

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MÉMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle

Spécialité : **Génie de l'Environnement**

**ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ D'ÉLIMINATION DU CHROME HEXAVALENT
PAR COUPLAGE ÉLECTROCOAGULATION-ÉLECTROFLOTTATION**

Par

MERABIA Khalida

Devant le jury composé de :

M. KHALAF Hussein	Professeur	U S D Blida	Président
M. MOULAI-MOSTEFA Nadji	Professeur	U YF Médéa	Examineur
M. GHERNAOUT Djamel	MC A	U S D Blida	Examineur
Mme BOUCHENAFNA Naïma	MC A	U S D Blida	Examinatrice
M. KHELIFA Abdellah	Professeur	U S D Blida	Rapporteur

Blida, Janvier 2012

RESUME

Les rejets aqueux de certaines industries, notamment l'industrie de traitement de surface, contiennent des quantités importantes en chrome hexavalent, ce dernier doit être éliminé avant sa mise en décharge. Pour ce faire on se propose l'étude d'un procédé électrochimique de traitement qui consiste à la la combinaison de deux techniques prometteuses, l'électrocoagulation et l'électroflottation dans le même réacteur en mode discontinu (batch) avec des électrodes en acier.

Plusieurs paramètres opératoires tels que le pH initial, l'intensité de courant, la concentration initiale de Cr(VI) et la concentration de l'électrolyte support KCl sont examinés et leur influence sur le processus de traitement est étudiée. Cette méthode d'élimination de chrome hexavalent s'est avérée efficace, car des taux d'éliminations allant jusqu'à 99% ont été atteints au bout de 45 minutes à pH=3, avec une clarification totale de la solution. L'examen par diffraction rayons X (DRX) de l'écume, préalablement séchée, a conduit à la mise en évidence de l'existence des espèces FeO(OH) nécessaires à la coagulation de Cr(OH)₃. Par la suite, une étude d'optimisation des paramètres opératoires est réalisée. Le modèle établi par le logiciel HIDE1 prévoit les réponses du système, les résultats des courbes d'iso-réponses obtenues identifiant l'optimum coïncident avec les résultats expérimentaux trouvés.

ABSTRACT

The wastewater from some industries, including industry of surface treatment, contains significant amounts of hexavalent chromium, which must be removed before its discharge. To do this, we propose the study of an electrochemical process which involves the combination of two promising techniques, electrocoagulation and electroflotation in the same batch reactor with steel electrodes.

Several operating parameters such as initial pH, current intensity, the initial concentration of Cr (VI) and the concentration of the supporting electrolyte (KCl) are discussed and their influence on the process is studied. This method of removal of hexavalent chromium was found to be effective, because removal rates up to 99% were achieved after 45 minutes with a full clarification of the solution. Examination by X-ray diffraction (XRD) of the foam previously dried, has led to the discovery of the existence of FeO(OH) species necessary for the coagulation of Cr(OH)₃. Subsequently, an optimisation study of the operating parameters is performed; the model established by the software HIDE1 foresees the answers of the system: the results of iso-curves identifying the optimum coincide with the found experimental results.

ملخص

إن النفايات السائلة الناجمة عن بعض الصناعات و بالأخص صناعة معالجة السطوح تحتوي على كميات معتبرة من الكروم السداسي هذا الأخير يجب إقصاؤه قبل التفريغ في البيئة. من اجل تحقيق هذا الهدف نقترح عملية معالجة المحاليل التي تحتوي على الكروم السداسي بواسطة طريقة الكتروكيميائية واعدة و التي تتمثل في مزوجة بين الكهروتختير و الكهروتعويم في نفس الخلية باستعمال مسربين من الفولاذ.

عدة مقادير تجريبية مثل pH, شدة التيار الكهربائي, التركيز الابتدائي للكروم السداسي كذلك تركيز KCl قد فحصت و تأثيرها على طريقة المعالجة قد درست. إقصاء الكروم السداسي بهذه الطريقة قد اثبت نجاعته حيث أن نسبة إقصاء تصل إلى 99 % قد حققت في مدة 45 دقيقة مع صفاء تام للمحلول . الفحص بأشعة X للرغوة التي تطفو على سطح المحلول بعد أن جففت قد أثبت وجود $FeO(OH)$ الضرورية لتختير $Cr(OH)_3$. بعد ذلك دراسة امثلية للمقادير التجريبية قد تمت، النموذج المحصل عليه بواسطة البرمجيات HIDE1 يتنبأ باستجابات التركيب ، منحنيات الاستجابة تتوافق مع النتائج التجريبية المحصل عليها.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur A. KHELIFA Professeur au Département de Chimie Industrielle d'avoir accepté de m'encadrer, de m'accueillir au sein de son laboratoire et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de l'élaboration de ce travail. Sa rigueur scientifique, son esprit critique, et sa disponibilité m'ont été d'une aide inestimable. Je le remercie vivement pour ses précieux conseils et son encouragement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur H. KHALAF Professeur à l'Université de Saad Dahlab de Blida, pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider ce Jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur N. MOULAI-MOSTEFA, Professeur à l'université Yahia Farès de Médéa, pour avoir accepté de faire partie du Jury et de bien vouloir juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur D. GHERNAOUT, Maître de Conférences, à l'Université Saad Dahlab de Blida pour bien vouloir accepter de faire partie du Jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier Madame BOUCHENAFI Naïma maître de conférences à l'université Saad Dahlab de Blida d'avoir accepté d'examiner ce travail, je la remercie vivement pour son grand cœur et son encouragement.

Je tiens à remercier, à la fin, toute personne qui m'a aidée de près ou de loin pour l'élaboration de ce mémoire, mes remerciements s'adressent à mes camarades au Laboratoire d'Électrochimie et Corrosion : Mme Hamitouche Hanane, Amel, Mme Mehdaoui, Khadhraoui, Aouadj, Chibane et à tous, ainsi qu'au personnel technique et administratif du Département : Mourad, Maaskri, Belkacem, Nafissa, Rachid, Zoubir, Mouloud et en particulier le Chef de Département M. HOUARI.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ.....	03
REMERCIEMENTS.....	06
SOMMAIRE.....	07
LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	09
INTRODUCTION.....	12

1^{ère} Partie Théorique

1. Chrome.....	15
1.1 Origines et propriétés.....	15
1.2 État d'oxydation.....	16
1.3 Utilisations.....	17
1.4 Pollution par le chrome.....	18
1.5 Impact sur la santé.....	19
1.6 Le chrome dans l'industrie de traitement de surfaces et techniques conventionnelles de traitements.....	19
2. Electrocoagulation et Electroflottation.....	25
2.1. Coagulation-floculation.....	25
2.2 Procédé d'électrocoagulation.....	27
2.3 Flottation.....	38
2.4 Procédé d'électroflottation	43

2^{ème} Partie Expérimentale

3. Matériel et Méthodes.....	51
3.1 Choix du procédé.....	51
3.2 Produits et réactifs chimiques utilisés.....	51
3.3 Montage expérimental.....	51
3.4 Préparation des électrodes.....	53
3.5 Méthodes d'analyse.....	53

4. Electrocoagulation-Électroflottation pour l'élimination du	
 Chrome Hexavalent.....	58
4.1 Introduction.....	58
4.2 Le chrome en solution.....	60
4.3 Effet du pH initial.....	64
4.4 Évolution du pH au cour du traitement.....	65
4.5 Effet de l'intensité de courant.....	69
4.6 Effet de concentration initiale de Cr(VI).....	70
4.7 Effet de la concentration de KCl.....	72
4.8 Écume formée.....	73
4.9 Analyse quantitative.....	76
4.10 Analyse qualitative.....	76
4.11 Exemple de traitement : Observation visuelle.....	78
4.12 Conclusion.....	79
5. Modélisation.....	81
5.1 Introduction.....	81
5.2 Modélisation.....	84
5.3 Modèles.....	84
5.4 Tests statistiques.....	84
5.5 Iso réponses par intervalles.....	86
5.6 Conclusion.....	90
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	91
APPENDICES A. Liste des symboles et abréviations.....	93
REFERENCES	94

LISTE ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome/eau à 25 °C	17
Figure 1.2	Schéma d'une station de détoxification des eaux résiduaires d'un atelier de traitement de surface	21
Figure 1.3	Réduction de chrome hexavalent	22
Figure 2.1	Potentiels électriques d'une particule colloïdale	26
Figure 2.2	Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation	27
Figure 2.3	Illustration de mécanisme d'électrocoagulation	31
Figure 2.4	Diagramme de Pourbaix du Fer montrant la région de l'électrocoagulation	36
Figure 2.5	Unité d'électrocoagulation	37
Figure 2.6	Unité d'électrocoagulation avec des électrodes cylindriques	37
Figure 2.7	Électrodes en tiges dans une unité cylindrique d'électrocoagulation	38
Figure 2.8	Fixation des particules à surfaces hydrophobes aux bulles d'air	39
Figure 2.9	Angle de contact pour un système solide-liquide-gaz	40
Figure 2.10	Arrangement conventionnel des électrodes pour l'électroflottation	46
Figure 2.11	Nouvel arrangement des électrodes pour l'électroflottation	46
Figure 2.12	Arrangement alternatif des électrodes pour l'électroflottation	47
Figure 2.13	Combinaison électrocoagulation-électroflottation	49
Figure 2.14	Système combiné d'électrocoagulation-électroflottation	50
Figure 2.15	Combinaison EC et EF	50
Figure 3.1	Photo du dispositif expérimental	52
Figure 3.2	Schéma du dispositif expérimental	53
Figure 3.3	Courbe d'étalonnage de chrome hexavalent à 540 nm	55
Figure 4.1	Domaine de prédominance relative des ions de chrome hexavalent à 25°C	61
Figure 4.2	Prédominance des espèces de chrome hexavalent en fonction du pH et de leur concentration en solution	62

Figure 4.3	Influence du pH sur la solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hydraté à 25°C en solution chlorurée	63
Figure 4.4	Influence du pH sur la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hydraté à 25°C en solution chloruré	64
Figure 4.5	Influence du pH sur la solubilité de Fe_2O_3 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$	64
Figure 4.6	Variation du taux d'élimination du Cr (VI) en fonction du pH pour différents temps, $[\text{Cr}(\text{VI})]= 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{KCl}]= 3 \text{ g.L}^{-1}$, $I= 800 \text{ mA}$ et $T=25^\circ\text{C}$.	65
Figure 4.7	Evolution du pH en fonction du temps pour différentes intensités de courant	66
Figure 4.8	Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps pour $\text{Cr}(\text{VI}) = 50 \text{ mg.L}^{-1}$.	67
Figure 4.9	Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps pour $\text{Cr}(\text{VI}) = 100 \text{ mg.L}^{-1}$.	67
Figure 4.10	Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps pour $\text{Cr}(\text{VI}) =150 \text{ mg.L}^{-1}$.	68
Figure 4.11	Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps pour $\text{Cr}(\text{VI}) = 200 \text{ mg.L}^{-1}$.	68
Figure 4.12	Taux d'élimination en fonction du temps pour différentes intensités de courant $[\text{Cr}]_i=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{KCl}]=3\text{g.L}^{-1}$ et $\text{pH}_i=5$	70
Figure 4.13	Taux d'élimination de Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations avec $[\text{KCl}]= 3\text{g.L}^{-1}$, $I=800 \text{ mA}$, $\text{pH}_i=4$ et $T=25^\circ\text{C}$.	71
Figure 4.14	Effet de la concentration de KCl sur le taux d'élimination du chrome(VI) ; $[\text{Cr}^{6+}]=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $I=800 \text{ mA}$ et $\text{pH}_i= 5$ et $T=25^\circ\text{C}$.	72
Figure 4.15	Écume flottante à la surface du réacteur	73
Figure 4.16	Structure de la lépidocrocite $\gamma\text{-Fe O}(\text{OH})$	74
Figure 4.17	Structure de la rouille verte (Green Rust GR1)	75
Figure 4.18	a)Structure de $\beta\text{-Fe} (\text{OH})_2$. ; b) Octaèdres $\text{Fe}(\text{OH})_6$ constituant un feuillet de White Rust	75
Figure 4.19	Écume formée : a) récupérée après traitement ; b) après 24 h à 40° C dans l'étuve	76
Figure 4.20	diffraction des rayons X de l'écume	77

Figure 4.21	Observation visuelle des étapes de traitement pour un exemple choisi	79
Figure 5.1	Valeurs de R^2 et R^2 ajusté données par le logiciel.	85
Figure 5.2	Diagramme des résidus.	86
Figure 5.3	Courbe d'iso-réponses par intervalles à t=36 min	87
Figure 5.4	Courbe d'iso-réponses par intervalles à t=40 min	88
Figure 5.5	Courbe d'iso-réponses par intervalles à t=44 min	89
Tableau 1.1	Propriétés physiques et chimiques du chrome	16
Tableau 1.2	Utilisations du chrome selon les degrés d'oxydation	18
Tableau 1.3	Zones de pH de précipitation des différents métaux	23
Tableau 2.1	Différents traitements du chrome par électrocoagulation	31
Tableau 2.2	Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de leur production	42
Tableau 2.3	Gamme des bulles de gaz à différents pH et différentes électrodes	44
Tableau 2.4	Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites par diverses électrodes et dans diverses densités de courant à pH 9	45
Tableau 3.1	Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines et emplois	51
Tableau 5.1	Matrice d'expériences : Plan Doehlert	82
Tableau 5.2	Réponses obtenues	83
Tableau 5.3	Valeurs maximales et minimales attribués à chaque facteur.	83
Tableau 5.4	Coefficients du modèle	84
Tableau 5.5	Optimum d'iso-réponses par intervalles à t=36 min	87
Tableau 5.6	Optimum d'iso-réponses par intervalles à t=40 min	88
Tableau 5.7	Optimum d'iso-réponses par intervalles à t=44 min	89

INTRODUCTION

Les métaux lourds qui sont des micropolluants constituent un préjudice considérable à l'environnement par leurs effets très toxiques. Le chrome est l'une des matières les plus stratégiques et critiques du monde. En effet, les composés du chrome sont utilisés dans les peintures, les pigments, le tannage du cuir, la teinture de textile, la conservation de bois et principalement dans les traitements de surface et l'inhibition de la corrosion [1,2].

En raison de leur utilisation intensive, d'énormes quantités d'eaux, riches en chrome sous son état d'oxydation trivalent ou hexavalent, sont rejetées dans l'environnement. Le Cr(VI) est un oxydant puissant, connu pour être très toxique et cancérigènes [3-5]. C'est la raison pour la quelle ses rejets sont strictement réglementés et doivent être soumis, avant leurs rejets [6], à des techniques efficaces de traitement.

Le traitement classique du chrome hexavalent consiste en sa réduction en chrome trivalent, dans une première étape, par l'ajout d'agents réducteurs, et à sa précipitation par ajustement du pH à une valeur adéquate dans une deuxième étape. Ces opérations sont suivies par une coagulation/floculation et/ou des traitements complémentaires de finition tels que la filtration, l'échange ionique ou l'osmose inverse.

Cette procédure présente, toutefois, un certain nombre d'inconvénients par le fait que la précipitation nécessite de grands bassins de décantation et des durées prolongées de traitement. Aussi, la coagulation chimique peut engendrer une pollution secondaire sans pour autant satisfaire les normes de rejets, de plus en plus sévères. Il s'ajoute à cela en particulier la cherté des procédés de finition.

Par conséquent, beaucoup de chercheurs se sont intéressés aux méthodes électrochimiques qui se sont avérées comme des techniques prometteuses vus les avantages qu'elles présentent en termes de simplicité, efficacité et coût.

L'électrocoagulation est une technique qui a été utilisée efficacement pour le traitement de divers polluants contenus dans des effluents industriels variés tels que les métaux lourds, les composés minéraux, les composés organiques, les hydrocarbures, les huiles et les graisses [7].

En plus de l'électrocoagulation, l'électroflottation a connus elle aussi de nombreuses applications dans les différentes industries minérales, papetières, et dans le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et les matières fines en suspensions, et principalement dans l'élimination des solides, des macromolécules, des fibres, des ions et d'autres matières [26,28].

La combinaison de ces deux techniques paraît comme un moyen efficace pour le traitement poussé des effluents contenant le Cr(VI). Dans ce contexte, notre contribution sera de développer, un procédé d'élimination de chrome hexavalent par couplage de deux techniques à savoir l'électrocoagulation et l'électroflottation dans le même réacteur en mode discontinu (batch), avec des électrodes en acier qui sont disponibles et pas chers. Le dispositif choisi ainsi que le procédé adopté semblent être efficaces pour l'élimination de ce micro-polluant.

Notre approche consistera à étudier, en même temps, le couplage de l'électrocoagulation et l'électroflottation, et dégager ainsi l'effet des paramètres les plus influents, et déterminer les meilleures conditions de traitement.

Le procédé d'élimination de chrome hexavalent sera modélisé par la méthode des plans d'expériences, et par l'élaboration du modèle mathématique permettant de prévoir les réponses (taux d'abattement de Cr(VI)) en fonction des paramètres influençant le procédé, et parvenir ainsi à établir les courbes d'iso réponses et identifier les paramètres optimaux conduisant à une meilleure élimination.

Ce travail est réparti en deux parties :

La première partie est théorique, elle comporte deux chapitres :

Le premier traite l'aspect bibliographique du chrome, ses propriétés, ses utilisations, son impact sur la santé et sur l'environnement, ainsi que les méthodes classiques utilisées pour le traitement des eaux résiduaires émanant des unités de traitement de surface.

Le deuxième aborde les méthodes électrochimiques de traitement, à savoir, le procédé d'électrocoagulation et le procédé d'électroflottation, ainsi que leur combinaison.

La deuxième partie est expérimentale, elle comporte trois chapitres :

Le troisième chapitre expose la procédure expérimentale suivie et les méthodes d'analyses utilisées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'élimination du chrome hexavalent par couplage électrocoagulation-électroflottation.

Le cinquième chapitre concerne, la modélisation de procédé d'élimination du chrome hexavalent, l'élaboration du modèle, l'identification des optimums ainsi que l'établissement des courbes d'iso réponses par intervalles.

En dernier lieu, nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les points importants qui ressortent au terme de cette étude.

CHAPITRE 1

CHROME

1.1. Origine et propriétés

La découverte du chrome remonte à plus de 200 ans, lorsque quatre mines d'or à Beresof en Sibérie ont été exploitées pour procurer l'or, le cuivre, l'argent et le plomb. Par la suite une série de recherches a été menée et qui a permis d'identifier cette substance, l'isoler et l'utiliser par la suite dans les alliages des métaux et la chimie industrielle et autres [1].

1.1.1. Propriétés physiques

Le chrome est un métal brillant et argenté ainsi que dur et cassant, il a un point de fusion élevé (1907°C) et un point d'ébullition de (2671°C); c'est un élément de transition situé dans le groupe VI B du tableau périodique, ayant une configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$.

Les principales caractéristiques physiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

1.1.2. Les propriétés chimiques :

Les chromates et les dichromates de sodium ou de potassium sont des agents oxydants puissants qui peuvent réagir vivement avec les substances réductrices, les matières organiques et, d'une façon générale, avec les produits combustibles (papier, tissus et bois) [5]. Ils sont également des produits stables qui ne se décomposent qu'à une haute température, ces composés de chrome hexavalent donnent facilement des hydrates ; tétra- ou déca hydrates pour le chromate, di hydraté pour le dichromate [1].

1.1.3. Propriétés électrochimiques

Le chrome se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde insolubles). Cette faculté explique le comportement du chrome qui est à la fois attaqué en milieu acide et/ou réducteur et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre.

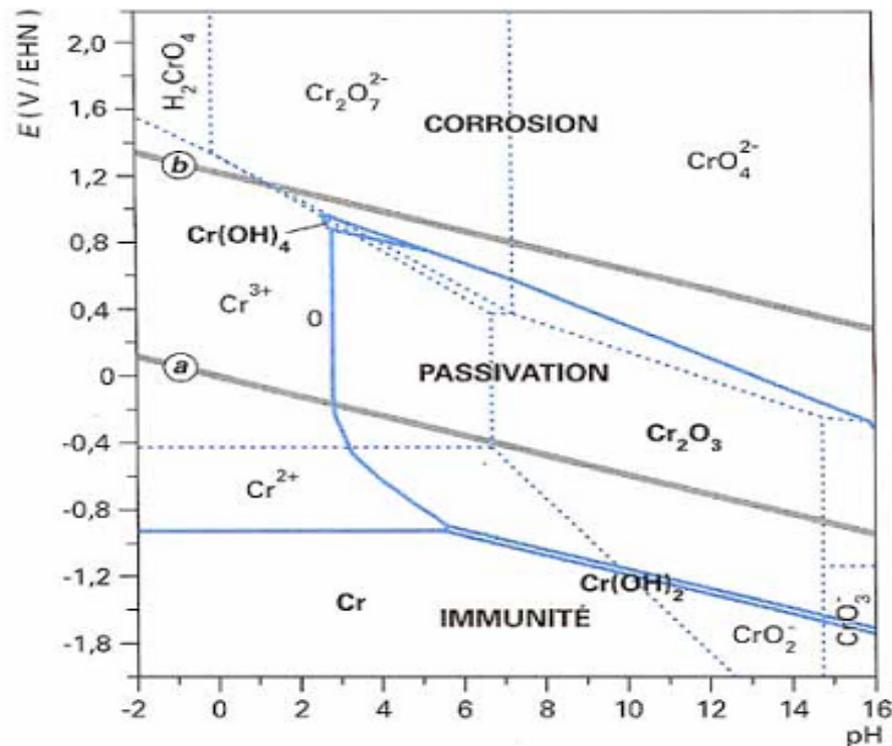
Le diagramme tension-pH permet de se rendre compte de ce phénomène (Figure 1.1)[76].

Tableau 1.1 : Propriétés physiques et chimiques du chrome [1]

Numéro atomique	24
Masse atomique (g/mol)	51,996
État (s) d'oxydation	+2, +3, +6
Masse volumique (g/cm ³)	7,19
Point de fusion et d'ébullition (°C)	1907/2671
Isotopes	4 (stable), 17 instables
Acide/base d'oxyde	Acide fort
État (à 27°C, 1 atm)	Solide
Élément de caractère	métallique
Groupe (s) d'élément	élément de transition, groupe VIB
Affinité	Lithophile

1.2. États d'oxydation :

La connaissance des différents états d'oxydation joue un rôle important dans la détermination des formes des composés du Cr dans l'environnement [1]. Dans la nature le chrome existe presque exclusivement à deux degrés d'oxydation : trivalent (Cr [III]) et hexavalent (Cr [VI]). Le Cr(0) est par contre rarement trouvé, il est produit principalement du minerai chromite. Les degrés 0, +2, +3 et +6 étant les plus courants dans l'industrie [12,13]. Cependant, l'état d'oxydation le plus stable est +3 [1].



Les tensions sont mesurées par rapport à l'électrode à hydrogène normale
 a et b sont les limites conventionnelles de l'électroactivité de l'eau

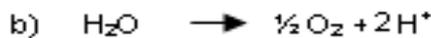
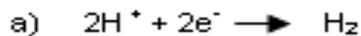


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome/eau à 25 °C [76]

1.3. Utilisations :

En raison de sa température de fusion élevée, sa dilatation thermique modérée, et sa structure cristalline stable, le chrome est utilisé dans des dizaines de procédés industriels (Tableau 1.2), dans la fabrication de l'acier inoxydable, les alliages, de nombreux placage de chrome, des pigments, des catalyseurs, teinture, briques réfractaires et bandes magnétiques [14].

Il est utilisé également comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation ainsi qu'en métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion [1,5] et rajouter comme brillant fini et plus encore, les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures [2] ainsi que dans les briques réfractaires.

Tableau 1.2 : Utilisations du chrome selon les degrés d'oxydation

Forme	Utilisations
Cr (0)	-Production en acier inoxydable - Alliages -Métal et fabrication d'alliages
Cr (III)	-Métal et fabrication des alliages -Alignement de brique -Placage chromé -Tannage du cuir - Textile -Encre(Lotion tonique) de machine à photocopier
Cr (VI)	-Placage chromé -Tannage du cuir Textile - Encre (Lotion tonique) de machine à photocopier

Le chrome s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées [9].

1.4. Pollution par le chrome

Il est bien connu que la pollution, due aux métaux lourds, est une menace sérieuse pour l'environnement. Le chrome, en raison de ses nombreuses utilisations, peut polluer l'air, l'eau et les sols sous les formes de chrome III et VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile. Le chrome (VI) est beaucoup plus toxique et mobile dans les eaux souterraines que le Cr (III) qui est relativement immobile [1].

Les teneurs maximales permises pour les composés du chrome sont : 0,1 mg.L⁻¹ pour Cr(VI) et 3 mg.L⁻¹ pour Cr(III). Ce dernier est une substance essentielle pour les organismes, une carence de cet élément peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur. Lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [1,5].

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, des concentrations élevées en chrome dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Il peut provoquer aussi des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

1.5. Impact sur la santé :

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome hexavalent. Ce dernier est considéré comme élément toxique et cancérigène [1,3,5], principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Il peut provoquer selon la dose et la durée d'exposition des irritations nasales, des saignements de nez et peut avoir d'autres conséquences qui sont : l'ulcères, les problèmes respiratoires, un système immunitaire affaiblis, des dommages au foie et aux reins, une altération du matériel génétique, un cancer des poumons et la mort.

