

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle
Spécialité : Génie de l'Environnement

**ÉLECTROCOAGULATION DU MÉTHYLE ORANGE EN UTILISANT DES
ÉLECTRODES EN FER AMELIORÉE PAR UN CHAMP MAGNÉTIQUE**

Par

Sara IRKI

Devant le jury composé de :

A.Aouabed	Professeur , U de Blida	Président
N.Drouiche	Maitre de recherches, CRTSE de Alger	Examineur
M.Anseur	Maitre de conférences ,U de Blida	Examineur
Z.Chemat	Maitre de conférences ,U de Blida	Examineur
M.W.Naceur	Professeur , U de Blida	Rapporteur

Blida, Mars 2015

RESUME

Ce travail a pour objectif, d'une part, le traitement du méthyle orange (MO) par le procédé de l'électrocoagulation (EC) et d'autre part, étudier l'influence du champ magnétique (CM) sur l'EC (EC-CM). Sur le plan expérimental, une cellule électrochimique, constituée par deux électrodes en fer de surface active $22,5 \text{ cm}^2$, qui sont maintenues à une distance de 2 cm. Cette cellule est réalisée dans une configuration aussi simple que possible pour imposer un CM parallèle à la densité de courant i et pour permettre une évaluation de la performance de l'EC couplée au CM. La caractérisation des floccs formés par les deux configurations est faite en utilisant les techniques suivantes MEB, DRX et EDX.

Les résultats expérimentaux sont obtenus après l'optimisation des conditions opératoires, notamment (nature de l'électrolyte, concentration de l'électrolyte, densité de courant, pH, distance inter électrode, concentration du colorant, et le mode de connexion). Le taux de décoloration obtenu après 12 min du traitement du méthyle orange par l'EC-CM atteint 95%, ce taux est supérieur à celui obtenu par l'EC, qui ne dépasse pas 70 % à pH 7,25 avec une densité de courant de 64 A / m^2 . Amélioration du taux de décoloration avec une meilleure maîtrise des conditions opératoires permettant de gain de la consommation énergétique alentour de 36%.

Mots clés: Electrocoagulation(EC) ; Méthyle orange (MO); Champ magnétique (CM).

ملخص

يهدف هذا العمل من ناحية، إلى إزالة الميثيل البرتقالي بواسطة التخليط الكهربائي، ومن ناحية أخرى، إلى دراسة تأثير المجال المغناطيسي على تخثير الكهربائي. تجريبياً، تتكون الخلية الكهروكيميائية من قطبين من الحديد اللاتين يتم تثبيتهما على مسافة 2 سم وتبلغ مساحة القطب 1.25 سم. يتم إنجاز الخلية بشكل بسيط لفرض المجال المغناطيسي في وضع متوازي مع شدة التيار لتقييم أداء تأثير المجال المغناطيسي على تخثير الكهربائي. يتم تحديد خصائص الراسب عن طريق استخدام التقنيات التالية: MEB، EDX و DRX.

تم الحصول على النتائج بعد تحسين العوامل التجريبية ولا سيما (نوع منحل بالكهرباء، وتركيز منحل بالكهرباء، الشدة التيار درجة الحموضة، المسافة بين القطبين وتركيز الصبغة). النسبة إزالة اللون بعد 12 دقيقة بواسطة تأثير المجال المغناطيسي على تخثير الكهربائي وصلت إلى حده الأقصى 95%، و تعتبر هذه النسبة مرتفعة مقارنة مع التي تم الحصول عليها عن طريق التخليط الكهربائي والتي لا تتجاوز 70% عند درجة الحموضة 7.25 و شدة التيار 64 A/m^2 . تحسن في نسبة إزالة اللون مع التحكم في عوامل التجريبية سمح بالحصول على كسب استهلاك الطاقة، على حوالي 36%.

كلمات البحث : ميثيل البرتقالي (MO)؛ المجال المغناطيسي (CM)؛ تخثير الكهربائي (EC).

ABSTRACT

The present work aims, on the one hand, for the decolorization of methyl orange (MO) by the electrocoagulation method (EC) , on the other , to study the influence of the magnetic field (MF) on electrocoagulation processes (EC) (EC-MF). Experimentally, the electrochemical cell consists of two iron electrodes, which are kept at 2cm and surface 11,25 cm². This cell is realized as a simple configuration, to impose a magnetic field that is parallel to the current density, and these were used to evaluate the performance of the coupling of the magnetic field to the EC. By the following techniques: SEM, XRD and EDX, analyses were done for characterization of that treated floc.

The experimental results were obtained after optimization of their operating parameters; include (support electrolyte, electrolyte concentration, current density, pH, distance between the electrodes, and concentration of dye). The rate of decolorization of the methyl orange by magnetic field coupled with electrocoagulation, reached its maximum (95%) after 12 min, this rate is high , than that obtained with treatment by EC, which does not exceed 70% at pH 7.25 with a current density 64 A/m². Improvement in the rate of decolorization with better control of operating parameters, that allows energy saving of about 36 %.

Keywords: Electrocoagulation (EC); Methyl orange (MO); Magnetic field (MF).

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène (LApEH) du Département de Génie des Procédés à l'Université de Blida 1 sous la direction de Mr M. W. Naceur, Professeur au même Département.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Mr Djamel Ghernaout, Maitre de Conférences au même Département, pour avoir initié et suivi mon travail avec gentillesse et bienveillance. Je lui exprime mon immense reconnaissance.

J'exprime ma reconnaissance à Mr M. W. Naceur pour avoir accepté de m'encadrer et pour son aide efficace dans la finalisation de ce travail. Ses précieux conseils et son grand soutien m'étaient fort indispensables.

Je tiens à remercier Mr A. Aouabed, Professeur à l'Université de Blida 1, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de présider mon Jury.

Je remercie également Mr Drouiche, Maitre de Conférence au Centre de Recherche et de Développement à Alger, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Mme Z. Chemat, Maitre de Conférences à l'Université de Blida 1 et Mme Anseur, Maitre de Conférences à l'Université de Blida 1, pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce Jury.

Je remercie spécialement Mme Yamina et Mme Boudjit, pour m'avoir facilité mes recherches le long de ce Magister et pour leurs précieux soutiens durant les périodes difficiles. Je remercie chaleureusement Melle Irki, pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition au moment où j'en avais si grandement besoin.

Je remercie sincèrement Mr Allouche pour son aide et son soutien irremplaçable. Je remercie également Mr Belazzoug pour le temps qu'il a pu consacrer pour m'aider. Je remercie tous les enseignants du Département de l'Électronique à l'Université de Blida 1.

Un immense merci tout particulier pour mes parents, mes sœurs et mon frère ainsi tous mes amis pour m'avoir toujours soutenue et encouragée durant toutes mes années d'étude.

TABLE DES MATIÈRES

RESUMES	1
REMERCIEMENTS.....	5
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	10
INTRODUCTION	13

CHAPITRE 1

LES COLORANTS INDUSTRIELS

1.1.Introduction	15
1.2.Caractéristiques.....	15
1.3.Classification	16
1.4.Impact des colorants textiles sur l'environnement	18
1.5. Toxicité des colorants textiles sur la santé humaine	19

CHAPITRE 2

ELECTROCOAGULATION

2.1 Colloïdes	20
2.1.1. Colloïdes hydrophiles	20
2.1.2. Colloïdes hydrophobes.....	20
2.3. Structure du colloïde.....	20
2.4. Coagulation	21
2.5. Flocculation	22
2.6. Procédé d'électrocoagulation	22
2.6.1.Principe de l'électrocoagulation	22
2.6.2. Mécanisme d'électrocoagulation	24
2.7. Réactions aux électrodes	24
2.8. Action de l'eau sur le fer	26

2.9 Connexions électriques.....	29
2.10. Paramètres influençant l'électrocoagulation	29
2.11. Principales lois d'électrolyse	32
2.11.1. Lois de faraday	32
2.11.2. Consommation énergétique et le rendement faradique	32
2.12. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation.....	35
2.13. Application du procédé d'électrocoagulation.....	36

CHAPITRE 3

CHAMP MAGNÉTIQUE

3.1. Champ magnétique.....	42
3.2 Aimant permanent	42
3.2.1.Caractéristiques microscopiques.....	43
3.2.2. Aimant annulaire	43
3.3. Bobine ou solénoïde	44
3.3.1. Intensité du champ magnétique	44
3.4. Action des forces électromagnétiques	45
3.4.1. Force de Lorentz	45
3.4.2. Force magnétique	46
3.5. Classification magnétique des matériaux.....	47
3.6. Application du champ magnétique.....	48

CHAPITRE 4

METHODE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction	50
4.2. Caractéristiques du méthyle orange	50
4.3. Dispositifs expérimentaux.....	52
4.3.1. Nettoyage des électrodes en fer.....	52
4.3.2. Protocole expérimentale	53
4.4. Mesure de l'absorbance UV.....	54

4.4.1. Spectre d'absorption UV- Visible.....	54
4.5. Caractérisation des Flocs	55
4.5.1. Microscope électronique à balayage (MEB-EDX)	55
4.5.2. Diffraction aux rayons X (DRX)	56

CHAPITRE 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

5.1. Introduction	57
5.2. Influence de la nature de l'électrolyte.....	57
5.2.1. Evaluation de l'effet de la nature de l'électrolyte	60
5.3. Temps d'électrolyse t_{EC}	61
5.4. Influence de la concentration de NaCl	62
5.4.1. Evaluation de l'effet de la concentration de NaCl	55
5.5. Influence de la densité de courant.....	65
5.5.1. Evaluation de l'effet de la densité de courant	68
5.6. Influence du nombre de tours.....	69
5.7. Influence du pH.....	70
5.7.1 Evaluation de l'effet du pH.....	73
5.8. Influence de la distance inter électrode.....	74
5.8.1. Evaluation de l'effet de la distance inter électrode	77
5.9. Influence de la concentration de colorant	78
5.9.1. Evaluation de l'effet de la concentration de colorant	80
5.10. Influence du type de l'agitation.....	81
5.11. Influence du type de connexion électrique.....	82
5.12. La formation des flocs	85
5.13. Caractérisation des flocs	86
5.14. Caractérisation par diffraction des rayons X	89
5.15. Suivre de l'absorbance.....	90
5.16. Le rendement faradique et la consommation de l'énergie	92
CONCLUSION.....	96
REFERENCES	98

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Potentiel électrique d'une particule colloïdale	21
Figure 2.2	Schéma de principe de l'EC	23
Figure 2.3.	Diagramme de Pourbaix potentiel-pH pour le système fer/eau à 25°C	27
Figure2.3.	Différents types de connexion des électrodes de l'EC	30
Tableau.2.5	Les résultats d'études sur le traitement des colorants azoïque	39
Figure 3.1	Cycle hystérésis représentatifs des cycles de matériaux magnétique a) doux et b) durs ; H_c : champ coercitif	43
Figure 3.2.	Structure de l'aimant annulaire (a). Equiflux (b).	44
Figure4.1	Fonctionnement de méthyle orange en réaction acido-basique	48
Tableau 4.1	Propriétés physico chimiques du méthyle orange	51
Figure 4.2	le montage de traitement de la solution par champ Electromagnétique	53
Figure.4.3	Le montage de traitement de la solution par le processus de l'EC-CM	54
Figure 4.4	La courbe d'étalonnage du méthyle orange	55
Figure 5 .1	Influence de la nature de l'électrolyte sur le taux de décoloration (a) EC (b) EC-CM, $B= 0,1 \text{ T}$, $[ES]=1\text{g/l}$, $J= 64 \text{ A/m}^2$, $d=1\text{cm}$.	58
Figure 5.2.	Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'électrolyte, $[ES] = 1 \text{ g/L}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$, $t_{EC} = 15 \text{ min}$.	60
Figure 5.3.	Evolution du taux de décoloration du MO en fonction de t_{EC} . $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ g/L}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$.	61
Figure 5.4.	Influence de la concentration de l'électrolyte sur le taux de décoloration. (a) EC. (b) EC-CM ($B=0,1 \text{ T}$), $[ES] = 1 \text{ g/L}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$.	63

- Figure 5.5. Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la concentration de l'électrolyte, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$, 15 min. 65
- Figure 5.6 Influence de la densité de courant sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[\text{SE}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 1 \text{ cm}$. 66
- Figure 5.7 Influence de la densité de courant sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[\text{SE}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 1 \text{ cm}$. 68
- Figure 5.8 Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du nombre de tours, $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 1 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $t_{\text{EC}} = 15 \text{ min}$. 70
- Figure 5.9 Influence du pH sur le taux de décoloration (a) EC (b) EC-CM ($B = 0,1 \text{ T}$), $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d = 1 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$. 72
- Figure 5.10 pH final en fonction du pH initial de l'EC-CM et l'EC, $[\text{SE}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 1 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$. 73
- Figure 5.11. Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du pH, $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d = 1 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$, $t_{\text{EC}} = 12 \text{ min}$. 74
- Figure 5.12 Influence de la distance électrode sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 7,25$. 75
- Figure 5.13 Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la distance inter-électrode, $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 7,25$, $t_{\text{EC}} = 12 \text{ min}$. 77
- Figure 5.14 Influence de la concentration de colorant sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[\text{SE}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 2 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 7,25$. 80
- Figure 5.15 Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la concentration de colorant, $[\text{ES}] = 1,6 \text{ g/l}$, $d_i = 2 \text{ cm}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $w = 279 \text{ rpm}$, $\text{pH} = 7,25$, $t_{\text{EC}} = 12 \text{ min}$ 79

Figure 5.16	Influence du type d'agitation sur le taux de décoloration, [ES]=1,6 g/l, d=2 cm, J =64 A/m ² , EC ₁ (w= 278 rpm) , EC ₂ (w=520 rpm), pH= 7,25.	81
Figure 5.17	Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'agitation, [ES]=1,6 g/l, d=2 cm, J= 64 A/m ² , EC ₁ (w= 278 rpm) , EC ₂ (w=520 rpm) ,pH = 7,25, t _{EC} =12min	82
Figure 5.18	Influence du type embranchement sur le taux de décoloration en absence de CM, [SE]=1,6 g/l, di=1cm, J =64 A/m ² , pH= 7,25, w=279rpm, [MO]= 30 mg/l.	83
Figure 5.19	Influence du type embranchement sur le taux de décoloration en présence du CM, [SE]=1,6 g/l, di=1cm, J =64 A/m ² , pH= 7,25, w=520 rpm [MO]= 30 mg/l.	84
Figure 5.20	Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'embranchement, [ES]=1,6 g/l, di=1cm, J=64 A/m ² , pH = 7,25, t _{EC} =12min.	85
Figure 5.21	La solution traitée après le traitement par l'EC et l'EC-CM.	85
Tableau 5.1	Composition élémentaire (EDX) du floc récupéré après l'EC-CM	86
Figure 5.22	Visualisation par MEB des floes récupérés après 30 minutes de l'EC-CM.	87
Figure 5.23	Analyse (EDX) du floc récupéré après l'EC-CM.	87
Figure 5.24	Visualisation par MEB des floes récupérés après 30 minutes de l'EC.	88
Figure 5.25	Analyse (EDX) du floc récupéré après l'EC.	88
Figure 5.26	Spectre analyse (DRX) du floc récupéré après l'EC-CM.	89
Figure 5.27	Evolution de l'absorbance du MO et le sous produit en fonction du temps (traitement EC-CM)	90
Figure 5.28	Evolution de l'absorbance du MO et le sous produit au en fonction du temps (traitement EC).	91

Figure 5.28	Mécanisme dégradation du méthyle orange.	92
Tableau 5.2	Le rendement faradique et la consommation de l'énergie	93

INTRODUCTION

De nombreuses filières industrielles (textiles, industrie plastique, papeterie, tannerie, etc.) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants synthétiques solubles ou pigmentaires pour colorer leurs produits ; mais les colorants synthétiques sont très importants dans l'industrie textile. Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont largement employés et représentent 60 à 70% [1].

Les vêtements contenant ces colorants azoïques toxiques parviendront ainsi jusqu'aux consommateurs ce qui présente un danger réel pour l'environnement. Par contre, le risque de contamination de nos écosystèmes relié à l'utilisation de ce type de colorant. Cependant, certains de ces colorants, qui ne sont pas éliminés lors du traitement des effluents, deviennent plus toxiques lorsqu'ils sont déversés dans les cours d'eau [2].

Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la plupart des colorants synthétiques sont peu biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour la santé et de nuisance pour l'environnement [3]. Il est, donc, primordial de limiter la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration. En général, il existe plusieurs méthodes d'épuration pour traiter les effluents pollués.

Les méthodes les plus utilisées sont principalement : les procédés d'oxydation d'avancées (POA) (UV/TiO₂, UV/H₂O₂) [4,5], qui sont fondés sur des réactions provoquées par des radicaux hydroxyles libres obtenus lors du rayonnement UV. Le procédé de coagulation/floculation nécessite une dose convenable en électrolyte chimique et suffisante pour permettre qu'un floc hydroxyde métallique et un colloïde coagulé puissent se rassembler en agrégats plus gros [5]. Cependant, ces méthodes nécessitent un apport constant en réactifs ; ces derniers conduisent à une pollution secondaire. Le procédé de la biodégradation varie en fonction des espèces microbiennes, qui permettent d'assurer une permanence de la dégradation biologique [6].

Parmi toutes les méthodes de dépollution envisageables, le procédé d'électrocoagulation (EC) est l'un des procédés les plus répandus à cause de son efficacité et permet d'employer des produits moins toxiques offrant une compatibilité environnementale et un grand intérêt économique pour les pays en voie de développement. Notre étude s'intéresse au couplage du champ magnétique (CM) à l'électrocoagulation (EC) en utilisant des électrodes en fer afin d'améliorer l'efficacité du traitement d'un colorant azoïque et réduire à la fois le rejet formé lors du traitement et la consommation de l'énergie. L'objectif de ce travail est basé essentiellement sur :

- La configuration géométrique de la cellule électrochimique, le positionnement du champ magnétique par rapport aux deux électrodes et le type de champ magnétique appliqué.
- L'étude de l'influence du champ magnétique sur l'EC est effectuée par une analyse de tous les phénomènes séparément notamment de comparer dans les mêmes conditions le taux de décoloration de méthyle orange en l'absence et en présence du champ magnétique.
- La caractérisation des floccs formés par les deux configurations en utilisant les différentes techniques

Ce travail est organisé en cinq chapitres :

- le Chapitre 1 propose une analyse théorique des colorants industriels et leur toxicité sur l'environnement,
- le Chapitre 2 décrit brièvement le procédé de l'EC et ses applications sur les colorants azoïques, le procédé d'EC semble facilement améliorable en couplant l'EC au CM ; ceci nous amène à présenter brièvement dans le Chapitre 3 les notions principales du CM et ses applications.
- Le Chapitre 4 comprend les différents modes de traitement du colorant ainsi que les méthodes d'analyses.
- Dans le cinquième Chapitre, nous donnons une analyse comparative entre les résultats de l'EC et l'EC couplée au CM. Nous nous concentrons sur l'optimisation des conditions opératoires sur la décoloration du MO. Un intérêt particulier sera accordé aux différentes techniques analytiques
- impliquées dans la caractérisation des floccs. Cette étude sera achevée avec une conclusion générale.

CHAPITRE 1

LES COLORANTS INDUSTRIELS

1.1. Introduction

Les substances colorées, d'origine végétale ou animale, sont connues depuis l'antiquité. Elles servent principalement à teindre les textiles en colorations telles qu'indigo, garance, gentiane, pourpre et cochenille. Ces textiles provenaient le plus souvent de pays lointains du Moyen-Orient, d'Asie, et d'Amérique du sud [7].

Les colorants naturels ne suffisaient plus au regard d'une industrie textile en forte évolution dans le monde entier [8]. Au Royaume-Uni, la découverte par William Henry Perkin (1856) du premier colorant synthétique, la mauvéine, qui est un dérivé de l'aniline, marqua le début d'une industrie chimique qui donnera naissance aux entreprises allemandes telles qu'Agfa, Bayé, Basf et Hoechst (1905-1952) et qui réussissaient dans la production industrielle des colorants au niveau mondial [8,9].

1.2. Caractéristiques

Le colorant peut être insoluble dans l'eau et colore ainsi la phase aqueuse. Il peut former des interactions avec la matrice comme dans le cas du mordantage de la laine ou de la soie et qui absorbe sélectivement dans la région du spectre visible ou en UV proche [10].

Les colorants possédant des bases structurales, qui facilitent le changement du niveau d'énergie sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, sont des groupes d'atomes dont les plus classiques sont : le nitro (NO_2), le diazo ($\text{N}=\text{N}$), le nitroso ($\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($\text{C}=\text{O}$), et les alcènes ($\text{C}=\text{C}$) qui facilitent la délocalisation électronique [10,11].

Les composés colorants peuvent comporter dans leurs noyaux aromatiques des groupements ionisables, comme les groupes amino ($R-NH_2$), hydroxyl ($R-OH$), carboxylique ($R-COOH$), etc. Ces groupements sont appelés les auxochromes ou comportant dans leurs doubles liaisons conjuguées des groupements bathochromes comme les groupes nitro ($R-NO_2$) et nitroso ($R-N=O$) [10].

1.3. Classification

Le colorant est défini à la fois par sa structure chimique et son affinité pour un type de fibre textile. La classification chimique, publiée par l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS, France) en 1988, montre la fréquence différente des colorants de structure azo (+++), anthraquinone (++) et triarylméthane (+) [12]. Les colorants textiles sont classés selon les différentes classes d'application [13,14]. La classification se présente comme suit :

➤ Colorants directs

Ces colorants sont appliqués directement sur les fibres cellulosiques sans intervention d'aucun mordant dans un bain neutre ou alcalin. Ils ont une faible résistance à l'humidité et nécessitent souvent des traitements complémentaires [13, 14-15].

➤ Colorants anioniques ou acides

Ces colorants comportent un ou plusieurs groupes sulfonates permettant la solubilisation dans l'eau et un groupe chromophore (groupe azo) [14,16]. Ils permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiées en bain légèrement acide [15].

➤ Colorants cationiques ou basiques

Ces colorants comprennent des structures monoazoïques, diazoïques ou des composés azines [13]. Ils sont utilisés pour teindre la laine, la soie, et les fibres acryliques avec un mordant [15,16].

➤ Colorants à mordant

Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques (Al, Fe, Co, Cr) par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre [15,16].

