) 597-599.
55. Costaz,P,. Miquel,J and Reinbold,,M, «Simultaneous electroflotation and disinfection of sewage », *Water Research*, 17(1983)255-262
56. Oliveira-Sousa A and Lima-Neto,P, « Surface Characterization and Electrocatalytic Properties of the Ti/Ir_{0.3} Ti_(0.7-x)Pb_xO₂-Coated Electrodes for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media », *Journal of Brazilian Chemical Society*, 13(2002) 218-225,
57. Rodier,J, «L'analyse de l'eau », 8^{ème} édition Dunod, Paris 1996.
58. Casqueira,R.G, Torem,M.L and Kohler ,H.M, «The removal of zinc from liquid streams by electroflotation », *Minerals Engineering* (2006), in press.
59. Moulai Mostefa,N and Tir,M, “Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions », *Desalination*, 161 (2004) 115-121
60. Hunsom M,K, Pruksathorn,S. Damronglerd.H. Vergnes and Duverneuil,P “ Electrochemical treatment of heavy metals (Cu²⁺,Cr⁶⁺,Ni²⁺) from industrial effluent and modelling of copper reduction” *Water Research* 39(2005) 610-616
61. Kurniawan,T .A , Chana,G .Y.S, Lo,W.H, and Babel,S, « Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals », *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 83–98
62. Papadopoulos A, Fatta D,.Parperis,K,.Mentzis,A,Haralambous,K.J, and Loizidou,M, ”Nickel uptake from a wastewater stream produced in a metal finishing industry by combination of ion exchange and precipitation methods”, *Separation and Purification Technology*,39 (2004) 181-188.
63. Zouboulis,A.I and Matis,K.A, “Removal of cadmium from a dilute effluent by ion flotation”,*Water Science and Technolgy*, 31 (1995) 315-326.
64. Mirbagherbi,S.A and Hosseini,S.N, “Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with objective of reuse”, *Desalination*, 171 (2004) 85-93.
65. Pourbaix,M, «Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C », Éd. Gauthier-Villars, Paris 1963.

66. Alexeev,A, «Analyse qualitative », Éd. Mir, Moscou 1975.
67. Tünay,O and Kabdasli,N.I, “Hydroxide precipitation of complexed metals”, Water Research, 28(1994) 2117-2124
- 68.Alexandrova,L and Grigorov,L, “Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions”, International Journal of Mineral Processing,. 48 (1996) 111-125.
69. Zouboulis,A.I and Matis,K.A, “Electrolytic flotation of chromium from dilute solutions”, Environment Technology Letters, 10 (1989) 601-612
70. Ghiselli,G,. Jardim W. F, Litter,M. I. and Mansilla,H.D «Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation », Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 167 (2004) 59-67
71. Lissens,G, Verhaege,L, Pinoy,L and Verstraete,W, ”Electrochemical decomplexing and oxidation of organic (chelating)additives in effluents from surface treatment and metal finishing”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 78(2003)1054-1060
72. Rajkumar,D and Kim,J.G “Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment” Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 203–212
73. Arikawa,T, Murakami,Y and Takasu,Y, «Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO₂/Ti and RuO₂-TiO₂/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy », Journal of Applied Electrochemistry 28 (1998) 511-516
74. Ferro,S, De Battisti,A, Duo,I, Ch. Comninellis, W. Haenni and A. Perret, “Chlorine Evolution at Highly Boron-Doped Diamond Electrodes », Journal of The Electrochemical Society, 147(2000) 2614-2619
75. Martínez-Huitle,C. A, Ferro,S and De Battisti,A, «Electrochemical Incineration in the Presence of Halides », Electrochemical and Solid-State Letters, 8(2005) 35-39
76. Cheng,I. F and Noradoun,C. E, “EDTA Degradation Induced by Oxygen Activation in a Zerovalent Iron/Air/Water System”, Environmental Science and Technology. 39 (2005),7158-7163
77. Rajkumar,D, Song B. J and Kim ,J.G, ”Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds” Dyes and Pigments, 72 (2007) 1-7

78. Pakalapati, S. N. R., Popov, B. N, and. White, R. E” Anodic Oxidation of EDTA on platinum electrode in alkaline medium” Journal of Electrochemical Society, Vol.143, No5, May 1996
79. Martinez-Huitle, C.A, Ferro, S and De Battisti, A “ Electrochemical incineration of oxalic acid: Reactivity and engineering parameters “Journal of Applied Electrochemistry (2005) 35:1087–1093
80. Roques, H, «Fondements théoriques du traitement chimique des eaux », Vol.1, Éd. Technique et Documentation Lavoisier, Paris 1990
81. Chaudhary, A.J, Grimes, S.M and Hassen, M.U, «Simultaneous recovery of copper and destruction of 2,4-dichloro-phenoxyacetic acid in aqueous system by a combination of electrolytic and photolytic processes », Chemosphere, 44 (2001) 1223-1230
82. Juang, R.S, and Lin, L.C “Electrochemical treatment of copper from aqueous citrate solutions using a cation-selective membrane”, Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 627–635
83. Skoog, D., West, M. et Holler, M “ Chimie analytique” 7ème édition, De Boek & Larcier 1997 Paris
84. Knepper, T.P “ Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment” , Trends in Analytical Chemistry, Vol. 22, No. 10, 2003