1.6. Chrome dans l'industrie de traitement de surface et les techniques conventionnelles de traitement

Le chrome a des diverses utilisations dans les traitements de surfaces, particulièrement le chromage qui est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement, bien connu, est effectué pour deux applications importantes :

Le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur [9].

1.6.1. Composition des rejets de traitements de surfaces

Les rejets de traitements de surfaces sont excessivement dangereux pour l'environnement. On y trouve :

- L'ensemble des métaux : cuivre, Nickel, Zinc, Étain, Argent, Or, Cadmium, Aluminium et Chrome.
- Les complexants : Cyanures et E.D.T.A
- Des réducteurs quand il y'a des bains chimiques : Hypophosphite, Sulfite, Nitrite

De plus, les rejets peuvent être soit très acides, soit très basiques [16].

1.6.2. Traitements des flux polluants

Dans un atelier de détoxification d'une usine de traitements de surfaces, on retrouve quatre grands groupes de traitements :

1. Les traitements par oxydation : on y élimine tous les produits réduits, et en particulier les cyanures (CN⁻)
2. Les traitements par réduction : leur fonction essentielle étant le passage de la forme Cr (VI) à Cr(III) et de la forme CrO₄²⁻ à Cr(OH)₃
3. Les traitements par neutralisation et de précipitation des hydroxydes : on précipite tous les métaux en dehors du chrome sous réserve de déterminer le pH optimum de précipitation
4. La séparation solide-liquide qui comprend essentiellement la floculation-décantation et filtration [16].

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

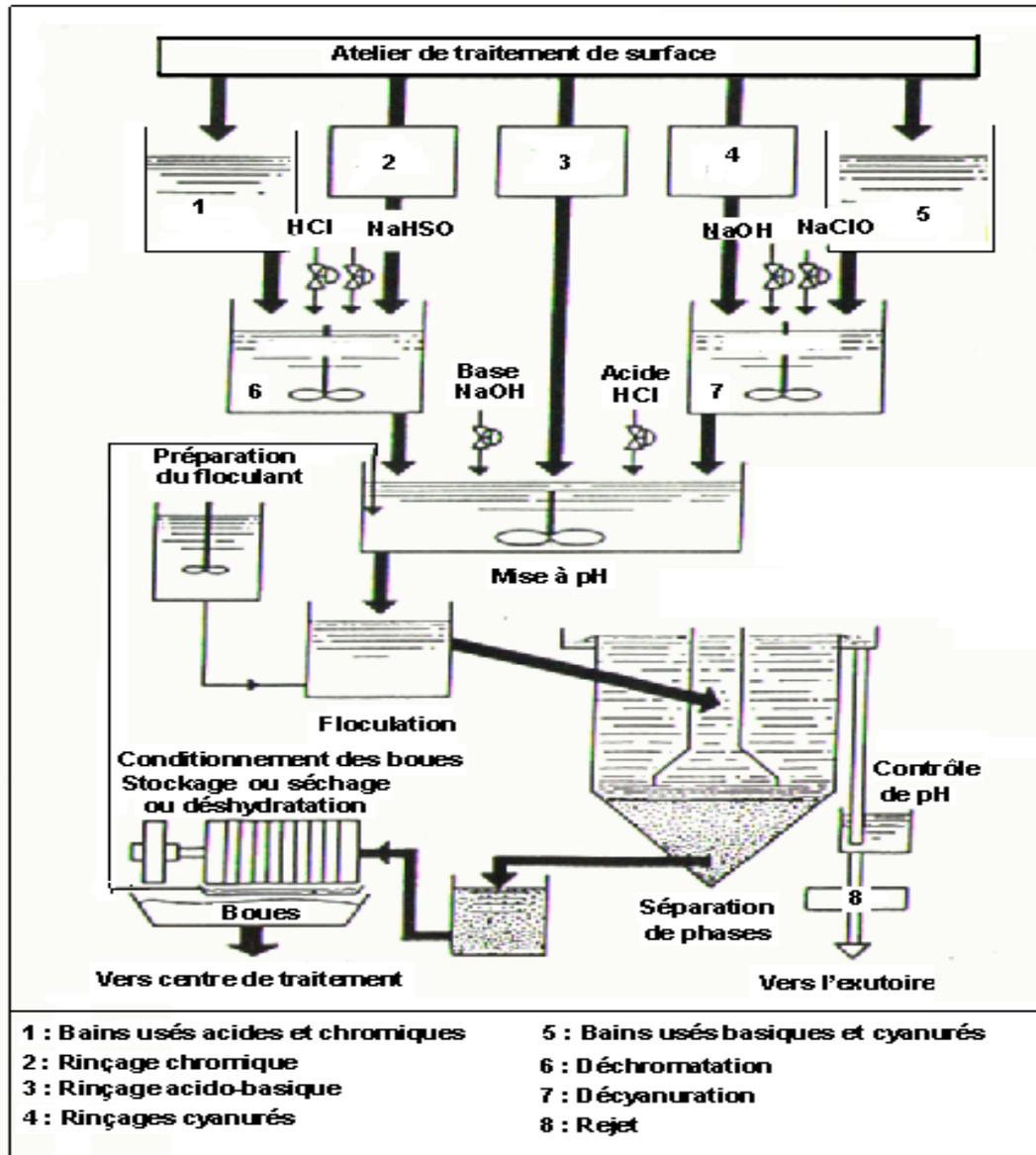


Figure 1.2 : Schéma d'une station de détoxification des eaux résiduelles d'un atelier de traitements de surfaces [16]

1.6.2.2. Réduction du chrome hexavalent :

Le traitement chimique des rejets contenant le chrome passe généralement par deux étapes :

La première est la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent par l'ajout des agents chimiques tels que le fer [16] ou le dioxyde de soufre [16]. Le chrome trivalent se précipite pendant la deuxième étape de traitement [14, 17,18].

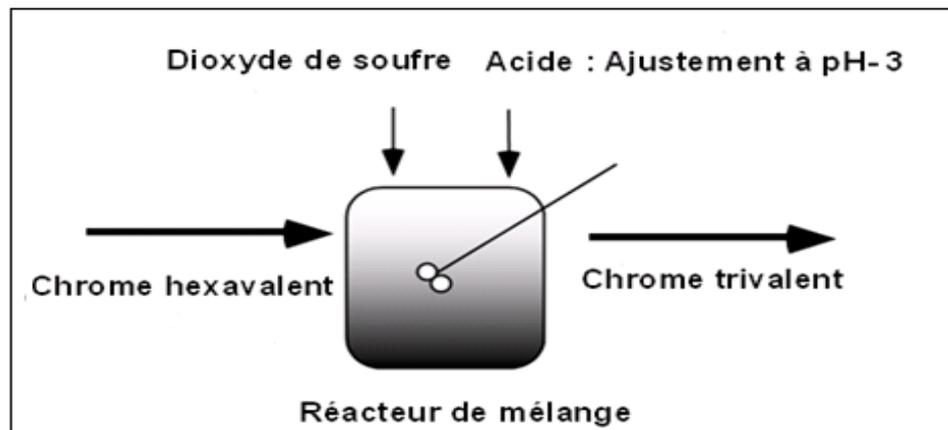
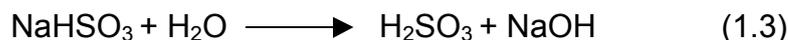


Figure 1.3 : Réduction du chrome hexavalent [4]

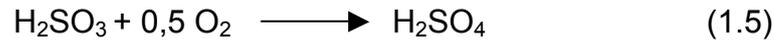
Le dioxyde de soufre (SO_2), le bisulfite de sodium (NaHSO_3), et le metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) sont souvent utilisés comme des agents réducteurs. Tous ces produits réagissent et produisent un acide lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau, selon les réactions suivantes [19] :



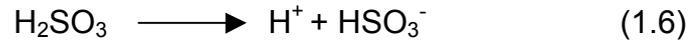
L'acide sulfureux H_2SO_3 produit selon les réactions déjà citées, est responsable de la réduction du chrome hexavalent selon la réaction suivante :



La quantité théorique de l'acide sulfureux désirée pour réduire une quantité donnée de chrome peut être calculée à partir de l'équation (1.4). La quantité actuelle de l'acide sulfureux nécessaire pour traiter un effluent de traitements de surfaces est plus grande que ça, car autres composés et ions présents dans cet effluent consomment une partie de cet acide. Parmi ceux-ci l'oxygène dissous qui oxyde l'acide sulfurique d'après la réaction suivante [19] :



La réaction de réduction dépend fortement du pH, en raison de l'effet du pH sur la dissociation acide:



1.6.2.3. Neutralisation et précipitation des métaux

Les métaux lourds doivent être éliminés des effluents, il est donc nécessaire que les effluents contenant du chrome trivalent, des cyanates et des métaux sous forme d'ions soient réunis avec les eaux acido-basiques afin que les métaux soient précipités par la chaux (CaO), l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou le carbonate de sodium (Na₂CO₃) [16]. Il s'agit d'amener l'effluent à un pH défini afin que l'ensemble des métaux présents précipitent (Tableau 1.3). Lorsque plusieurs métaux sont mélangés, il se produit un phénomène de co-précipitation qui grandit les zones de pH admissible pour les métaux pris séparément.

Tableau 1.3 : Zones de pH de précipitation des différents métaux [16]

Ion métallique	Valeur de pH			Réactif de précipitation
	Début de précipitation	Précipitation quantitative	Redissolution	
Fe ³⁺	2,8	3,5	-	N K S
Fe ²⁺	Non mesuré	Environ 9	-	N
Cr ³⁺	5,5	6,3-6,5	-	N S

N : soude caustique, K : chaux, S : carbonate de soude.

1.6.2.4. Séparation liquide-solide

La précipitation sera suivie par une floculation-décantation, ce qui est, la plupart du temps, suffisant. Si nécessaire, cette séquence de traitement pourra être suivie d'une filtration qui portera une sécurité au traitement.

Les floculants utilisés seront des polycrylamines, des oxydes de polyéthylène ou des polymères anioniques, mais il semble que pour les hydroxydes métalliques et les floculants non ioniques soient les plus efficaces.

La floculation est indispensable afin d'atteindre à la sortie de la station moins de 15 mg.L⁻¹ en métaux totaux [16].

1.6.2.5. Traitement des boues

Bien que souvent présents, les épaisseurs sont sans effet sur des boues d'hydroxydes, ceux-ci ne servent en fait que comme tampon avant le pressage des boues qui sera effectué exclusivement par le filtre-presse.

1.6.2.6. Devenir des boues :

Les boues issues de stations de détoxification sont des déchets toxiques, elles sont dirigées vers des décharges contrôlées étanches.

CHAPITRE 2

ÉLECTROCOAGULATION ET ÉLECTROFLOTTATION

2.1. Coagulation-flottation

La coagulation-flottation facilite l'élimination des MES (matières en suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation ; flottation et / ou une filtration [1,16]. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou partie de polluants des effluents, notamment les fractions particulaires inertes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [7].

2.1.1. Théorie de la double couche

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène [4,7].

Selon Helmholtz, la totalité de la charge de la surface du colloïde est neutralisée par les ions positifs de la solution formant une couche (ou un film) située à une distance fixe.

Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.

Stern : Elle combine les deux et arrive à la neutralisation de la charge des colloïdes par une couche ayant une structure bien définie. La figure 2.1 montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales[7].

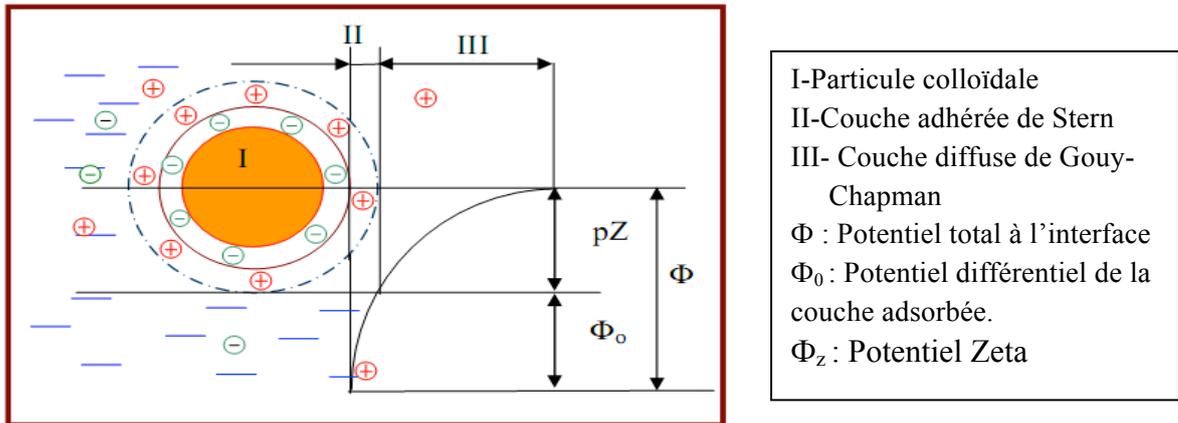


Figure 2.1: Potentiels électriques de particule colloïdale [7]

Un colloïde se caractérise par deux potentiels : Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst qui est présent à la surface même du colloïde, et le potentiel Zeta ou potentiel électrocinétique qui donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes. Les colloïdes sont soumis à deux types de force de direction opposée :

La force d'attraction de Van der Waals (FA), liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu, et la force de répulsion électrostatique FR, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel Zêta. Si $FA > FR$, l'agrégation se produit ; Si $FR > FA$, il y'a principalement la répulsion entre les particules colloïdales.

2.1.2. Principe de la coagulation chimique

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui porte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Le potentiel Zêta s'annule ou avoisine le zéro avec la neutralisation de toute charge avoisinante. Il faudra donc que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, utiliser un gradient de vitesse très élevé.

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs à savoir L'hydrolyse (formation des radicaux hydroxydes métalliques), la coagulation et la floculation.

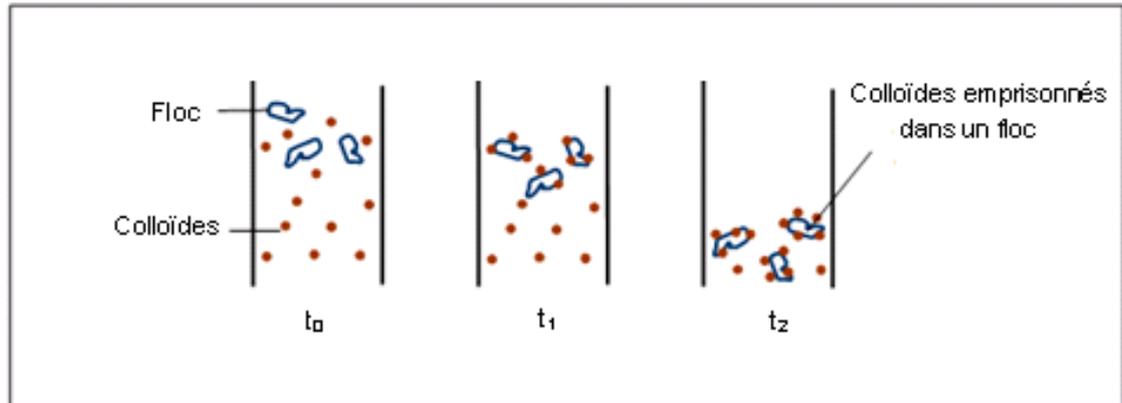


Figure 2.2 : Emprisonnement des particules dans les floccs pendant la décantation [7]

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en micro-flocs par partage, soit par les hydroxydes résultants de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de poly-électrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les micro-flocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté.

Face aux normes de rejets de plus en plus sévères et aux coûts élevés de traitement, les procédés physico-chimiques classiques atteignent leurs limites dans la dépollution, aussi la coagulation chimique peut inciter une pollution secondaire, causée par les hautes quantités de substances chimiques supplémentaires [27]. Ces inconvénients ont encouragé beaucoup d'études sur l'utilisation d'électrocoagulation (EC) pour le traitement des effluents industriels [20].

2.2. Procédé d'EC

L'EC est une technique de traitement développée avant le 20^{ème} siècle, elle a été utilisée pendant tout ce temps sans véritablement reconnaître un succès, Cependant, ces dernières années on constate un regain d'intérêt, et son utilisation

s'est accrue et un bon nombre d'industriels y font appel pour le traitement de leurs effluents.

La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité de traitement, son efficacité est démontrée sur divers polluants. Elle est efficace dans le traitement des métaux lourds, tels que : Pb, Cd et Cr et As, les métaux tels que : Mn, Cu, Zn, Ni, Al, Fe, Sn, Mg, Pt, Se, Mo et Ca ; également les anions tels que CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- et Cl^- ; les non métaux comme le phosphore et les composés organiques, hydrocarbures, huiles et graisses des effluents industriels variés [7].

2.2.1. Principe de l'EC

L'EC est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telles que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous [20].

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution.

En effet, Holt *et al* [20] ont pu identifier trois catégories de mécanismes en EC:

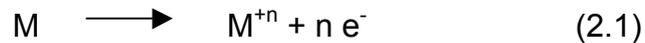
- Les phénomènes électrochimiques.
- La coagulation
- L'hydrodynamique.

L'action directe du champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation [14]. En effet, le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre [23], et, d'autre part en utilisant les anodes de fer [24,25] et d'aluminium [14,22], on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante. La séparation de la masse floculée est réalisée par flottation ou par décantation.

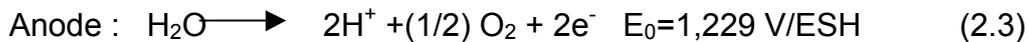
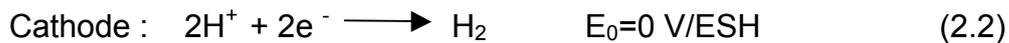
2.2.2. Réactions aux électrodes

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles existe un courant électrique qui va provoquer des réactions électrochimiques.

A l'anode : On a l'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



L'électrolyse de l'eau se produit à la cathode et à l'anode. Dans le cas d'un milieu acide, on a les réactions suivantes :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxyles. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Les complexes chargés positivement s'adsorbent sur les particules et annulent aussi leurs charges colloïdales, ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. Cela se passe de cette manière dans le cas de la coagulation chimique.

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation d'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées. La taille des microbulles est assez faibles et estimée entre 20 et 30 micromètres. Ces bulles empêchent ou réduisent la formation des dépôts et donc augmente le rendement de l'EC quel que soit le type d'électrode utilisée.

2.2.3. Différents matériaux utilisés pour les électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées sont celles en fer et en aluminium, cependant, des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrodes [7] on peut citer : Anode en plomb et cathode en acier inox ; couples anodes cathode : Fe/Fe , Al/Al, Fe/Al ou Al/Fe , Ti/acier, Al/Cu , Fe/Cu , Al/Sn et Zn/Ni.

2.2.4. Traitement des métaux lourds

L'EC a été citée de nombreuses fois dans le traitement des eaux polluées aux métaux lourds avec, comme les autres effluents, des électrodes de fer ou d'aluminium. Les métaux tels que le chrome III, le chrome VI, le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc, le nickel et l'argent ou leur présence simultanée dans l'effluent ont été traités par EC. Nafaa *et al* [51] ont mené une étude pour le traitement d'un effluent issu d'unité de traitement de surface contenant un mélange de métaux lourds : Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr(VI) par EC, avec des anodes en aluminium. Ils révèlent le succès et l'application de cette méthode, car après seulement 20 min, des rendements très satisfaisants ont été atteints.

2.2.5 Traitement du chrome par électrocoagulation

Beaucoup d'études se sont intéressées à l'élimination du chrome hexavalent par cette technique prometteuse. Nous citons quelques exemples significatifs d'effluents traités par électrocoagulation (Tableau 2.1)

Le processus d'EC est basé sur la production in situ et continue d'un coagulant dans l'eau contaminée [23]. De plus, il y a la possibilité d'oxydation et la réduction de substances à l'anode et à la cathode, respectivement. Le traitement par électrocoagulation consiste en une dissolution électrochimique d'une anode métallique :

Dans le cas du fer, les ions ferreux formés peuvent précipiter si le pH est assez élevé, mais ils vont principalement être oxydés sous l'action de l'oxygène de l'air et du Cr(VI) présents

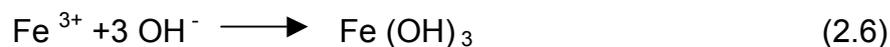


Tableau 2.1 : Différents traitements du chrome par EC [7]

Composition	Rendement	Types de polluants	Électrodes
Eaux synthétique contenant le Chrome	78% à 99% D'abattement	Métaux lourds (As, Cr)	Al/Fe
Eau souterraine contaminée par Cr(VI)	Réduction chimique du Cr(VI) par Fe (II) et réduction électrochimique	Cr(VI)	Fe
Eaux usées enrichies de Cr(VI)	Cr (VI) réduit directement à la cathode à I élevé, Cr(VI) réduit par Fe(II) aux faibles I, (I inférieure à 0,1 A rend l'EC efficace et moins chère)	Cr (VI)	Fe
Eaux usées contenant de Cr(VI)	Réduction de Cr(VI) en Cr (III) par le Fe (II) Fe(III) formé et Al(III) forment de bons coagulants.	Cr(VI)	Hybrides Fe/Al

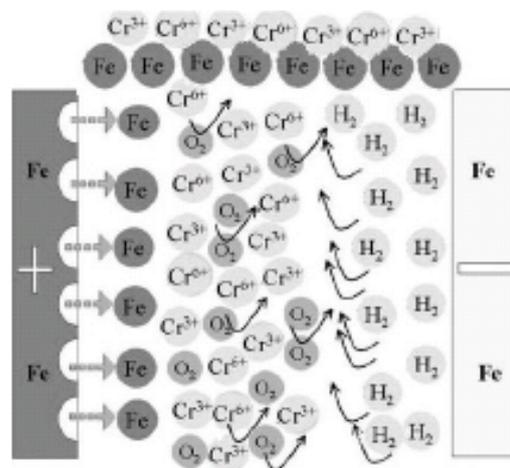


Figure 2.3 : Illustration de mécanisme d'EC
(Les flèches indiquent la migration de gaz d'électrolyse H₂) [16]

Comme le montre la représentation schématique du processus d'EC (Figure 2.3) ,les bulles de gaz produites par l'électrolyse portent le polluant au sommet de la solution où il est concentré, rassemblé et enlevé. Les mécanismes d'élimination par EC peuvent impliquer l'oxydation, la réduction, la décomposition, la déposition, la coagulation, l'absorption, l'adsorption, la précipitation et la flottation [16].

2.2.6. Facteurs influençant l'EC

2.2.6.1. Effet de la densité du courant

La densité du courant est un paramètre important dans l'EC, car elle est le seul paramètre opératoire avec le quel on peut contrôler la quantité du métal libéré en solution. Dans ce système, l'espacement entre les électrodes est fixé, et le courant est continu. La densité du courant détermine directement le dosage du coagulant et le taux de génération de bulles et affecte fortement le transfert de masse entre les électrodes [14] .

La quantité dissoute du métal ou déposée dépend de de la quantité d'électricité qui traverse la solution. Une simple relation qui lie la densité du courant $i(\text{A cm}^{-2})$ et la quantité du métal dissous (m) peut être déduite de la loi de Faraday :

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad (2.7)$$

m : est la quantité de matière dissoute des électrodes (g) , i représente la densité du courant (A cm^{-2}), t : Temps en (s), M : la masse molaire du métal dissous. n : nombre d'électrons mis en jeux dans la réaction d'oxydation, F est la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}).

Dans une étude d'élimination de chrome trivalent issu d'une tannerie par EC, Golder *et al* [33] a montré que le taux d'élimination du chrome trivalent augmente avec l'augmentation du courant, et pour une concentration initiale de 1000 mg.L^{-1} après 60 minute d'électrocoagulation, 75.54, 99.94 et 99.98 % de Cr^{3+} a été transféré de la phase liquide à une boue, pour des densités de courants de 16.26, 32.52 et 48.78 mA/cm^2 , respectivement. La concentration maximale limite selon la norme Indienne pour Cr^{3+} (2.0 mg. L^{-1}) est obtenue après 40 et 60

minutes d'électrocoagulation avec des densités de courant de 48.78 et 32.52 mA/cm². Selon l'auteur quand le courant est haut les bulles produites sont intenses et cela facilite le mélangeage et l'élimination, ainsi qu'une dissolution anodique importante est produite et permettant d'aboutir à des rendements élevés.

2.2.6.2. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus chimique et électrochimique de la coagulation [25,30]. Conventionnellement, le Cr (VI) est éliminé par deux phases la première est sa réduction à l'état trivalent en Cr (III). La méthode la plus commune utilisée est la réduction acide (pH 2-4) suivie de la précipitation de Cr(III) formé à des conditions de pH alcalin (7-10) [18].

Selon Adhoum et al [51] en étudiant l'élimination d'un mélange de métaux lourds constitué de Cu²⁺, Zn²⁺ et Cr(VI) issus d'unité de traitement de surface par électrocoagulation, en utilisant des électrodes en aluminium avec des concentrations initiales de 50 mg.L⁻¹ chacune, et en faisant varier le pH initial de 2 à 10, ont remarqué que le taux d'élimination de cuivre et zinc à 0,8 A atteint 99.9% d'élimination après 15 min d'électrolyse, par contre le chrome atteint 83,3 % d'élimination quand le pH est maintenu entre 4 et 8. S'il dépasse 8, une chute dramatique dans le rendement est observée. Ceci est due selon les auteurs au comportement amphotère de Al (OH)₃ qui produit des cations solubles Al³⁺, quand le pH initial est bas, et en présence d'anions monomériques Al(OH)⁻₄, quand le pH initial est élevé. Ces espèces solubles sont inutiles pour ce traitement.