➤ Colorants développés ou azoïques

Les colorants azoïques sont insolubles dans l'eau et pouvant facilement pénétrer dans les fibres à l'aide d'une substance intermédiaire. Les fibres sont imprégnées par naphthol ensuite avec le sel de diazonium entraînant la formation immédiate du colorant azoïque [15,16].

➤ Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence du soufre ou de sulfures et ils sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture passe par une réduction alcaline présentant de l'affinité pour les fibres. Après la teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre [15,16].

➤ Colorants de cuve

Ces colorants sont appliqués sous forme réduite et soluble. Ils sont ensuite ré-oxydés en leur forme originelle insoluble. Une fois absorbés par la fibre, ils ont une grande résistance à l'humidité et sont utilisés pour teindre le coton, le lin, et les fibres [13, 15-16].

➤ Colorants réactifs

Ces colorants comportent un groupement chromophore avec une structure azoïque ou anthraquinonique et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec des fibres [15,16].

➤ Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont partiellement solubles dans l'eau. Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinonique et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide [13,16].

➤ Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. La fixation à la surface des fibres est réalisée à l'aide d'un liant approprié [14,16].

➤ Colorants métallifères

Ces colorants contiennent un atome métallique (Cr, Ni, Co) associé à une ou deux molécules. Le complexe formé est précipité dans la fibre de façon subséquente [14 ,16].

➤ Colorants d'oxydation

Ces colorants sont formés dans la fibre par l'oxydation des groupements aromatiques amines et aminophénols. Pour des raisons de toxicité, ces colorants ne sont pas utilisés [14,16].

1.4. Impact des colorants textiles sur l'environnement

Les problèmes relatifs à l'environnement, en particulier les problèmes de pollution chimique, se sont devenus une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités publiques [16]. La pollution de l'eau est le principal problème environnemental que pose l'industrie textile non seulement en raison des risques potentiels pour la santé de l'être humain mais aussi de la forte visibilité des colorations produites [17]. Une part importante de cette pollution est imputable aux rejets de lavages issus des opérations de préparation et de la teinture à la continue, aux déchets alcalins provenant des opérations préparatoires et aux résidus d'opération de teinture discontinue contenant de grandes quantités de sel et d'acide [18].

Ces effluents contiennent des substances eutrophisantes qui apportent un accroît de la matière organique aux milieux aquatiques et qui les déstabilisent en favorisant l'accroissement des végétaux au détriment des autres espèces habitant ces milieux [19]. Comparés à beaucoup d'autres branches, les effluents du textile constituent une source relativement mineure de la pollution atmosphérique ; en effet, les chaudières des usines textiles produisent, en général, des NO_x et SO₂ [20]. Les colorants sont difficiles à dégrader dans le milieu naturel. De nombreuses études ont montré la capacité des microorganismes (bactéries, champignons, levures) à dégrader et minéraliser les colorants textiles dans des conditions particulières [11,18-20]. La biodégradation des colorants azoïques dépend essentiellement de la structure du colorant car il a été observé que les

colorants monoazoïques et diazoïques se décomposent plus facilement que les colorants polyazoïques, tétraazoïques et triazoïques [18].

L'effet de décoloration à la lumière varie selon la nature du colorant [22]. Plusieurs facteurs contribuent invariablement à la dégradation à la lumière : intensité lumineuse et ultraviolette, les conditions du milieu ambiant, la nature de substrat, le mordant utilisé et la méthode d'application. Des études ont montré que les colorants naturels jaunes avec des mordants au chrome, au cuivre, et au fer se décolorent moins rapidement que leur équivalent avec l'étain ; par contre, des tissus de coton ou en fibre teints en brun ont été complètement dégradés par l'usage de tannins où le colorant au soufre est combiné à un mordant au fer [21,22].

La photo-décomposition des colorants par irradiation d'ultraviolets est généralement lente dans l'environnement mais elle peut être accélérée en présence des matières humiques [23]. Le taux de la photo-décomposition dépend des niveaux d'oxygène, du pH, de l'intensité lumineuse et de la structure du colorant [24].

1.5. Toxicité des colorants textiles sur la santé humaine

Les colorants vestimentaires les plus allergisants sont des colorants dispersés surtout du type d'azoïques et anthraquinones qui sont très loin devant les non dispersés [12,13-25]. Le naphtol a été responsable de la dermatite de contact pigmentée chez les travailleurs d'une usine textile au Mexique dans les années 1970 ou d'eczéma de contact souvent pigmentogènes chez les consommateurs [13]. De nombreuses études indiquent que certains colorants azoïques sont pro-cancérigènes chez les animaux de laboratoire [26].

CHAPITRE 2

ELECTROCOAGULATION

2.1 Colloïdes

Les colloïdes sont des substances plus ou moins instables et généralement amorphes. Elles constituent avec leurs solvants des solutions offrant des caractères très particuliers, du type des colles liquides. En fait, cet état est lié à un ordre de grandeur des particules matérielles, qui peuvent présenter des dimensions très différentes. On distingue deux types de colloïdes [27].

2.1.1. Colloïdes hydrophiles

Les colloïdes hydrophiles sont constitués de substances présentant des affinités pour l'eau : ce sont des composés organiques pourvus de groupements fonctionnels hydrophiles : OH, COOH, NH₂, SH...etc. En milieu aqueux, les colloïdes hydrophiles fixent au niveau des groupements fonctionnels de nombreuses molécules d'eau. En raison de cette caractéristique, de tels colloïdes sont parfois appelées colloïdes réversibles. La coloration peut être le fait de molécules polaires en solution vraie et de dimension comprise entre 3,5 et 10 nm. Celle-ci est généralement un peu plus petite que celle des particules responsables de la turbidité. Les particules responsables de la coloration sont hydrophiles [28].

2.1.2. Colloïdes hydrophobes

Les colloïdes hydrophobes sont constitués de substances présentant peu d'affinité pour l'eau. Ce sont des assemblages des molécules, de petits fragments de solide avec une certaine structure cristalline. On parle alors de dispersion microcristalline ou colloïdes suspensoïdes [27,28].

2.3. Structure du colloïde

Dans les suspensions colloïdales, présentes dans les eaux naturelles, la majorité des particules sont chargées négativement (Figure 1). Ces charges, dites primaires, attirent les contre-ions présents en solution dans l'eau, lesquels s'adhèrent fortement à la particule par attraction électrostatique et attirent à leur

Tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs (Figure 1). Les contre-ions captés sont disposés en une couche fixe appelée la couche de Helmholtz se déplacent avec le colloïde dans le liquide (Figure 1). Au-delà de la couche fixe, se situe une couche diffuse appelée la couche de Gouy-Chapman (Figure 1). Dans cette couche diffuse, depuis l'endroit du plan de cisaillement des contre-ions, la concentration de ces derniers décroît graduellement, tandis que celle des iso-ions augmente (Figure 1) [28].

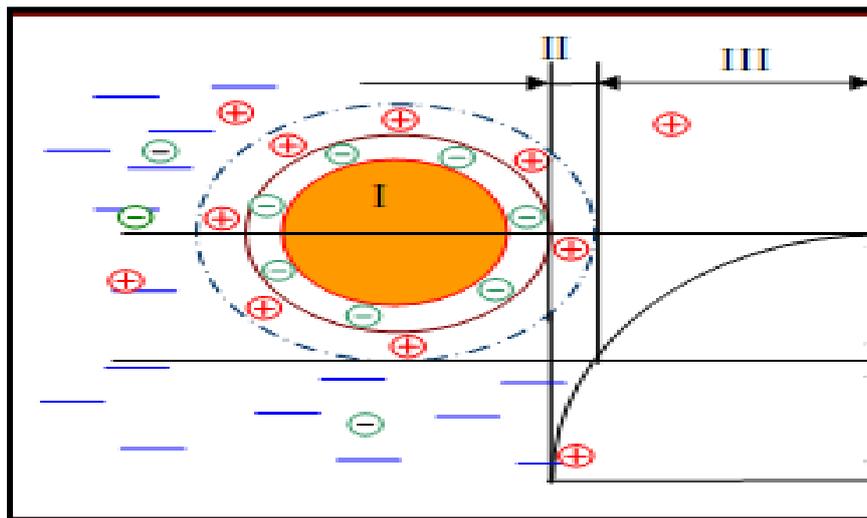


Figure 2.1 : Potentiel électrique d'une particule colloïdale [30].

- I : Particule colloïdale
- II : Couche de Helmholtz
- III : Couche de Gouy-Chapman

Dans la couche fixe (Helmholtz), le potentiel électrique décroît linéairement dans la partie diffuse de la double couche. L'épaisseur de la couche de Helmholtz équivaut approximativement aux dimensions des ions. Immédiatement au-delà de cette distance, se situe le plan de cisaillement, qui sépare la couche fixe par rapport à la couche diffuse. La différence de potentiel entre ce plan et l'eau est appelée le potentiel Zeta ou bien le potentiel électrocinétique [18, 28-29].

2.4. Coagulation

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les unes des autres, et par conséquent, à les stabiliser dans la solution. Le but principal de la coagulation est

donc de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. Cette dernière peut notamment être obtenue par neutralisation de leurs charges électriques. Les principaux coagulants employés sont le sulfate d'aluminium et les sels de fer (sulfate ferrique ou chlorure ferrique) [18,29].

2.5. Flocculation

Quant à elle, la *flocculation* permet l'agrégation des particules de colloïdes granulaires sous forme de flocons formés lors de l'étape de coagulation. C'est un processus qui favorise le contact entre les particules colloïdales déstabilisées et leur agglomération. On peut distinguer les flocculants par leur nature (minérale ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, ou non ionique) [18,29].

2.6. Procédé d'électrocoagulation

Au tournant du XIX^e siècle, l'électrocoagulation (EC) a été considérée comme une technologie prometteuse permettant d'améliorer l'efficacité de recyclage de l'eau [31]. En 1889, la première station d'épuration fut construite pour le traitement de l'eau à Londres [32]. Un brevet a été déposé aux Etats-Unis en 1909 pour la purification des eaux usées par l'électrolyse en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Dans les années 1970, le processus d'EC est devenu de plus en plus populaire en Europe, en Amérique du Sud et en Russie. Il a été utilisé principalement pour le traitement de l'eau de surface et la production de l'eau potable. En effet, plusieurs études ont démontré son efficacité sur divers polluants [31,33].

2.6.1. Principe de l'électrocoagulation

L'EC est un procédé complexe faisant intervenir de nombreux phénomènes physiques et chimiques en utilisant des électrodes sacrificielles pour fournir des ions dans l'effluent. Le passage d'un courant alternatif ou continu à travers des électrodes a pour effet de déstabiliser les ions ou les contaminants en suspension par l'attraction électrostatique. La dissolution des électrodes solubles (Fe/Al) correspond à la production des ions métalliques hydrolysés immédiatement en hydroxydes de fer ou d'aluminium. Les anodes consommables sont utilisées continuellement pour produire des complexes hydroxydes, qui sont

des agents coagulants. La coagulation se produit lorsque les cations métalliques sont combinés avec les particules colloïdales. En effet, la coagulation se fait une fois que ces particules ont migré vers l'anode, par le mouvement électrophorétique, du fait qu'elles possèdent habituellement une charge électrique négative à leur surface [29, 34-35].

Les contaminants présents dans l'effluent d'eau sont traités soit par (1) la réaction chimique et la précipitation, soit par (2) l'attraction électrostatique suivie d'une coagulation. Ils sont ensuite éliminés par décantation, ou électroflottation, et filtration (Figure 2) [34,35]. Les principales étapes impliquées durant l'EC sont (Figure 2)

:

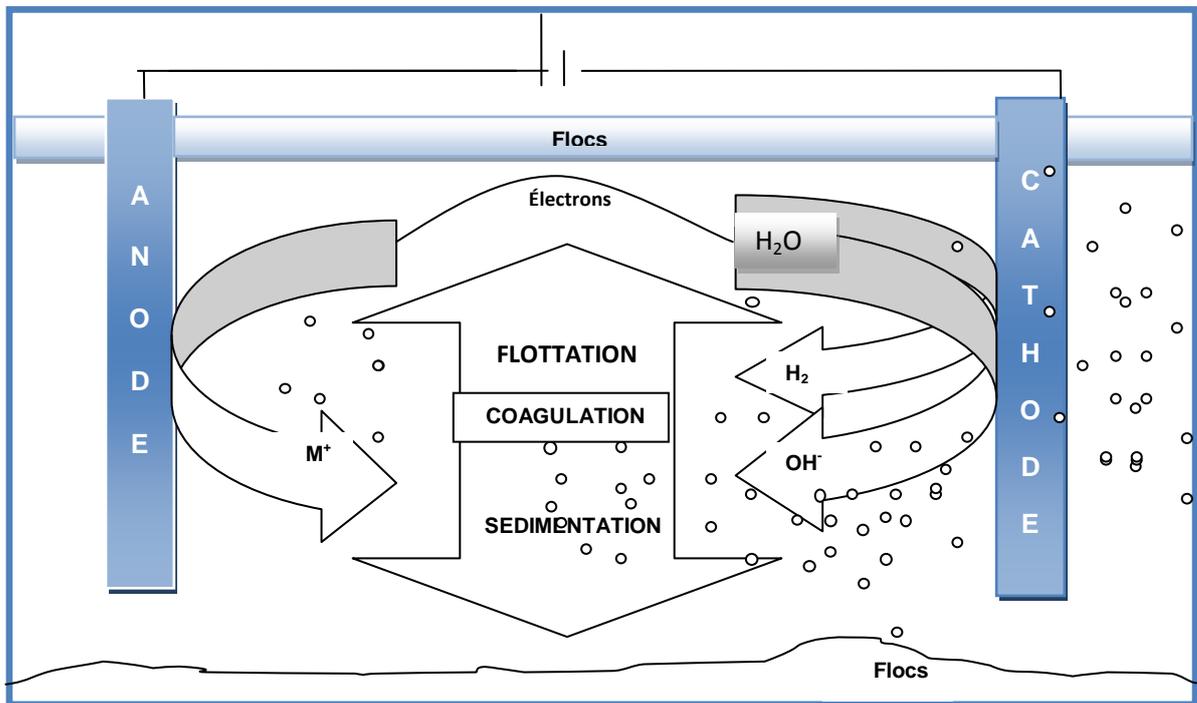


Figure 2.2 : Schéma de principe de l'EC [36].

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- La déstabilisation des contaminants et de la suspension particulaire, avec la rupture des émulsions.
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former des flocons.

2.6.2. Mécanisme d'électrocoagulation

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants et des particules en suspension ainsi que la cassure des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffusée autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau usée par les coagulants produits par la dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Dans la zone située près de la particule, les forces de Van der Waals sont assez importantes pour neutraliser la force de répulsion provoquant ainsi la coagulation.
- Formation des floccs : les floccs sont formés par l'agglomération des particules colloïdales restantes dans le milieu aqueux.
- Electrolyse de l'eau usée : Elle produit un dégagement des microbulles capables de faire remonter les matières en suspension à la surface [34,37].

2.7. Réactions aux électrodes

Le montage le plus simple comporte un réacteur d'EC muni d'une anode et d'une cathode (Figure 2). Si on applique une différence de potentiel électrique entre deux électrodes d'un métal convenable, immergées dans une solution d'un chlorure alcalin, il se produit une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. Les mécanismes d'élimination des ions par l'EC sont expliqués par deux exemples spécifiques concernant l'aluminium et le fer car ces deux métaux sont les plus utilisés dans la clarification des eaux usées [38]. Les réactions principales se déroulent avec des électrodes en fer selon deux mécanismes proposés [37,38]

Mécanisme 1:

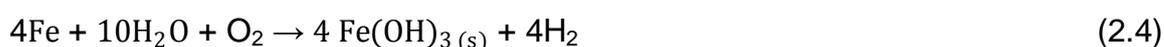
Anode :



Cathode :



Réaction globale :



Mécanisme 2 :

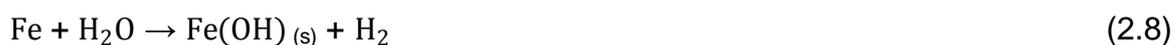
Anode :



Cathode:



Réaction globale :



Au voisinage de la cathode, la réduction des protons dans le milieu acide (2.3) ou la réduction de l'eau dans le milieu alcalin (2.7) provoquent la formation de l'hydrogène gazeux dont le dégagement permet la flottation des matières en suspension [37,39].

En plus, lors d'une réaction de réduction, la consommation des ions H^{+} réaction (2.3) ou la production des ions OH^{-} (2.7) provoquent une augmentation du pH pendant l'électrolyse [39].

La dissolution du fer conduit à la formation des ions ferreux Fe^{2+} à travers les réactions (2.1) et (2.5). Les ions ferreux précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, à un pH supérieur à 5,5, restant en équilibre avec les ions Fe^{2+} jusqu'à pH 9,5 ou avec les mono-complexes tels que : $\text{Fe}(\text{OH})^{+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^{-}$ à un pH plus élevé.

En présence de l'oxygène, les ions Fe^{2+} s'oxydent en hydroxyde ferrique insoluble $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ selon la réaction (2.2). Les hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ formés restent dans la solution aqueuse sous forme d'une suspension gélatineuse, permettant d'éliminer les polluants de l'eau usée soit par complexation, soit par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation. Dans le mode de complexation de surface, le polluant agit comme un ligand (L), selon la Réaction (2.9) [37,39] :



Cependant, les ions ferreux peuvent s'oxyder en milieu acide pour donner naissance à des ions ferriques Fe^{3+} selon la Réaction (2.10) [40] :



D'autre part, les floccs insolubles peuvent être en équilibre avec les mono-complexes tels que Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ selon le pH de la solution [40]. En plus, l'hydratation des ions Fe^{3+} forme des complexes selon le pH de la solution. Les mono-complexes tels que : $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ peuvent être présents sous des conditions acides [37,38] suivant les Réactions (2.11), (2.12) et (2.13), respectivement :



Sous des conditions basiques, des ions $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_6^-$ peuvent aussi exister ; par conséquent, l'EC des espèces aussi bien cationiques qu'anioniques est possible en utilisant des électrodes en fer [37,38].

2.8. Action de l'eau sur le fer

Pourbaix [41] a étudié les conditions d'équilibre entre le fer et les divers composés que l'on peut obtenir en présence de l'eau naturelle. Selon le diagramme potentiel d'électrode - pH (Figure 3), on peut donner des courbes d'équiconcentrations en ions Fe^{2+} . Si l'on admet que la concentration 10^{-6} ion-g/L soit 0,056 mg/L constitue une limite pratique de corrosion, on constate trois domaines :

- Une zone de corrosion.
- Une zone de passivation, dans laquelle le fer se recouvre d'un film protecteur, c'est ce qui se passe en milieu aqueux à pH élevé ou en milieu oxydant alcalin.

- Une zone d'immunité thermodynamique dans laquelle le fer, à l'état nu, se trouve protégé, c'est le domaine de la protection cathodique [41].

Les zones du diagramme indiquent les conditions de pH et de potentiel pour lesquelles une espèce est thermodynamiquement stable. Ainsi, en milieu acide, et pour des potentiels autour de 0 V, c'est l'ion ferreux Fe^{2+} qui est la substance stable. Par contre, à des potentiels très négatifs $< -0,8$ V, la substance stable est le fer qui, alors, n'est pas corrodé. Le potentiel standard du fer est $-0,44$ V en contact avec la solution aqueuse pour un $\text{pH} < 6$ [41].

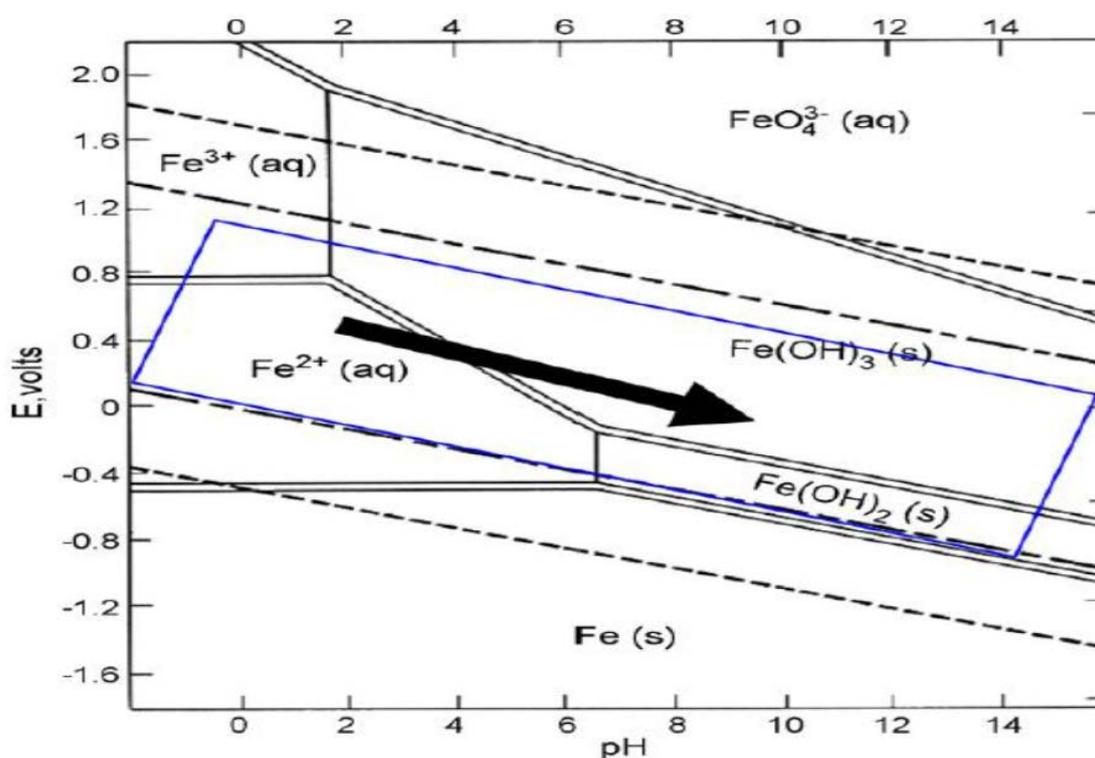


Figure 2.3 : Diagramme de Pourbaix potentiel-pH pour le système fer/eau à 25°C [42].