2.2.6.3. Effet de la conductivité

Quand la conductivité de la solution électrolytique est faible, l'efficacité du courant diminue et un potentiel appliqué élevé est nécessaire, celui-ci mènera à la passivation des électrodes et augmente le coût de traitement [2].

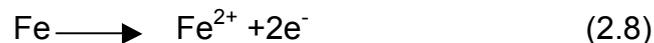
Généralement, NaCl est ajouté pour augmenter la conductivité de la solution électrolytique et réduire la passivation [29]. Les chlorures produisent Cl⁻ actif, ce dernier contribue à la désinfection de l'eau [22]. La présence de CO₃²⁻ et SO₄²⁻ entrainera le dépôt de Ca²⁺ et Mg²⁺ et la formation d'une couche d'oxyde, celui-ci va décroître rapidement l'efficacité du courant.

2.2.7. Chimie du fer

Les métaux les plus couramment utilisés en EC, puisqu'ils possèdent des formes ioniques trivalentes, sont l'aluminium et le fer. Afin de maîtriser le procédé d'EC, il est nécessaire de comprendre le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques du métal (fer) choisi pour ce travail.

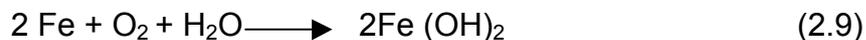
La plupart des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par couplage ou trempe, ce qui leur confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone.

La dissolution du fer se fait à travers la réaction suivante :



On a la formation des complexes tels que FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{+}$ et $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ [23]

D'après Moreno-Casillas *et al* [31] le fer présente des couleurs différentes, selon les différents stades d'oxydation. L'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux consiste en une oxydation du fer en présence d'eau pour former dans un premier temps l'hydroxyde ferreux ensuite la réaction se poursuit en présence d'eau toujours pour donner l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes :



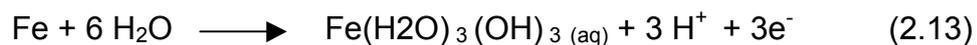
Les sels ferreux ont une couleur verte mais du fait de la présence d'oxygène, l'oxyde prend une couleur verte très sombre.

A la surface extérieure soumise aussi à la corrosion, l'exposition à l'air en la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique selon la réaction suivante :



Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge brune pouvant être très sombre. Il existe plusieurs formes d'oxyde ferrique, non magnétique $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou magnétique $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la forme α -possède une énergie libre de formation négative.

La magnétite de fer est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique qui forme une couche protectrice de couleur noire par hydrolyse des ions métalliques et générations des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes. Cela a été souvent étudié et expliqué dans la coagulation dans le traitement des eaux. Les réactions sont les suivantes :



L'électrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui est à l'origine de la flottation des polluants par les bulles de gaz.

On pourrait penser que le dégagement d'oxygène à l'anode est responsable à l'oxydation du fer en magnétite. Cette supposition est erronée. La formation de ces oxydes provient de la déshydratation des hydroxydes de fer et la formation de la rouille se passe à la surface de la boue en flottation. La formation de l'oxygène n'a pas été clairement mise en évidence durant l'électrocoagulation. (Figure 2.4) donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix.

2.2.8. Comparaison entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique :

Malgré la ressemblance entre ces deux procédés, ils sont différents par leurs mécanismes. La coagulation chimique s'opère par ajout discontinu de coagulants, alors que l'EC s'opère par ajout continu de cations métalliques et la concentration de ce coagulant augmente avec le temps de traitement.

- Les polluants sont séparés différemment avec une décantation comme seule possibilité pour la coagulation chimique, et une possibilité de combinaison avec flottation/décantation pour l'EC.
- La coagulation chimique génère des boues plus hydrophiles et moins denses qu'en électrocoagulation.

- L'EC permet un abattement important de virus et d'autres microorganismes par rapport à la coagulation chimique, vraisemblablement lié à la présence du champ électrique [33].
- L'EC permet l'élimination de certains composés tels que le chrome [4,24,33], les nitrites, les cyanures, les sulfures et les sulfites [34] et les ions de fluor [7].
- La nécessité d'ajouter un électrolyte conducteur et l'utilisation de l'énergie électrique, assez coûteuse, constituent un désavantage pour l'EC.
- Malgré les inconvénients cités, les bonnes raisons de son utilisation l'emportent sur le reste. En effet, avec la rigueur antipollution, les composés minéraux et les colorants sont facilement éliminables par EC.
- L'EC a l'avantage majeur de produire les cations nécessaires pour la coagulation sans augmenter la salinité de l'eau [35].
-

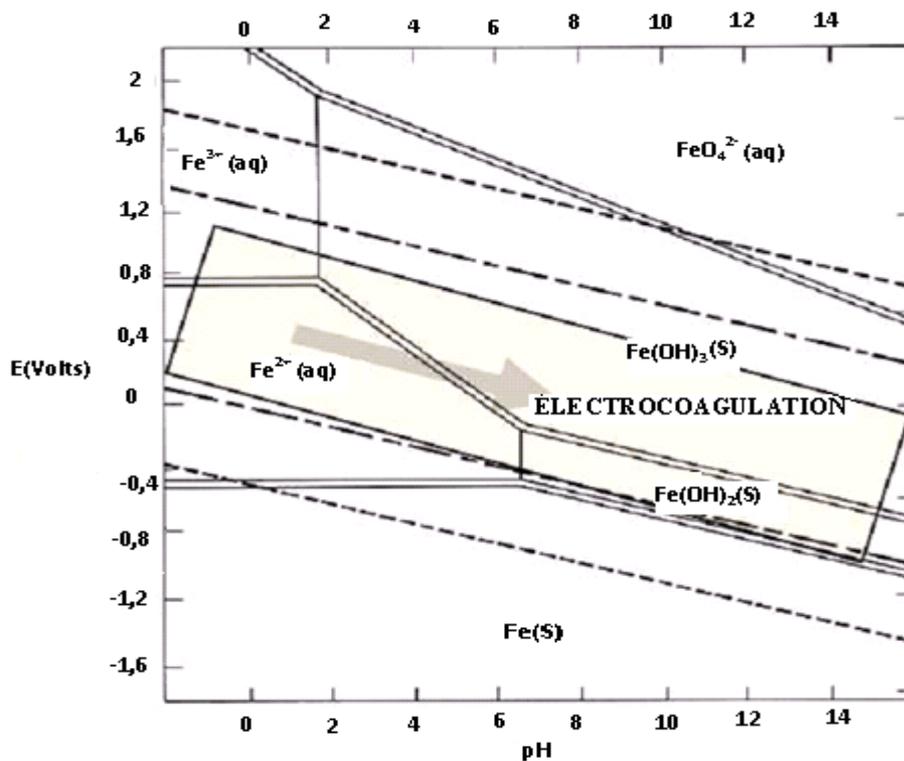


Figure 2.4: Diagramme de Pourbaix du Fer montrant la région de l'EC [16]

2.2.9. Configurations typiques de réacteurs

Selon l'orientation des électrodes, la cellule d'électrocoagulation peut être horizontale ou verticale (Figure 2.5)

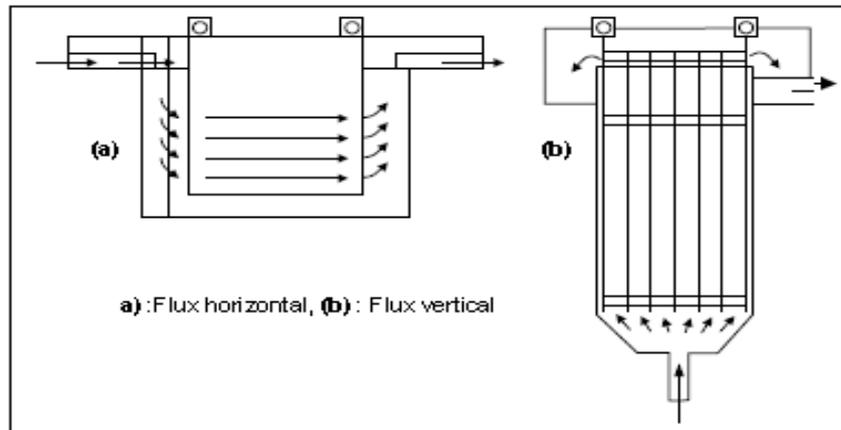


Figure 2.5 : Unité d'EC [4].

Pour le traitement des eaux, une conception cylindrique peut être utilisée (Figure 2.6.). Elle peut efficacement séparer les matières solides en suspension dans l'eau. Pour empêcher n'importe quel blocage, les lames de grattoir sont installées à l'intérieur du cylindre. Les électrodes sont si adaptées qu'ils sont à l'espace libre des dents du peigne. [27]

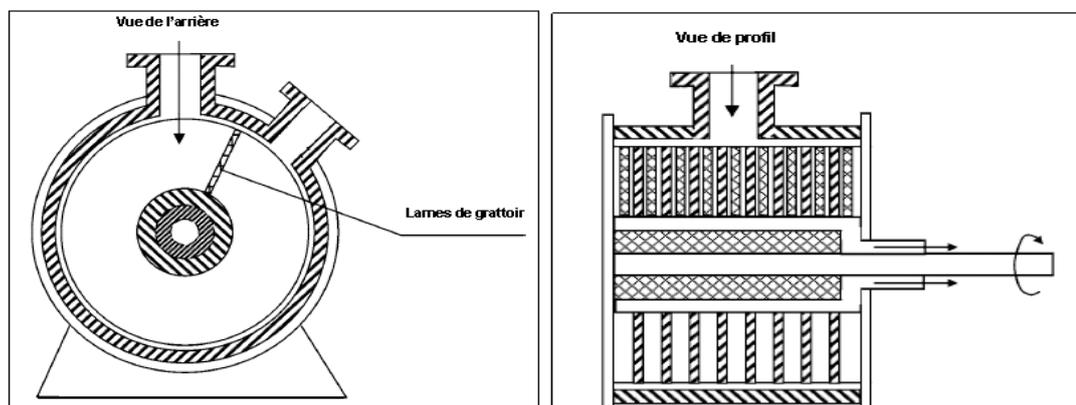


Figure 2.6 : Unité d'EC avec des électrodes cylindriques [4].

On trouve une alternative de conception cylindrique (Figure 2.7) dans laquelle un venturi est placé dans le centre du cylindre avec l'eau et des coagulants pour obtenir un bon mélangeage. Le réacteur d'EC peut être exploité

aussi bien en continu que dans les opérations utilisant le mode discontinu, comme les cas pour le traitement de petites quantités d'eaux usées de blanchisserie ou pour l'approvisionnement en eau de chantier, l'automatisation est une étape importante. L'EC doit être munie d'un système de raclage de boues, et suivie par une unité de sédimentation ou de flottation [36], microfiltration, flottation par air dissous, filtration ou électroflottation [35].

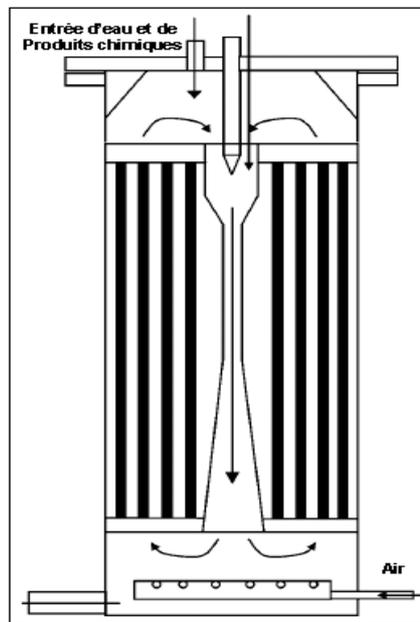


Figure 2.7 : Électrodes en tiges dans une unité cylindrique d'EC [4]

2.3. 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. [37]

Les principales applications de la flottation ont été l'élimination des solides, ions, macromolécules, fibres et autres matières, dans les différentes industries : minérale, papetière pour le désencrage des vieux papiers, et le traitement des eaux pour la séparation des huiles insolubles et les matières en suspension [38].

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 des odeurs, séparation et recyclage des plastiques [37].

2.3.1. Principe de la flottation :

Son principe est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des solides. Ces propriétés peuvent être naturelles 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 2.8). 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 [37].

Les produits de flottation sont : le rejet ; la couche de mousse qui flotte en surface dû liquide et qui est chargée de substances contaminées, constitue l'écume ; la pulpe restante constitue le rejet qui est composé de la matière décontaminée.

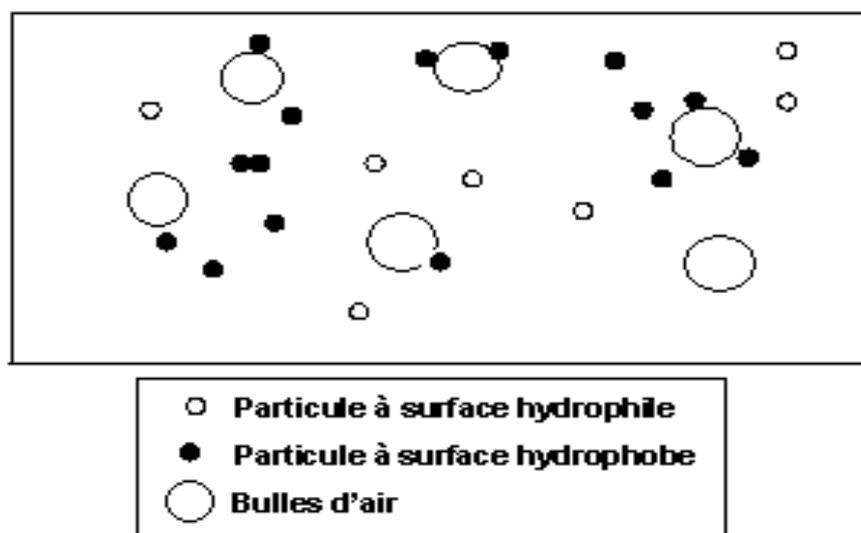


Figure 2.8: Fixation des particules à surfaces hydrophobes aux bulles d'air [37].

2.3.2 Mécanisme de la flottation :

L'élément le plus important 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 ; le phénomène de flottation commence par l'adhésion des particules colloïdales aux bulles de gaz, ensuite les agrégats formés sont entraînés à la surface de la cellule de flottation [28].

Le contact bulle-particule est le facteur clé contrôlant le procédé de flottation par écume. L'équation de Young décrit le système solide-liquide-air à partir des tensions superficielles γ_{SG} , γ_{LG} , γ_{SL} et l'angle de contact θ entre la bulle et le solide (Figure 2.9) [38].

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2.14)$$

Avec les indices S, G et L pour solide, gaz et liquide respectivement.

La condition du contact entre bulle et particule est donnée par la relation

Avec ΔG : variation d'enthalpie libre.

$$\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{LG} - \gamma_{SL} < 0 \quad (2.15)$$

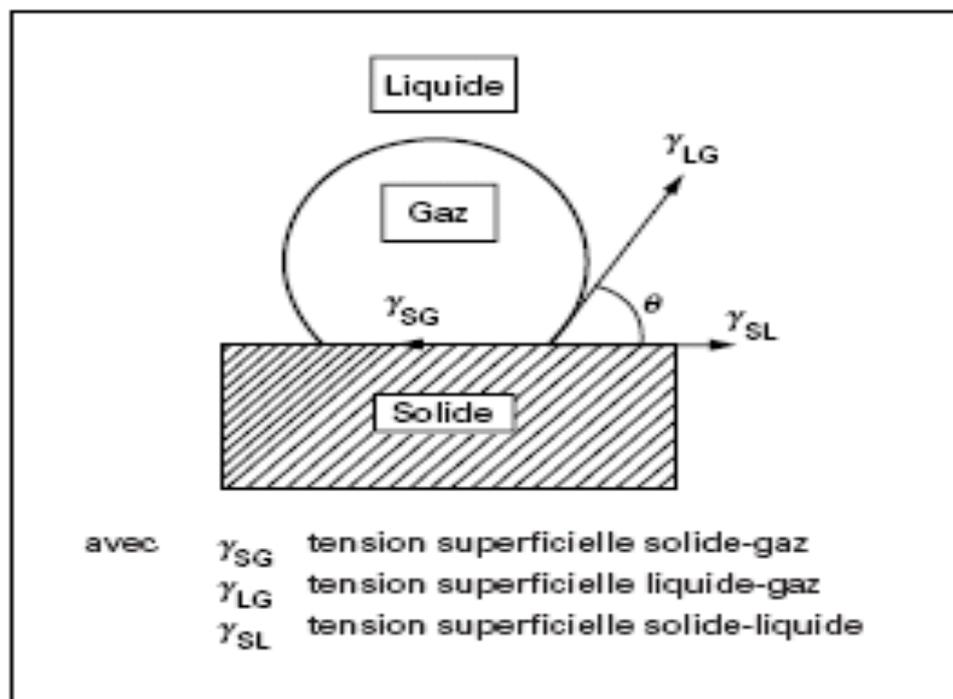


Figure 2.9 : Angle de contact pour un système solide-liquide-gaz [37].

2.3.3 Élimination des ions par la flottation

Le procédé de flottation et ses techniques diverses présentent un intérêt considérable permettant l'élimination des ions se trouvant dans les rejets aqueux, ci-après les principales méthodes d'élimination qui sont :

2.3.3.1 Flottation ionique

On introduit dans la solution un 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 ascendant, le composé « ion à flotter –collecteur » est hydrophobe et s'adsorbe sur les bulles et remonte à la surface où il est recueilli dans les mousses sous forme solide. Parmi les collecteurs les plus utilisés on distingue les xanthates qui exhibent une réactivité élevée pour les métaux lourds [37].

2.3.3.2 Flottation de précipité :

L'ion à séparer est d'abord précipité par un agent de précipitation inorganique ou organique non tensioactif. Le précipité obtenu est hydrophile et la flottation se fait alors en ajoutant dans la solution un collecteur (dont le rôle est de rendre hydrophobe la surface du minéral à flotter en lui conférant une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide). Celui-ci va s'adsorber à la surface du précipité pour le rendre hydrophobe et l'ensemble « précipité-collecteur » se fixe à la surface des bulles ascendantes qui traversent la solution pour être entraîné dans les mousses [38].

2.3.3.3 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 etc.). Les principaux porteurs utilisés sont l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde d'aluminium) [38].

2.3.3.4 Flottation sorptive :

Cette méthode consiste en une extraction 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 [38].

2.3.3.5 Flottation par mousse :

Cette méthode est similaire à la flottation ionique, mais elle 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) [38].

2.3.3.6 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 2.2) [39].

La séparation solide-liquide peut se faire par filtration, par décantation ou flottation, Cette dernière peut être réalisée par air dissous ou par insufflation d'air.

Tableau 2.2 : Taille moyenne des bulles pour différentes techniques de leur production [39]

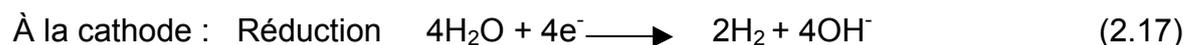
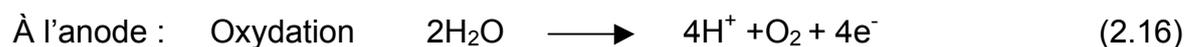
Technique de flottation	Système de production des bulles	Diamètre des bulles (μm)
Electroflottation (EF)	Électrolyse des solutions diluées (bulles de H ₂ et O ₂)	20-40
Aéroflottation (FAD)	Réduction en pression de l'air supersaturé à haute pression	10-100
Flottation par insufflation d'air	Aération de la pulpe par plaque poreuse	1000
Flottation à air induit	Agitation mécanique et injection d'air	700-1500

2.4. Procédé d'EF

L'EF est la version électrochimique de la flottation. Elle s'applique dans l'élimination des ions métalliques, pour le traitement des eaux usées industrielles [40], les rejets aqueux des restaurants et textiles [41]. Elle se distingue par le mécanisme de formation de bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter. Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse à la surface des électrodes sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'EF.

Par la suite, les MES et l'eau peuvent être utilisées ou recyclées séparément. Pour la récupération des éléments présents sous forme d'ions ou de cations en solution aqueuse, une étape de précipitation ou de co-précipitation doit précéder le procédé d'EF [37].

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



2.4.1. Facteurs influençant l'EF

La performance d'un système d'EF est reflétée par l'efficacité d'élimination du polluant et la consommation énergétique et/ou de produits chimiques [28]. L'efficacité d'élimination du polluant dépend largement de la taille des bulles formées. Pour la consommation énergétique, elle est relative aussi bien du dimensionnement de la cellule, nature des électrodes que les conditions opératoires telles que la densité de courant et la conductivité de la solution [43].

2.4.1.1 .Le pH

La variation de la taille des bulles générées dépend aussi bien du pH que de la nature des électrodes (Tableau 2.3). Les bulles d'hydrogène sont plus fines à pH neutre. Pour les bulles d'oxygène leur taille augmente avec le pH.

Lierena *et al* [39], dans le cas de la récupération de la sphalérite, ont trouvé que le pH optimal est situé entre 3 et 4. Et ils ont également démontré que dans cette gamme, les bulles d'hydrogène sont plus fines, environ 2 μm . La diminution ou l'augmentation 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 μm , alors qu'elle est de 23 μm à pH 2.

Tableau 2.3 : Gamme des bulles de gaz à différents pH et avec différentes électrodes [4]

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

2.4.1.2 .Densité du courant

Les bulles de gaz dépendent également de la densité du courant [44-45]. L'état de surface affecte également la taille des particules aussi. Une diminution de la taille des bulles se produit par l'augmentation de la densité du courant.

Burns *et al* [44] ont trouvé qu'une telle baisse en dimension de la bulle avec l'augmentation dans la densité de courant était seulement vraie à basses densités de courant. Quand la densité de courant est supérieure à $200\text{A}/\text{m}^2$, aucune tendance claire ne peut être observée avec les bulles de gaz qui varient de 20 à 38 μm (Tableau 2.4)

Ben Mansour *et al* [40], dans le cadre de traitement des émulsions d'une huile minérale gasoil, essence et huile minérale –gasoil issues de l'industrie pétrolière à forte charge polluante d'hydrocarbures, ont trouvé que les densités de courant optimales sont respectivement égales à 350, 230, 180 et 300 A/m^2 et correspondent à des rendements avoisinant 97% et que le rendement augmente en augmentant la densité de courant, mais pour des densités supérieures aux densités optimales, des chutes de rendement sont dues à la turbulence provoquée

par la formation excessive de bulles. Ce phénomène engendre une destruction des floes formés (écumes) et permet leur dispersion de nouveau dans l'émulsion traitée.

Ketkar *et al* [43], en étudiant l'EF 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 obtenues à des courants élevés.

Tableau 2.4 : Diamètres moyens des bulles de gaz d'hydrogène et d'oxygène produites sur diverses électrodes et avec diverses densités de à pH 9 [4]

Électrodes	Densité de courant (A/m ²)				
	125	200	250	300	375
<u>Diamètre des bulles d'hydrogène (µm)</u>					
-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
<u>-Diamètre des bulles d'oxygène (µm)</u>					
-Plaque en platine	50	45	-	38	-
-Toile en platine 200					

2.4.1.3. Arrangement des électrodes

Usuellement, une anode est installée au fond du réacteur, tandis qu'une cathode d'écran en acier inoxydable est fixée à 10-50 mm au-dessus de l'anode (Figure 3.3). Un tel arrangement d'électrodes ne peut pas assurer la dispersion rapide des bulles d'oxygène produites à l'anode dans le flux d'eau usée, affectant ainsi l'efficacité de flottation.

De plus, si la conductivité d'eaux usées est basse, l'énergie de consommation sera inadmissiblement haute à cause du grand espacement d'interélectrode exigé pour empêcher le court-circuit entre la cathode d'écran flexible supérieure et l'anode en bas [28]

Chen et Huang [35] ont proposé un nouvel arrangement d'électrodes avec l'anode et la cathode placée sur le même plan (Figure 2.10). La flottation a été obtenue à cause de la dispersion rapide de petites bulles produites dans le flux d'eaux usées. La dispersion des bulles est aussi rapide que la génération de bulles minuscules est importante.