La présence des ions Fe^{3+} est favorisée par un pH faible et celle de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par un pH élevé. La présence des ions Fe^{3+} à de très faibles concentrations est indépendante de tout couple redox. Le précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ est formé, par la suite, sous l'action de l'oxygène sur les ions de Fe^{2+} en milieu alcalin [43,44] L'oxydation électrochimique du fer peut donner naissance à des complexes polymériques qui sont : $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$,

$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ selon le pH du milieu (Figure 3). Ces derniers ont une forte affinité pour des particules dispersées [45].

D'autre part, le fer peut former à basse température de l'hématite Fe_2O_3 (rouille rouge brune) et à la température élevée de la magnétite Fe_3O_4 (rouille noire) ou le minéral formé dans la nature au plus profond de la croûte terrestre. Ces deux oxydes ont considérablement une cristallographie et des propriétés physiques différentes. La magnétite est ferromagnétique et l'hématite est non magnétique [46]. Les oxydes se forment en surfaces de l'acier dans l'ordre suivant :

- la première couche, c'est de l'oxyde ferreux (FeO), est très mince et s'adhère fortement au métal,
- la deuxième couche, c'est de la magnétite Fe_3O_4 , à caractère très fragile, se dépose sur l'oxyde ferreux et,
- la troisième couche, c'est de l'hématite Fe_2O_3 , est le plus dur des oxydes de fer [47].

Le pH basique d'un milieu dépend de l'activité des espèces ioniques, ceci est assuré par la restriction imposée par d'autres équilibres, par exemple la coexistence entre le fer et la magnétite (Fe_3O_4) [49] :



Dans la zone de corrosion, le pH augmente et la solubilité de l'oxyde diminue jusqu'à ce l'oxyde solide va progressivement précipiter à partir d'une solution saturée. L'oxyde est le produit d'une réaction d'électrode [48] :



L'équilibre de l'oxydation de la magnétite en hématite est atteint avec l'équation de la réaction et du potentiel d'équilibre de la manière suivante [49] :



Les ions Fe^{2+} s'oxydent en hématite par une réaction d'électrode [48] :



La rouille est formée par déshydratation des hydroxydes, suivant ces réactions [49] :



D'autre part, ce qui est intéressant, en termes de mécanismes réactionnels, est que la formation des sous-produits suivants : hématite, oxyde ferreux, magnétite, goethite (FeOOH), et lepidocrocite ($\gamma - \text{FeOOH}$) ont été identifiés durant le procédé de l'EC [36,37].

2.9. Connexions électriques

Généralement, une cellule d'EC à deux électrodes n'est pas toujours adaptée pour le traitement des eaux usées, du fait que le taux de dissolution du métal n'est pas exploitable. L'utilisation des électrodes de grandes surfaces est donc indispensable. L'amélioration de la performance d'EC est nécessaire pour des applications industrielles ou des installations de moyenne échelle. Ceci se fait en utilisant les cellules électrochimiques, montées en série ou en parallèle, seules ou associées à d'autres types de procédés (procédés hybrides) [34,50].

➤ Connexion mono-polaire en parallèle

La Figure 4(a) montre une cellule d'EC avec une paire d'anodes placées entre deux électrodes parallèles qui sont reliées à une source de courant continu. Le courant est partagé entre toutes les électrodes en fonction de la résistance des cellules individuelles. Ce type de procédé nécessite une faible différence de potentiel en comparaison avec la connexion en série [50].

➤ Connexion mono-polaire en série

La Figure 4(b) montre une cellule d'EC avec une paire d'anodes interconnectées de l'une à l'autre et n'a pas d'interconnexion avec les électrodes extérieures. La différence de potentiel est plus importante puisque la résistance des cellules est plus élevée [50].

➤ Connexion bipolaire en série

Comme la montre la Figure 4(c), il n'y a pas de connexion électrique entre les électrodes intérieures, seules les électrodes extérieures sont connectées par une alimentation électrique. Les électrodes externes sont mono-polaires et les électrodes intérieures sont bipolaires. Ce mode de connexion a une configuration simple ce qui facilite la maintenance pendant le fonctionnement [50].

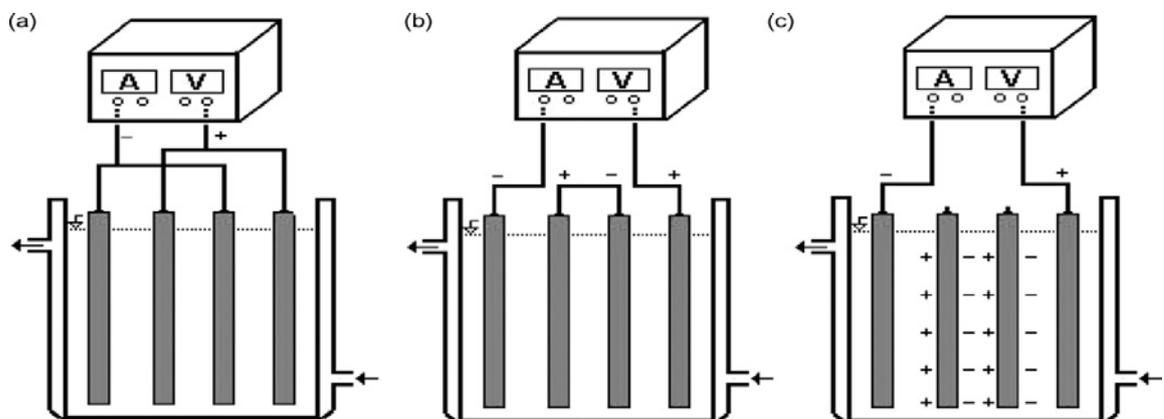


Figure 2.4: Différents types de connexion des électrodes de l'EC [50].

2.10. Paramètres influençant l'électrocoagulation

➤ Densité de courant

La densité de courant est un paramètre de fonctionnement important en EC car c'est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement. La densité de courant détermine la dose du coagulant et le taux de production des bulles de gaz. La densité de courant suggérée pour que le système fonctionne pendant une longue période de temps sans maintenance est de $20-25 \text{ A/m}^2$ sauf s'il existe des mesures prises pour le nettoyage de la surface des électrodes. La sélection de la

densité de courant doit être réalisée avec d'autres paramètres tels que : le pH, la température, et le débit afin d'assurer un rendement de courant élevé. Le rendement du courant électrique pour les électrodes en aluminium peut être 120-140% tandis que pour les électrodes en fer il est environ 100% [34].

Le rendement du courant dépend de la densité du courant ainsi que le type des anodes et leur amélioration par l'application d'un champ sonore à basse fréquence permet d'atteindre un taux de 160% en utilisant des électrodes en fer [51].

➤ Conductivité

La conductivité représente la capacité d'une solution à conduire le courant électrique [53]. Une forte valeur de la conductivité correspond à une charge élevée en sels minéraux dessous. Lorsque la conductivité est faible, la résistance au passage du courant électrique est forte et la tension appliquée entre les électrodes augmente. Généralement, le chlorure de sodium est ajouté en vue d'augmenter la conductivité électrolytique. L'électrolyse du chlorure de sodium peut également former du chlore actif qui contribue à la désinfection de l'eau. L'addition de Cl^- permet également de réduire l'effet négatif de CO_3^{2-} et SO_4^{2-} car leurs présences conduisent à la déposition de Ca^{2+} et Mg^{2+} et la formation d'une couche d'oxyde qui diminue le rendement du courant. Il est donc recommandé que la présence de 20% de Cl^- soit assurée pour un fonctionnement normal de l'EC. Cependant NO_3^- est généralement présent dans l'eau mais pratiquement n'a pas d'effet sur le processus de l'EC [34].

➤ Potentiel hydrogène

Le pH de la solution détermine la spécification d'ions métalliques et l'état d'autres espèces en solution et la solubilité des produits formés. Ainsi donc, le pH de la solution influe sur le rendement global et l'efficacité de l'EC [53].

2.11. Principales lois d'électrolyse

2.11.1. Lois de faraday

L'analyse coulométrique réside dans l'application de la première loi de Faraday : la quantité de la matière produite ou consommée par une réaction

électrochimique à une électrode est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant à l'électrode. La masse produite ou consommée peut être calculée par la loi de Faraday à partir de l'intensité de courant ayant traversé une cellule pendant la durée de l'électrolyse [54,55] :

$$\Delta M_{théo} (g) = \frac{I t_{EC} M}{n F} \quad (2.22)$$

La concentration de l'ion étudié dans la cellule électrolytique est exprimée par la relation (2.23) [39] :

$$W(g/mol) = \frac{I t_{EC} M}{n F V} \quad (2.23)$$

Avec :

I : Intensité du courant imposé (A).

t_{EC} : Durée d'électrolyse (s).

M : Poids moléculaire de l'élément considéré (g/mol).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

V : Volume d'effluent à traiter (m^3).

2.11.2. Consommation énergétique et le rendement faradique

La consommation de l'énergie électrique et le rendement faradique sont des paramètres économiques importants dans le processus de l'EC. L'énergie consommée au cours de la réaction électrochimique est donnée suivant les relations (2.24) et (2.25) [54,56] :

$$E (kwh) = U I t_{EC} 10^{-3} \quad (2.24)$$

$$E(kwh/m^3) = \frac{U I t_{EC} 10^{-3}}{V} \quad (2.25)$$

La consommation de l'énergie électrique spécifique (*CEES*) est calculée en fonction de la masse de l'électrode consommée au cours de l'EC [54,57] :

$$CCES(kwh / kg_{Fe}) = \frac{n F U}{3.610^3 M \phi} \quad (2.26)$$

La loi de Faraday devrait être parfaitement vérifiée mais dans la pratique on observe fréquemment des écarts qui résultent des réactions parasites se produisant en même temps. Ainsi donc, il est possible d'estimer la masse d'électrode réellement produite et d'en déduire un rendement faradique [54] :

$$\Phi = \frac{\Delta M_{exp}}{\Delta M_{théo}} 100 \quad (2.27)$$

Avec :

$\Delta M_{théo}$: Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g).

ΔM_{exp} : Masse expérimentalement produite ou dissoute (g).

Le rendement faradique peut être exprimé en termes de la quantité de l'électricité en utilisant la relation (2.26) [33] :

$$\Phi_F = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire n mole de produit p}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant électrolyse}} 100 \quad (2.28)$$

$$\Phi_F = \frac{I_{théorique}}{I_{consommé}} 100 \quad (2.29)$$

Le rendement faradique peut également s'exprimer en termes d'énergie selon la relation (2.28) [3] :

$$\Phi_F = \frac{\text{Energie minimale pour produire n mole de produit p}}{\text{Energie réellement consommée pendant électrolyse}} 100 \quad (2.30)$$

$$\Phi_F = \frac{I_{théorique} E_{Eq}}{I_{consommé} E_{APP}} 100 \quad (2.31)$$

Avec :

E_{Eq} : Potentiel d'équilibre, $E_{Eq} = \varphi_{anode} - \varphi_{cathode}$

φ : Potentiel d'abandon des électrodes ($i = 0$).

E_{App} : Tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport E_{Eq}/E_{App} représente le rendement des tensions R_T . On peut aussi écrire le rendement énergétique comme suit :

$$R_E = R_T \times \varphi \quad (2.32)$$

Lors d'une électrolyse, la différence de potentiel E_{App} qu'il faut réellement appliquer aux bornes de la cellule est constituée par la somme de plusieurs termes [33,58]

$$E_{App} = E_{Eq} + \sum \eta + IR \quad (2.33)$$

Avec :

$\sum \eta$: Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V).

IR : Chute ohmique (V).

E_{Eq} : Correspondant à la différence des potentiels d'abandon à courant nul de l'anode et de la cathode. Il s'agit de la différence de potentiel théoriquement nécessaire pour que les réactions d'oxydoréduction aient lieu. Le potentiel d'équilibre peut être évalué à partir de la loi de Nernst qui emploie les potentiels de réduction standard φ de chacune des demi-réactions, la température de la solution et la concentration des espèces chimiques présentes dans le système [59] :

$$\varphi = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_R} \quad (2.34)$$

Avec :

R : Constante des gaz parfaits (8,31 J/K.mol).

T : Température (°K).

n : Nombre des électrons transférés par les demi-réactions.

C_0 et C_R : Concentrations (mol/L) des formes oxydée et réduite du couple redox.

La somme des surtensions $\sum \eta$ exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Elle caractérise les différentes étapes de la réaction électrochimique. La chute ohmique IR , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. On peut écrire, dans le cas des électrodes planes, l'équation suivante [33,58] :

$$IR = \frac{I d}{Ak} \quad (2.35)$$

Avec :

I : intensité imposée (A).

d : distance entre les électrodes (cm).

A : surface active de l'électrode (cm²).

k : conductivité de la solution (S.cm⁻¹).

2.12. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

✓ **Avantage :**

1-L'EC nécessite un équipement simple [60].

2-L'EC est une technique efficace pour le traitement des eaux usées sans aucune variation, d'une manière générale, de la conductivité initiale. Ceci permet de limiter la possibilité de la pollution secondaire causée par des produits chimiques supplémentaires [60].

3-Le procédé de L'EC permet d'éliminer les colloïdes les plus fins. Les particules chargées ont une grande possibilité d'être coagulées sous l'action du champ électrique qui les met en mouvement. Comparée à la coagulation chimique, qui nécessite des quantités de coagulant plus élevées ainsi que la quantité de la boue qui est relativement plus grande [61],

4-l'EC présente des avantages certains. Réellement, les boues produites par l'EC sont plus denses et hydrophobes. Cela rend la décantation, la flottation, et la filtration plus aisées et permet de réduire le volume des boues [62].

5-La désinfection des eaux contaminées par le procédé de l'EC permet la destruction des bactéries pathogènes, des virus, et des protozoaires. L'efficacité du traitement augmente en présence des ions des chlorures, dans la solution, comme support électrolytique [63,64].

6-La technique de l'EC peut être facilement utilisée dans les régions rurales grâce à l'utilisation des panneaux solaires fixés à l'appareil pour fournir de l'énergie nécessaire [62].

7-Le procédé de l'EC permet une amélioration du traitement des effluents contenant les polluants lentement biodégradables [65,66].

8-Les bulles d'air peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés [65].

✓ Inconvénients

1-Les électrodes sacrificielles sont dissoutes dans les eaux usées à la suite d'une oxydation ; ceci nécessite le remplacement régulier des électrodes [62].

2-La conductivité faible est souvent accompagnée par la passivation où un film imperméable se forme sur la surface de l'électrode ; ceci provoque une perte de l'efficacité de l'EC et la consommation excessive de l'électricité [62,65].

3- La présence des ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode ; ceci augmente la résistance de la cellule [67].

4- Les coûts d'investissement sont relativement élevés, mais les frais d'exploitation sont également moindres par rapport aux autres techniques [65].

2.13. Application du procédé d'électrocoagulation

L'EC est considérée comme un moyen technique potentiellement efficace pour réduire la pollution des effluents. L'EC suscite un intérêt croissant en raison

de son large domaine d'application incluant la défluoruration des eaux du Sud Algérien [68], le traitement des eaux souterraines contaminées par les nitrates [69] et des phosphates [70] provenant des activités agricoles. L'EC est également utilisé pour le traitement des eaux usées de papeteries chargées en composés phénoliques et en lignines [71], des eaux usées hautement riches en matières organiques provenant d'abattoir [72], des effluents issus de l'industrie agro-alimentaire contenant essentiellement des matières grasses [73,74], des émulsions d'huile de coupe [75], des effluents de l'industrie de transformation du marbre caractérisées par une teneur élevée en matière en suspension [76], des métaux lourds présents dans les eaux usées qui sont généralement Cu, Zn, Ni et Mn [77], et des lixiviats récupérés de la décharge de Oued Smar [78].

D'autre part, le traitement des eaux usées de l'industrie des textiles a fait l'objet de nombreuses études. Les résultats des études réalisées sur les colorants montrent que l'efficacité d'abattement en termes de demande chimique en oxygène (DCO), de couleur, et de turbidité dans différentes conditions opératoires pourrait réduire considérablement la pollution de l'eau par les colorants [79].

Le tableau 2.5 montre le résumé des résultats d'études sur le traitement des colorants azoïques. L'application du procédé de l'EC sur des solutions contenant des colorants a permis d'atteindre un taux maximum de décoloration de 98,5% [80]. En fait, la qualité du traitement est influencée par certains paramètres opératoires comme le pH, la conductivité, le type d'effluents à traiter, le type d'électrodes à utiliser, la distance inter-électrode, le temps d'EC, la densité du courant, et la composition minérale et organique de ces effluents. Les électrodes en fer et en aluminium sont les plus utilisées dans le procédé de l'EC, en raison de leurs disponibilité, et peuvent produire des oxydes métalliques / hydroxydes / oxyhydroxydes, présentent d'excellentes propriétés d'adsorption des espèces. Le tableau 2.5 indique que l'efficacité du traitement des colorants azoïques augmente, lorsque l'EC est combinée avec l'électro oxydation ou avec le procédé d'adsorption [84,98].

Le pH initial reste généralement le principal paramètre qui contrôle la performance de l'EC [81,82]. Le processus de l'EC a été développé par Kim *et al.* [82] pour traitement d'un effluent textile contenant des colorants réactifs. Ils ont

montré que l'utilisation de sept électrodes en aluminium dans un réacteur d'EC en régime continu a permis d'atteindre un taux d'abattement de la DCO allant jusqu'à 51%.

Can *et al.*, cités en [80], ont proposé le procédé de l'EC en utilisant des électrodes en aluminium pour la décoloration d'une solution contenant du colorant réactif (Remazol Red RB 133). Ils ont montré que le taux de décoloration diminue, lorsque le pH passe de 5 à 9 et lorsque la concentration du colorant augmente de 100 à 1000 mg/L le taux d'abattement diminue de 90 à 70%. Mollah *et al.* [39] ont montré que les électrodes en fer dans un réacteur de l'EC en régime continu ont permis d'améliorer la décoloration d'une solution contenant l'orange II. Les conditions optimales ont conduit à un taux d'abattement atteignant 98,5% à un pH 7,5 et une concentration du colorant de 10 mg/L.

D'autre part, l'EC peut être aussi combinée avec d'autres procédés. En effet, l'étude de la dégradation du méthylorange a été réalisée par le processus de l'électro-oxydation catalytique combiné à l'EC avec des électrodes en fer dans le but de réduire la DCO et la turbidité. Cependant, les résultats d'une étude [83] ont montré que la présence du catalyseur (kaolin modifié) dans le système de l'EC permet d'atteindre un taux d'abattement de la DCO de 89,7% au bout de 60 min à un pH 5 ainsi que le taux de décoloration de 100% [83].

Etude comparative de l'efficacité de la décoloration de la solution contenant Acide bleu 9 par les procédés d'oxydation avancée : UV/Nano-TiO₂, Fenton, Electro-Fenton, Fenton-Like et le procédé de l'EC montre que le classement de taux de décoloration est dans l'ordre suivant : Fenton > EC > UV /Nano-TiO₂ > Fenton -like > Electro-Fenton. La comparaison de performance des procédés montre que l'EC et Fenton permettent d'atteindre des taux de décoloration 98% au bout de 8 min à un pH d'environ 6 et 97% au bout 2 min à pH < 3,5, respectivement [84].

Tableau 2.5 : les résultats d'études sur le traitement des colorants azoïques

colorant azoïque	méthode de traitement	conditions opératoires	Efficacité de traitement	Le type de réacteur	Réf
Orange II	EC	densité de courant (J): 15 mA / cm ² conductivité 7,5 ms / cm, concentration de colorant (CC) : 50-200 mg/l pH (Fe, AL) : 7,1	Taux de décoloration Al : 87,5 % Fe : 90,7%	EC en batch les électrodes en Al/Al et Fe /Fe	[85]
Bleu Basique 3 : (BB3) et Rouge basique 46 : (BR46)	EC	J : 60 mA / cm ² conductivité 8 ms/cm, CC : 20-80 mg/l pH : 5,8	DCO : BB3 > 75% BR46 > 99%	EC en batch les électrodes en Fe/Fe	[82]
Orange II	EC	J : 119.62-398.72 A/m ² conductivité 3.76-10.53 ms / cm, CC : 10-30 mg/l pH : 7,3-8,2	Taux de décoloration : 85,5 %	EC en continu débit : 350-600 ml/l les électrodes en Fe/Fe	[39]
C.I. Rouge acide 14 (AR14)	EC	J: 102 A/m ² C _{Nacl} : 10 g/l, CC : 50 mg/l pH : 7 ,25	Taux de décoloration : 93,35 %	EC en batch les électrodes en Fe/Fe	[86]
Méthyle Orange (MO)	EC	DC : 185 A/cm ² conductivité : 9,4 ms/cm, CC : 125 mg/l pH : 7,4	Taux de décoloration : 97%	EC en batch les électrodes en Al/Al	[87]
Levafix Orange E3	EC	J : 100 A/m ² conductivité : 75 μS / cm, CC : 100-300 mg/l pH : 6,4	Taux de décoloration : 95 %	EC en batch les électrodes en Al/Al	[88]

Noir Réactif 5	EC	J: 4,57 A/cm ² C _{NaCl} : 3000 mg/l, CC : 40- 100mg/l pH : 5	Taux de décoloration : 98%	EC en batch les électrodes en Fe/Fe	[89]
Effluent textile	EC- Electro oxydation	J : 30 A/cm ² conductivité: 4490 μ mhos/cm, DCO : 1316 mg/l pH : 7,3 Électro oxydation J : 2,72-4,53 A/cm ² DCO : 428 mg/l	EC : DCO : 428mg/l Électro-oxydation DCO : 50mg/l	EC en batch les électrodes en Al /Al Électro-Oxydation : graphite	[90]
Orange II	EC	J: 120A/m ² C _{NaCl} : 4000 mg/l, CC : 10 mg/l pH : 5,3	Taux de décoloration : 94,5%	EC en continue Débit : 350 mL/min les électrodes en Al/Al	[91]
Orange II	EC	J: 34,62 A/m ² m _{NaCl} : 3g CC : 50 mg/l pH : 7,5-8,5	Taux de décoloration > 98% DCO > 84 %	EC en continue débit : 3 l/h les électrodes en fonte : Fe/Fe	[92]
Acide orange 10	EC et Électro-oxydation	J : 16,8 A/ m ² , C _{NaCl} : 0,017mol /L, CC : 100 mg/l COT : 544 mg/l , pH :8,4, Electro-oxydation J : 7,81 -11 A/cm ² COT : 544 mg/l	EC COT : 21 mg/l Electro-oxydation : COT : 0 mg/l	EC en batch les électrodes en Fe/Fe les électrodes en graphite	[93]
Acide noir 52 (B52), Acide jaune 220 (Y220) et Effluent réel	EC	J : 40 A/m ² C _{NaCl} :2 g/l CC: 200 mg/l pH : 5	Taux de décoloration : Système binaire : B52 90% Y220 98% Effluent réel B52 83,71 % Y220 90,01%	EC en continu les électrodes en Al/Al	[94]

CHAPITRE 3

CHAMP MAGNÉTIQUE

3.1. Champ magnétique

Le champ magnétique est une modification de l'espace produite par un aimant ou par le passage d'un courant à travers une bobine. C'est un champ des forces attractives ou répulsives générées par le mouvement ou la rotation sur elles-mêmes de charges électriques. Il peut être décrit comme un ensemble de lignes imaginaires qui indiqueraient la direction d'une aiguille de boussole qui pointerait en une position particulière dans l'espace [103].

3.2. Aimant permanent

Un aimant permanent est constitué d'un matériau de type ferromagnétique. Outre cette qualité caractérisée par l'apparition de zones formées de moments magnétiques de même direction, il apparaît un phénomène de rémanence très marqué. Cette propriété assure la qualité permanente de la magnétisation de la direction privilégiée. Les caractéristiques principales de l'aimant permanent sont :

- l'induction élevée à champ magnétique résultant nul,
- le champ coercitif important à l'induction nulle.

En d'autres termes, un aimant permanent est constitué d'un matériau ferromagnétique à large cycle hystérésis (Figure 1). Si tous les alliages de fer, de cobalt et de nickel de type ferromagnétique présentent un cycle hystérésis, les matériaux à large cycle sont beaucoup plus rares. Outre de cette caractéristique, un aimant permanent doit être stable et présente de bonnes caractéristiques mécaniques [104].

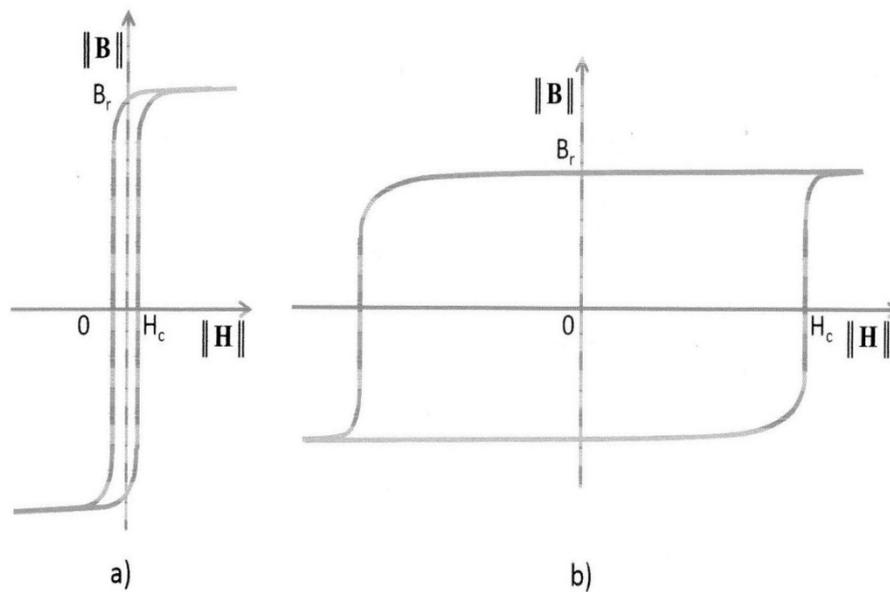


Figure 3.1 : Cycle hystérésis représentatifs des cycles de matériaux magnétique
a) doux et b) durs ; H_c : champ coercitif [105].

3.2.1. Caractéristiques microscopiques

La physique du matériau permet de lier les phénomènes spécifiques aux aimants permanents et les phénomènes corpusculaires et atomiques. La notion de dipôle magnétique est associée au spin des électrons ; celle de ferromagnétique est lié à la création de domaines magnétiques d'un seul tenant, dans lesquelles les moments magnétiques atomiques sont alignés parallèlement les uns aux autres. Il s'agit des domaines de Weiss. Ces domaines sont séparés entre eux par des zones de transitions, dites les parois de Bloch. C'est le comportement de celles-ci qui définit la notion de rémanence. Les régions de frontières jouent un rôle important eu égard au phénomène de démagnétisation [104,106].

3.2.2. Aimant annulaire

L'aimant annulaire est utilisé dans les moteurs, les paliers, les transducteurs électromécaniques et les hauts parleurs. Les grandes familles d'anneaux d'aimant sont les anneaux aimantés radialement, les anneaux aimantés axialement et les anneaux aimantés diamétralement. Dans le cas de l'anneau aimanté diamétralement, on comprend mieux le principe de cet anneau en représentant les charges magnétiques (Figure 2). La surface supérieure de

l'anneau est chargée avec une densité surfacique de pôles magnétiques $+M$ et la surface inférieure de l'anneau est chargée avec une densité surfacique de pôles magnétiques $-M$ qui correspondent au pôle nord N et pôle sud S. À l'extérieur de l'aimant permanent, les lignes de champ magnétique central partent du pôle nord N vers le pôle sud S [107].

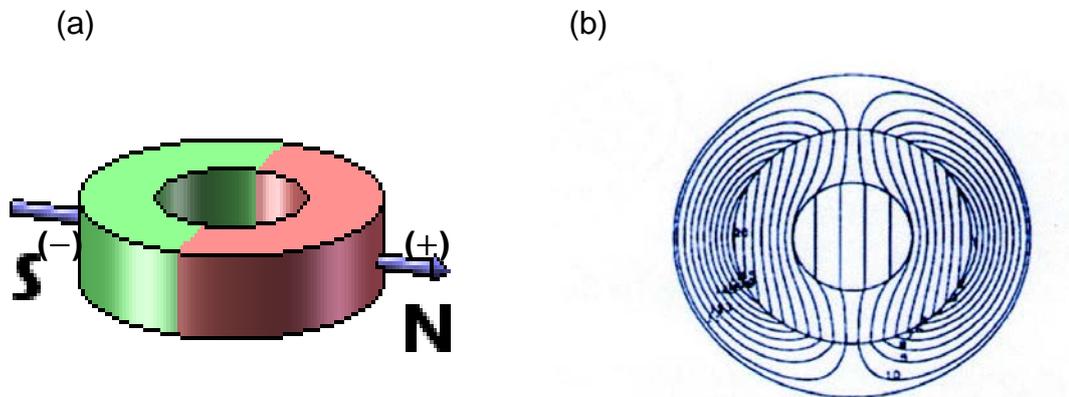


Figure 3.2 : (a) structure de l'aimant annulaire. (b) Equiflux [108].

3.3. Bobine ou solénoïde

En enroulant un fil conducteur du courant électrique sur un cylindre, on fabrique une bobine sous forme d'hélice appelée solénoïde. Un champ magnétique est créé lorsque ce fil est parcouru par un courant électrique. Les lignes du champ à l'intérieur du solénoïde sont quasiment uniformes et parallèles à l'axe du solénoïde. A l'extérieur, elles sont distribuées comme celles d'un barreau aimanté. Comme pour toute bobine, les lignes du champ magnétique entrent par la face sud et ressortent par la face nord. L'uniformité du champ dans le solénoïde est autant meilleure que le solénoïde est long [109].

3.3.1. Intensité du champ magnétique

À l'intérieur d'un solénoïde fini d'axe de direction \vec{u}_z comportant N spires par unité de longueur, parcourues par un courant électrique I , le champ magnétique est uniforme et est donné par une expression simple [109] :

$$\vec{B} = \mu N I \vec{u}_z \quad (3.1)$$

La constante de proportionnalité μ , pour assurer l'homogénéité de l'expression, appelée la perméabilité magnétique du milieu est donnée :

$$\mu = \mu_r \mu_0 \quad (3.2)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

μ_r est la perméabilité magnétique relative.

3.4. Action des forces électromagnétiques

L'application d'un champ magnétique sur une cellule électrochimique permet de générer un effet spécifique sur le transfert de la matière et le dépôt électrochimique sous l'effet des forces qui peuvent être d'origine électromagnétique (force de Lorentz) ou magnétique (force magnétique) selon la nature des ions concernés, la concentration de l'espèce ionique dans la solution et le champ magnétique imposé [109 ,111].

3.4.1. Force de Lorentz

La loi de Lorentz donne l'expression de la force exercée sur une particule chargée en mouvement et soumise à un champ électromagnétique constitué d'un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} . Par rapport à des procédés électrochimiques, la loi de Lorentz s'exprime sous la forme suivante [111, 112-113] :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B} \quad (3.3)$$

Avec :

J : La densité du courant électrique (A/m²)

B : Le champ magnétique (T)

F_L : La force de Laplace (N/m³)

3.4.2. Force magnétique

Lorsque le champ magnétique agit sur la solution, l'aimantation (M) produite est donnée par la relation suivante [111,114] :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.4)$$

Dans laquelle, la constante χ est appelée la susceptibilité magnétique et H représente l'intensité du champ magnétique imposé et μ_0 désigne la perméabilité magnétique. Ces paramètres sont liés au vecteur de l'induction magnétique par la relation (6) :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (3.5)$$

Les forces générées dans la solution se déduisent classiquement de l'énergie magnétique par la relation (7) [111] :

$$F_{magnétique} = -\nabla E_{magnétique} = \frac{1}{2\mu} \nabla (\chi B^2) \quad (3.6)$$

Pour les solutions électrochimiques, la susceptibilité magnétique de la solution est fonction de la concentration C et de la susceptibilité magnétique de l'espèce sous la forme suivante

$$\chi = \chi_m C \quad (3.7)$$

Il en sort :

$$F_{magnétique} = \frac{\chi_m C}{\mu} B \nabla B \quad (3.8)$$

En plus de la relation (3.9) qui donne :

$$\mu = \mu_r \mu_0$$

Nous avons la relation (10) qui donne :

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (3.10)$$

Avec :

χ_m : Susceptibilité magnétique molaire des ions (m^3 / mol)

C : Concentration des ions ($mol.L^{-1}$)

$F_{\nabla B}$: Force magnétique due au gradient du champ magnétique ($N.m^{-3}$)

3.5. Classification magnétique des matériaux

Les différents types de comportement magnétique dépendent des propriétés électromagnétiques des atomes :

➤ Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des composés d'atomes ayant tous les couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas un moment magnétique permanent. Les matériaux diamagnétiques acquièrent une aimantation induite faible et de sens opposé à celui du champ appliqué. La susceptibilité diamagnétique est donc non seulement très faible, mais aussi négative $\chi = -10^{-6}$, elle est de plus indépendante de la température. Les métaux tels que Ag et Cu et les minéraux tels que le quartz et les silicates dépourvus de fer, carbonates de calcium et de magnésium purs sont diamagnétiques [115,116].

➤ Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Ce comportement se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent et qui ne sont pas couplés entre eux. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner et renforcer l'influence du champ extérieur ; avec l'annulation du champ, les moments magnétiques perdent cet alignement. Les silicates ferromagnésiens (Fe, Mg) SiO_4 (péridots, pyroxènes, amphiboles, micas noirs), certains minéraux argileux (smectite, illite), sulfures de fer, la pyrite (FeS_2), oxydes de fer et de titane sont paramagnétiques [115,116].

➤ Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la capacité de certaines substances d'acquérir une forte aimantation induite et conserver une partie de cette aimantation après annulation du champ. Les moments magnétiques des électrons non-appariés de chacun des atomes voisins sont couplés, ce qui renforce la capacité d'acquérir une aimantation induite et permet de conserver un alignement après annulation du champ. Leur susceptibilité magnétique reste très élevée ($10^3 < \chi < 10^6$). C'est le

cas d'éléments métalliques tels que : fer, nickel, cobalt, chrome, manganèse, et leurs oxydes et ou sulfures [115,116-117].

➤ Ferrimagnétisme

Le couplage des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} placés entre deux sites cristallins différents et dont les moments magnétiques atomiques sont inégaux et se disposent suivant un mode antiparallèle résulte en une susceptibilité magnétique inférieure à celle des ferromagnétiques et la susceptibilité varie aussi en fonction du champ appliqué. Le ferrimagnétisme est fréquent dans les oxydes de fer magnétique (Fe_2O_4) qui est constitué d'ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et qui est une ferrite naturelle de manière similaire, $(\text{NiO})(\text{Fe}_2\text{O}_4)$ ainsi que dans des sulfures de fer enrichis en fer : greigite (Fe_3S_4) et pyrrhotite (Fe_7S_8) [115,116-117].

➤ Antiferromagnétisme

L'antiferromagnétisme est défini par l'existence de substitutions dans le réseau cristallin de minéraux ayant deux cations de même nature et de même charge (Fe^{3+}) dont les moments magnétiques atomiques sont égaux ou bien ils sont alignés de manière antiparallèle et qui ne possèdent pas un moment magnétique permanent et leur susceptibilité magnétique est faible et augmente avec la température jusqu'à la température critique. L'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la goéthite $\alpha\text{-FeOOH}$ naturelles, imparfaitement cristallisées, sont des minéraux antiferromagnétiques imparfaits [115,116-117].

3.6. Application du champ magnétique

Backer et Judd [118] ont présenté une excellente étude sur l'effet du champ magnétique sur la formation de carbonate de calcium. Ils ont montré que le champ magnétique améliore l'agrégation des systèmes colloïdaux et qui permet aussi la modification de la cristallisation de la CaCO_3 et la coagulation des particules en suspension. Cet effet dépend de la température, la force ionique, le pH et la vitesse de circulation de la solution. L'efficacité du traitement peut s'améliorer par une exposition prolongée au champ magnétique. Le mécanisme proposé par Backer et Judd [118] indique que la force de Lorentz générée est suffisante pour provoquer une distorsion de la double couche ionique des colloïdes [119].

Lipus et al. [120] expliquent que la neutralisation de la surface des particules dispersées sous l'action de la force de Lorentz aurait à conduire à un déplacement des contre-ions de la couche de Gouy-Chapman dans la couche Stern et accélérerait la coagulation des particules. Une étude théorique sur la floculation magnétique montre que l'énergie d'interaction entre les minéraux paramagnétiques de taille $10\ \mu\text{m}$ et les particules diamagnétiques (sedirite) de taille $30\ \mu\text{m}$ est entre $-1\text{kT} < V_t < 5\text{kT}$ à $10\ \text{s}$, qui se produit par une induction magnétique au dessous 1T [121].

Dans notre Laboratoire, des essais de l'EC en série à deux électrocoagulateurs (BI-EC) et BI-EC assistée électromagnétiquement (TM-BIEC) de l'acide humique avec des électrodes en aluminium ont été réalisés [122]. Le traitement par TM-BI-EC apporte un taux de réduction allant jusqu'à $79,23\%$ et se conduit mieux que celui de BI-EC qui est à $69,95\%$.

CHAPITRE 4

METHODE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Le traitement des colorants synthétiques par l'EC en Batch nécessite un équipement simple et usage réduit des produits chimiques. Cet arrangement adopté produit une faible quantité de boue, qui est ensuite séparé par la décantation. Le dégagement des bulles d'hydrogènes durant électrolyse permettant ainsi une flottation partielle de colorant.

Par la suite, notre étude a porté sur l'influence du champ magnétique sur le processus de l'EC en utilisant des électrodes en fer. Cet arrangement adopté présentant le couplage du champ magnétique à l'EC en vue d'améliorer l'EC du méthyle orange en comparaison avec l'EC.

Dans le présent travail, les électrodes utilisées correspondent à deux plaques verticales placées parallèlement au champ magnétique, qui est généré par un aimant permanent.

En présence du champ magnétique, la solution ionique peut être le siège de plusieurs forces. Ces forces peuvent être d'origine magnétique (Force de Laplace, Lorenz), elles sont alors contrôlées notamment par la conductivité électrique de la solution et qui font alors intervenir la nature physique des espèces électro actives.

4.2. Caractéristiques du méthyle orange

Le dimethyl aminoazobenzène est protoné en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe Azo. Cette capacité de changer de couleur en fonction de leur milieu environnant fait que méthyle orange un indicateur coloré utilisé dans des réactions de dosage acido-basique (figure 4.1). Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau 4.

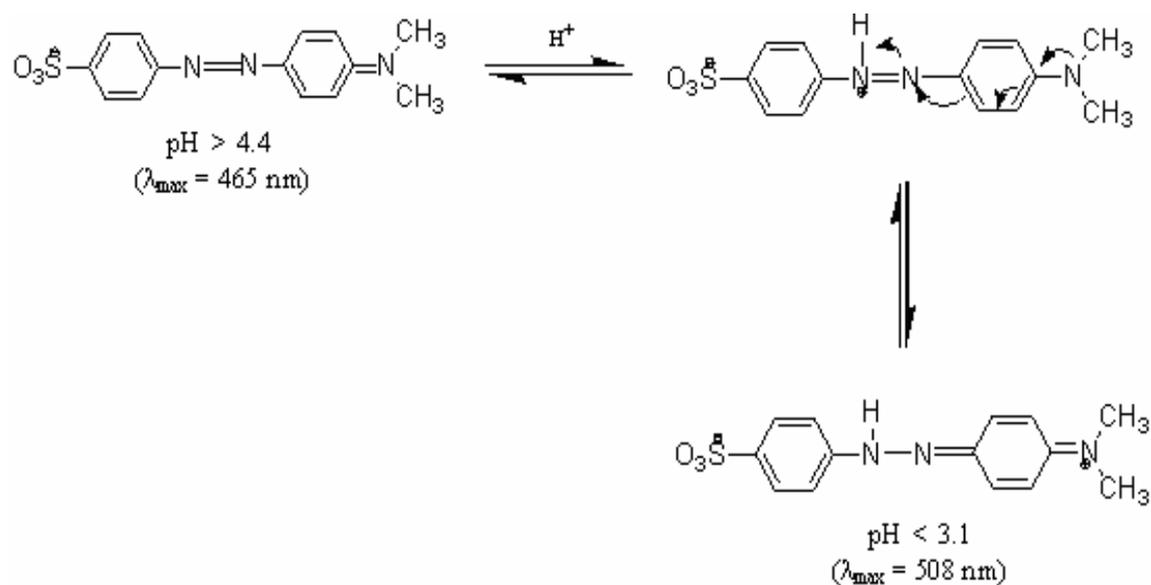


Figure 4.1: fonctionnement de méthyle orange en réaction acido-basique [123].

Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont regroupées dans le tableau II

Tableau 4.1: Propriétés physico chimiques du méthyle orange [124].

Composé	Méthyle orange
Structure	$\text{NaO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Masse Moléculaire	327.34 g /mol
PKa	3,64-3,40
Solubilité	Soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chaude insoluble dans l'éthanol
Couleur	Rouge orangé à pH < 3.0 et Jaune à pH > 4.4.
Fonction	Sulfonate de Sodium (SO_3Na), groupement Azo ($\text{N}=\text{N}$) et Amine tertiaire
Point de fusion	> 300°C

4.3. Dispositifs expérimentaux :

Les essais ont nécessité une installation comportant les éléments suivants :

- Un générateur de courant continu de 18 V (ELEKTROLYSER de type ELYN1),
- Un Teslamètre,
- Deux réacteur de plexiglas dont la dimension est de 60 X 80 mm à forme basse de 200ml,
- Des fils de connexions (connecter entre générateurs, multimètres et électrodes),
- Deux électrodes en fer dont la dimension sont de l'ordre de 50X25X2 mm, ainsi que la distance entre deux électrodes 1cm,
- Deux aimants permanents de forme annulaire de 0,1 tesla,
- Deux agitateurs différents, dont le premier est un agitateur magnétique du type VWR et le seconde est un agitateur rotatif est constitué d'un moteur imprimant, par l'intermédiaire d'un arbre en plexiglas de 30 mm de hauteur, un mouvement radial à mobile d'agitation qui brasse la solution à agiter. Le mobile agitateur du type turbine à 4 pales droites dont la dimension est de l'ordre 10 X10 mm.
- Une bobine solénoïde vide, de longueur 10 cm et diamètre 1 cm, comportant de 800 tours parcourue par un courant de 10 A. Le champ magnétique maximal à l'intérieur de la bobine est de 80 m T.

4.3.1 Nettoyage des électrodes en fer

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

- Polissage manuel à l'aide d'un papier abrasif (pour l'élimination de la couche de passivation),
- Rinçage avec de l'eau distillée,
- Décapage dans une solution d'acide chlorhydrique HCL à 10%) pendant 10 min qui consiste à éliminer les hydroxydes et les oxydes superficiels,
- Rinçage avec de l'eau distillée,
- Séchage dans l'étuve.

4.3.2. Protocole expérimentale

Le réacteur est rempli avec de 200 ml de colorant synthétique à traité dans des conditions opératoires choisis.les différentes valeurs du pH sont

mesurés à l'aide d'un pH mètre de type Hanna 212, elles sont obtenus par ajustement de la solution à l'aide d'une solution de NaOH 0,05 ou 1 N ou de HCL 0,05 ou 1N.

Trois configurations ont été étudiées, dont la première, les deux électrodes en fer sont placées dans le réacteur, qui se trouvent fixés à une distance de 1 cm et dans lequel l'agitation s'effectué à l'aide d'un barreau magnétique.

Dans la deuxième configuration, le champ électromagnétique B généré par une bobine solénoïde est utilisé pour traiter 1,5 ml de la solution synthétique pendant 5 min. la solution obtenue est soumise à une électrocoagulation imposée par des conditions expérimentales précédentes.