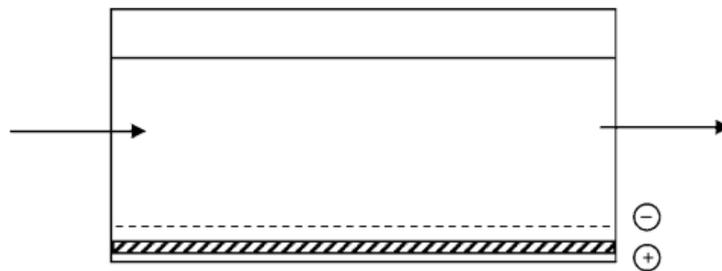


Figure 2.10 : Arrangement conventionnel des électrodes pour l'EF [35]

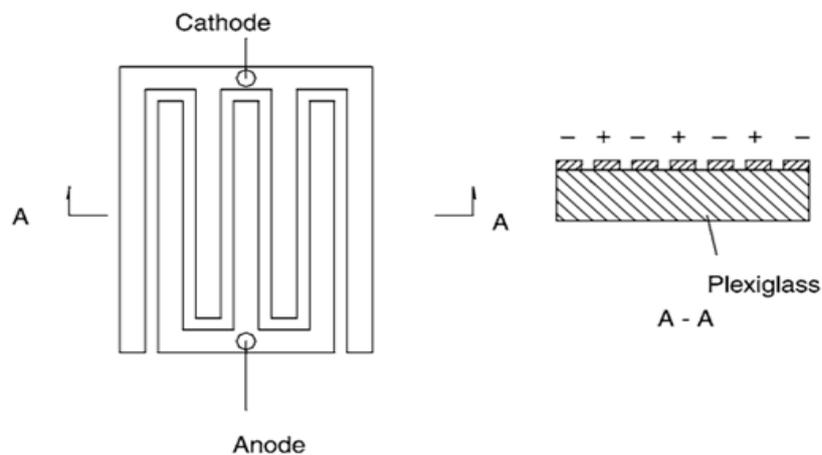


Figure 2.11 : Nouvel arrangement des électrodes pour l'EF [35]

Pour un système conventionnel d'électrodes, seulement la cathode d'écran supérieure fait face au flux d'eaux usées, tandis que l'anode au fond n'interagit pas avec le flux directement. Les bulles d'oxygène produites par cette anode ne peuvent pas être dispersées immédiatement dans les eaux usées étant traitées. Par conséquent il y'a la production de phénomène de coalescence entre les bulles d'oxygène. Ces bulles d'oxygène peuvent s'unir pour former de grandes bulles inutiles. Cela diminue non seulement la disponibilité des petites bulles efficaces, mais augmente aussi la possibilité de casser les floccs formés précédemment, affectant l'efficacité de flottation quand l'anode et la cathode sont nivelées, [28].

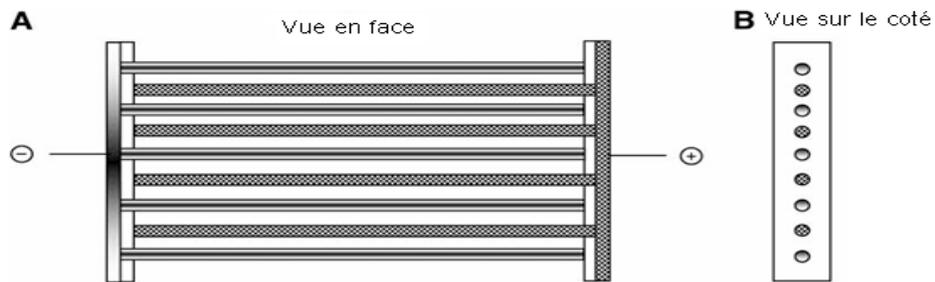


Figure 2.12 : Arrangement alternatif des électrodes pour l'EF [35]

Quand l'anode et la cathode sont nivelées, une telle configuration permet leur contact direct avec l'effluent à traiter. Donc, les bulles produites aux deux électrodes peuvent être dispersées rapidement et s'attacher sur les floccs, assurant ainsi une haute efficacité de flottation. On montre un autre arrangement des électrodes (Figure 2.12) très efficace et qui présente l'avantage de la propriété uniforme de la surface d'une électrode. [28]

2.4.2.2 Conception typique

Un système d'EF consiste de deux électrodes, une source d'énergie et unité de production de boue. Les électrodes sont souvent placés au fond ou près de fond de la cellule. Selon la géométrie de la cellule de l'EF, les électrodes peuvent se placer verticalement ou horizontalement. L'emplacement horizontal et le choix le plus répandu [34,48,49].

2.4.2.3 Les avantages de L'EF

En générale 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 de 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 permettent d'obtenir des résultats intéressants. 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.

2.4.2.4 Comparaison avec d'autres technologies de Flottation

Une électroflottation efficace est attribuée principalement à la génération de bulles uniformes et fines. Il est bien connu que l'efficacité de séparation d'un processus de flottation dépend fortement de la taille des bulles [50,51]. C'est parce que des bulles plus petites fournissent la plus grande superficie pour l'attachement de particule. Les tailles des bulles produites par EF ont été trouvées pour être distribuées avec plus de 90 % de bulles dans la gamme de 15-45 μm pour l'anode à base de titane DSA [50] , Au contraire, des tailles de bulles typiques s'étendent de 50 à 70 μm Pour l'aéroflottation.

2.4.2.5 Combinaison de l'électroflottation avec l'électrocoagulation

Pour une séparation efficace de fines particules en suspension, l'EC peut être combinée avec la floculation chimique ou l'électroflottation [26,51].

Gao *et al* [14] en étudiant le traitement des eaux contenant le chrome par couplage électrocoagulation–électroflottation, ont obtenus une concentration finale résiduelle en chrome totale à 0,5 mg.L^{-1} , par l'introduction dans l'unité de flottation un compresseur d'air permettant l'injection d'air qui sert à oxyder le fer divalent produit électriquement, et aide à mélanger l'eau et favoriser ainsi une bonne coagulation des particules .

La combinaison de l'EF avec l'EC (Figure 2.13) comme traitement pour un rejet huileux; dans ce processus l'électrocoagulation joue le rôle d'un moyen de déstabilisation et d'agrégation de fines particules. L'EF est responsable de la flottation des floccs formés par le processus d'EC.

Ti/IrO₂-Sb₂O₅-SnO₂ et le Titane sont utilisés comme anode et cathode respectivement pour l'EF, pour l'électrocoagulation des plaques en Aluminium sont utilisées comme cathode et anode.

Pour une densité de courant moins que 0,5 F/m³, l'huile est réduite de 710 mg/l à 10 mg/l, avec un rendement d'élimination >98%, avec une augmentation de densité de courant estimé à 1,5 F/m³, l'huile contenue dans l'effluent traité est estimé seulement à 4 mg/l.

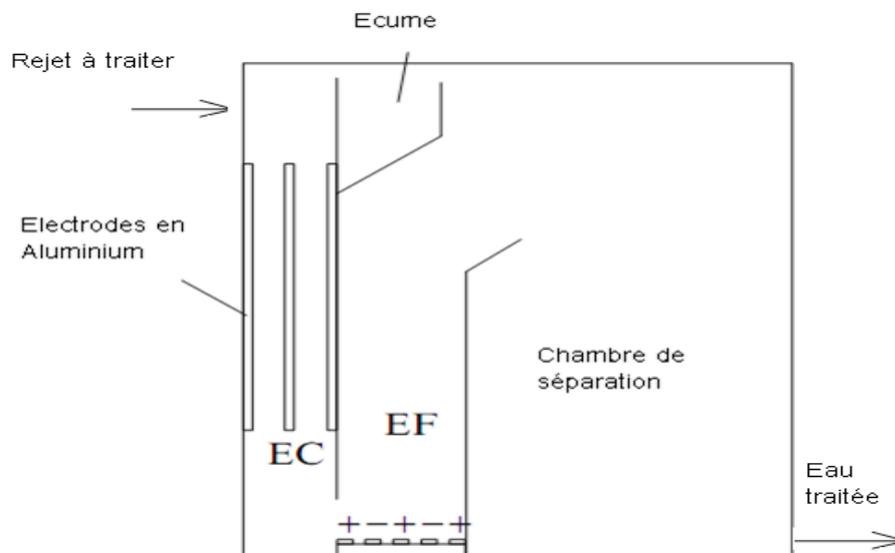


Figure 2.13 : Combinaison électrocoagulation-électroflottation [4]

Pour une échelle plus large un autre système combiné d'électrocoagulation-électroflottation peut être considéré (Figure 2.14). Ce système présente une configuration simple, il est caractérisé par une production importante de boues, la collection de cette dernière est facile du faite de la connexion directe des deux procédés EC et EF.

Il est important de noter que le co-courant n'est pas aussi efficace et performant pour l'EC que le contre courant, par conséquent, une légère augmentation de la densité de courant et probablement recommandée.

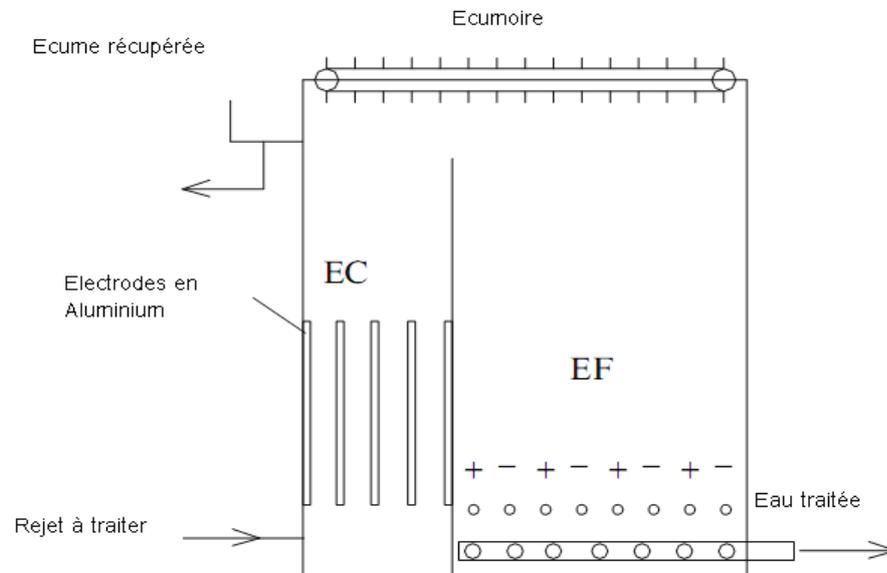


Figure 2.14 : système combiné d'électrocoagulation-électroflottation [4]

Des bulles typiquement plus petites sont préférées dans ces techniques de traitement. Dans l'électroflotation, le débit de gaz produit augmente en fonction de la tension et le courant. Le débit augmente également quand la force ionique du milieu aqueux croît. Cependant, aucune tendance claire dans la taille de bulles comme fonction de ces paramètres était évidente [44].

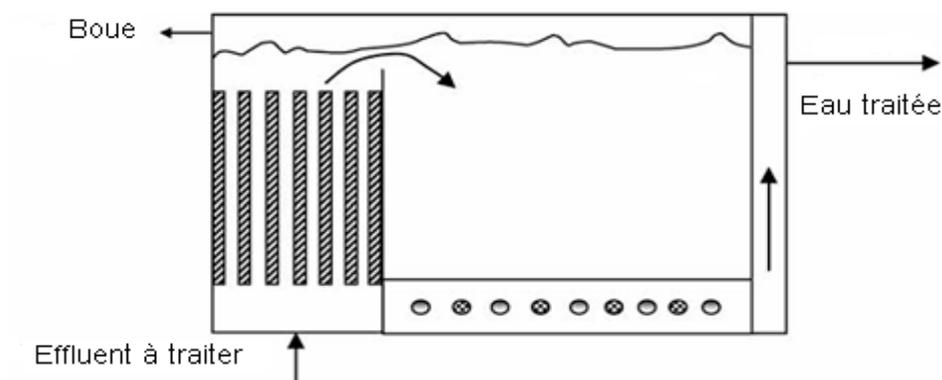


Figure 2.15 : Combinaison EC et EF [4]

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1. Choix du procédé

Dans ce travail, le dispositif choisi comprend trois électrodes : deux anodes placées verticalement et une cathode placée horizontalement, le réacteur servira comme lieu de déroulement de traitement simultané par électrocoagulation et électroflottation.

3.2. Réactifs chimiques utilisés

Les réactifs utilisés dans ce travail sont rassemblés sur le tableau 3.1

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés avec leurs puretés, origines et emplois

Produit	Formule	Pureté	Origine	Utilisation
Dichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	99%	Prolabo	Cr(VI)
1,5-DiphenylCarbazide	$C_{13}H_{14}N_4O$	/	/	Réactif de dosage Cr(VI)
Hydroxyde de sodium	NaOH	98%	Prolabo	Ajustement du pH
Acide chlorhydrique	HCl	36%	Chiminova	Décapage des électrodes et ajustement du pH
Acétone	CH_3COCH_3	99,5%	Panreac	Réactif pour dosage Cr(VI) dégraissage des
Acide sulfurique	H_2SO_4	99%	Panreac	électrodes
Chlorure de potassium	KCl	99,5%	Panreac	Réactif pour dosage Cr(VI) Électrolyte support

3.3. Montage expérimental :

Le dispositif est constitué des éléments suivants (Figures 3.1 et 3.2) :

- Un bac en verre de dimensions : (L=150 mm x l =100 mm x H =240 mm).
- Deux électrodes en acier ordinaire (L =150 mm x l =45 mm) placées verticalement en tant qu'anodes et une électrode en acier inoxydable

placée horizontalement (130 mm x 54 mm) en tant que cathode en bas de réacteur.

- Générateur de courant : À l'aide d'un générateur de courant, les plaques métalliques sont soumises à un courant continu constant qui permet une dissolution uniforme du métal aux anodes et un dégagement régulier de gaz à la cathode.
- Milliampèremètre.
- pH-mètre : mesure du pH
- Chronomètre : afin de contrôler le temps exact nécessaire aux prélèvements

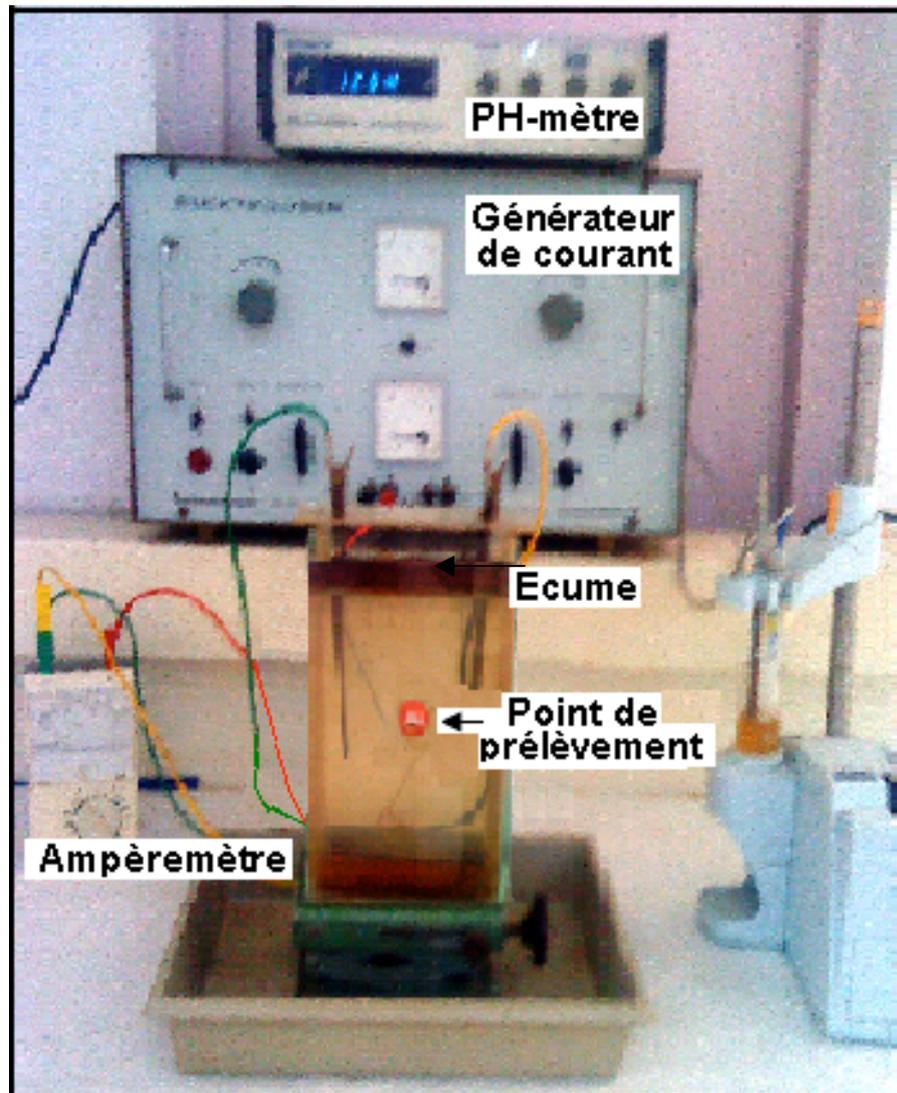


Figure 3.1 : Photo du dispositif expérimental

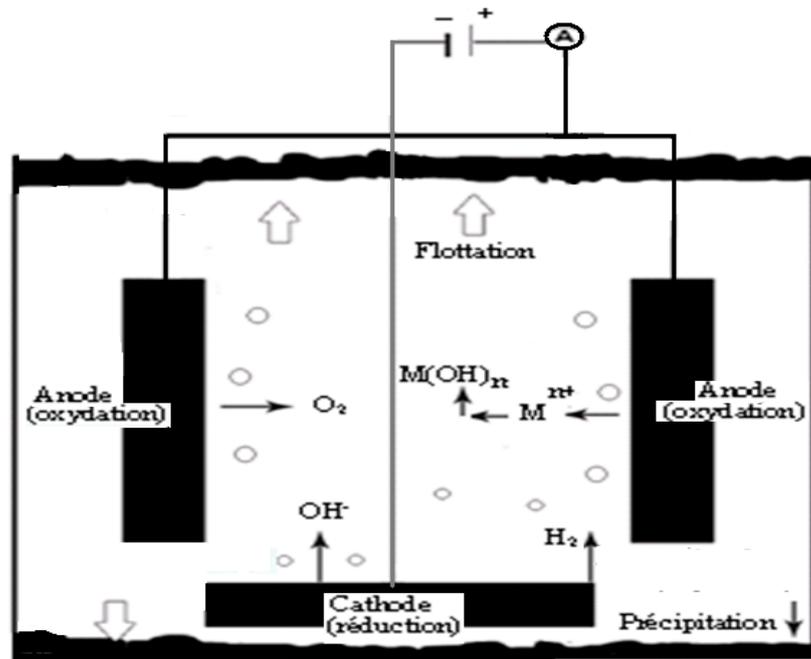


Figure 3.2 : Schéma du dispositif expérimental.

3.4. Préparation des électrodes :

Le nettoyage des électrodes est une étape indispensable avant chaque manipulation, en

tenant compte des opérations suivantes :

- 1- Le dégraissage : s'effectue avec un solvant organique (trichloréthylène ou acétone)
- 2- Le décapage : s'effectue avec une solution diluée d'acide (HCl 10%) pendant 5 min
- 3- Rinçage abondant à l'eau distillée.

3.5. Méthodes d'analyse :

3.5.1. Spectrophotométrie UV-Visible :

L'UV et le visible permettent le développement des spectres électroniques des molécules.

- 200 à 400 nm pour l'UV
- 400 à 800 nm pour le visible (la partie du spectre utilisée dans cette étude)

Le spectre d'absorption UV du Chrome (VI)-diphénylcarbazine a été réalisé avec un spectrophotomètre de type UV-VIS 8500 TECHCOMP à double faisceaux, piloté

par un micro-ordinateur dans une cuve en verre d'un centimètre d'épaisseur. L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime comme suit :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.L.C \quad (3.1)$$

Avec:

A : l'Absorbance (3.1)

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité du faisceau transmis

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

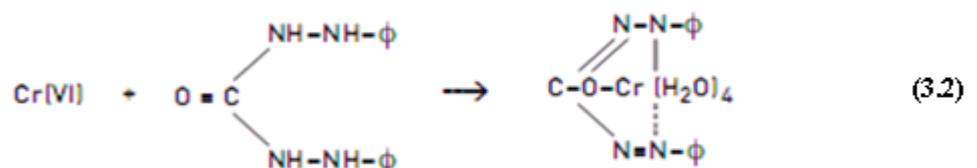
L : épaisseur de la cellule (cm)

C : Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

3.5.2. Principe de dosage :

En solution légèrement acide, le chrome (VI) réagit avec la diphenylcarbazine pour former un complexe variant au rose-violet dont l'absorbance est proportionnelle à la concentration du Cr(VI). Le résultat de la réaction est la formation de sel complexe fortement coloré de carbazone et d'un ion chromeux Cr(II) [54]. Ce complexe peut être mesuré spectrophotométriquement à 540 nm à de très faibles teneurs. Le domaine d'application de la méthode colorimétrique est entre 0,1 et 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr (VI).

Bien que la chimie décrite ci-dessous soit connue depuis plus d'un siècle, le mécanisme global de la réaction n'est toujours pas entièrement compris. La réaction est très spécifique du Cr (VI) (par rapport au Cr (III)) ; même si plusieurs autres espèces métalliques sont également connues pour réagir avec la DPC



Chrome hexavalent

1,5-diphénylcarbazine

Complexe Cr-diphenylcarbazonne

3.5.3. Préparation des solutions étalons et Établissement de la courbe d'étalonnage

1) Dans une fiole jaugée de 1000 mL on dissout 2,828 g de $K_2Cr_2O_7$ (séché au préalable à $105^\circ C$ pendant 2 heures) dans environ 800 mL d'eau et on complète avec de l'eau distillée.

2) Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit à l'aide d'une pipette 10 mL de la solution étalon de Cr(VI) de 1000 mg.L^{-1} et on complète au trait de jauge avec toujours de l'eau distillée.

3) Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions filles de 100 mL chacune sont préparées à partir de cette dernière solution de 100 mg.L^{-1} , il s'agit de solutions de : 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et 1 mg.L^{-1} .

-Courbe d'étalonnage obtenue :

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de la courbe de l'absorbance $Abs = f(c)$

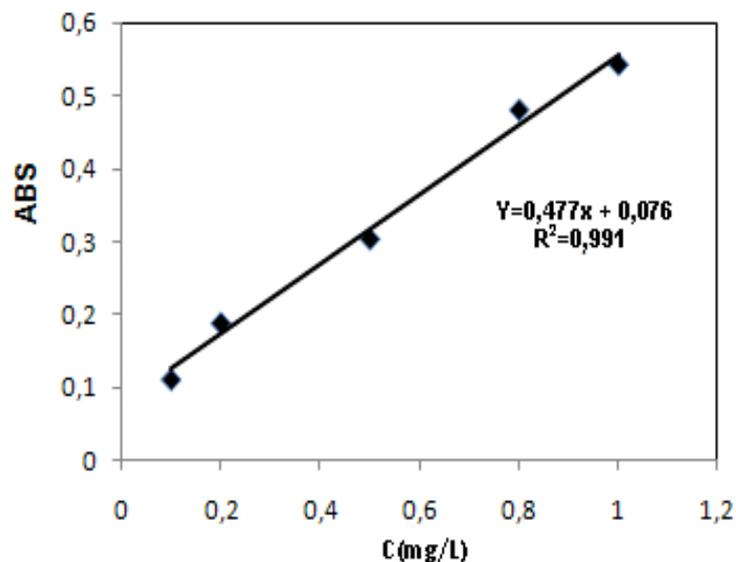


Figure 3.3 : Courbe d'étalonnage de chrome hexavalent à 540 nm.

3.5.4. Dosage

Dans une série de tubes à essais bouchés émeris et numérotées, on introduit successivement en agitant après chaque addition : 5 mL d'échantillon, 4 mL d'acide sulfurique 2 N, 0,2 mL de la solution acide de diphénylcarbazide et 0,8 mL d'eau distillée. Notons que le témoin contient tous les réactifs sauf le diphénylcarbazide.

Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 540 nm, on fait passer nos échantillons pour dosage [66].

3.5.4.1. Dosage des échantillons

Nous procédons de la même manière que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de la courbe de l'absorbance $Abs=f(c)$.

3.5.4.2. Calcul et expression des résultats :

On détermine la concentration de Cr(VI) dans l'échantillon à l'aide de la courbe d'étalonnage. La concentration de chrome hexavalent exprimée en $mg.L^{-1}$ est déterminée comme suit :

$$C = (A - B).F \quad (3.3)$$

où

C : concentration de l'échantillon ($mg.L^{-1}$)

A : concentration de la solution dosée ($mg.L^{-1}$)

B : concentration lue de l'échantillon témoin si nécessaire ($mg.L^{-1}$)

F : Facteur de dilution

Les résultats sont exprimés en terme de taux d'élimination R qui est donné par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} .100 \quad (3.4)$$

C_0 : concentration initiale en $mg.L^{-1}$

C : concentration dans le réacteur en $mg.L^{-1}$ à l'instant t

3.5.5. Caractérisation de l'écume par diffraction aux rayons X (DRX) :

Le produit analysé est l'écume déshydratée et séchée dans l'étuve à 40°C pendant 24 h. L'appareil utilisé est un diffractogramme de marque BRUKER AXS D8 Advance piloté complètement par un ordinateur utilisant des logiciels d'analyse et d'identification.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X sur l'échantillon. Au niveau du cristal, il y'a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements entre les plans réticulaires cristallins, L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'interdistance réticulaire de l'angle d'incidence du faisceau des rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.5)$$

où

n : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

d : espace basal, entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ : angle de diffraction entre faisceau incident et réseau de plans.