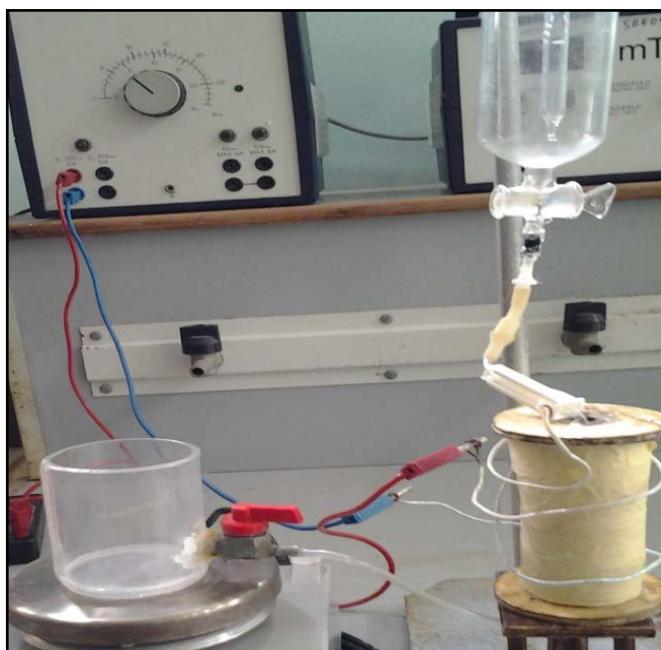


Figure 4.2 : le montage de traitement de la solution par champ électromagnétique.

Alors que la troisième configuration, le champ magnétique B généré par un aimant permanent est parallèle à la surface des électrodes en fer, qui sont placées dans le réacteur et la distance inter électrodes 1cm. la solution est mis en mouvement par un mobile agitateur entraîné dans un mouvement de rotation par un arbre lui-même relié à une source d'énergie.



Figure 4.3 : le montage de traitement de la solution par le processus d'EC-CM

4.4. Mesure de l'absorbance UV

Les échantillons prélevés sont filtrés avec des filtres de $0.45 \mu m$. À l'aide d'un spectrophotomètre, avec une cuve en quartz, on mesure l'absorbance de la solution à une longueur d'onde 465 nm . Les taux de décoloration sont calculés à partir de la relation suivante:

$$R(\%) = \left(\frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \right) 100$$

Abs_i : Absorbance initiale

Abs_f : Absorbance finale

4.4.1. Spectre d'absorption UV- Visible

Le spectre d'absorption UV/ Visible d'une solution aqueuse de méthyle orange (15 mg/l) à $\text{pH} = 6,12$, présente deux bande, une bande principale avec un maximum d'absorption situé à 465 nm et une bande d'absorption secondaire situé à 272 nm .

En milieu acide ($\text{pH}=3.0$), le spectre d'absorption UV/Visible du méthyle orange présente un déplacement bathochromique de la bande principale étant situé à 508 nm , et la bande secondaire reste à 272 nm . Par contre à $\text{pH} = 10$, la

forme anionique prédomine et la bande principale reste à 465 nm et la bande secondaire sur 272 nm.

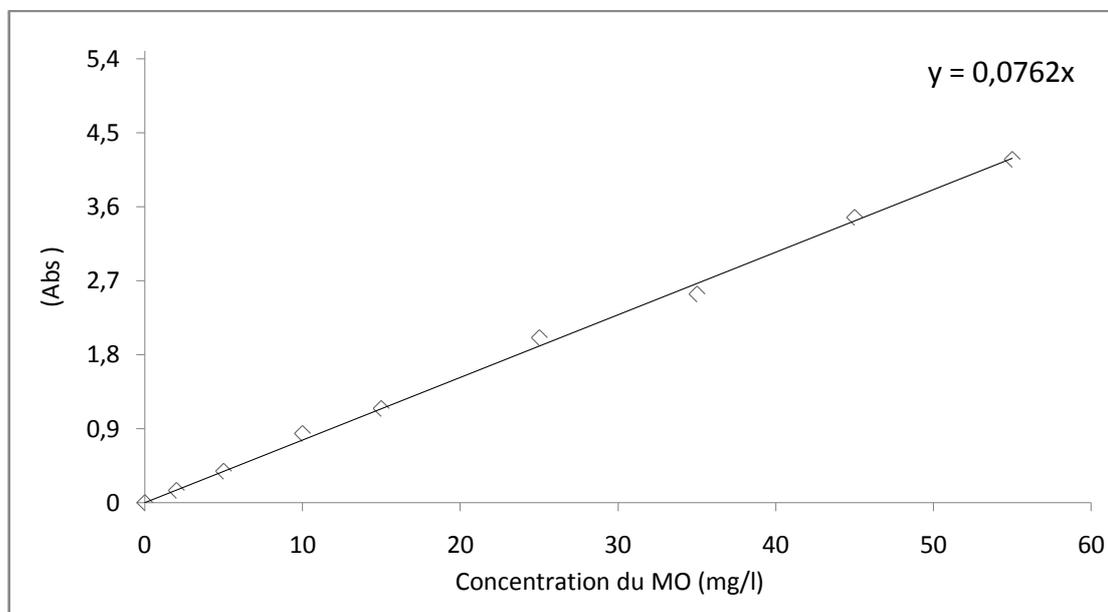


Figure 4.4 : la courbe d'étalonnage du méthyle orange

4.5. Caractérisation des Floccs

Les floccs formés lors du traitement sont séparés soit par la décantation ou par l'effet de champ magnétique. Les floccs ainsi récupérés sont recueillis dans des boîtes de pétri, puis séchés à l'air libre pendant 24 h.

4.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Le microscope électronique à balayage est une technique d'observation ou d'analyse élémentaire de la poudre utilisant un faisceau d'électron après avoir mis sous vide l'échantillon. L'analyse physicochimique des floccs ont été réalisés à l'aide de MEB, avec une imagerie en mode électrons secondaires et électrons rétro diffusés, couplée à une analyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayon X (MEB-EDX).

4.5.2. Diffraction aux rayons X (DRX)

La technique de la diffraction aux rayons X constitue une moyenne commande et pratique d'identification des composés cristallins. Les corps cristallins peuvent diffracter un faisceau de rayons X, de sorte que l'on peut utiliser l'analyse par diffraction X sur la poudre pour fournir des informations qualitatives et quantitatives concernant les composés présents dans un échantillon solide.

CHAPITRE 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

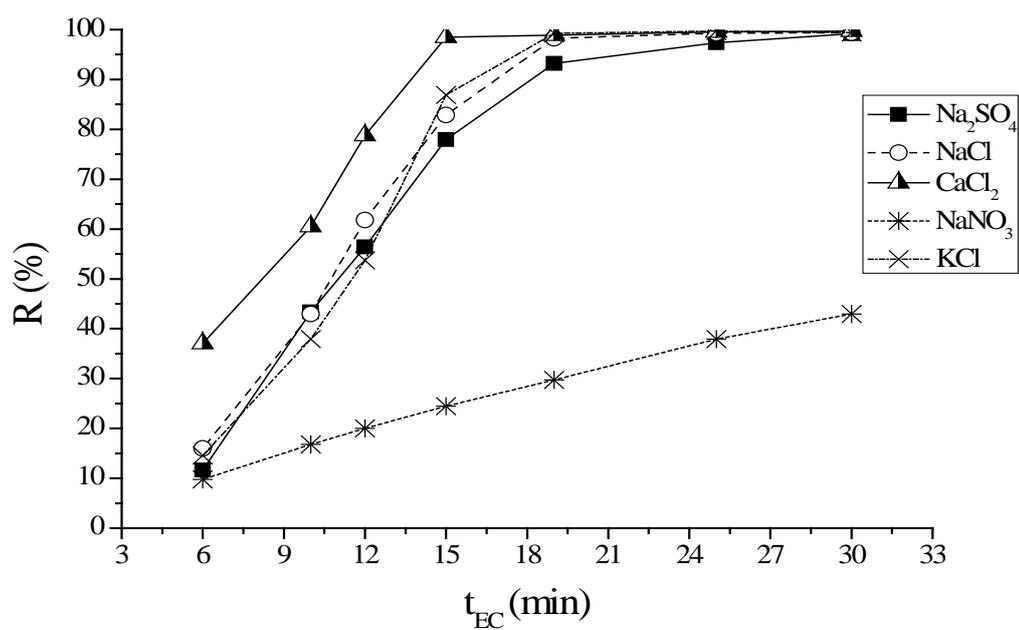
5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons tout d'abord à l'évaluation des performances du processus de l'électrocoagulation (EC) couplé au champ magnétique (CM), en utilisant des électrodes en fer pour traiter des solutions synthétiques de méthyle orange (MO). Ceci sera fait en comparaison avec l'EC sans CM. En plus, nous étudions l'influence des paramètres opératoires suivants : la nature d'électrolyte, le temps de l'EC (t_{EC}), la concentration de l'électrolyte, la densité de courant électrique, pH initial, la distance inter-électrode d , concentration de (MO) et le type de connexion.

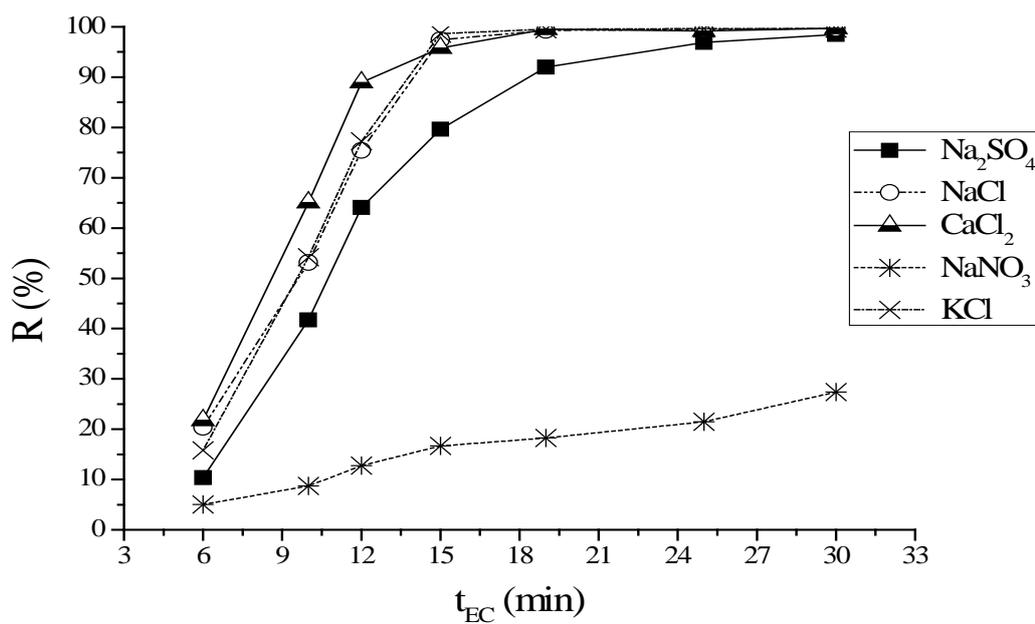
5.2. Influence de la nature de l'électrolyte

La présence du l'électrolyte support (ES) dans la solution, dans laquelle se fait le procédé de l'EC, permet d'assurer le transport des espèces électro actives de la solution vers électrode ou électrode vers solution. Certains (ES) sont initialement présents dans un effluent à traiter ou bien ajoutés à la solution afin d'assurer une conductivité suffisante pour conduire le courant électrique dans le milieu. Les effets appréciables qu'ils présentent sont dans le grand taux de dissolution du métal, la chute ohmique et la stabilité électrochimique des espèces électro actives [125]. D'autre part, de nombreux composés chimiques peuvent être utilisés comme ES.

Les types des ES, les plus souvent testés sont : le chlorure de sodium (NaCl), de potassium (KCl), le chlorure de calcium (CaCl_2), le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et nitrate (NaNO_3) dont les conductivités initiales sont de l'ordre : 2 ms/cm, 2,5 ms/cm, 4,3 ms/cm, 4,63 ms/cm et 2 ms/cm, respectivement. L'étude de l'effet de la nature du ES est effectuée dans des conditions opératoires préalablement établies (Voir ci-dessous).



(a)



(b)

Figure 5.1 : Influence de la nature de électrolyte sur le taux de décoloration (a) EC (b) EC-CM, $B = 0,1 \text{ T}$, $[\text{ES}] = 1\text{g/l}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d_i = 1\text{cm}$.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5.1. Les résultats obtenus montrent que la nature du ES a une influence non négligeable sur le taux de décoloration du MO .En absence du CM, les taux de décoloration atteignent : 98,47%, 86,88%, 82,34%, 77,95% et 24,44% pour CaCl_2 , KCl, NaCl, Na_2SO_4 et NaNO_3 , respectivement. En présence du CM, les taux de décoloration atteignent : 95,79%, 98,68%, 97,41%, 79,41% et 16,67%, pour CaCl_2 , KCl, NaCl, Na_2SO_4 et NaNO_3 , respectivement.

L'étude de Holysz et al [126] ont montré que l'effet du CM, d'une intensité de 15 mT , sur les solutions électrolytes CaCl_2 , KCl et NaCl pendant 5 min , peut exercer une influence sur la conductivité des solutions. Les résultats montrent que la différence de la conductivité ($\Delta\kappa$) de CaCl_2 diminue de 0,06 ms /cm à -0,03 ms /cm. Au de-là de maximum 0,14 ms /cm, la différence de la conductivité diminue et tend vers 0,12 ms/cm pour la solution de KCl ainsi que la variation de la conductivité de la solution NaCl est presque constante. Le changement de la conductivité en présence du CM est du à la variation de la couche hydratation de l'ion.

Ces résultats sont confirmés par ceux des expériences effectuées sur l'effet de chlorure de sodium en solution [125,126-127]. Ce dernier joue également un rôle important dans la mobilisation des colloïdes tandis que les NaNO_3 et KNO_3 sont des inhibiteurs de la dissolution des électrodes en fer [125]. En effet, le taux de décoloration est important en présence de CaCl_2 , KCl et NaCl qu'en présence de Na_2SO_4 .

L'efficacité du ES peut être mise en évidence en tenant compte de la nature des espèces responsables du transport des charges électriques. Ce transport peut être caractérisé par une charge électrique, un rayon ionique, et une force ionique [127,128]. L'application d'un champ magnétique B sur une cellule électrochimique a révélé une action possible du champ magnétique sur la modification de la conductivité électrique et la constante diélectrique du ES [111].

D'autre part, le traitement de l'eau de robinet à Grenoble (France), en présence d'un électrolyte CaCl_2 , a montré que l'alcalinité totale augmente de 1,92 à 2,20 mol/L avec un courant de 1A [130]. Par ailleurs, la présence des ions de calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode [34]. Pour éviter cet effet néfaste, il serait convenable d'utiliser le chlorure de sodium (NaCl) comme un ES car les ions chlorures permettent de réduire d'une manière significative les effets indésirables des autres anions [19, 73, 96, 127-131].

5.2.1. Evaluation de l'effet de la nature de l'électrolyte

La consommation de l'énergie (E_1 , E_2) au cours de l'EC et celui de l'EC-CM se calcule par la formule suivante [85] :

$$E(\text{kWh/kgcolorant}) = \frac{It_{EC}U10^{-3}}{[C]_0VR} \quad (5.1)$$

Avec :

I : Intensité du courant imposé (A).

t_{EC} : Durée d'électrolyse (h).

U : la tension (V).

V : Volume d'effluent à traiter (m^3).

$[C]_0$: concentration initiale du polluant (Kg/ m^3).

R : taux de décoloration (%).

La consommation de l'énergie augmente considérablement avec le type d'électrolyte utilisé (figure 5.2). En effet, le traitement par l'EC-CM en présence de l'électrolyte NaCl permet une réduction notable de la consommation de l'énergie, de l'ordre de 21 kWh/kg_{colorant} et le traitement par l'EC, nécessite environ 28,46 kWh/kg_{colorant}.

L'énergie consommée au cours des deux traitements du MO en présence de CaCl_2 , KCl et Na_2SO_4 , est supérieure à 35 kWh/kg_{colorant}. Réellement, les processus de l'EC et l'EC-CM sont plus significatifs en utilisant NaCl comme ES.

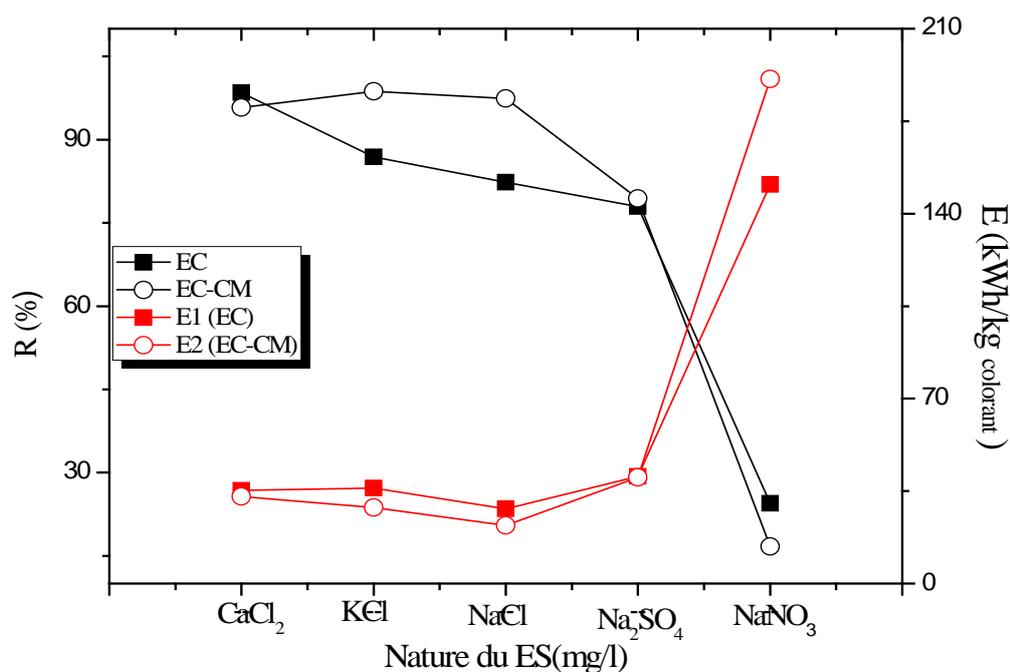


Figure 5.2 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'électrolyte, $[ES] = 1 \text{ g/L}$, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$, $t_{EC} = 15 \text{ min}$.

5.3. Temps d'électrolyse t_{EC}

L'estimation du temps de traitement t_{EC} du colorant par le procédé d'EC ou le procédé d'EC couplé au CM ou champ électromagnétique est également nécessaire pour réduire la consommation de l'énergie et limiter la surconsommation des hydroxydes ferriques au cours du temps.

D'après la figure 5.3, on constate que l'évolution du taux de décoloration se poursuit pendant 19 min jusqu'à atteindre un palier entre 19 min et 40 min. Les taux de décoloration atteignent 99,37 %, 99,72% et 96,79% pour l'EC, l'EC-CM et l'EC-TEM, respectivement. Le temps optimal t_{EC} pour atteindre un traitement efficace est de l'ordre de 30 min.

Le traitement par l'EC-TEM est moins efficace en comparaison avec le traitement par l'EC-CM car la solution électromagnétisée préalablement ne présente aucun intérêt du fait de l'absence d'amélioration du taux de décoloration et un temps d'opération de traitement moins important. Alors, le procédé le plus avantageux est l'EC-CM.

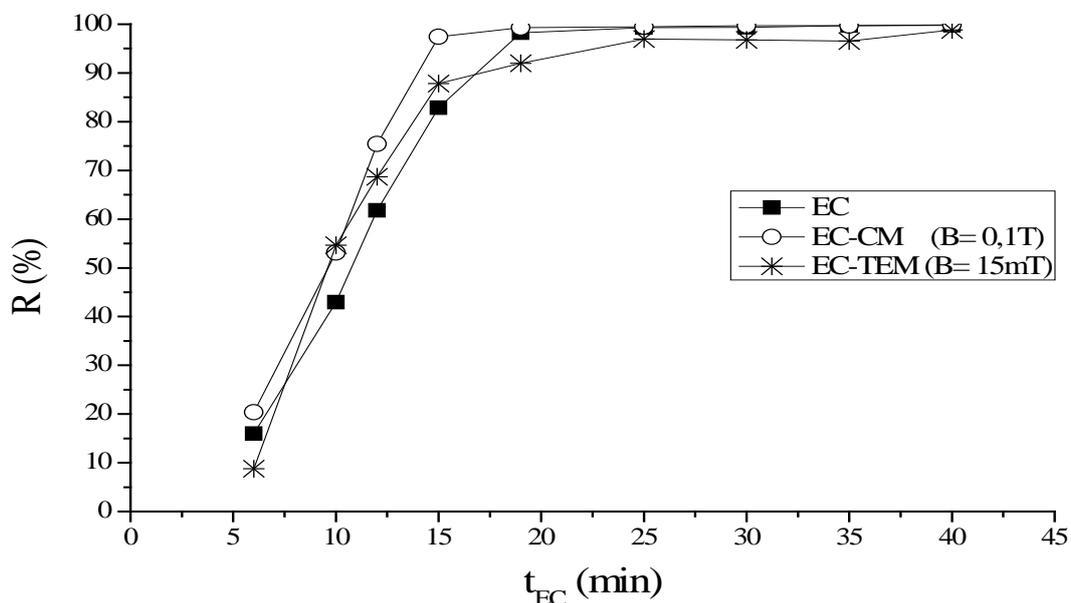
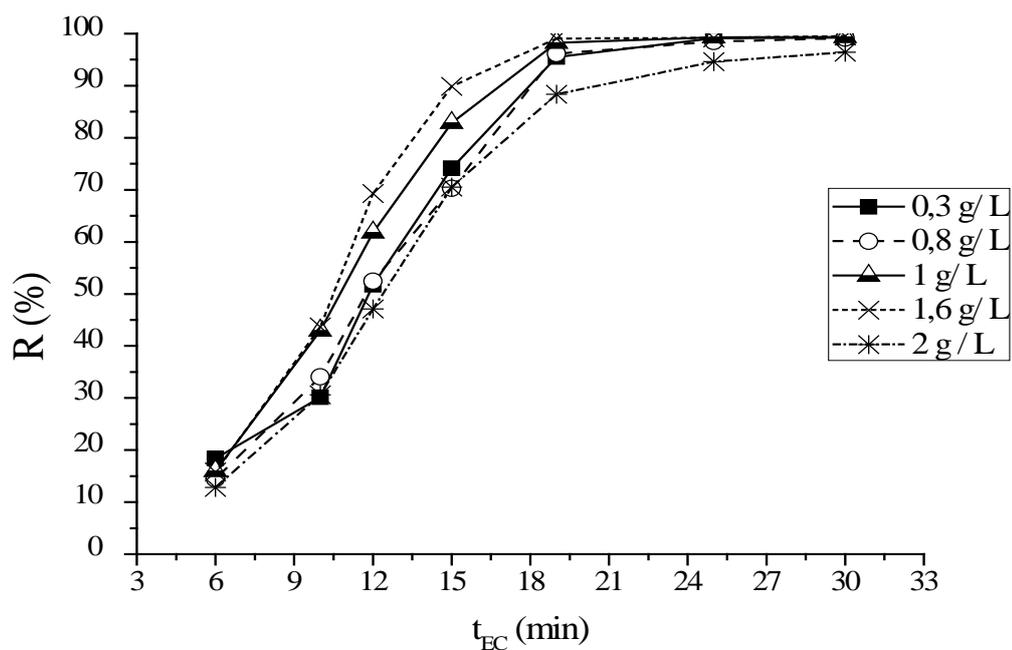


Figure 5.3. Evolution du taux de décoloration du MO en fonction de t_{EC} .