CHAPITRE 4

ÉLECTROCOAGULATION ET ÉLECTROFLOTTATION

ÉLIMINATION DU CHROME HEXAVALENT

4.1 Introduction

Les eaux usées industrielles issues des unités de traitements de surfaces sont caractérisées par des teneurs élevées en métaux lourds [42], particulièrement le chrome (VI) qui est un élément toxique et cancérigène [14,24]. Les eaux usées doivent donc être traitées par divers méthodes avant leurs mises en décharge, [4]. Parmi ces méthodes de traitement nous citons l'EC, qui présente une alternative nouvelle et innovatrice pour l'élimination des métaux lourds par rapport aux autres techniques conventionnelles d'épuration. Le processus d' EC est basé sur la production *in-situ* en continu d'un coagulant dans l'eau contaminée, impliquant l'électrodissolution du métal constituant l'anode :

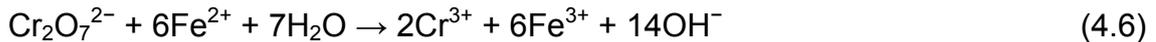


Il n'est pas encore claire si, pendant l'électrocoagulation, le fer passe en solution en tant que Fe^{3+} ou Fe^{2+} à partir des électrodes en acier ; mais beaucoup d'auteurs assument la dissolution du métal en Fe^{2+} [14, 25-29]. Cette dernière implique la génération des espèces coagulantes et des hydroxydes, ce qui sert à déstabiliser et coaguler les particules en suspension, précipiter et adsorber les contaminants dissous en solution [53].

L'électrolyse de l'eau et la réduction électrochimique de Cr^{6+} en Cr^{3+} se produit à la cathode:



Encore plus, le Fe^{+2} formé à l'anode réduit en solution le Cr^{+6} en Cr^{+3} :



Le processus d'électrocoagulation fait intervenir différents phénomènes physiques et chimiques à savoir, l'oxydation anodique, la réduction cathodique, la coagulation, la migration et l'adsorption [54].

Les ions hydroxydes produits à la cathode augmentent le pH, et se combinent ainsi avec le fer oxydé Fe(III). Ce qui induit la formation de précurseur de l'hydroxyde ferrique insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou la matrice goethite (FeOOH), nécessaire pour la précipitation de Cr(III) [16].

Le chrome trivalent peut être éliminé par précipitation sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à des valeurs de pH supérieures à 4 [17–18], aux environs de pH 6,3-6,5 [16]. Où il s'adsorbe sur la matrice goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ [55].



L'oxygène est formé à l'anode peut oxyder le Fe^{2+} en Fe^{3+} :



Les ions du métal et les ions de l'hydroxyde produits aux surfaces de l'anode réagissent dans l'eau et forment plusieurs hydroxydes et développent le précipité.

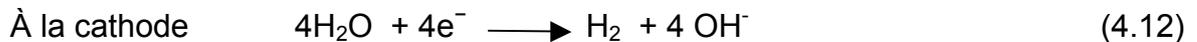
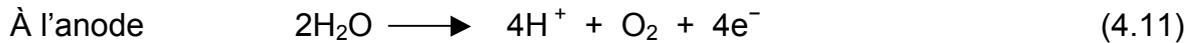


Afin d'améliorer l'efficacité du traitement proposé dans notre travail, une autre méthode a été combiné avec l'EC, à savoir l'EF. Cette dernière est une technique de séparation liquide-matières colloïdales et MES, destinée à produire une eau suffisamment limpide pour être recyclée et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnées ultérieurement.

L'EF se distingue par le processus de formation des bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter. Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse de l'eau à la surface des

électrodes sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'EF.

Par la suite, l'eau traitée peut être utilisée ou recyclée.



Cette partie rassemble les résultats des expériences menées dans un seul réacteur en mode discontinu avec des électrodes en acier. Le réacteur a servi comme lieu de déroulement de différentes réactions chimiques et électrochimiques ayant pour but final l'abattement de chrome (VI) par combinaison de l'EC et l'EF. L'effet de la concentration initiale du Cr(VI) (charge métallique), le pH, l'intensité du courant et la concentration de l'électrolyte support a été étudié. L'écume formée en surface de la solution a été analysée par diffraction des rayons X (DRX).

4.2. Chrome en solution

Étant donné la richesse de la solution en anions et cations, nombreuses réactions chimiques et électrochimiques auront lieu. Selon la concentration et le pH, (Figure 4.1) le Cr (VI) peut exister sous la forme de chromate hydrogéné (H_2CrO_4) et (HCrO_4^-), de chromate (CrO_4^{2-}) ou ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [1], Ces entités domineront dans un environnement particulier et ceci dépend des conditions spécifiques, telles que le pH, la concentration totale de chrome et la chimie aqueuse complète, etc.

Dans la figure 4.1, on limite le domaine expérimental de l'étude à la zone de variation de pH qui s'étalera de 2 à 9, et la concentration des espèces de chrome hexavalent variera d'une concentration initiale de $9,61 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à une concentration finale après traitement de $3,84 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

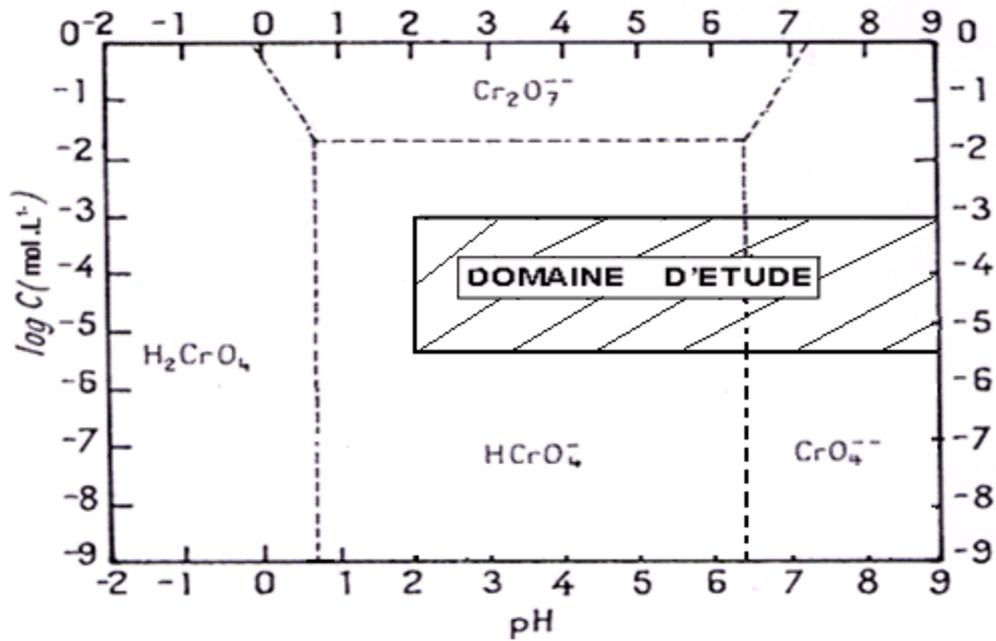
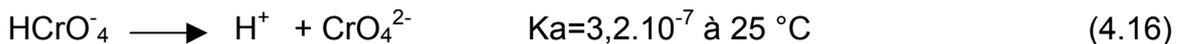
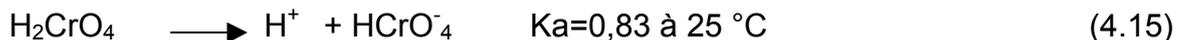
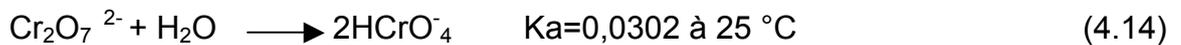


Figure.4.1 : Domaine de prédominance relative des ions de chrome hexavalent à 25°C.

Pour le cas de notre étude les formes de chrome hexavalent existantes et actives sont les espèces HCrO_4^- et CrO_4^{2-} . HCrO_4^- se convertit en CrO_4^{2-} (équation 4.16), il dominera dans les zones de pH acide, au fur à mesure que le pH évolue, sa concentration diminue jusqu'à s'annuler à pH 12 (Figure 4.2), d'autre part la concentration de CrO_4^{2-} progressera et atteindra son maximum à pH=7, par la suite une diminution remarquable est observée, due à l'élimination de Cr(VI) par le traitement proposé.



$$\text{De l'équation (4.16) : } K_a = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \quad (4.16.a)$$

$$[\text{Cr (6)}]_0 = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \quad (4.16.b)$$

Selon le domaine de prédominance des espèces de chrome hexavalent (Figure.4.1) à pH=3,

$$\text{Et puisque les deux espèces actives dans notre domaine d'étude sont } \text{HCrO}_4^- \text{ et } \text{CrO}_4^{2-} \text{ . } [\text{Cr (6)}] = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (4.16.c)$$

On tire l'expression de $[\text{CrO}_4^{2-}]$ de l'équation (4.16.a) et on la remplace dans l'équation (4.16.c). On obtient : $[\text{Cr}(6)] = [\text{HCrO}_4^-] \times [1 + K_a / (\text{H}_3\text{O}^+)]$

d'où : $[\text{HCrO}_4^-] = [\text{Cr}(6)] / [1 + K_a / (10)^{-\text{pH}}]$

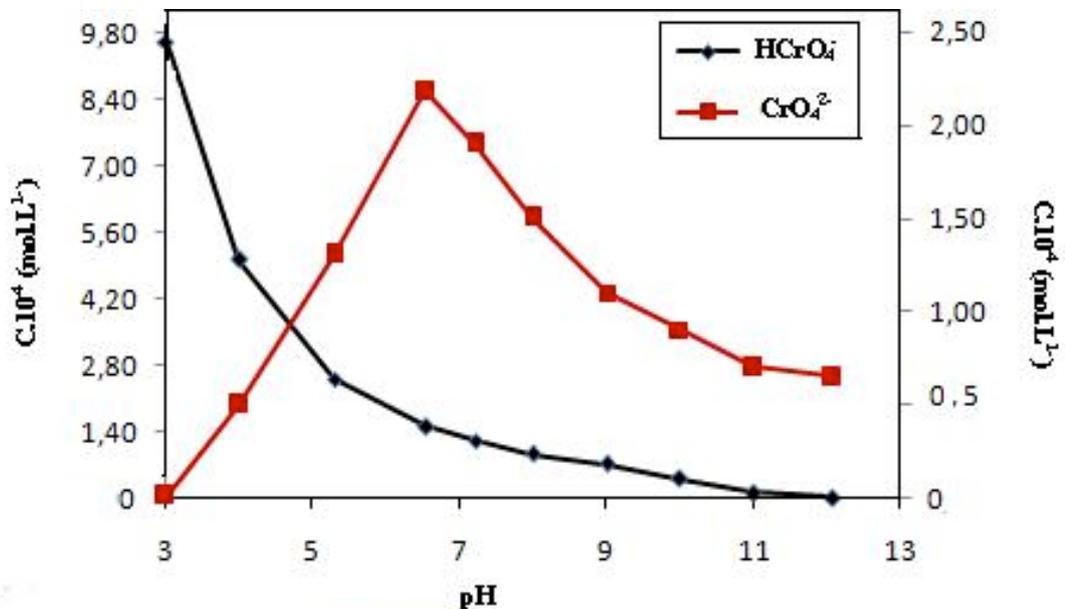


Figure 4.2 : Prédominance des espèces de chrome hexavalent en fonction de pH et de leur concentrations en solution.

Les résultats obtenus sont renforcés par la théorie, selon Lawrence *et al* [18] l'espèce HCrO_4^- prédomine dans un intervalle de pH allant de 1.5 à 4, existe en quantité égale avec CrO_4^{2-} à pH 6.5, et CrO_4^{2-} prédomine à des valeurs de pH élevé.

Dans une solution aqueuse, le chrome trivalent se présente sous les formes : Cr^{3+} à des $\text{pH} < 3$, en augmentant le pH, le Cr(III) s'hydrolyse à : CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et CrO_2^- et la forme précipité $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [1]. Comme déjà cité, les espèces de chrome hexavalent se réduisent en chrome trivalent électro chimiquement et/ou en présence d'agents réducteurs, (équations (4.17-4.21)) et se précipitent généralement sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (Figure 4.3)

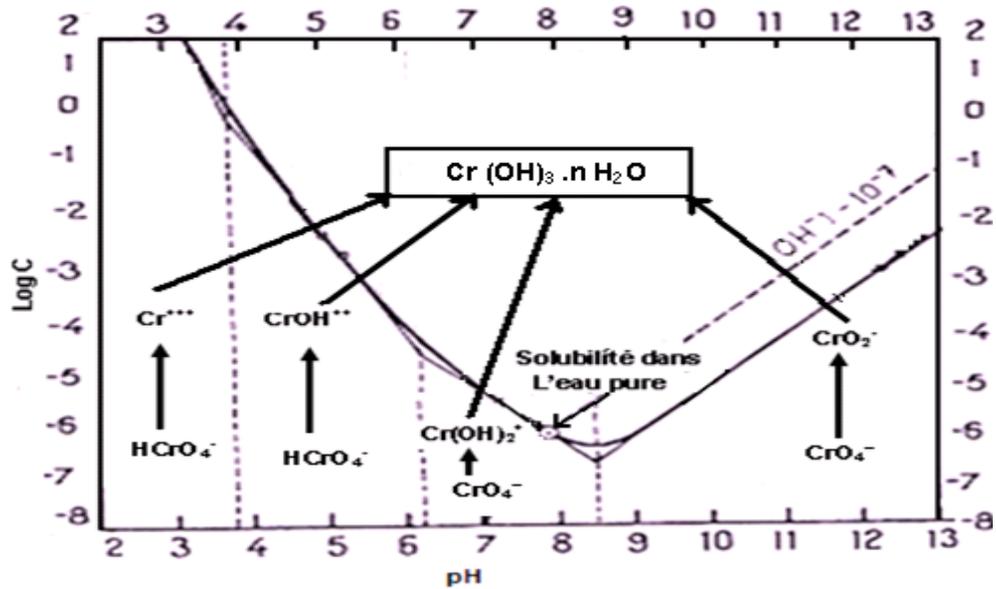


Figure.4.3 : Influence du pH sur la solubilité du $\text{Cr}(\text{OH})_3$ hydraté, à 25°C en solution chlorurée.

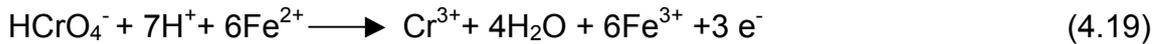
Dans des conditions basiques



ou



Dans des conditions acides



*Electrochimiquement :

Dans les conditions basiques



Dans les conditions acides



Comme le montre les figures ci-dessous selon la valeur de pH et de la concentration de fer en solution, différentes formes peuvent se présenter, les formes précipités dans le cas où le fer est le seul réactif en solution citant $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe_2O_3 , tandis que lorsque le fer est présent avec le chrome hexavalent, ce dernier se réduit pour former le chrome (III), et cela implique dans

certaines conditions la formation des espèces mixtes de fer et de chrome telles que le chromite de fer $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

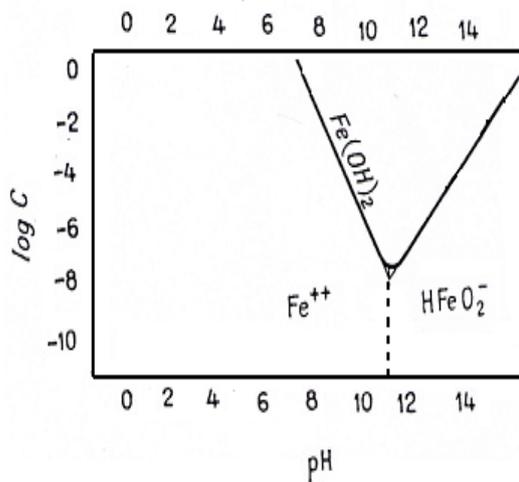


Figure.4.4 : Influence du pH sur la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [67]

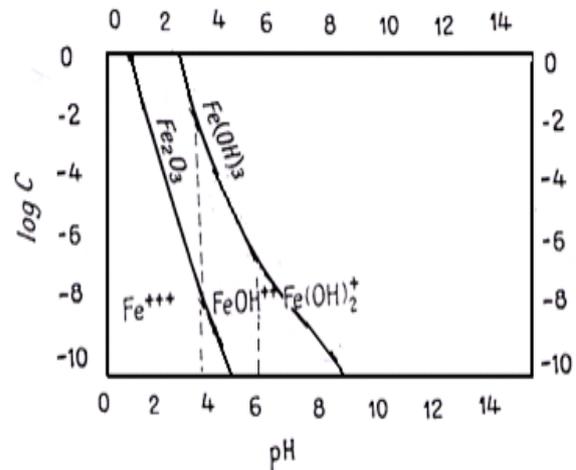


Figure.4.5 : Influence du pH sur la solubilité de Fe_2O_3 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [67]

4.3. Effet du pH initial

Le pH est l'un des paramètres importants affectant l'efficacité des processus électrochimiques [56]. Selon l'étude thermodynamique, réalisée par Parga *et al.* [16], de l'adsorption du chrome hexavalent sur les ions de fer générés par EC, le pH initial doit être maintenu aux environs de 2-3. Alors que Ölmez [50] a suggéré le maintien du pH dans la plage 2-4 en étudiant la réduction et l'élimination du Cr(VI) par EC. Lierena *et al.* [39] ont montré également que le pH optimal se situe entre 3 et 4 en utilisant une solution tampon car, dans cette gamme, les bulles d'hydrogène s'avèrent être plus fines, de l'ordre de 16 μm , alors qu'elles sont de 23 μm à pH 2. En effet, il a été montré par ailleurs [57] que, dans le cas de la flottation, le diamètre idéal pour une séparation efficace doit être le plus faible possible.

Pour expliquer l'effet du pH, une série d'expériences a été réalisée avec un pH initial variant de 2 à 7. Ainsi la figure 4.6 montre que, pour le traitement par couplage EC-EF, la valeur optimale du pH initial se situe autour de pH 3, où l'on atteint un taux d'environ 93% d'élimination pour un temps de traitement de 30 min. Ce taux d'élimination est de 86% lorsque le pH initial est égal à 4. Tandis qu'en dehors du domaine d'étude c'est-à-dire à $2 > \text{pH} > 7$ le phénomène est relativement lent.

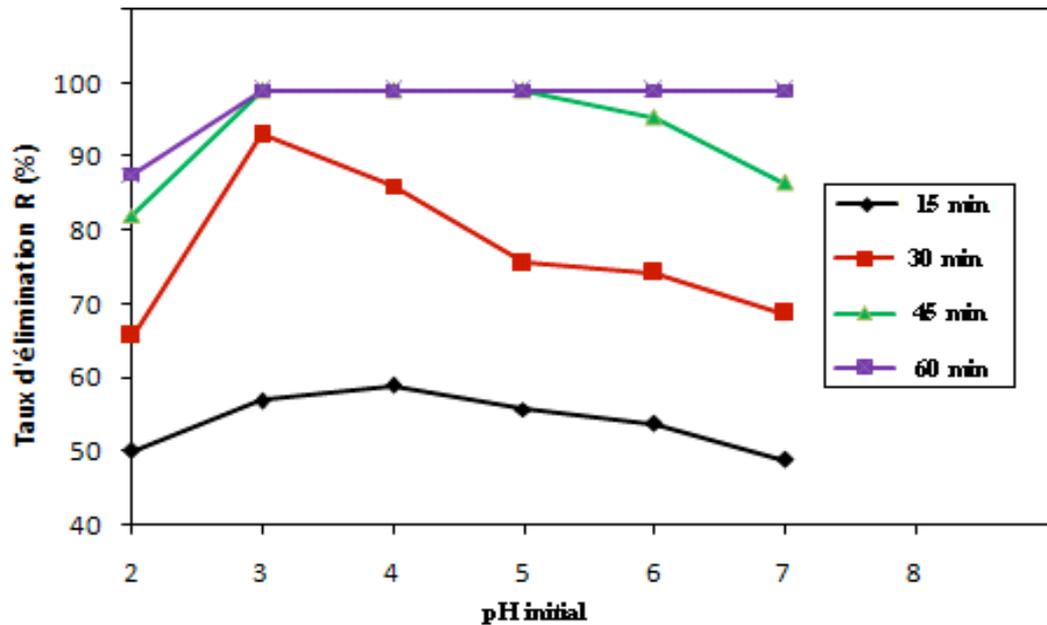


Figure.4.6 : Variation du taux d'élimination du Cr (VI) en fonction du pH pour différents temps [Cr(VI)]= 100 mg.L⁻¹ ; [KCl] =3 g.L⁻¹ ; I=800 mA ; T= 25°C.

Le traitement comprend deux étapes [13,17], la première est la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent et cela s'opère dans des conditions acides, (réaction 4.5), alors que la deuxième correspond à la co-précipitation de Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ et Cr(OH)₃ formés sans l'ajout d'agent alcalinisant, par le seul fait de production des ions OH⁻ à la cathode suite à la réduction électrochimique de l'eau selon les réactions (4.7), (4.9) et (4.10).

4.4. Évolution du pH au cours du traitement

Il est important de signaler que, au cours du traitement, le pH augmente considérablement [2,14,15]. Cette augmentation est due aux réactions électrochimiques, se déroulant aux électrodes, caractéristiques du phénomène de l'électrolyse de l'eau. Selon Gao *et al.* [13], la réduction de Cr(VI) en Cr(III) s'effectue dans des conditions optimales acides cependant la coagulation de Cr(OH)₃ et Fe(OH)₃ est plus favorable dans des conditions neutres .

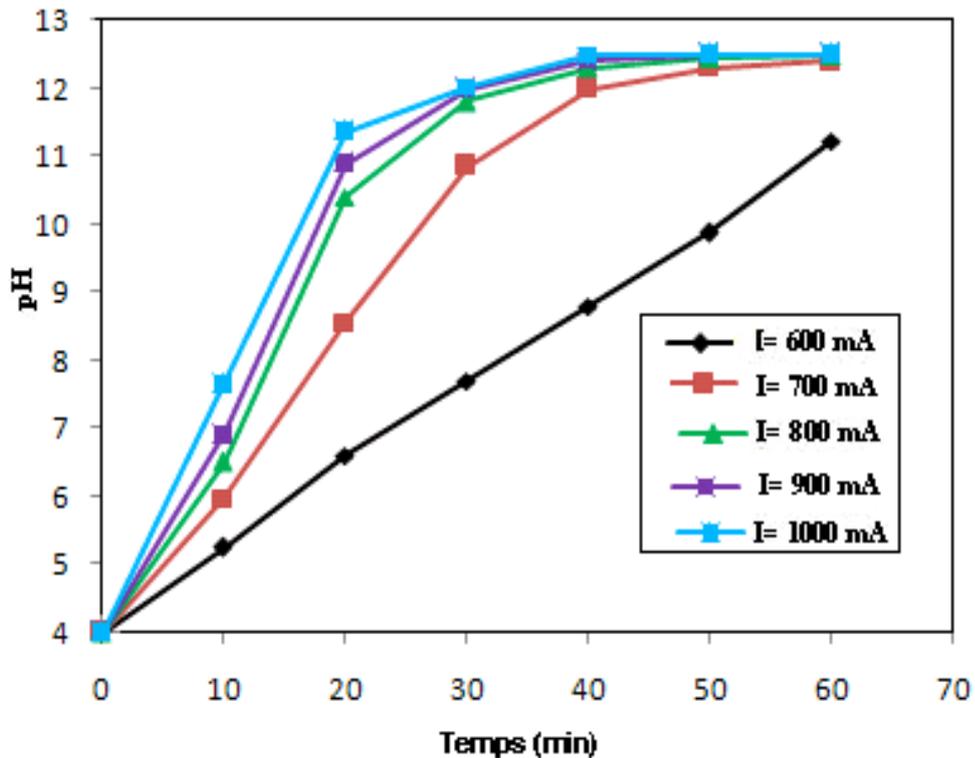


Figure.4.7 : Evolution du pH en fonction du temps pour différentes intensités de courant $[\text{Cr(VI)}]=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{KCl}]=3\text{g.L}^{-1}$; $I=800 \text{ mA}$; $T=25^\circ\text{C}$.

On constate que l'augmentation du pH est d'autant plus importante que l'intensité de courant est élevée. Cette augmentation se stabilise avec le temps (Figure 4.7). Une augmentation de la densité de courant implique une diminution de la taille des bulles, ce qui est bénéfique pour le traitement par EF.

4.4.1. Évolution du pH à différentes concentrations initiales :

L'évolution du pH lors de l'élimination du chrome (VI) à différentes concentrations initiales et en maintenant le même pH initial, avec $I=800 \text{ mA}$ et $[\text{KCl}]=3\text{g.L}^{-1}$, est illustrée ci-dessous (Figures 4.8-11). Il apparaît que l'élimination du Cr(VI) est accompagnée d'une grande évolution du pH à partir des conditions légèrement acides ($\text{pH}=5$) jusqu'à atteindre des conditions fortement basiques ($\text{pH}>12$) du fait de la production des ions OH^- à la cathode et de la formation des oxydes de fer et du chrome par la suite. On constate également que les profils de la courbe de taux d'élimination de Cr(VI) et celles des pH suivent la même allure, ceci peut être expliqué par le fait que le pH influe considérablement sur l'efficacité du traitement.