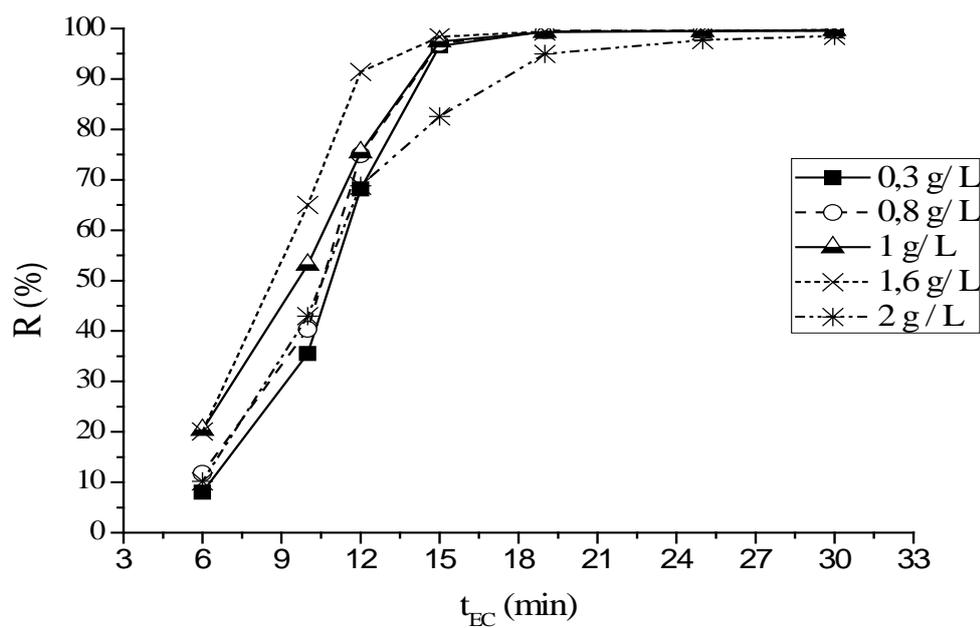
$$C_{NaCl} = 1 \text{ g/L}, J = 64 \text{ A/m}^2, d = 1 \text{ cm}.$$

5.4. Influence de la concentration de NaCl

La concentration du ES, en l'occurrence l'électrolyte NaCl, exerce une influence primordiale sur la conductivité de la solution et la tension entre les électrodes à une densité de courant constante. En fait, l'avantage de la conductivité consiste à faire diminuer à la fois la résistance de la solution et la consommation de l'énergie [54,81]. Les ions chlorures facilitent la dissolution du métal et ils peuvent réduire l'apparition de la passivation périodique de la surface de l'anode. Afin d'étudier l'influence de la conductivité de la solution sur l'évolution du taux de décoloration, nous varions la concentration de NaCl de 0,3 à 2 g/L (figure 5.4). Tous les autres paramètres sont maintenus constants.



(a)



(b)

Figure 5.4 : Influence de la concentration de l'électrolyte sur le taux de décoloration. (a) EC. (b) EC-CM ($B=0,1$ T), $[ES] = 1$ g/L, $J = 64$ A/m², $d = 1$ cm.

Les résultats du traitement par l'EC-CM montrent que le taux de décoloration se poursuit pendant 12 min, jusqu'au palier de 15 à 30 min. Le taux de décoloration par le traitement de l'EC augmente pendant 15 min, jusqu'au palier de 19 à 30 min, pour une concentration de NaCl de 1,6 g/L. L'amélioration de l'efficacité du traitement est obtenue au bout de 12 min avec des taux de 91,42%, 69,27% pour l'EC-CM et l'EC, respectivement. L'évolution stable est obtenue après 12 min du traitement par l'EC-CM mais après 15 min du traitement par l'EC, on constate que le taux de décoloration augmente jusqu'à 89,87%. Le résultat du traitement par l'EC pendant 15 min avec une dose de 0,3 g/L révèle que le taux de décoloration diminue jusqu'à 74 %, ce taux est inférieur, à celui obtenu avec traitement de l'EC-CM, qui dépasse 90 %.

Un apport supplémentaire en sel à effet négatif sur l'efficacité du traitement. Avec une salinité de 1,6 g/L, on constate que les taux maximum de décoloration à 15 min atteignent : 82,84%, 97,41% pour l'EC et l'EC-CM, respectivement. Sous le CM, la conductivité de la solution est contrôlée par des forces Lorentz ou par l'action des forces magnétiques sur les particules paramagnétiques ou ferrimagnétique.

Wu et al. [87] ont montré que la concentration optimale de l'électrolyte est de 6 g/L pour la décoloration de 125 mg/L de MO par l'EC en utilisant des électrodes en aluminium tandis que Chafi et al. [85] ont trouvé que la concentration optimale est de l'ordre de 4 g/L pour la décoloration de 50 mg/l de l'Orange II. L'évolution de la décoloration est d'autant plus rapide que la concentration en sel est importante. L'étude de l'amélioration de l'élimination de bleu de méthylène par l'action d'un champ électromagnétique de 8 T couplée à l'EC a montré que lorsque la conductivité de l'électrolyte augmente, le taux de l'élimination augmente [132].

5.4.1. Evaluation de l'effet de la concentration de NaCl

La figure 5.5 montre que l'augmentation de la concentration de NaCl provoque une diminution marquée de l'énergie consommée par les traitements de l'EC-CM et l'EC. La concentration de 1,6 g/L de NaCl permet une réduction notable de la consommation d'énergie.

Après le traitement par l'EC au bout de 15 min, le taux de décoloration augmente de 74 % à 89,87% et la consommation de l'énergie diminue de 96 à 20 kWh/kg_{colorant} pour les doses de 0,3 à 1,6 g/l. Le taux de décoloration stable est obtenu après 15 min du traitement par l'EC-CM, qui est entre 96 % et 98% pour les doses entre 0,3 g/l et 1,6 g/l. On constate que l'augmentation de la concentration de NaCl en présence du CM n'influe pas significativement sur le taux de décoloration.

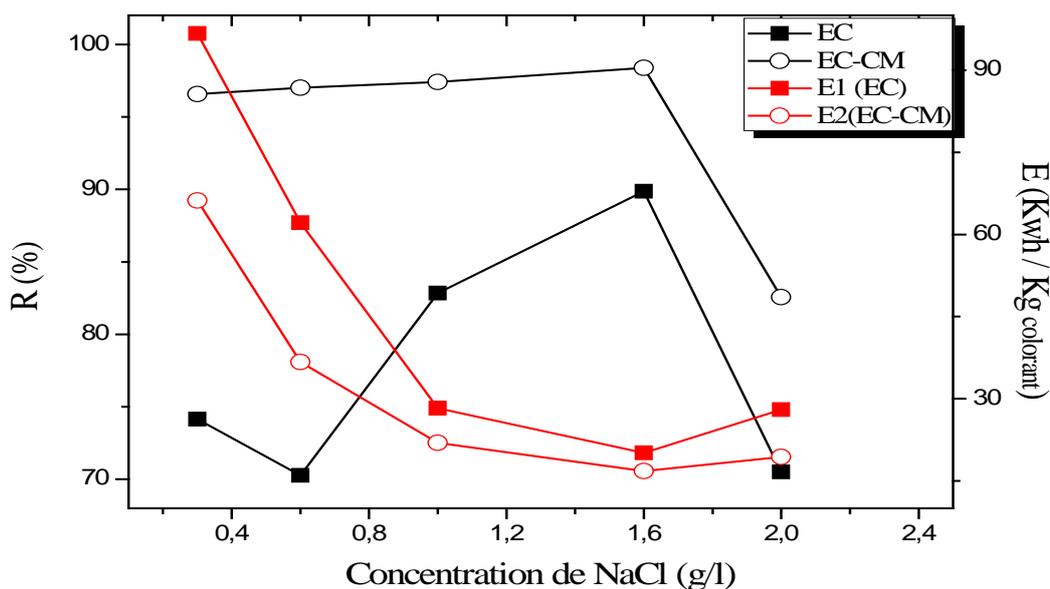
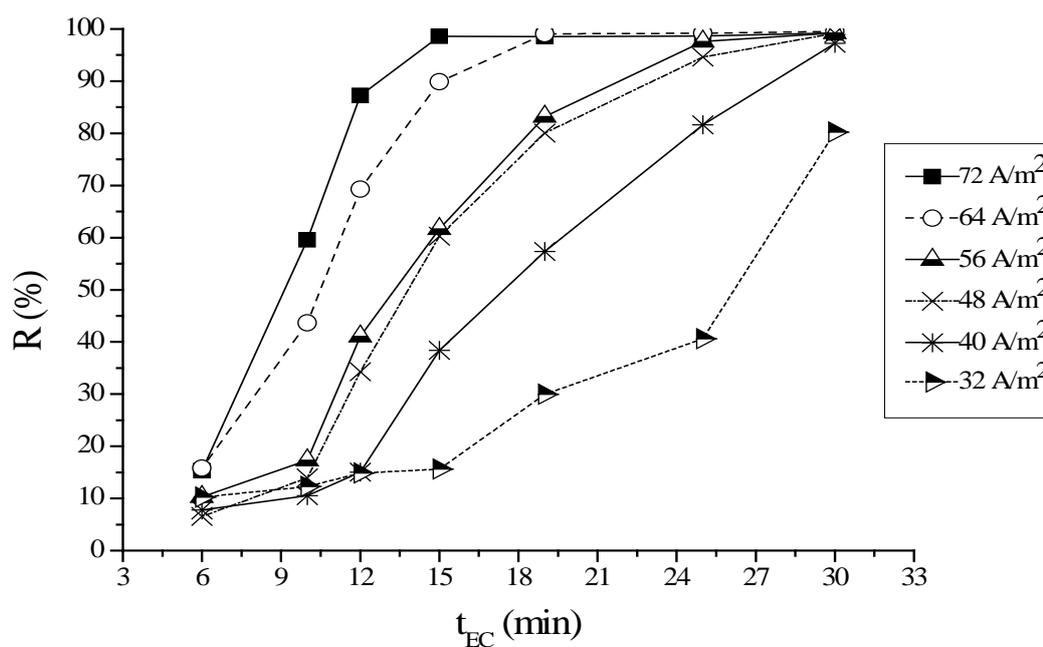


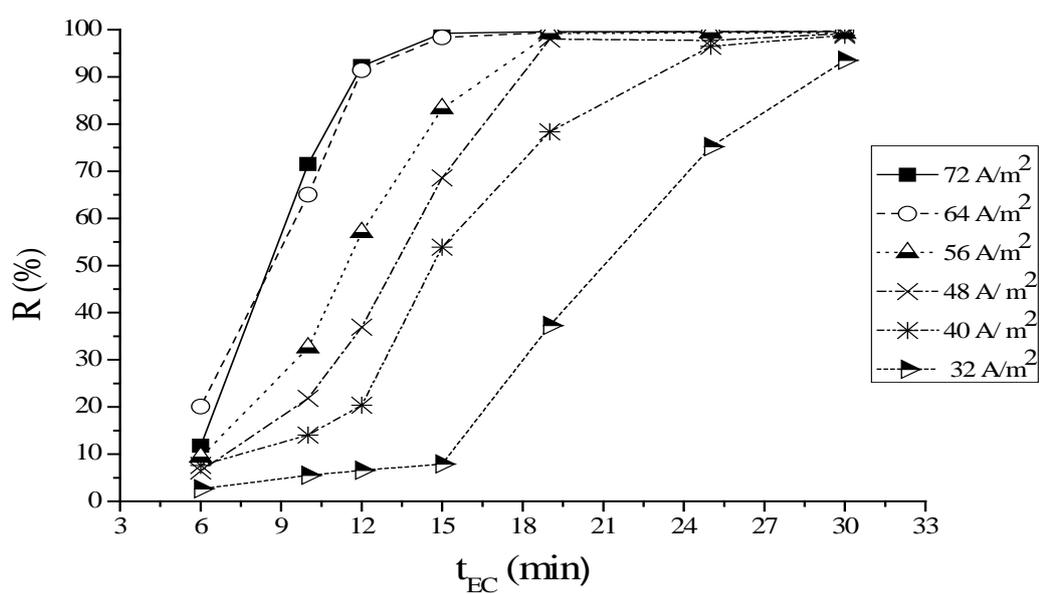
Figure 5.5. Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la concentration de l'électrolyte, $J = 64 \text{ A/m}^2$, $d = 1 \text{ cm}$, 15 min.

5.5. Influence de la densité de courant

Les paramètres les plus importants dans les procédés électrochimiques sont la densité de courant et le temps d'électrolyse t_{EC} . Ces paramètres permettant de contrôler la vitesse de réaction dans le réacteur, qui déterminent le taux de production du coagulant (les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}) et les bulles hydrogène [132]. Lors de l'étude de l'efficacité de la densité de courant sur les deux traitements, nous avons effectué une série d'essais en appliquant les densités de courant variant de 72 à 32 A/m^2 . Les autres conditions opératoires sont maintenues constantes.



(a)



(b)

Figure 5.6 : Influence de la densité de courant sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[SE]=1,6$ g/l, $d_i=1$ cm.

Les résultats expérimentaux obtenus par le traitement de l'EC montrent que lorsque la densité de courant diminue de 56 à 32 A/m², le taux de décoloration constaté pendant 15 min est inférieur à 60% (Figure 5.6). Lorsque la densité de courant augmente de 64 à 72 A/m², le taux de décoloration est supérieur à 80%. Les résultats obtenus par le traitement de l'EC-CM montrent que lorsque la densité de courant augmente de 56 à 72 A/m², le taux de décoloration est supérieur à 80%. Lorsque la densité de courant diminue de 48 à 32 A/m², le taux de décoloration est inférieur à 68% pour une période de 15 min.

Les résultats obtenus montrent que les efficacités de la décoloration augmentent en fonction de l'intensité de courant. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement t_{EC} diminue, conduisant à une augmentation de la libération des cations, Cl₂ et OCl⁻ [91, 96, 103]. L'augmentation du taux de production des bulles d'hydrogène au niveau de la cathode intervient spécialement dans le processus de l'attachement aux particules formant ainsi des floes. Lorsque la densité est supérieure à 64 A/m², le taux de décoloration n'a pas changé d'une manière significative. Le choix judicieux des conditions initiales (le temps électrolyse t_{EC} et la densité de courant) permettra de limiter le dégagement excessif en d'hydrogène [87, 88, 91].

Mollah *et al.* [39] ont montré que le traitement de orange II dans un réacteur de l'EC en régime continu équipé d'électrodes en fer ,a permis d'atteindre un taux de décoloration ,aux alentours de 98,5% à une densité de courant de 398.7 A/m². L'étude du traitement par l'EC en batch en utilisant des électrodes en aluminium d'une solution de MO a révélé un taux de décoloration le plus élevé, qui s'approche de 88% à une densité de courant de 2000 A/m² [87], ainsi que le taux de décoloration de l'orange II a atteint 83% à une densité de courant de 1200 A/m² [91].

Lorsque le vecteur de courant et le vecteur de CM sont perpendiculaires, les forces de Lorentz s'exercent sur les espèces électro-actives lorsque celles-ci sont paramagnétiques ou ferromagnétiques [132,133]. Les études montrent que la force de Lorentz s'applique sur les espèces chargées et les ions.

La force de Lorentz s'exerce sur une espèce chargée en mouvement soumise à un CM permettant une accélération du mouvement des ions et la convection responsable de l'accroissement du courant [122, 132,134-136]. Le CM statique de 0,1 T est suffisant pour provoquer la distorsion de la double couche électrique d'ions entourant les particules colloïdales [137].

5.5.1. Evaluation de l'effet de la densité de courant

Avec l'augmentation de la densité de courant, la consommation de l'énergie diminue (Figure 5.7). Celle-ci va augmenter la température par l'effet de Joule et fait croître la vitesse de dissolution anodique [37]. L'énergie consommée au cours de processus de l'EC-CM est inférieure à 24 kWh/kg_{colorant} quand la densité de courant diminue de 72 à 40 A/m². Elle atteint une valeur maximale lorsque la densité diminue à 32 A/m².

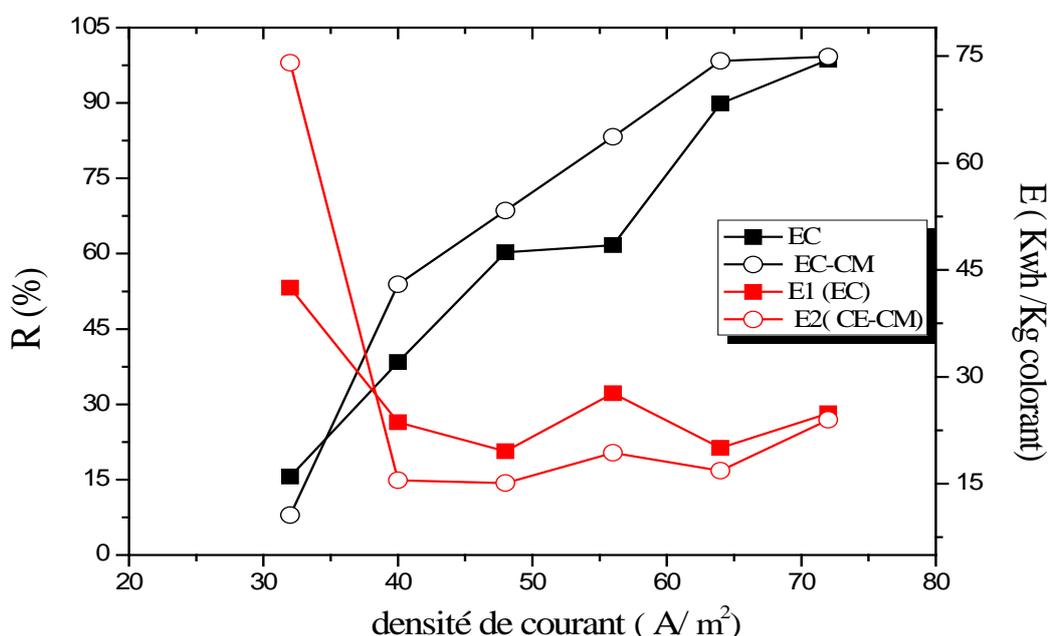


Figure 5.7 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la densité de courant, [SE] = 1 g/L, $d = 1$ cm $t = 15$ min.

Afin de satisfaire la consommation de l'énergie, les deux traitements devraient être réalisés avec une densité de courant fixée à 64 A/m^2 . L'étude de l'amélioration de l'élimination du bleu de méthylène par l'action du champ électromagnétique couplée à l'EC a montré que lorsque le CM augmente la consommation de l'énergie diminue [132].

5.6.1. Influence du nombre de tours

La fonction principale de l'agitation est d'assurer une bonne homogénéisation du mélange pour disperser le coagulant dans le réacteur provoquant ainsi un contact entre les colloïdes déstabilisés et les coagulants, ce qui explique un effet positif [138].

Le mécanisme de floculation permet l'agrégation des particules colloïdales sous formes de flocons. Tout cisaillement des flocons formés pourrait entraver le processus d'enlèvement, c'est l'effet négatif de l'agitation [138] pour apprécier l'effet de la vitesse l'agitation sur le processus de décoloration de colorant, on a effectué une série d'essais avec les différentes vitesses de agitation à savoir : 217 rpm , 279 rpm , 450 rpm , 990 rpm .

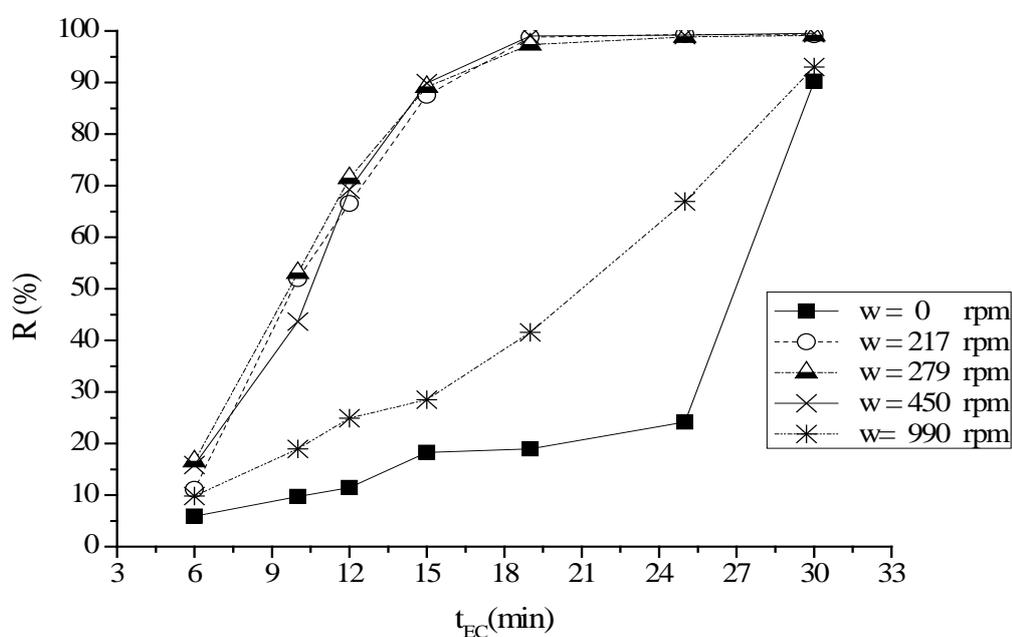


Figure 5.7. Influence de nombre de tours sur le taux de décoloration de MO par le traitement de l'EC, [ES]=1,6 g/l , di=1cm $J = 64 \text{ A/m}^2$.

L'évolution similaire est enregistrée lorsque la vitesse de l'agitation est entre 217 et 450 rpm (figure 5.7). Le taux de décoloration le plus élevé atteint 89% au bout de 15 min, celui-ci est atteint pour une vitesse 278 rpm. On constate que le taux de décoloration diminue jusqu'à 28% quand la vitesse d'agitation est supérieure à 450 rpm, parce que la trop grande vitesse de floculation laisse échapper une certaine proportion des particules colloïdales. Le procédé de l'EC sans agitation conduit à la diminution du taux de décoloration jusqu'à 18%.

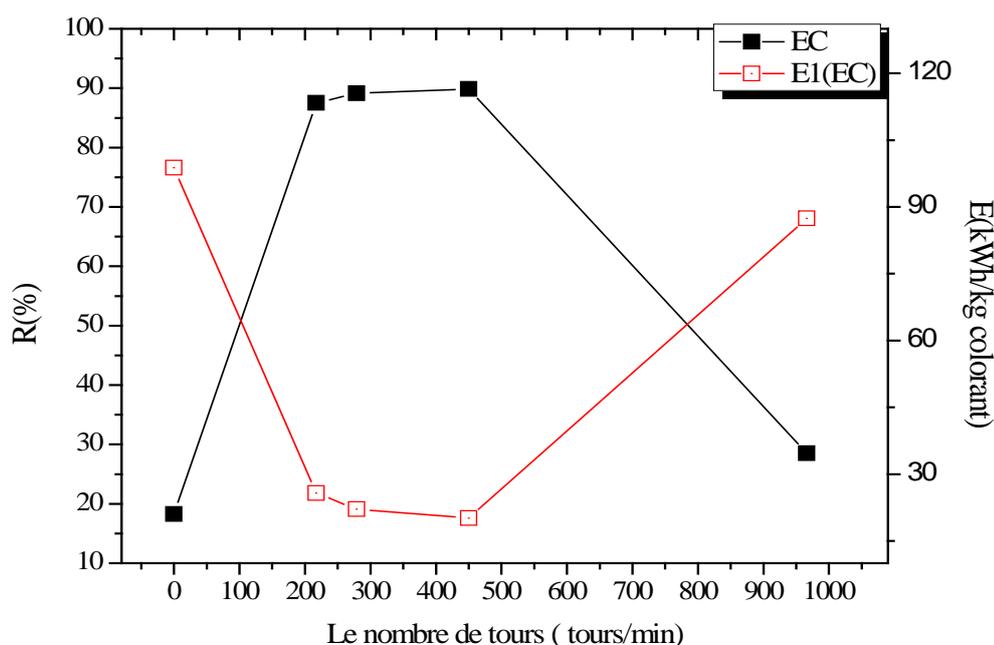


Figure 5 .8 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du nombre de tours, $[ES]=1,6$ g/l, $d_i=1$ cm, $J= 64$ A/m², $t_{EC} =15$ min.

L'augmentation de la vitesse de l'agitation provoquant, ainsi donc, une plus grande consommation l'énergie puisqu'elle atteint jusqu'à 87 kWh/kg _{colorant}. Cependant, l'énergie est voisine de 20 kWh/kg _{colorant} dans le cas ou le processus de l'EC possède une vitesse de 278 rpm

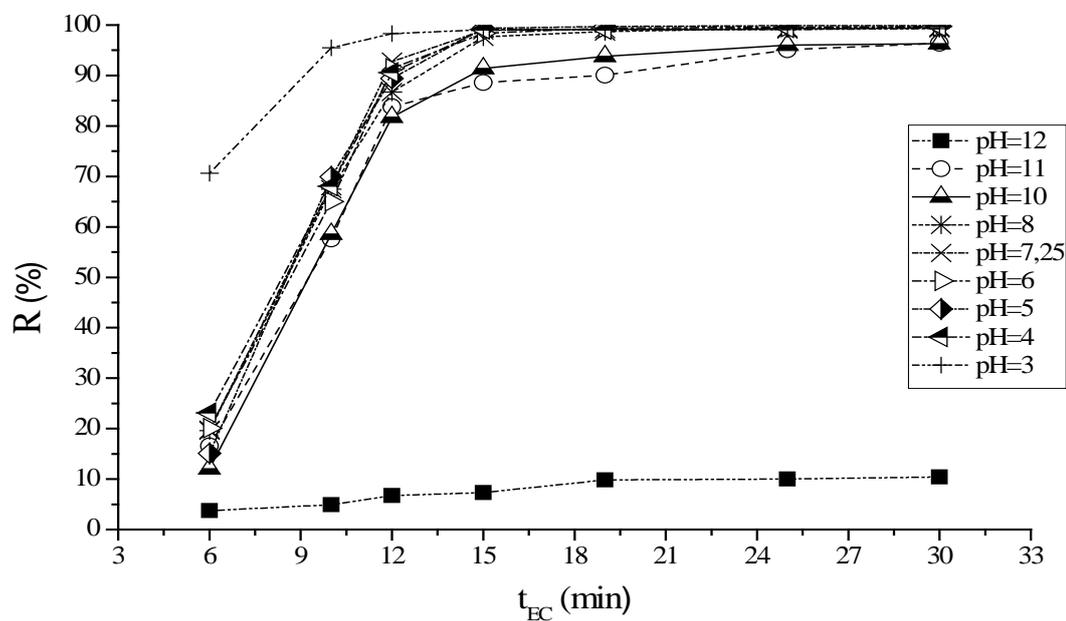
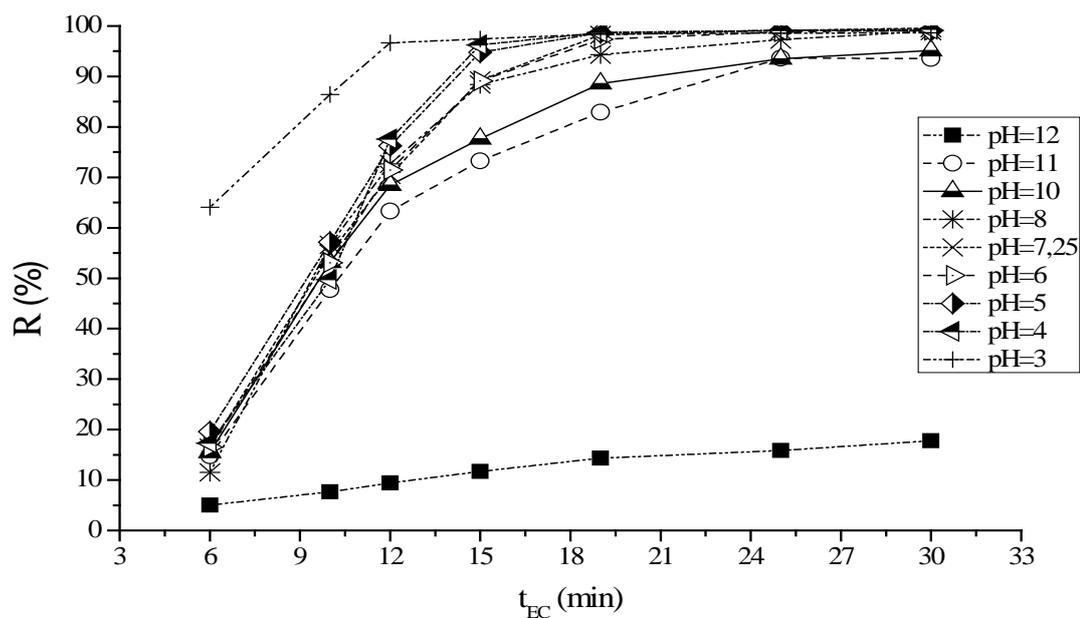
5.7. Influence du pH

Le pH initial constitue l'un des paramètres les plus importants qui contrôle la performance de procédé de l'EC [63, 64,77]. Pour étudier l'influence du pH initial sur les cinétiques de décoloration par le traitement de l'EC et l'EC-CM, on a effectué une série d'expériences sur pH initiale, qui varie entre 3 à 12. Tout en maintenant les autres facteurs constants.

L'influence du pH initial sur le taux de décoloration est illustrée par la figure 5.9. On observe un taux décoloration est plus rapide et plus prononcés au bout de 10 minutes par les traitements de l'EC et l'EC-CM pour le pH =3 en comparaison aux autres pH étudiés. Le taux de décoloration par le traitement de l'EC, augmente rapidement et atteint 96% au bout 12 min et atteint 95,56% au bout 10 min pour le traitement de l'EC- CM. Les résultats montrent que l'augmentation du taux décoloration débute au bout 12 min et les taux enregistrés sont supérieurs à 87 % et 70 % respectivement pour les traitements par l'EC-CM et l'EC, dans la gamme du pH compris entre 4 à 7,25 et le taux maximum est atteint vers 15 min pour l'EC-CM et vers 19 min pour l'EC.

L'efficacité du traitement diminue dans la gamme du pH allant de 9 à 12 et les taux de décoloration sont inférieurs à 86%, 72% respectivement pour l'EC et l'EC-CM. Un optimum du pH initial a été trouvé entre 5 et 8, bien qu'une légère différence soit notée sur le taux de décoloration. La valeur du taux de décoloration est particulièrement importante en pH = 7,25 dont les taux de décoloration sont de l'ordre 92,72%, 70,48% respectivement pour l'EC et l'EC-CM. Lorsque le pH est faible, les protons sont réduits en hydrogène gazeux à la cathode et les ions hydroxydes ne peuvent pas être produits [93]

Lorsque le pH est faible, les hydroxydes de fer formés sont FeOH_2^+ , FeOH^{2+} . Ces derniers sont désavantageux pour la précipitation du l'orange II [38,40]. Lorsque le pH est compris entre 6 à 8, la tendance à la formation des hydroxydes de fer est plus importante [93,39]. L'augmentation suffisante du pH peut conduire à la formation des hydroxydes suivants : Fe(OH)^+ , Fe(OH)_2 et Fe(OH)_3^- et FeOH_4^- [37,40]. Ceci diminue le taux de décoloration.



b)

Figure 5.9 .Influence du pH sur le taux de décoloration (a) EC (b) EC-CM
($B=0,1$ T), $[ES]=1,6$ g/l, $d=1$ cm, $J =64$ A/m² , $w= 279$ rpm.

L'amélioration par action du champ magnétique peut être expliquée par l'oxydation des hydroxydes ferriques en hématites $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et par la présence de l'oxygène [124]. Les études montrent que le pH optimal pour la décoloration des colorants azoïques est compris entre 6 et 8 [37,39, 82, 91-127]. D'après la figure 5.10, on constate que le pH obtenu à la fin du traitement par l'EC et l'EC-CM est alcalin quand le pH initial de ces solutions à traiter varie de 3 à 12. Chen [81] a rapporté que la performance de l'EC dépend du pH initial de l'effluent ainsi que le meilleur taux d'élimination se trouve à pH neutre.

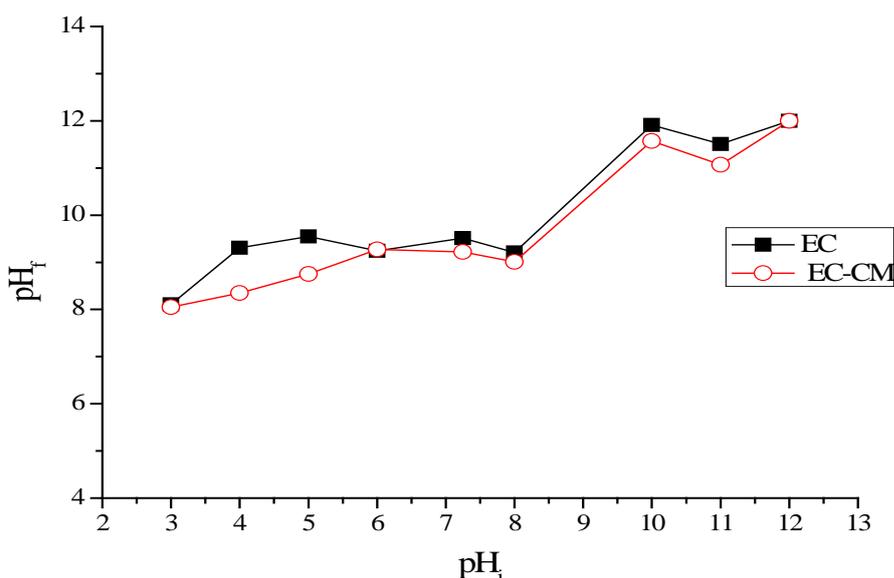


Figure 5.10 : pH final en fonction du pH initial de l'EC-CM et l'EC, [ES]=1,6 g/l, di=1cm, J =64 A/m²,w=279 rpm.

Le pH final augmente après le traitement par l'EC quand le pH initial de l'effluent est acide, Chen [81] a attribué ce phénomène à plusieurs réactions ayant lieu dans le milieu.

5.7.1. Evaluation de l'effet du pH

Les résultats montrent que les deux traitements contribuent à l'augmentation de la consommation de l'énergie à travers l'augmentation du pH à 11 ou la diminution du pH à 4 ; cette augmentation de l'ordre respectivement 28 kWh/kg_{colorant} et 18 kWh/kg_{colorant} pour l'EC et l'EC-CM.

Les énergies consommées par les traitements de l'EC et l'EC-CM à PH 7,25, atteignant respectivement 23 kWh/kg_{colorant} et 13 kWh/kg_{colorant}. On constate aussi que l'amélioration de l'EC par le champ magnétique est favorisée sur une large gamme du pH initial allant de 3 à 10. Le processus de l'EC est accompagné par une augmentation de la consommation d'énergie au pH neutre, favorable à une efficacité meilleure du système [81].

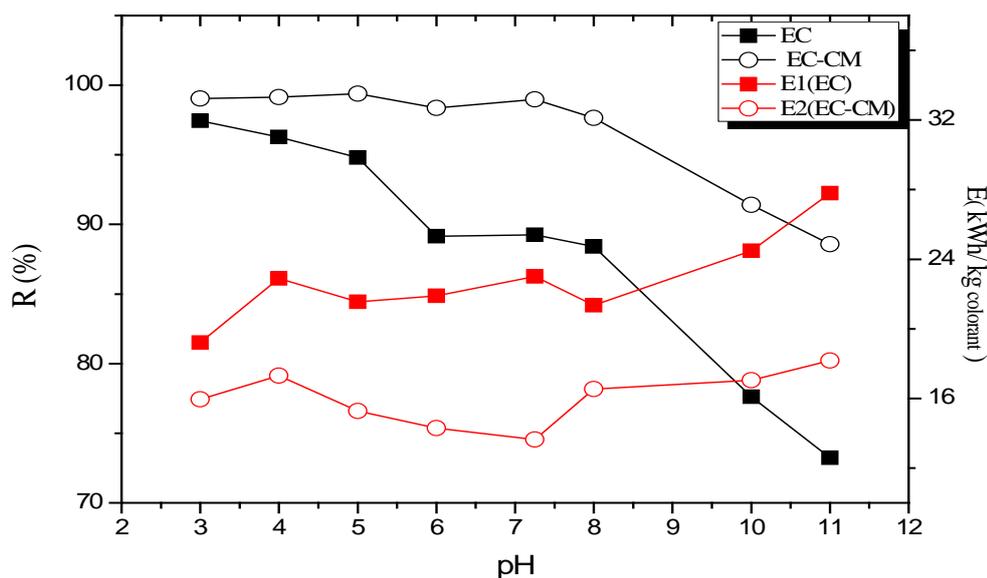
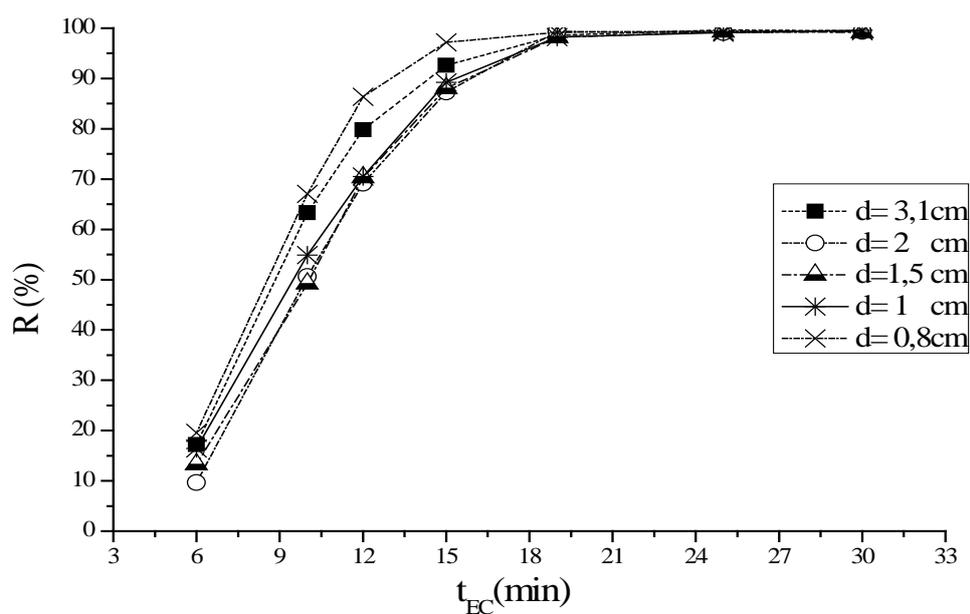


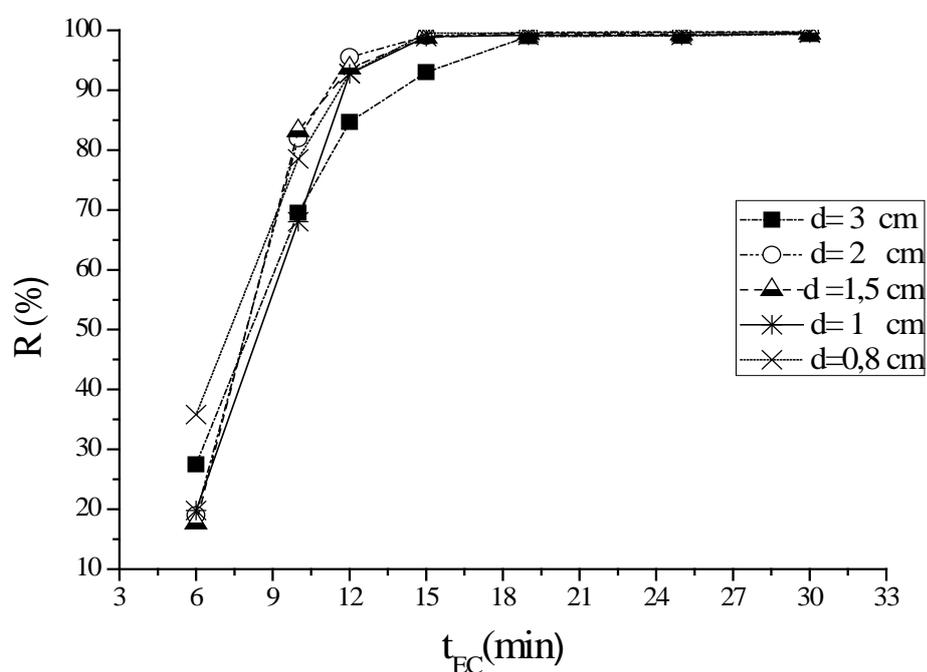
Figure 5.11 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du pH, [ES]=1,6 g/l, d=1cm, J= 64 A/m², w= 279 rpm, t_{EC} =12min.

5. 8. Influence de la distance inter électrode

La distance entre deux plaques métalliques constitue un paramètre important intervenant dans la conception de la cellule électrochimique [96]. La régulation du processus est notamment réalisée en ajustant la distance entre deux électrodes, une élévation de la distance inter électrode permet d'augmenter la chute ohmique et donc la température par l'effet de joule. Cette chute ohmique dépend essentiellement de la distance entre deux plaques et la surface des plaques [139].



(a)



(b)

Figure 5 .12 : Influence de la distance électrode sur le taux de décoloration

(a) EC, (b) EC-CM, $[ES]=1,6$ g/l, $J =64$ A/m² , $w=279$ rpm, $pH= 7,25$.

Pour étudier l'influence de la distance entre les deux électrodes sur le taux de décoloration, on a fait varier la distance entre 0,8 à 3,1 cm. Tout en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus, avec le traitement de l'EC ont ainsi montré que les taux de décoloration au bout 12 min atteignent 86% ,80% , pour les distances 0,8 cm et 3,1cm, respectivement. Il semble bien que la variation du taux de décoloration soit relativement faible pour les distances inter électrodes compris entre 1 et 2 cm.

Les résultats de Pia et al [87] ont rapporté que traitement du MO par l'inversion périodique de la polarisation au cours l'EC, présentant des taux inférieurs à 90% pour des distances moins de 4,5 cm et le traitement par l'EC présentant des taux inférieurs à 80 % pour des distances moins de 3,5 cm. Modirshahla et al [100] ont également utilisé le procédé de l'EC avec des électrodes en Fe/Al , qui sont maintenus à une distance de 1,5 cm pour traiter 40 mg/l de titrazine et le taux de décoloration obtenu atteignant 90% à une densité de courant $120 A/m^2$ et pH 5,8.

Ces résultats corroborent avec l'hypothèse avancée par Daneshvar [139], cette hypothèse suppose que l'attraction électrostatique diminue avec l'augmentation de la distance inter électrode et le mouvement des ions devient plus lent.ces ions ont la possibilité de s'agréger pour former des floccs capables d'adsorber plus de molécules de colorant.

D'après les résultats obtenus par le traitement de l'EC-CM, Il apparait que le taux de décoloration élevé est principalement constaté à des distances comprises entre 0,8 et 2 cm , enregistrant un taux supérieur à 90 %, au-delà de 2 cm, le taux de décoloration diminue à 84,66 %. Lorsque la distance inter électrode est maintenue à 2 cm, les traitements par l'EC et l'EC-CM, ont enregistré pendant 12 min, des taux de décoloration les plus importants, avec respectivement 70 % et 95,55%. Mameri et al [68] expliquent que les courts circuits se produisent lorsque les distances inter-électrodes sont faibles. La distance de 2 cm est recommandée par plusieurs auteurs [68, 93,127-139].