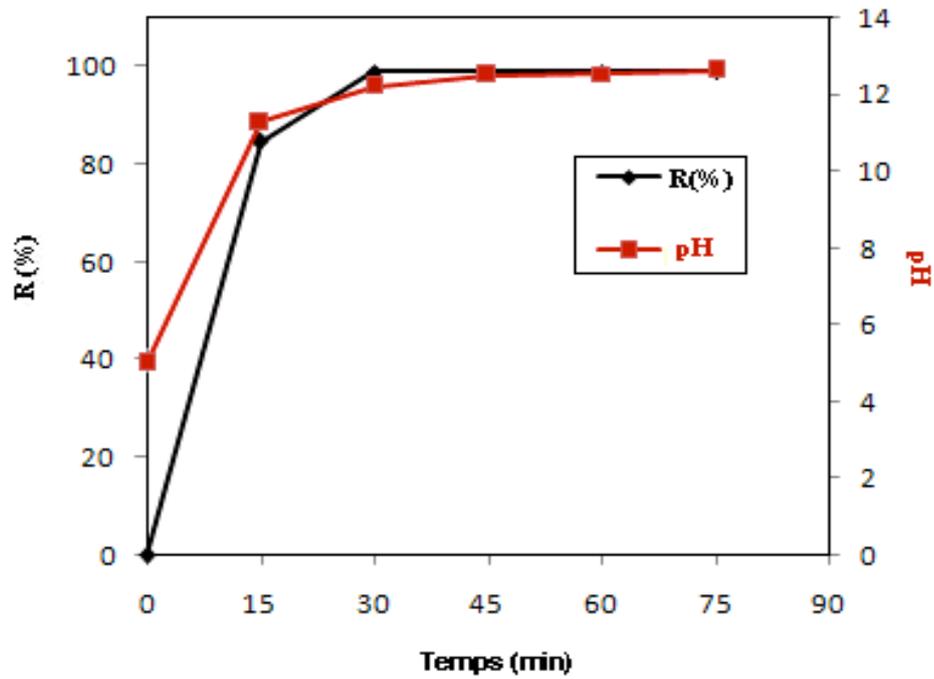


Figure. 4.8 : Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps
 $[Cr(VI)] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $[KCl] = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 800 \text{ mA}$; $pH_i = 5$ et $T = 25^\circ\text{C}$

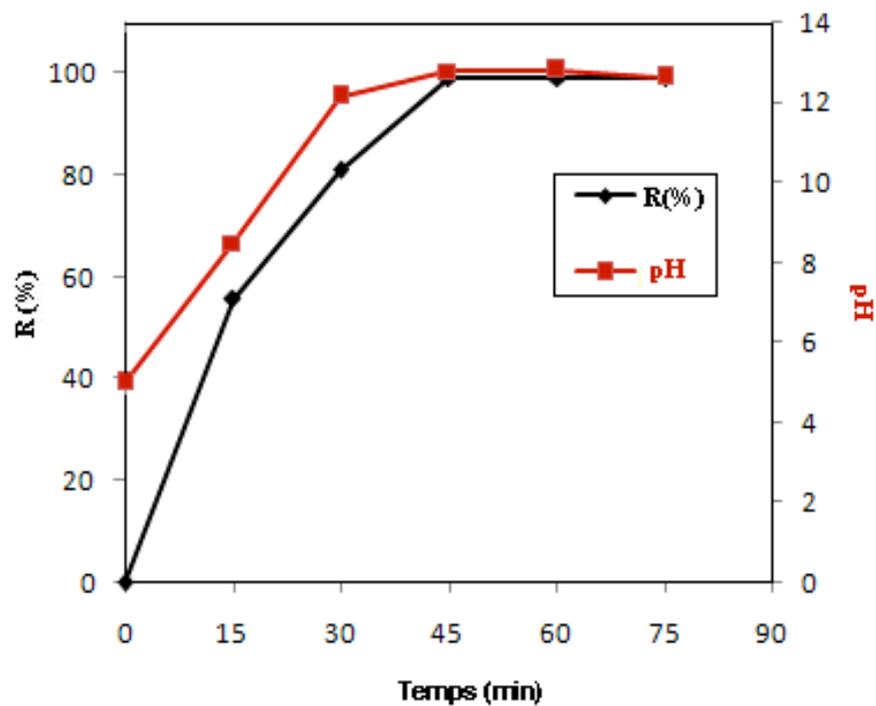


Figure. 4.9 : Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps de
 $[Cr(VI)] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[KCl] = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 800 \text{ mA}$; $pH_i = 5$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

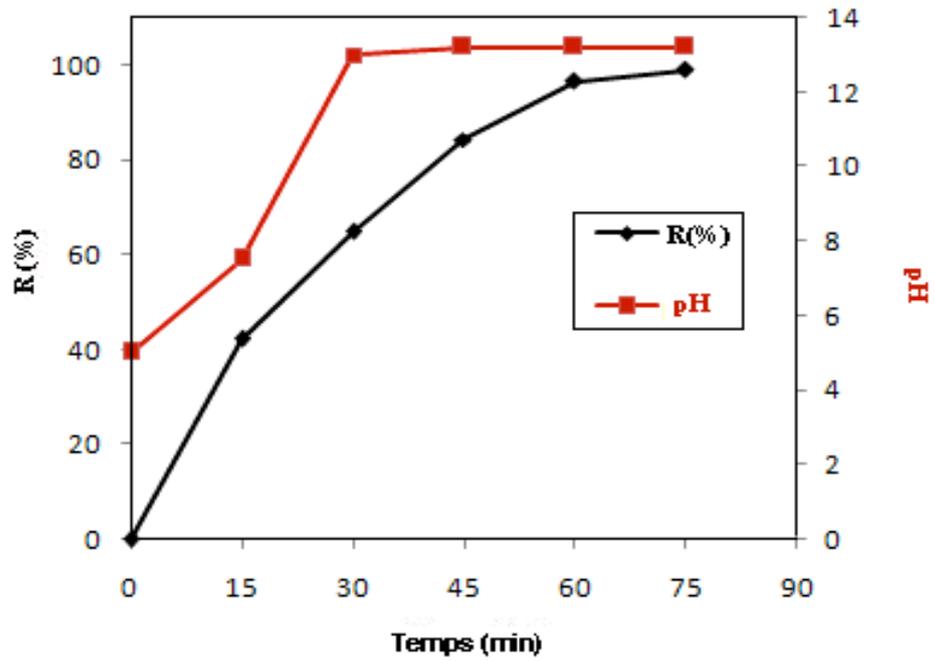


Figure. 4.10 : Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps
 $[\text{Cr(VI)}] = 150 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{KCl}] = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 800 \text{ mA}$; $\text{pH}_i = 5$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

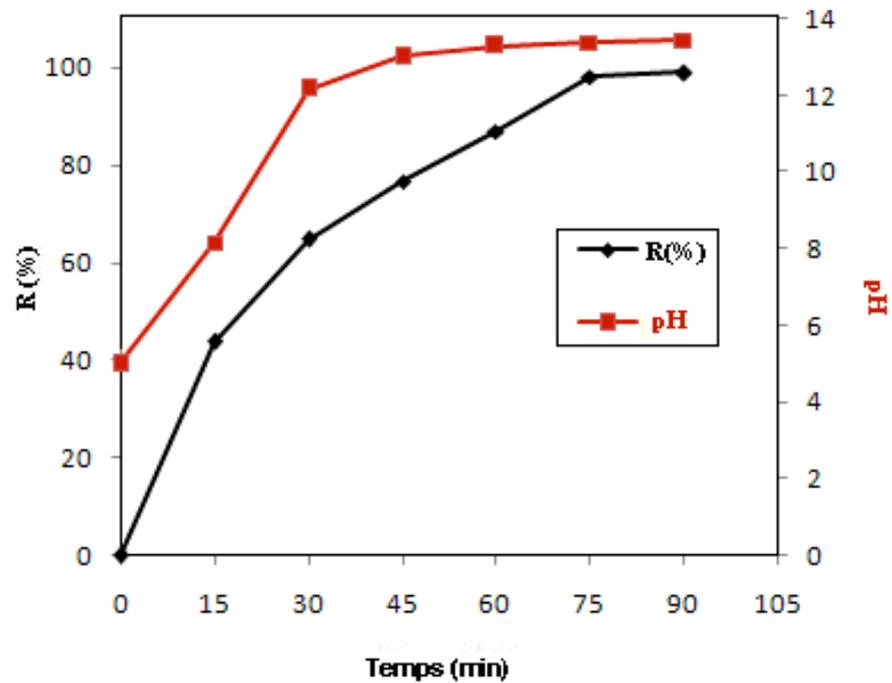


Figure. 4.11 : Evolution du pH et du taux d'élimination en fonction du temps
 $[\text{Cr(VI)}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{KCl}] = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $I = 800 \text{ mA}$; $\text{pH}_i = 5$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

4.5. Effet de l'intensité du courant :

Il a été prouvé que l'intensité de courant appliqué a une influence considérable sur les performances des processus de traitements électrochimiques [19, 51], et ne détermine pas uniquement la quantité de coagulant produit dans le processus [27,57] mais affecte aussi la réaction de réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent, ainsi que le processus de formation des hydroxydes métalliques par l'alcalinisation rapide du milieu. Simultanément ces phénomènes sont accompagnés d'un dégagement plus intense de gaz.

Pour évaluer cet effet, une série d'expériences a été menée avec une concentration de Cr(VI) constante et des intensités de courant variant de 200 à 1000 mA.

Il apparaît clair (Figure 4.12) que plus l'intensité du courant est élevée plus la vitesse d'élimination de Cr(VI) est rapide [12, 17]. Selon les résultats obtenus avec $I=200$ mA le rendement n'atteint guère son maximum qu'après 2h30, par contre avec $I=1000$ mA on atteint 99 % après 45 min. Cela s'explique par le fait que des intensités élevées du courant entraînent un dégagement intense de bulles [58] permettant un meilleur mélangeage et une meilleure élimination si le système n'est pas préalablement sous effet d'agitation [29]. En effet, la réussite de la flottation dépend de la présence d'un volume suffisant de bulles de gaz (hydrogène et oxygène) générées par les réactions d'électrolyse de l'eau par rapport aux particules en suspension. En outre, l'augmentation de l'intensité de courant entraîne une augmentation rapide de la réduction et de l'élimination du chrome (VI), qui est donc attribuée à une augmentation de la quantité de fer produit *in-situ*, et OH^- qui est produit également.

D'après Holt *et al.* [74], un courant bas produit une densité de bulle basse, menant à un flux ascendant bas, c'est les conditions qui encouragent plutôt la sédimentation que la flottation. Comme le courant est augmenté, la densité de bulles augmente aboutissant à un flux important ainsi l'élimination dans ce cas est plus favorisée par flottation.

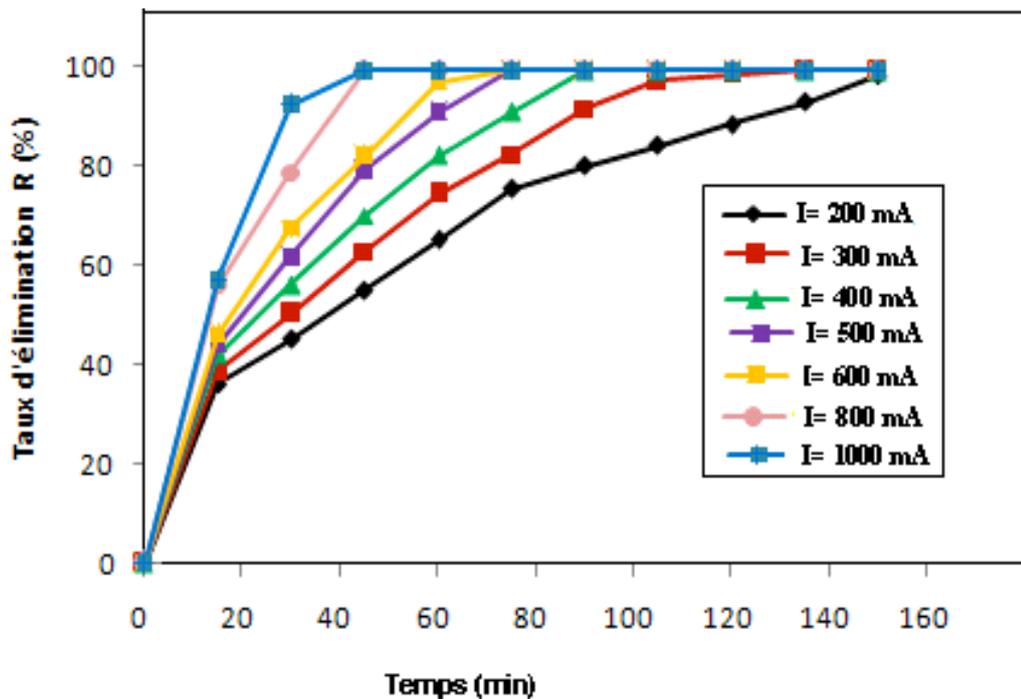


Figure.4.12 : Taux d'élimination en fonction du temps pour différentes intensités de courant $[\text{Cr (VI)}]_i=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $[\text{KCl}]=3\text{g. L}^{-1}$ et $\text{pHi}=5$

4.6. Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale, des teneurs en chrome (VI) allant de 50 à 200 mg. L^{-1} ont fait l'objet d'essais. Les résultats obtenus, (Figure.4.13) montrent que l'augmentation de la concentration initiale en Cr(VI) se traduit par une diminution du taux d'abattement de Cr(VI). Plus cette concentration est importante plus le temps nécessaire à l'abattement de ce polluant est important ; avec $[\text{Cr (VI)}]=200 \text{ mg. L}^{-1}$ on assistera à un rendement maximal après un temps de 1h15min, sans clarification totale de la solution. Les floccs formés en fin d'expérience restent en suspension et on assiste à un état d'équilibre, du fait que les floccs sont soumis à l'effet de leur poids et à la pression des bulles générées à la cathode. Il est conseillé dans ce cas de procéder à un traitement complémentaire tel que la filtration.

Tandis qu'avec une concentration initiale de 50 mg. L^{-1} on atteint 99% d'élimination au bout de 30 min avec une clarification totale de la solution à

environ 40 min de traitement. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que dans le cas d'une quantité faible, le Cr(VI) sera plus rapidement réduit et converti en Cr(III), par la dissolution anodique du fer, que dans le cas d'une forte concentration.

On peut assister à un taux d'abattement de Cr(VI) important sans que la solution ne soit totalement clarifiée, car il y ait enrichissement en Cr(III) et en Fe(III) qui seront éliminés, par la suite, par précipitation et/ou flottation, et un appauvrissement en Cr(VI) jusqu'à atteindre un taux d'élimination avoisinant les 99%.

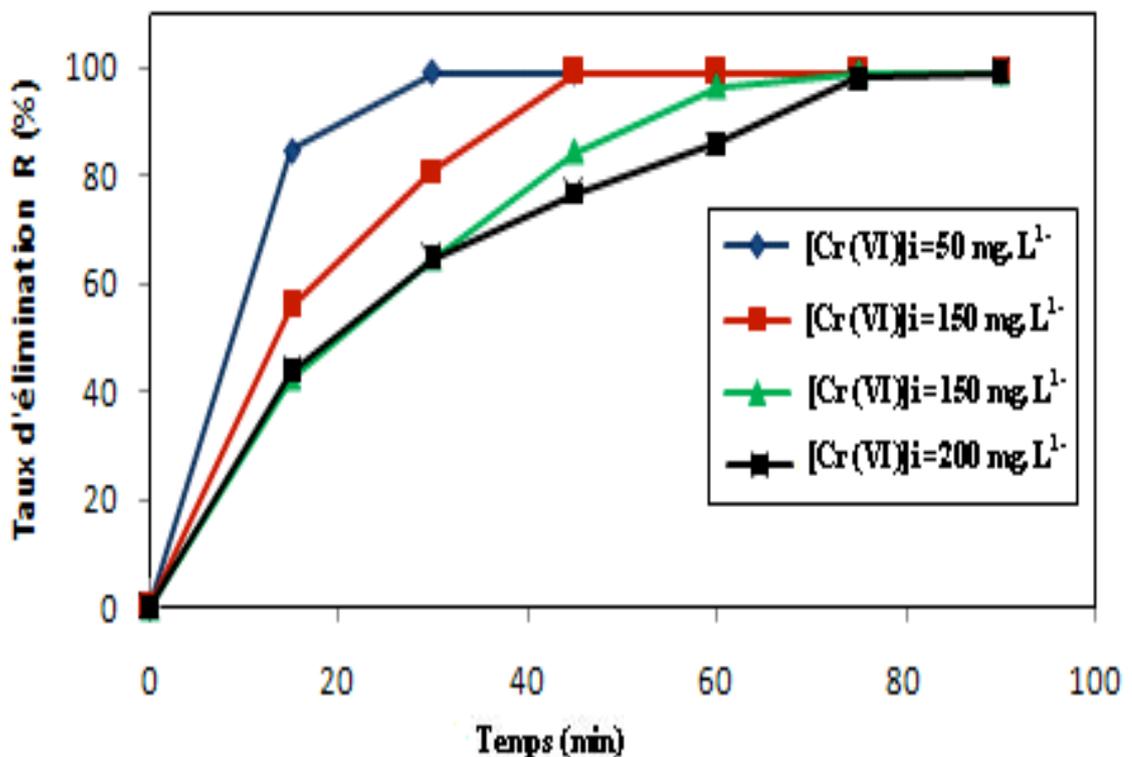


Figure.4.13 : Taux d'élimination de Cr(VI) en fonction du temps pour différentes concentrations avec $[KCl]=3g.L^{-1}$; $I=800\text{ mA}$; et $pH_i=4$ et $T=25^{\circ}C$.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les travaux d'Adhoum *et al.* [51] qui, en étudiant le traitement par électrocoagulation d'effluent, composé de chrome hexavalent, cuivre et zinc, issu d'atelier de traitement de surface, a remarqué que le taux d'élimination décroît avec l'augmentation de la concentration initiale et qu'avec une concentration initiale importante (200 mg.L^{-1}) le zinc et le

civre sont réduits à des niveaux admissibles après seulement 15 minutes, par contre 1 heure de temps a été nécessaire pour atteindre un rendement appréciable de chrome (VI).

4.7. Effet de la concentration de KCl

Lakshmiathiraja *et al.* [2], lors de leur étude de l'élimination du Cr(VI) par réduction électrochimique en utilisant des électrodes en acier, ont testé trois différents électrolytes supports : NaCl, NaNO₃ et Na₂SO₄. Le Cr (VI) est réduit au-dessous de la limite de détection (0,1 mg.L⁻¹) en présence de NaCl, tandis que la réduction est vraiment marginale en présence de NaNO₃ et Na₂SO₄, par le fait que, en absence des chlorures, la variation du pH est insignifiante et donc le taux d'élimination de Cr(VI) est faible. Cela met en évidence le rôle important que jouent les ions Cl⁻ dans le traitement.

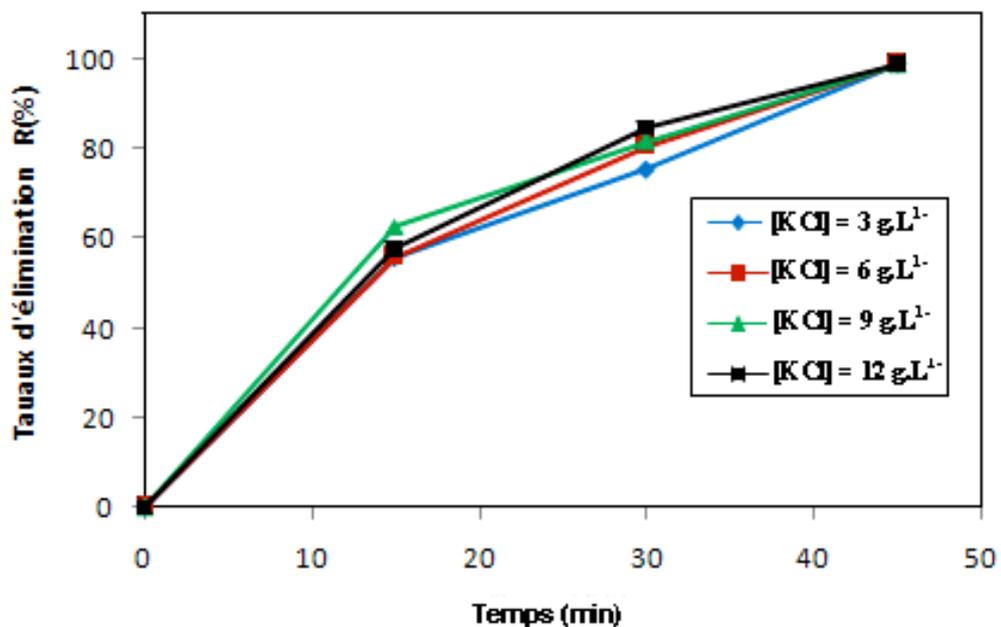


Figure.4.14 : Effet de la concentration de KCl sur le taux d'élimination du chrome(VI) ; [Cr⁶⁺]=100 mg.L⁻¹ ; I=800 mA , pH=5 ; et T=25°C.

Comme le montre (Figure.4.14), au bout de 45 min le taux d'élimination du Cr(VI) atteint environ 99% pour tous les essais à diverses concentrations d'électrolyte support. Aucune influence significative n'a été constatée sur le taux d'élimination du chrome hexavalent pour différentes concentrations de KCl. Toutefois, il est à considérer que l'existence des ions Cl⁻ en solution empêche la

formation de couches d'oxyde à la surface de l'anode et donc annihile le problème de passivation des électrodes [2-14].

4.8. Écume formée :

En fin de traitement, la mousse flottante à la surface de la solution présente des couches distinctes, de couleurs différentes (Figure 4.15). Le Cr (III) peut être éliminé par précipitation en $\text{Cr}(\text{OH})_3$, à pH élevé [14], (équation 4.7), avec adsorption sur goethite ou substitution avec Fe(III) dans le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [66, 67]. En présence de fer il est évident, selon Lakshmipathiraja et al [2], que les dichromates se réduisent et se combinent avec l'hydroxyde de Fe(II) et se précipitent par la suite sous forme de chromite de fer $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ par réduction électrochimique. De plus, on parle parfois d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) obtenus par déshydratation d'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$; à température ambiante et en milieu aqueux.

Pour le fer, il s'éliminera par flottation à la surface de la solution, quand son pH de précipitation est atteint il précipitera, selon les équations (4.9) et (4.10), probablement sous la forme d'un oxy-hydroxyde de formule $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, appelé goethite qui se forme lors de la précipitation de solutions de sels ferriques en milieu acide ou basique [30].

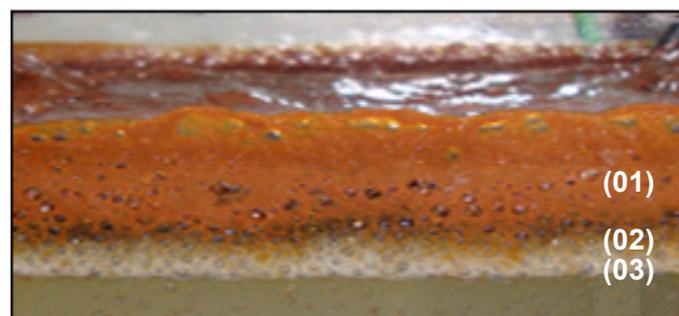
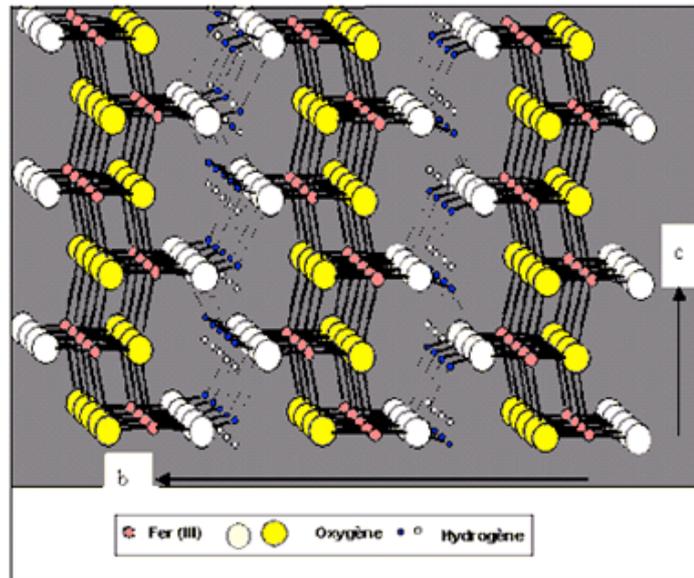


Figure .4.15 : Écume flottante à la surface du réacteur

On distingue une première couche épaisse ayant une couleur brune-rouge, elle correspond aux composés possédant une structure bidimensionnelle est un oxy-hydroxyde : la lépidocrocite de formule $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$.

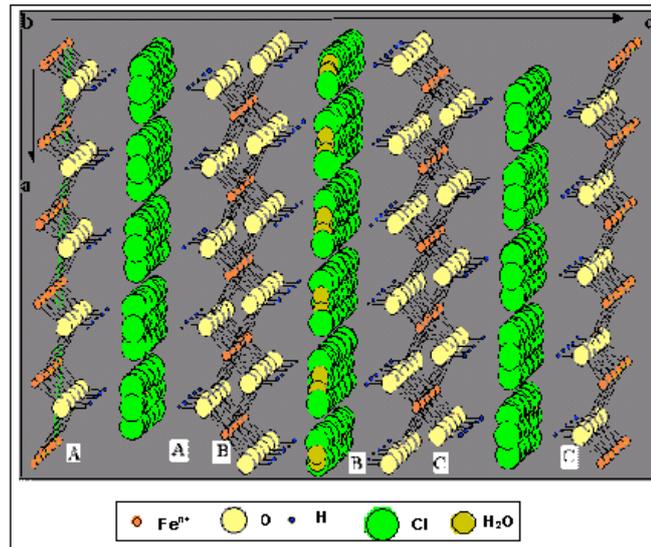


Les paramètres cristallins définis dans une maille hexagonale ont pour valeur
 $a = 3,072 \text{ \AA}$, $b = 12,516 \text{ \AA}$, $c = 3,873$

Figure 4.16 : Structure de la lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$

La deuxième couche observée (02) est plus mince que la première, et ayant une couleur verte très sombre qui représente des hydroxydes mixtes de fer divalent et trivalent appelés rouilles vertes (*green rusts*) car le fer divalent est instable en milieu oxydant par la présence d'oxygène formé électrochimiquement et l'oxygène de l'air. [60, 61]

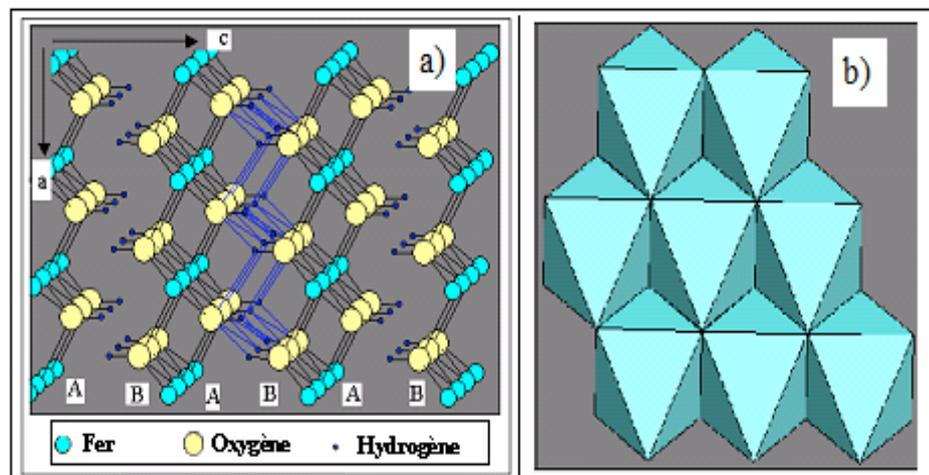
Ils conservent la structure feuilletée de type brucite mais le remplacement de fer divalent par du fer trivalent implique que les feuillets ne sont plus neutres. L'excès de charge positive est alors compensé par l'introduction d'anions accompagnée de molécules d'eau pour assurer la cohésion par des liaisons hydrogène. Les principaux anions peuvent être Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Le cas du chlorure, la formule peut s'écrire : $\text{Fe(II)}_{(1-x)}\text{Fe(III)}_x (\text{OH})_2 \text{Cl}_x, n\text{H}_2\text{O}$. Les feuillets de type brucite, chargés positivement, $[\text{Fe(II)}_{(1-x)}\text{Fe(III)}_x (\text{OH})_2]^{x+}$ alternent avec un espace inter-feuillets qui accueille les ions Cl^- et des molécules d'eau.



Les paramètres cristallins définis dans une maille hexagonale ont pour valeur
 $a = 3,190 \text{ \AA}$, $c = 23,85 \text{ \AA}$

Figure 4.17: Structure de la rouille verte (Green Rust GR1)

La dernière couche formée (03) est relativement mince de couleur verte très pâle (rouille blanche). Le plus caractéristique est l'hydroxyde de fer divalent : $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$, cette phase se forme impérativement dans une atmosphère réductrice car le fer divalent s'oxyde très rapidement en fer trivalent. C'est en quelque sorte une structure limite car elle contient toujours un peu de fer trivalent [60].



Les paramètres cristallins définis dans une maille hexagonale ont pour valeur
 $a = 3,200 \text{ \AA}$, $c = 4,901 \text{ \AA}$

Figure 4.18 : a) Structure de $\beta\text{-Fe}(\text{OH})_2$; b) Octaèdres $\text{Fe}(\text{OH})_6$ constituant un feuillet de White Rust

4.9. Analyse quantitative :

La purification de l'effluent est accompagnée par la formation d'une mousse flottante couvrant la surface de solution, Il est clair que ce traitement ne produit pas beaucoup de boues, car on assiste à une réduction importante en poids et en volume (Figure.4.19) Selon Chen *et al.* [57], presque les deux tiers de la boue formée flottent à la surface, par contre l'autre tiers sédimente en bas de réacteur après étude de séparation de polluants des rejets aqueux de restaurant par électrocoagulation.

Soit :

m_0 : la masse prélevée de mousse hydratée formée à la fin de traitement

m_1 : la masse obtenue après passage à l'étuve pendant 24 h à 40 °C

Pour un essai réalisé avec les conditions : $[Cr^{6+}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 3$; $I = 800 \text{ mA}$ et $t = 50 \text{ min}$, On a prélevé : $m_0 = 20 \text{ g}$; et on a obtenu : $m_1 = 0,6 \text{ g}$;

$R = (20 - 0,6 / 20) \times 100 = 97\%$ en réduction de masse.

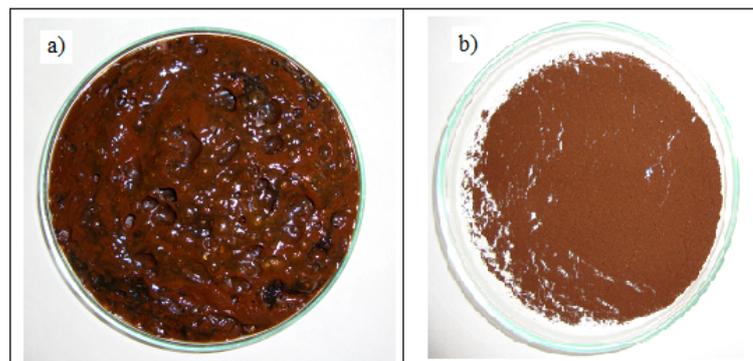


Figure 4.19 : Écume formée: a) récupérée après traitement ; b) après 24 h à 40° C dans l'étuve

4.10. Analyse qualitative :

Afin d'identifier les différents constituants de l'écume formée, on a procédé à une analyse qualitative par DRX (Figure 4.20), l'essai est réalisé avec les paramètres suivants : $[KCl] = 3 \text{ g.L}^{-1}$; $pH = 4$, $[Cr(IV)] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $I = 800 \text{ mA}$.

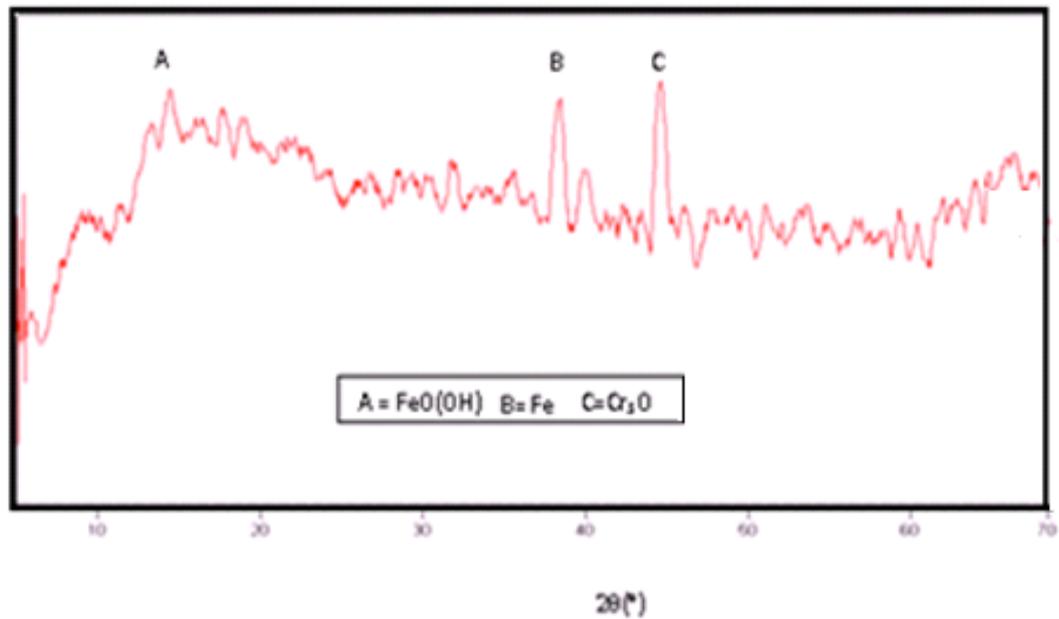
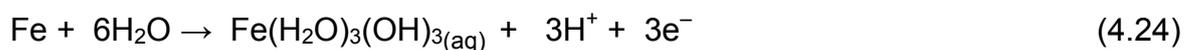
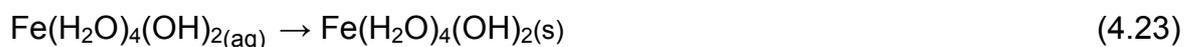
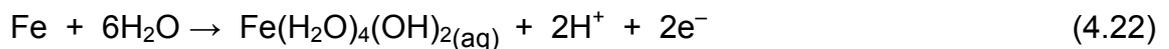


Figure 4.20 : DRX de l'écume obtenue avec
 $[KCl]= 3g.L^{-1}$; $pH=4$; $[Cr(IV)]=100 mg.L^{-1}$ et $I=800 mA$

Selon les résultats obtenus par DRX, l'écume contient $FeO(OH)$, Fe , et oxyde de chrome : Cr_3O . Selon Parga et al [73] lors de l'étude thermodynamique de l'adsorption des espèces de chrome généré par EC avec des électrodes en fer à $pH < 4$ et $pH > 7$:

Au niveau de l'anode, Le fer subit l'hydrolyse selon les équations suivantes :



L'hydroxyde Fe (III) commence à précipiter avec des floccs d'une couleur jaunâtre, selon Eq. (4.25)

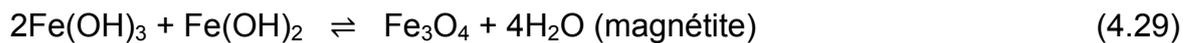
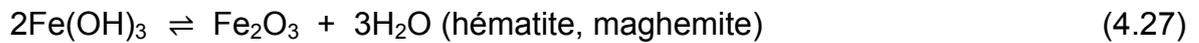


La rouille peut aussi être formée, Eq. (4.26)



Au niveau de L'anode, à pH situé entre 6 à 9, la précipitation de l'hydroxyde $Fe(II)$ se produit présentant avec des floccs de couleur verte foncée, Eq. (4.23).

Le pH correspondant à la solubilité minimale de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ est dans la gamme de 7 à 8. Les floccs sont formés en raison de la polymérisation du fer en oxyhydroxydes. La formation de rouille (hydroxydes déshydratés) se produit selon les équations suivantes :



L'hématite, la maghémite, la rouille, la magnétite, la lepidocrocite et la goéthite ont été identifiées comme des sous-produits d'EC par Parga *et al.* [16]. Dans notre cas on a obtenu la lepidocrocite $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ (Figure 4.20), ainsi que les oxydes de chrome Cr_3O , suite de la réduction de chrome hexavalent. L'excès des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} seront réduits en Fe selon les équations :



4.11. Exemple de traitement : Observation visuelle

Le suivi du processus d'élimination du chrome hexavalent nous a permis de prendre des photos montrant les changements qui accompagnent ce traitement, l'exemple d'étude choisi est réalisé avec les conditions opératoires suivantes : $[\text{Cr}(\text{VI})]=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $[\text{KCl}]=3\text{g.L}^{-1}$; $I=800 \text{ mA}$ et $\text{pH}=4$ (Figure 4.21)

On assiste à travers ce traitement à un changement de couleur remarquable, variant du jaune-orange pour la solution initiale à une couleur rouge brique, et par la suite verte pomme qui finira par prendre une couleur verdâtre tendant vers la transparence (solution limpide, incolore) en fin de traitement. Ce changement de couleur, accompagnant le processus d'élimination du chrome hexavalent, est dû essentiellement aux différentes réactions qui se produisent en solution à savoir :

l'oxydation du fer, la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent (se traduisant par une couleur verte pomme), ainsi que la formation des oxydes et hydroxydes de fer et de chrome.

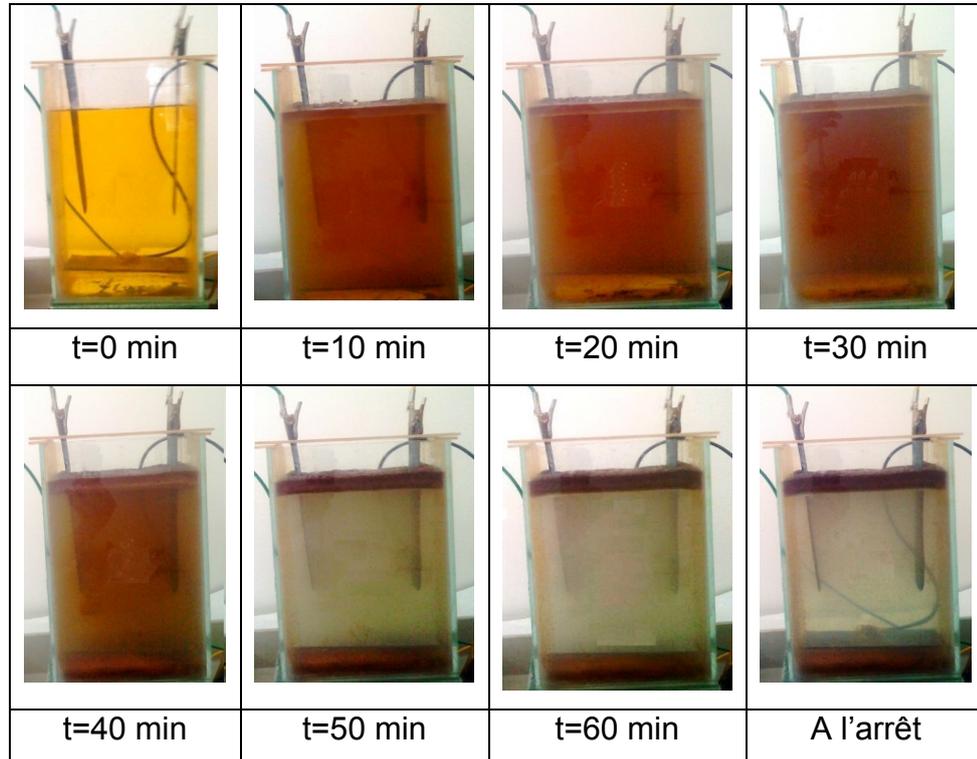


Figure.4.21 : Observation visuelle des étapes de traitement pour un exemple choisi $Cr(VI)=100\text{ mg.L}^{-1}$; $[KCl]=3\text{g.L}^{-1}$; $I=800\text{ mA}$ et $pH=4$

Le précipité formé en bas de la cellule contient les hydroxydes de fer, de chrome $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ et $Fe(OH)_2$ ainsi que que d'autres composés, citant le chromite de fer $Fe_2Cr_2O_4$, Aussi les sous produits d'EC donnés par les équations précédentes et qui sont l'hématite, la maghemite, la rouille, la magnétite, la lepidocrocite et la goethite.

4.12 Conclusion

Le dispositif expérimental employé ainsi que la technique de traitement par couplage EC-EF utilisée, se sont avérés très intéressants pour l'élimination du chrome hexavalent avec des rendements d'extraction atteignant 99%.

Le pH initial est un paramètre important dans ce procédé, car l'élimination de chrome hexavalent débutera par sa réduction en chrome trivalent dans des conditions acides, qui doivent être voisines de pH 3. Ensuite, le pH évolue au cours du traitement favorisant la formation de floccs à des pH neutres, et conduisant à la co-précipitation par la suite de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ainsi que la chromite de fer FeCr_2O_4 à des pH alcalins. Cette évolution du pH contribue à l'amélioration des performances du procédé en favorisant la précipitation des hydroxydes et donc l'élimination du Cr(VI).

L'intensité du courant est un paramètre déterminant. Elle affecte directement le rendement d'élimination du chrome hexavalent à la fois par le flux et la taille des bulles générées, l'alcalinisation du milieu ainsi que par la vitesse de dissolution anodique du fer. Des intensités élevées entraînent une élimination importante en une durée de temps plus courte.

Par ailleurs, les concentrations initiales allant de 50 à 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en Cr(VI) peuvent être traitées par cette méthode. Au-delà de cette gamme de concentration ($\geq 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) le temps de traitement devient plus long sans aboutir à une clarification totale de la solution traitée. La concentration de l'électrolyte support KCl dans la plage 3 à 12 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ n'a pas montré un effet significatif sur l'efficacité d'élimination.

CHAPITRE 5

MODÉLISATION

5.1. Introduction :

Dans le but d'optimiser nos paramètres opératoires, nous avons utilisé la méthode de plans d'expériences. Cette méthode permet l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des valeurs minimales, cette méthode est avantageuse surtout dans le cas où les essais sont longs et coûteux. La compréhension de cette technique s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des grandeurs étudiés.

Il s'agit dans cette partie de travail de concevoir un modèle mathématique qui permet de prévoir la réponse (le rendement de traitement) en fonction des facteurs influençant le procédé de traitement en l'occurrence, le pH, l'intensité du courant et le temps de traitement, et tirer les coefficients établis par ce modèle, et pouvoir ainsi répondre à nos objectifs à savoir situer les conditions optimales pour lesquelles on aura le meilleur taux d'abattement de Cr(VI) en effectuant une modélisation en surface de réponses.

Pour ce faire, on considère d'emblée que les effets sont linéaires et que le modèle, répondant à cela, est de type polynomial de degré 2, tenant compte de toutes les interactions :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2$$

Où, Y représente la réponse, a_i représente les coefficients du modèle, et X_1 , X_2 et X_3 représentent les facteurs de contrôle considérés comme des facteurs réduits centrés, compris entre [-1 et 1] (les valeurs -1 et +1 sont associées respectivement aux valeurs min et max de la variable réelle).

La matrice d'expérience choisie proposée par le logiciel HIDE1 [58] est donnée par le plan Doehlert d'optimisation, qui est caractérisé principalement par la répartition uniforme des points expérimentaux dans l'espace expérimental, et qui permet d'obtenir un modèle d'un second degré avec un minimum d'essais servant à détecter l'optimum de la réponse (Tableau.5.1).

Tableau.5.1 : Matrice d'expériences : Plan Doehlert

Exp N°	pH	Intensité du courant (mA)	Temps (min)
1	5	800	40
2	7	800	40
3	6	973,2	40
4	4	973,2	40
5	3	800	40
6	4	626,8	40
7	6	626,8	40
8	6	857,8	44,08
9	4	857,8	44,08
10	5	684,6	44,08
11	6	742,2	35,92
12	4	742,2	35,92
13	5	915,4	35,92

Tous les points du plan de Doehlert sont disposés sur un cercle de rayon unité (en grandeurs centrées et réduites), le domaine défini par ce plan est un domaine sphérique, un cercle pour deux facteurs, une sphère pour trois facteurs (comme le cas de notre étude) et une hyperpère pour plus de trois facteurs.

Ainsi à l'issue de la réalisation des essais et leur caractérisation, on représente dans le tableau Tableau 5.2, les valeurs des rendements d'élimination de Cr(VI) selon les facteurs jugés comme étant les plus influents sur le procédé de traitement, et ayant des valeurs choisies par le logiciel utilisé, et cela en fixant des valeurs minimales et maximales pour chaque facteur.

Tableau.5.2 : Réponses obtenues

Facteur	pH	Intensité du courant mA.	Temps (min)	Rendement (%)
1	5	800	40	91,19
2	7	800	40	80,51
3	6	973.2	40	97,32
4	4	973.2	40	99
5	3	800	40	99
6	4	626.8	40	80,02
7	6	626.8	40	74,71
8	6	857.8	44,08	95,48
9	4	857.8	44,08	99
10	5	684.6	44,08	85,47
11	6	742.2	35,92	84,14
12	4	742.2	35,92	91,36
13	5	915.4	35,92	99

Tableau.5.3 : Valeurs maximales et minimales attribuées à chaque facteur.

Facteurs	valeur maximale	valeurs minimale
Intensité du courant (mA)	1000	600
pH	7	3
Temps (min)	45	35

Avant de passer à la phase modélisation, se traduisant par la détermination des coefficients (a_i) du modèle polynomial, on se propose d'étudier les corrélations éventuelles entre les deux réponses et cela dans le but de ne retenir que celles qui sont indépendantes.

(Pour qu'une corrélation soit significative, R supérieur ou égal 0,9) en conséquence, on est amené à considérer, quant à la suite toutes les réponses

5.2. Modélisation :

La méthode mathématique MLR (**R**égression **M**ulti **L**inéaire) est choisie pour déterminer les coefficients a_i du modèle à partir de la réalisation d'un certain nombre d'expériences, c'est une méthode classique très connue sous le nom des moindres carrés permettant de donner des résultats statiquement et relativement meilleurs.

Les coefficients des modèles polynomiaux de réponses, à partir desquelles, on peut faire ressortir les effets des facteurs, et le domaine expérimental optimal, sont donnés dans le Tableau 5.4.

5.3. Modèles :

Pour la réponse on considère le rendement R(%)

Tableau 5.4 : Coefficients du modèle

a_0	a_1	a_2	a_3	a_{12}
91,1900 ±2,95	-6,8387±1,48	12,3275 ±1,48	1,1081±1,48	2,0958 ±3,41
a_{13}	a_{23}	a_{11}	a_{22}	a_{33}
1,5249 ±3,81	-0,5686 ±3,81	-1,4350 ±3,62	-4,0919±3,62	3,2133±5,52

Le modèle sera écrit comme suit :

$$Y = 91,19 - 6,83 x_1 + 12,32 x_2 - 1,1 x_3 + 2,09 x_1 x_2 + 1,52 x_1 x_3 - 0,56 x_2 x_3 - 1,43 x_1^2 - 4,09 x_2^2 + 3,21 x_3^2$$

Où : x_1 , x_2 et x_3 représente respectivement le pH, l'intensité du courant et le temps de traitement.

5.4. Tests statistiques :

5.4.1. R^2 ajusté :

Il mesure en quelque sorte le degré d'ajustement du modèle, plus il est voisin de 1, plus le modèle représente bien les points expérimentaux.

Dans notre cas d'étude, R^2 ajusté = 0,9, et cela indique que le modèle choisi est bon.

5.4.2. Coefficient de corrélation multiple R^2

Ce coefficient représente le rapport de la partie des résultats expliqués par le modèle à la totalité de ce qu'il devra expliquer.

-Pour $R^2=0$, le modèle ne représente rien.

-Pour $R^2=1$, le modèle explique et représente toutes les réponses mesurées, (Figure 5.1). R^2 ayant une valeur de 0,976 qui est très proche de 1, donc le modèle représente la majorité des points expérimentaux.

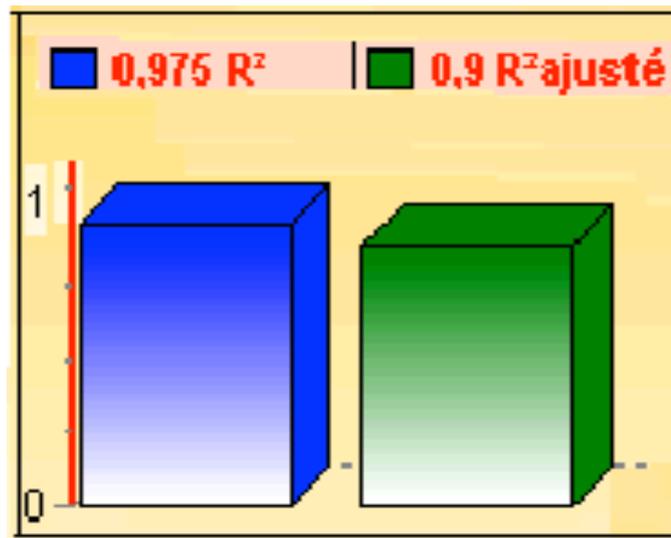


Figure 5.1 : Valeurs de R^2 et R^2 ajusté données par le logiciel.

5.4.3. Analyse des résidus

Il s'agit d'une représentation des résidus, en abscisse on porte les valeurs des réponses prédites par le modèle, et en coordonnées on porte les résidus e_i , si les résidus semblent être distribués aléatoirement cela implique que le modèle est bon (les points (Y_i, e_i) semblent disposés au hasard et c'est ce que nous remarquons dans la Figure 5.2

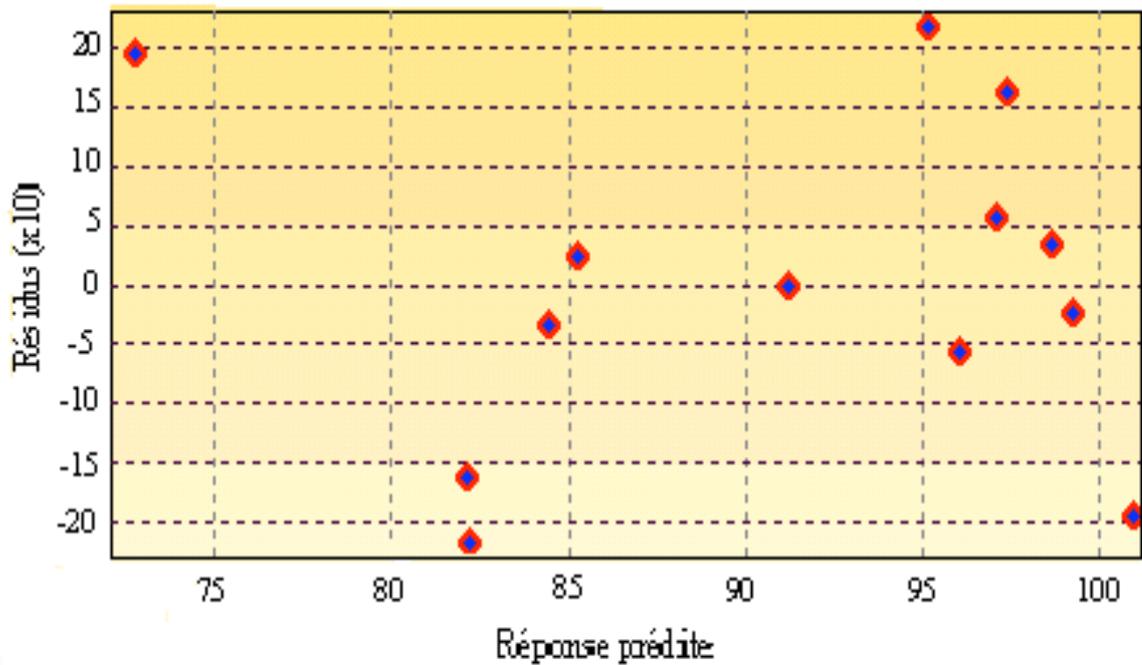


Figure 5.2 : Diagramme des résidus.

5.5. Iso-réponses par intervalle

Il permet de tracer une présentation schématique de réponse en fonction des facteurs, sous forme de courbes d'iso-réponses par intervalle, dans un diagramme à deux dimensions. On doit choisir deux facteurs parmi tous les facteurs de l'étude, on introduit la valeur max et min en fixant le pas (figures 5.3-5).

Ainsi, on déduit les domaines associés aux valeurs optimales de réponse qui sont groupées dans les Tableaux 5.5-7.

Choix du facteur : Intensité du courant

Axe1 : pH, Axe 2 : Intensité du courant

Ymax : 99%

Ymin : 74,71 %

Pas : 4

Fixation des autres facteurs, Temps 35,92 min, 40 min et 44,08 min

En faisant déplacer le curseur sur la figure d'iso-réponse par intervalle donné par le logiciel on pourra positionner les optimums.

5.5.1. Optimum à temps fixé à 36 min

Tableau 5.5 : optimum d'iso-réponses par intervalles à t=36 min

pH	Intensité du courant (mA)	R(%)
3	800	99,073
3,5	826	99,271
4,00	856,00	99,076
4,50	890	99,048
5,00	932	99,085
5,5	978	98,924
6,00	998,71	97,716
6,50	1000	95,82
7,00	996,00	93,18

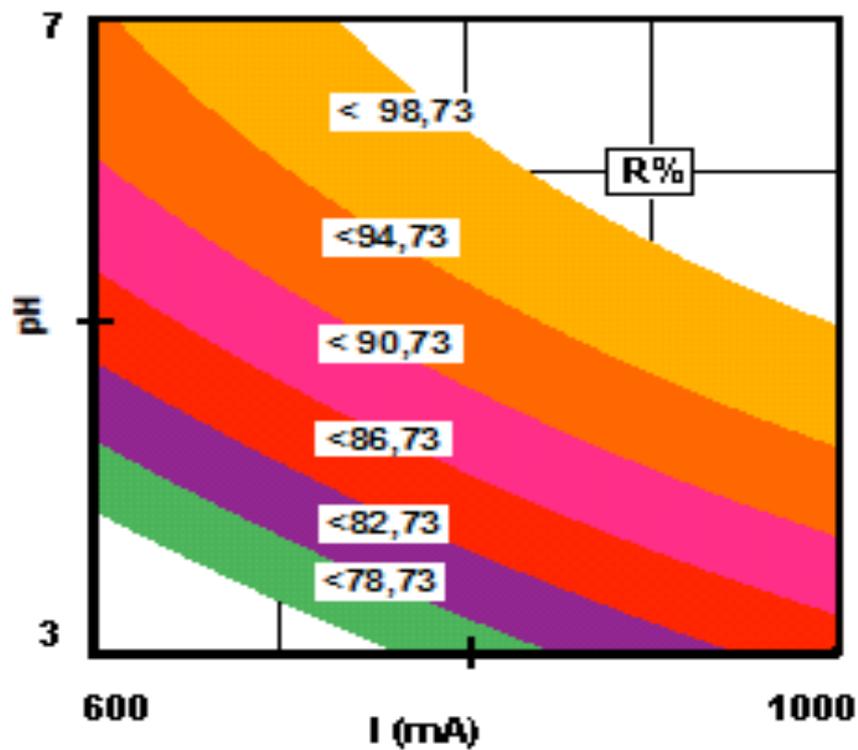


Figure 5.3 : Courbes d'iso-réponses par intervalles à t =36 min

5.5.2. Optimum à temps fixé à 40 min

Tableau 5.6 : optimum d'iso-réponses par intervalles à t=40 min

pH	Intensité du courant (mA)	R(%)
3	854	99,058
3,5	876	99,08
4	906	99,079
4,5	938	99,006
5	982	99,020
5,5	1000	98,150
6	1000	96,69
6,5	1000	95,061
7	1000	93

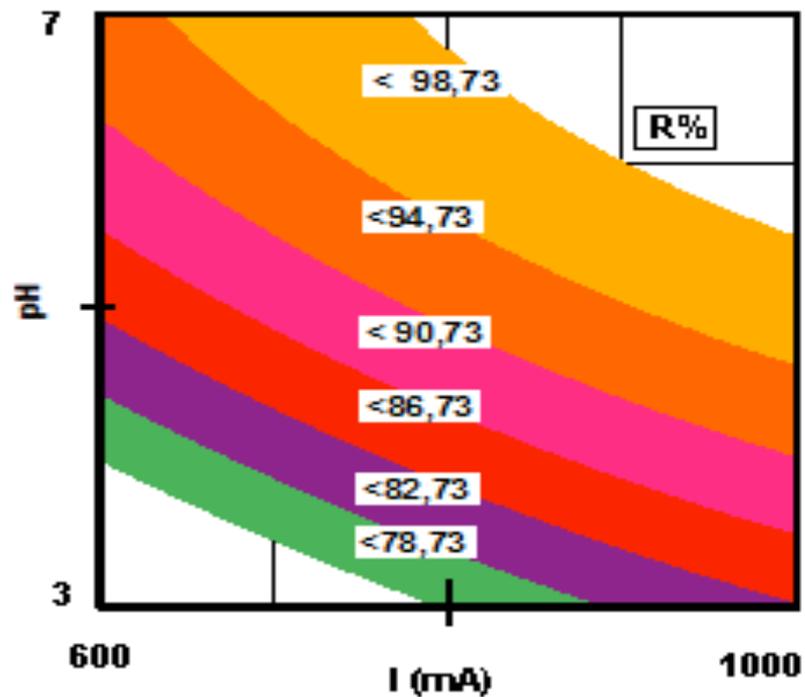


Figure 5.4 : Courbes d'iso-réponses par intervalles à t = 40 min

5.5.3. Optimum : à temps fixé à 44 min

Tableau 5.7 : optimum d'iso-réponses par intervalles à t=44 min

pH	Intensité du courant (mA)	R%
3	814	99,057
3,5	830	99,074
4	848	99,032
4,5	870	99,01
5	898	99,064
5,5	926	98,92
6	966	98,975
6,5	1000	98,574
7	998	97,014

Les résultats obtenus par le modèle reflètent réellement les résultats trouvés par l'expérimentation, et confèrent encore plus de précision aux résultats. La modélisation réalisée nous a permis de situer l'optimum à différents pH et à différentes intensités de courant à trois temps étudiés, à savoir 36 min, 40 min et 44 min.

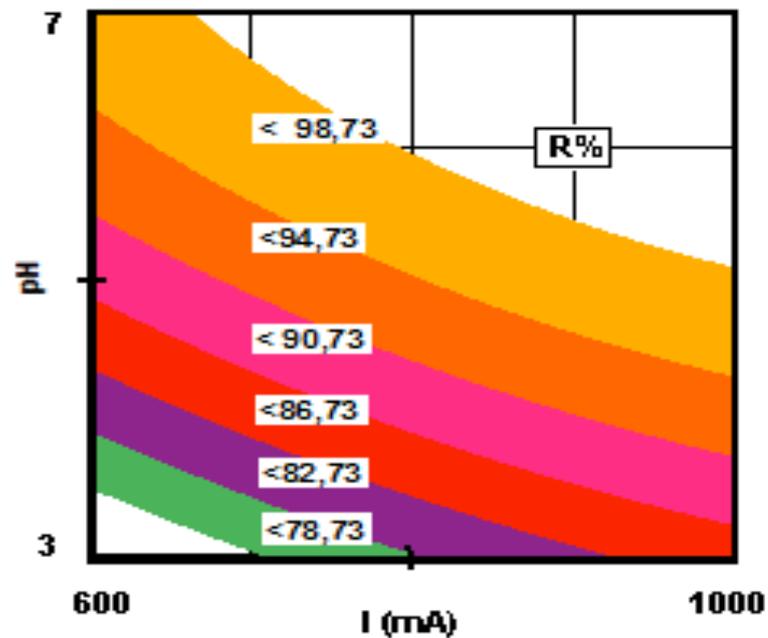


Figure 5.5 : Courbes d'iso-réponses par intervalles à t=44 min

Il est tiré des expériences réalisées que l'augmentation de pH initial rend le traitement plus lent, une lecture des tableaux de positionnement de l'optimum nous conduit à dire que ce sont les intensités de courants élevées qui accélèrent l'achèvement de traitement.

Le pH optimal 3-4 nécessite une intensité de courant avoisinante de 800 mA ; une augmentation de pH initial implique l'application d'une intensité plus élevée pour aboutir à des taux d'éliminations élevés de chrome hexavalent.

5.6 Conclusion

Il ressort au terme de cette partie d'étude que l'optimum des conditions opératoires influençant le procédé de traitement de chrome hexavalent par couplage EC-EF, à savoir que pour le cas de pH initial situé entre 3 et 4, l'intensité de courant appréciable est 800 mA en un temps de 36 min. Il est important de signaler qu'il ne s'agit pas d'un seul optimum mais de plusieurs optimums.

Les résultats trouvés par modélisation confirment les résultats trouvés par expérimentation et leur confèrent plus de précision.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait comme objectif principal l'élimination de chrome hexavalent à partir d'une solution synthétique à l'échelle de laboratoire par deux procédés électrochimiques combinés à savoir l'électrocoagulation et l'électroflottation réalisés dans la même cellule avec des électrodes en acier.

Il a été montré, à travers cette étude, que le procédé adopté ainsi que la conception choisie pour le traitement de ce genre d'effluents et dans des conditions opératoires bien étudiées, sont très efficaces. Ainsi des taux d'élimination allant jusqu'à 99% ont été atteints en un temps réduit, ce qui représente l'un des avantages majeurs du traitement électrochimique.

Les paramètres influençant le procédé ont été arrêtés et leurs effets ont été évalués. Il a été montré ainsi que l'intensité de courant est le facteur déterminant dans le processus de traitement suivi du pH. En effet des intensités élevées engendrent un dégagement intense de bulles d'où l'augmentation de la probabilité de leur contact avec les floccs formés et leur entraînement ainsi à la surface de l'effluent. Cette élimination est accentuée de même par la dissolution anodique importante qui servira à réduire le chrome hexavalent présent en solution en chrome trivalent, par le biais des ions ferreux produits, et la génération des espèces coagulantes favorisant la déstabilisation de la solution et conduisant par la suite à la formation des floccs d'hydroxydes qui vont s'éliminer par précipitation et flottation. Il a été trouvé également que les pH initiaux acides (3-4) sont nécessaires pour le traitement. Aussi l'évolution du pH au cours du traitement joue un rôle crucial dans la formation des floccs.

Une analyse par diffraction rayons X (DRX) de l'écume flottante à la surface de la solution a révélé l'existence des espèces $\text{FeO}(\text{OH})$ considérées comme un sous produit d'électrocoagulation nécessaire à la coagulation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Une modélisation par régression multi-linaire a été réalisée afin de tirer le modèle mathématique permettant de prévoir les réponses du système en fonction

des paramètres influençant le procédé, et parvenir ainsi à optimiser les conditions opératoires affectant l'efficacité de traitement de chrome hexavalent et les représenter sur des courbes d'iso-réponses.

En fin, il serait intéressant de poursuivre cette étude afin de perfectionner le procédé d'électrocoagulation-électroflottation, en étudiant l'effet d'autres paramètres tels que le régime hydrodynamique, les facteurs géométriques, la nature des électrodes, ainsi que la connaissance des concentrations de fer résiduelles en fin de traitement dans l'effluent traité avant sa mise en décharge .

L'étude de la possibilité de l'élimination de chrome hexavalent en présence d'autres espèces organiques et inorganiques par ce type de traitement électrochimique couplé est recommandée à l'échelle de laboratoire pour une éventuelle application à l'échelle industrielle.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Cr(VI)	chrome hexavalent
Cr(III)	chrome trivalent
A	Ampère
V	Volt
mA	milliampère
EF	électroflottation
EC	électrocoagulation
CC	coagulation chimique
µm	micromètre
MES	matières en suspension
Pa	pascal
EDTA	acide éthyènediamine tétracétique
min	minute
mm	millimètre
ppm	mg.L ⁻¹
F	Faraday
ESH	Électrode standard d'hydrogène
DPC	Diphenylcarbazine
DRX	Diffraction des rayons X

RÉFÉRENCES

1. Guertin,J, Jacobs,A, Avakian,C.P « Chromium VI Handbook »Independent Environnemental Technical Evaluation Groupe (IETEG), FLORIDA, (2004).
2. Lakshmipathiraj,P, Raju,G.B, Basariya,M.R, Parvathya,S and Prabhakar,S « Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction» Sep.Purif. Technol, 60 (2008) 96-102.
3. EPA « Toxicological review of hexavalent Chromium: In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System » U.S.A, (1998).
4. Ayres,D.M, Davis,A.P, Gietka,P.M « Removing Heavy Metals from Wastewater» Engineering Research Center Report, University of MARYLAND (1994).
5. INERIS « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Chrome et ses dérivés » (2005).
6. Narayanan,N.V, Ganeshan,M «Use of Adsorption Using Granular Activated Carbon (GAC) for the Enhancement Removal of Chromium from Synthetic Wastewater by electrocoagulation» Journ of Hazard. Mater, 25 (2009) ,161-575.
7. Zongo,I «Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : Application aux traitements des effluents textiles» Thèse de doctorat, Université de NANCY (2009).
8. Organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail «Chrome dans la base de données de produits chimiques *Reptox* de la CSST» CANADA, (2009).
9. Institut National de Recherche et de sécurité pour la Prévention des Accidents de Travail et des maladies professionnelles «Fiche toxicologique » Paris, (2000).
10. Mollah,M.Y.A, Morkovsky,P, Gomes,J.A.G, Kesmez,M, Parga,J.R and Cocke, D.L«Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation», J. Hazard. Mater, 114 (1–3) (2004), 199–210.
11. Eary,L.E, Rai,D«Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron» Environ. Sci. Technol, 22 (1988), 972–977.

12. Bhattacharya,A.K, Naiya,T.K, Mandal,S.N, Das,S.K «Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Different Low-cost Adsorbents» J. Chem. Eng (2008), 137-529.
13. .Gao,P, Xueming,C, Feng,S, Guohua,C «Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter» Sep.Purif. Technol, 43 (2005) 117-123.
14. Rai,D, Sass,B.M and Moore,D.A « Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide» Inorganic Chemistry, 26 (1987) 345–349.
15. Guide «Lutte contre la pollution engendrée par les ateliers de traitements de surface » Ministère de l'Environnement Algérien, (1990).
16. Parga,J.R, Vazquez,V, Maria,G, Cisneros,M « Thermodynamic Studies of Chromium Adsorption on Iron spices generated by electrocoagulation» Sep.Purif.Technol, 52 (2010)1582-1590.
17. Larue,O, Vorobiev,E, Vu,C, Durand B «Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions » Sep.Purif.Technol, 31(2003) 177-192.
18. Lawrence,K, Wang,W, Nazih,K «Treatment of nickel, chromium plating » Advances in Industrial and Hazardous Wastes Treatment Series, Ch 06, (2009).
19. Vasudevan,S, Lakshmi,J, Vanathi,R «Electrochemical Coagulation for Chromium Removal: Process Optimization, Kinetics, Isotherms and Sludge Characterization » Clean – Soil, Air, Water, 38 (2010) 9 – 16.
20. Holt,P.K, Bartonet,G.W, Mitchelle,C.A «The role of current density in determining pollutant removal in batch electrocoagulation» 6 th world congress of chemical engineering Melbourne, (2001).
21. Kobya,M, Can,O.T and Bayramoglu,M «Treatment of textile waste waters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes» J.Hazard.Mater, B, 100 (2003) 163–178.
22. Khemis,M, Leclerc,J.P, Tanguy,G, Valentin,G.and Lapicque,F «Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model» Chem Eng Sci, 61 (2006) 3602–3609.
23. Zongo,I, Leclerc,J.P, Maïga,H.A, Wethe,J and Lapicque,F «Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes» Sep.Purif. Technol, 66 (2009)156-166.

24. Holt,P.K, Barton,G.W and Mitchelle,C.A «Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water» *Water Sci. Technol*, 50 (12) (2004) 177–184.
25. Poon,C.P.C «Electroflotation for groundwater decontamination», *J.Hazard.Mater*, 55 (1997) 159-170.
26. Murugananthan,M, Bhaskar, R.G, Prabhaka,S « Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation » *Sep.Purif. Technol*, 40 (2004) 69-75.
27. Chen,G « Electrochemical technologies in wastewater treatment » *Sep.Purif. Technol*, 38 (2004)11-41.
28. Alexanddroval L, Nedialkova,T and Nishkov,I« Electroflotation of metal ions in wastewater » *Inter.J.Miner.Proce*, 41 (1994) 285-294.
29. Golder,A.K, Samanta,A.N and Ray,S « Removal of trivalent chromium by electrocoagulation » *Sep. Purif. Technol*, 53 (1) (2007) 33–41.
30. Eary,L.E, Rai,D «Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron», *Environ. Sci. Technol*, 22 (1988) 972–977.
31. Moreno-Casillas,H.A., Cocke,D.L, Gomes,J.A.C, Morkovsky,P, Parga,J.R, Peterson,E «Electrocoagulation mechanism for COD removal» *Sep.Purif.Technol* 65 (2007) 204-211.
32. Mollah,M.Y.A., Schennach,R, Parga,R « Electrocoagulation-science and application» *J.Hazard.Mater*, B, 84 (2001)29-41.
33. Golder A.K, Samanta,A.N, Ray,S «Removal of Cr^{3+} by electrocoagulation with Multiple Electrodes: Bipolar and Monopolar Configurations» *J.Hazard.Mater* 141 (2007) 653-661.
34. Murugananthan,M, Raju,G.B, Prabhakar,S «Removal of sulfide, sulphate and sulfite ions by electrocoagulation» *J.Hazard. Mater*, B, 109 (2004) 37–44.
35. Chen,G and Hang,Y.T «Electrochemical wastewater treatment process» *Sep. Purif. Technol*, 38 (2004)11-41.
36. krofla,M and Wang,L.K «Development of innovative flotation-filtration system for water treatment». Part C: An electroflotation plant for single families and institutions AWWA Research foundation, 125 (1985) 1-1264.
37. Blazy,P, Jdid,E.A « Flottation mécanismes et réactifs» *Techniques de l'ingénieur*, J3350.

38. Boeglin, J.C «Traitements physico-chimique de la pollution insolubles», Techniques de l'ingénieur, G1270.
39. Ierena, L, Ho, J.C.K and Piron, D.L « Effect of pH on electroflotation of sphalerite » Chem Eng Com, 155 (1996) 217-228.
40. Benmansour, L, Gabsi, S « Optimisation of parameters for the treatment of hydrocarbons/water emulsions by electroflotation » Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management (2002) 672-682.
41. Makarenko, V.K and Klimov, A.Y «An electroflotation device for extracting suspended particles from liquids» Sep.Purif. Technol, 4 (106) (1982) 89-90.
42. Ketkar, D.R, Mallikarjunan, R and Venkatachalam, S «Electroflotation of quartz fines» Inter J Environ Eng, 126-9 (2000) 858-86.
43. Ketkar, D.R, Mallikarjunan, R and Venkatachalam, S «Size determination of electrogenerated gas bubbles», J. Electrochem. Soc India ,37 (4) (1996) 313.
44. Burns, S.E, Yiacomou, S and Souris C « Micro bubble generation for environmental and industrial separations » Sep.Purif. Technol, 11 (1997) 221-232.
45. Murugananthan, M, Raju, G.B, Prabhakar, S «Separation of pollutant from tannery effluent by electro flotation », Sep.Purif. Technol, 40 (2004) 69-75.
46. Hosny, A «Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique» Sep.Purif. Technol, 6 (1996) 9-17.
47. Feical, F and Ange, V «Spots tests in inorganic analysis » 6^{ème} édition, 9 (1972) 188.
48. Heidmann, I, Calmano, W «Removal of Cr (VI) from model wastewaters by electrocoagulation with Fe electrodes » Sep.Purif. Technol, 61 (2008) 1-15.
49. Akbal, F, Camc, S «Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation» Desalination, 269 (2011) 214–222.
50. Olmez, T «The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology» J. Hazard. Mater, 162 (2009) 1371-1378.

51. Adhoum,N, Monser,L, Bellakhal,N, Belgaied,J.E « Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr(VI) by electrocoagulation» J. Hazard. Mater, B112 (2004) 207-213.
52. Mukhopadhyaya,B, Sundquistb,J, Schmitz,R.J «Removal of Cr (VI) from contaminated groundwater through electrochemical addition of Fe (II) », J. Environ Manage, 82 (2007) 66–76.
53. Moulai,N and Tir,M «Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment: Optimization of the operating conditions» Desalination, 161 (2004) 115-121.
54. Pretorius,W.A, Johannes,W.G and Lempert,G.G « Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement, Water » Sep.Purif.Technol, 17 (2) (1991)133–138.
55. Trolard,F, Génin,J-M. R, Abdelmoula,M,Bourrié,G, Humbert,B, Herbillon,A « Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies» Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (1997), 1107-1111.
56. Cudennec,Y, Lecerf,A «Solid State Sciences», J.Inter. Memb. Sci 7 (2005), 520-529.
57. Chen,X, Chen,G, Yue,P.L «Separation of pollutant from restaurant wastewater by Electrocoagulation » Sep.Purif.Technol, 19 (2000) 65-76.
58. El-Moussaoui,H «Proposition de plan d'expériences dans la méthodologie de la recherche expérimentale : Étude et programmation» thèse de magistère, Université de SAAD DEHLEB-BLIDA, 2004.
59. Bagga,A, Chellam,S,Clifford,D.A «Evaluation of iron chemical coagulation and electrocoagulation pretreatment for surface water microfiltration » J .Inter. Memb. Sci 309 (2008) 82-93.
60. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec «Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique», (2008) 4-10.
61. Barrera-Diaz,C, Pardave,M.P, Romero,M and Martinez,S «Chemical and electrochemical considerations on the removal process of hexavalent chromium from aqueous media, » J. Appl. Electrochem, 33 (2003) 61–71.
62. Guide Syndicat National des Entreprises d'applications de revêtement et traitement de surface, Paris (1999)

63. Décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels, (N° JORA : 046 du 14-07-1993), ALGÉRIE.
64. Othmer,K « Encyclopedia of chemical technology» 6 (1992) 263-311, 4^{ème} ed, USA.
65. Bonnard,N, Brondeau,M.T, Falcy M, Jargot,D, Scheneider,O «Base de donnée HSDB Sodium chromate, sodium dichromate; potassium chromate, potassium dichromate», Paris(2008).
66. Décret executif N° 06-141 du 20 Rabie EL Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquids industriels, ALGERIE.
67. Pourbaix,M «Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions» 1^{ère} ed, Pergamon Press, Brussels (1996).
68. Chen,D.O «Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation», J.Appl. Electrochem, 24 (1994) 785-790
69. Zouboulis,A.I and Matis,K.A «Removal of cadmium from a dilute effluent by ion flotation»Water Sci and Technol, 31 (1995) 315-326
70. Rodier,J «L'analyse de l'eau»,8^{ème} ed Dunod, Paris 1996.
71. Boeglin,J.C «Traitement physico-chimique de la pollution insoluble» Technique de l'ingénieur, G1270.
72. Khelifa,A, Moulay,S and Naceur,M.W «Treatment of metal finishing by EF Technique», Desalination 181(2005) 27-33.
73. Parga,J.R, Cocke,D.L, Valverde,V, Gomes,J.A.G, Kesmez,M, Moreno,H, Weir, M and Mencer,D «Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic» Chem. Eng. Technol, 28 (5) (2005), 605–612.
74. Holt,P.K, Barton, G.W, Wark,M and Mitchelle,C.A «A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation» Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.Aspects 211 (2/3) (2002), 233–248.
75. Meunier,N, Drogui,P, Montané,C, Hausler,R, Mercier,G and Blais,J.F «Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate» J. Hazard. Mater, 137 (1) (2006), 581–590.
76. Benaben,P «Chromage» Techniques de l'ingénieur M1615.