5.8.1. Evaluation de l'effet de la distance inter électrode

La figure 5.12 montre que lorsque la distance inter-électrode augmente, la consommation de l'énergie lors des traitements par l'EC et l'EC-CM augmente.

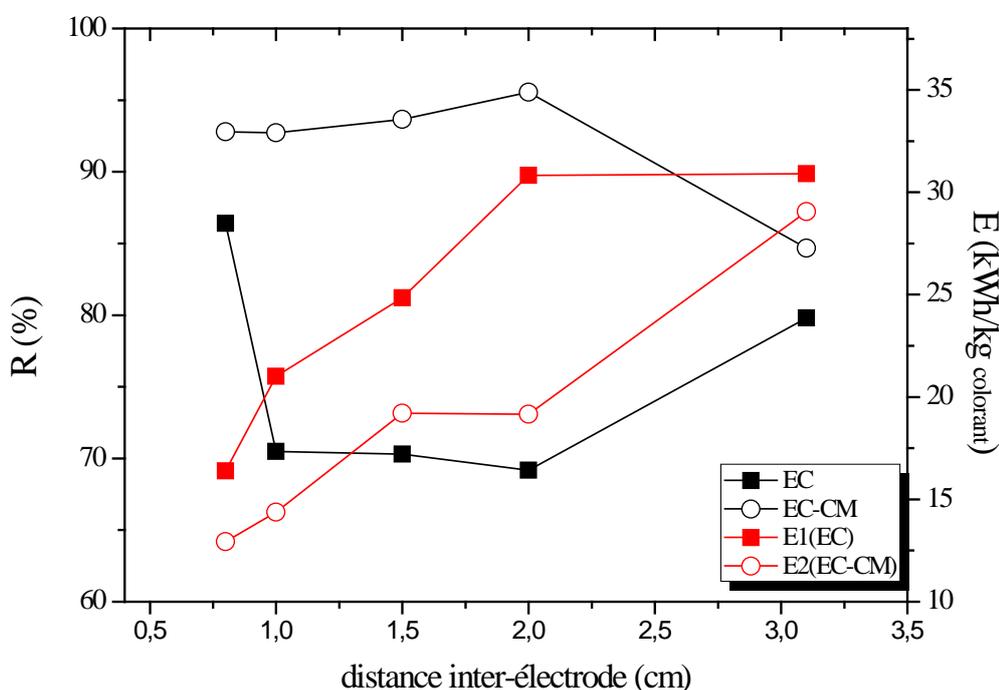


Figure 5 .13: Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la distance inter-électrode, $[ES]=1,6$ g/l, $J= 64$ A/m², $w=279$ rpm , $pH = 7,25$, $t_{EC} = 12$ min.

Lorsque les électrodes de l'EC-CM sont maintenues à une distance de 2 cm, le traitement s'avère plus efficace avec une consommation de l'énergie, représentant environ 19 kWh/kg_{colorant}. En plus, l'efficacité du traitement du MO sans le CM diminue avec une grande consommation de l'énergie, qui est voisine de 30 kWh/kg_{colorant}.

La consommation de l'énergie par l'EC-CM est inférieure à 19 kWh/kg_{colorant} avec une distance entre 0,8 et 2 cm. Lorsque la distance est augmentée à 3 cm, le taux de décoloration diminue jusqu'à 84%. L'EC est plus consommatrice de l'énergie à distance de 2 cm, représentant 30 kWh/kg_{colorant} et lorsque

les électrodes sont maintenues à distance compris entre 0,8 et 2 cm, la consommation d'énergie est inférieure à 24 kWh/kg_{colorant}.

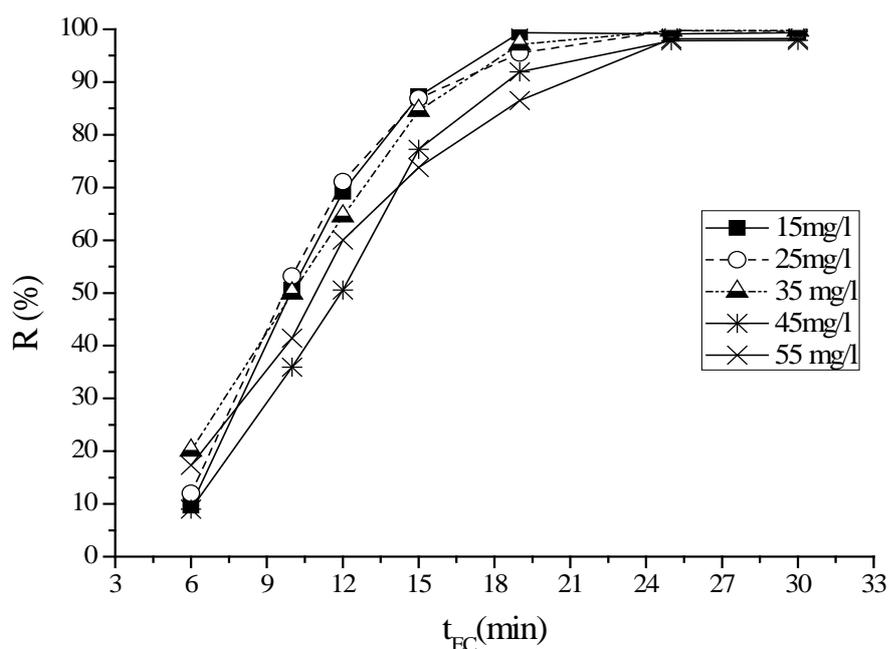
5.9. Influence de la concentration de colorant

L'évaluation de la concentration initiale allant de 15 à 55 mg/L, pour les traitements de l'EC et l'EC-CM, a fait l'objet d'essais supplémentaires en maintenant les autres paramètres constants. D'après les résultats obtenus, par les traitements de l'EC et l'EC-CM, on constate que le taux de décoloration décroît quand la concentration du MO augmente.

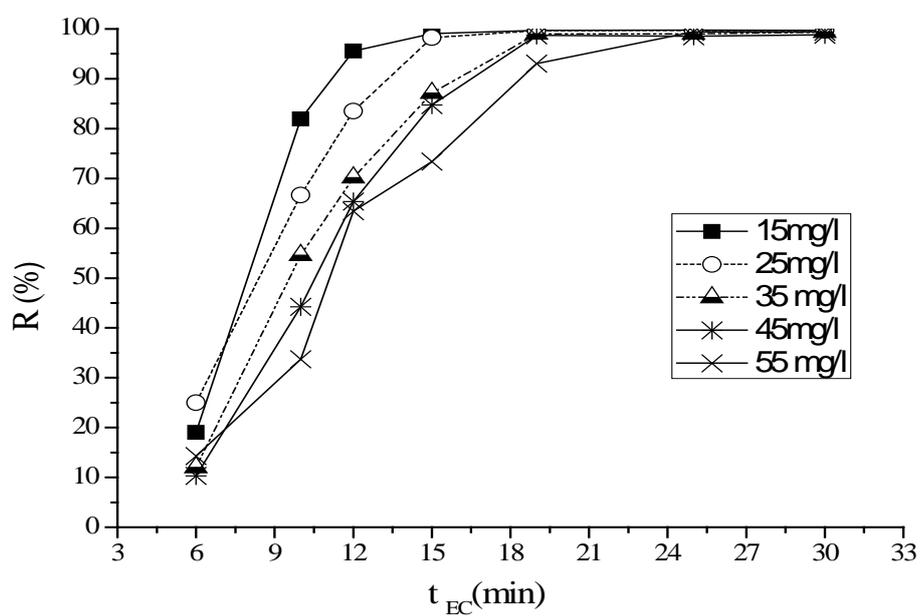
Après 12 min du traitement par l'EC-CM, les taux de décoloration pour les 25 mg et 55 mg sont de l'ordre, respectivement de 83%, 60% et après 15 min, le taux n'atteint que 70% pour 55 mg tandis que le taux maximum atteint 99 % pour 25 mg. Après 12 min du traitement par l'EC, les taux de décoloration de 71,11%, 60 % sont envisageables pour les concentrations initiales 25 mg et 55 mg, ces taux augmentent progressivement jusqu'à 86,89 %, 73,81% pour une durée de 15 min, respectivement (figure 5.12).

D'après les résultats obtenus par le traitement de l'EC-CM, il semble que l'intensité de champ magnétique est insuffisante pour amélioration de la décoloration à une concentration supérieure à 35 mg. L'efficacité du traitement de bleu de méthylène pendant 10 min par un champ électromagnétique couplé à l'EC atteint 98% tandis que le taux par traitement par l'EC n'atteint que 68%.

L'étude de [83] montre que le processus de l'EC avec l'oxydation électrocatalytique (kaolin modifié), peut améliorer la dégradation de 400mg/l du MO. Le processus combiné permettant d'atteindre un taux d'abattement de la DCO de 89,7% au bout de 60 min à un pH 5 ainsi que le taux de décoloration de 100%. Le traitement d'une solution contenant 125 mg/l du MO par l'EC avec l'inversion périodique de la polarisation, permettant effectivement d'augmenter de 20% du taux de décoloration en comparaison avec de l'EC sans inversion de la polarité [87].



(a)



(b)

Figure 5.14 : Influence de la concentration de colorant sur le taux de décoloration (a) EC, (b) EC-CM, $[SE]=1,6$ g/l, $d_i=2$ cm, $J =64$ A/m², $w=279$ rpm, pH= 7,25.

5.9.1. Evaluation de l'effet de la concentration de colorant

Les énergies consommées au cours du traitement du MO par l'EC ou par l'EC-CM augmentent respectivement, jusqu'à 31kwh/kg et 33 kWh/kg ; puis, elles se stabilisent (figure 5.14).

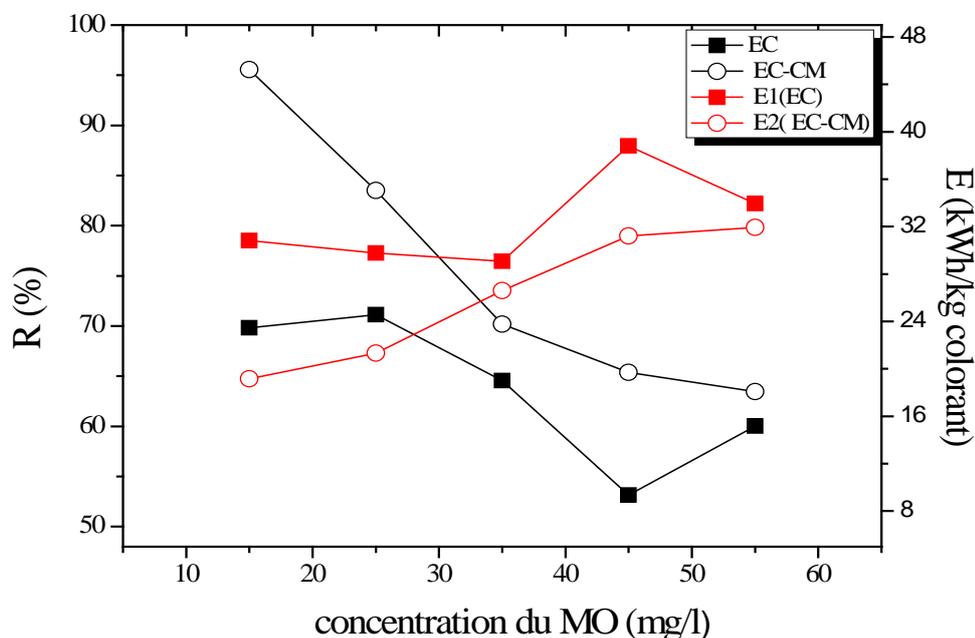


Figure 5.15 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction de la concentration de colorant, $[ES]=1,6$ g/l, $d_i=2$ cm, $J= 64$ A/m², $w= 279$ rpm , $pH = 7,25$, $t_{EC} =12$ min.

On constate que la valeur du taux maximum de décoloration par le traitement de l'EC-CM se met à décroître, lorsque la concentration initiale augmente de 15 à 55 mg/l. La performance de l'amélioration par le CM diminue significativement à 63% pour une concentration de 55 mg/l présentant un même taux de décoloration que celui atteint par l'EC.

Mohamed *et al* [132] a rapporté que la consommation de l'énergie par le processus de l'EC couplée au champ électromagnétique diminue avec augmentation de l'intensité de champ magnétique et par conséquent, le cout de l'exploitation. Application du champ électromagnétique de 8T sur le processus de l'EC permettant de réduire la consommation de l'énergie de 19 à 9,9 kWh/kg colorant et par conséquent, les dépenses de l'exploitation diminuent.

5.10. Influence du type d'agitation

Le type de l'agitation a fait objet de deux essais, le premier avec une agitation magnétique (EC_2) et la seconde avec une agitation mobile (EC_1) afin de visualiser l'influence du type de l'agitation sur le processus l'EC. A la lecture de la figure 5.12, on remarque que l'évolution du taux de décoloration après le traitement avec l'agitateur mobile au bout de 6 min débute plus rapidement que le traitement avec l'agitateur magnétique, puis lentement après 12 min. Ainsi donc, les taux de décoloration sont de 74 %, 70% pour l'EC-CM avec agitation mobile et l'EC avec agitation magnétique, respectivement à 15 min.

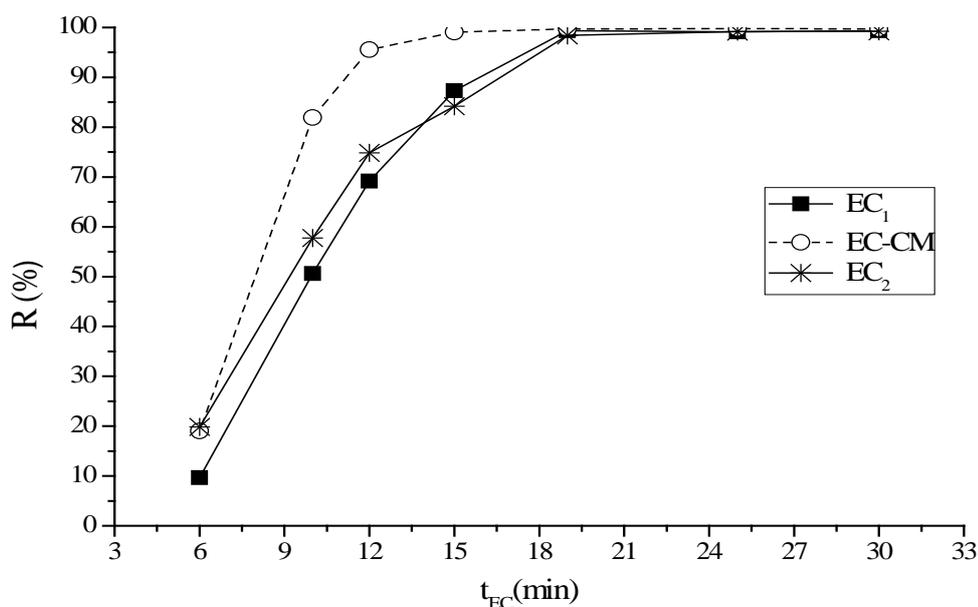


Figure 5 .16 : Influence du type d'agitation sur le taux de décoloration, $[ES]=1,6$ g/l, $d=2$ cm, $J =64$ A/m² , EC_1 ($w= 278$ rpm) , EC_2 ($w=520$ rpm), $pH= 7,25$.

On constate que la cinétique de décoloration dépend aussi du type de l'agitateur utilisé au cours de l'EC. La différence de l'évolution peut être due à la direction du flux de la solution. Pour les agitateurs magnétiques, la force magnétique fait tourner le barreau à son axe parallèle et à sa longueur ainsi que rotation du flux s'effectue parallèlement à l'axe de rotation du barreau [140].

Pour les d'agitateurs mobiles à refoulement radial, le flux de la solution est expulsé depuis les pales des mobiles vers les parois latérales du réacteur puis se divise en deux parties créant deux boucles de circulation qui se développe l'une au-dessus du mobile , l'autre en dessous [141].

La figure 5.16 indique que la consommation de l'énergie par le traitement de l'EC avec un agitateur magnétique atteint 30 kWh/kg_{colorant} tandis que la consommation par le traitement de l'EC-CM avec un agitateur mobile atteint 28 kWh/kg_{colorant}.

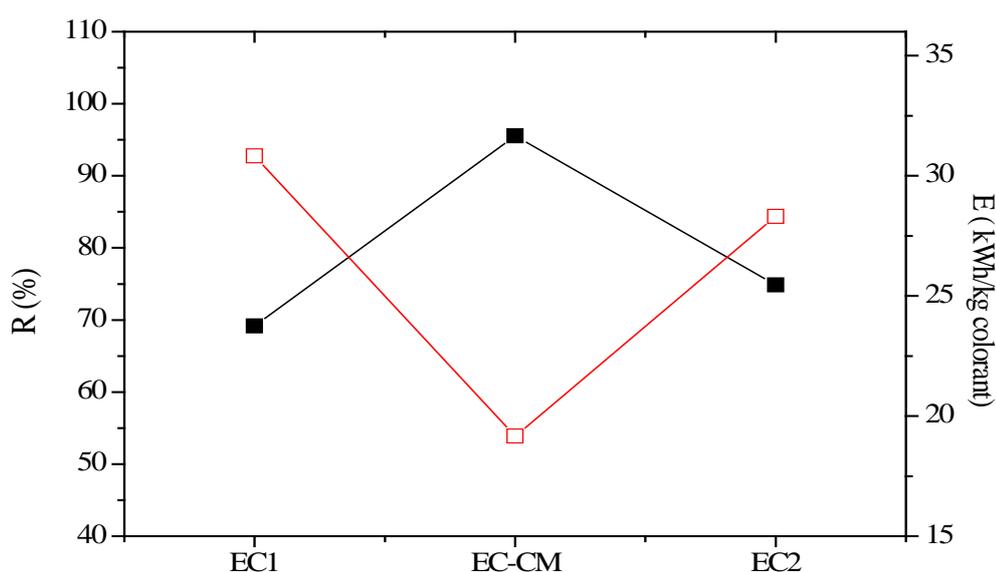


Figure 5.17 : Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'agitation, $[ES]=1,6$ g/l, $d=2$ cm, $J=64$ A/m², EC₁ ($w=278$ rpm), EC₂ ($w=520$ rpm), pH = 7,25, $t_{EC} = 12$ min

5.11. Influence du type de connexion électrique

L'optimisation des paramètres opératoires influençant le bon fonctionnement de l'EC mono polaire (ECM) a permis de déterminer quelles étaient les conditions opératoires optima. L'amélioration de l'efficacité du traitement est réalisée par une augmentation de la surface active en connectant celle-ci par différentes modes de connexion : bipolaire en série (BP-S), mono polaire en série (MP-S) et mono polaire en parallèle (MP-P), ceci dans le but de comparer les

performances des différentes modes de connexions des électrodes en présence et en absence du CM.

La figure 5.17 représente l'effet des différentes modes de connexion sur le taux de décoloration du MO en fonction du temps. Le système BP –S présente un taux de décoloration égale à 98%. Les taux de décoloration de 64% et 74% sont envisageables pour les modes MPS et MPP, respectivement.

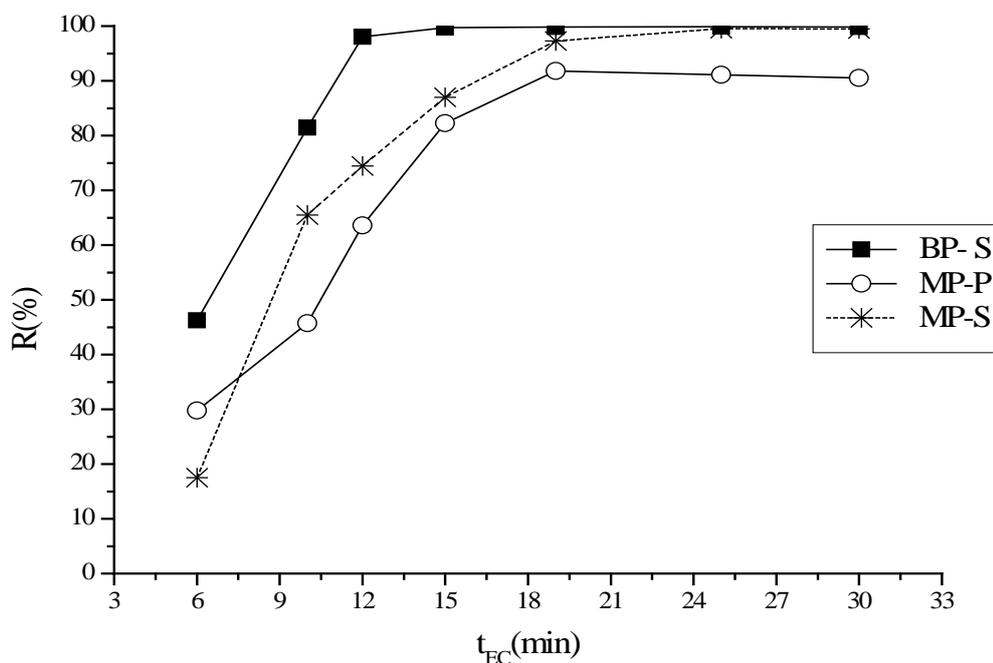


Figure 5 .18 : Influence du type embranchement sur le taux de décoloration en absence de CM, [SE]=1,6 g/l, di=1cm, J =64 A/m² , pH= 7,25, w=279 rpm, [MO]= 30 mg/l.

Le couplage de BPS avec le CM présente un taux de décoloration maximum égal à 95%. En effet, les taux de décoloration atteignent 57% et 69% pour MP-S et MP-P, respectivement. On constate que le CM perturbe la décoloration du MO avec les modes de connexion MP-S et MP-P. En absence du CM, le système BPS est plus performant que les deux autres systèmes.

L'étude du traitement des eaux usées de l'industrie textile en utilisant les différentes modes de connexion montre que le mode MP-P est plus approprié

que les autres modes, permettant de réduire la demande chimique en oxygène DCO à une valeur supérieure à 54% dans milieu neutre [34]. Daneshvar et al [139] ont montré que le traitement du colorant azoïque par le mode MP-S, à une densité de 20 A/m^2 , est plus efficace que le mode MP-P, ainsi que l'efficacité d'élimination avec le mode BP-S est supérieure à 90% pour une densité de 90 A/m^2 .

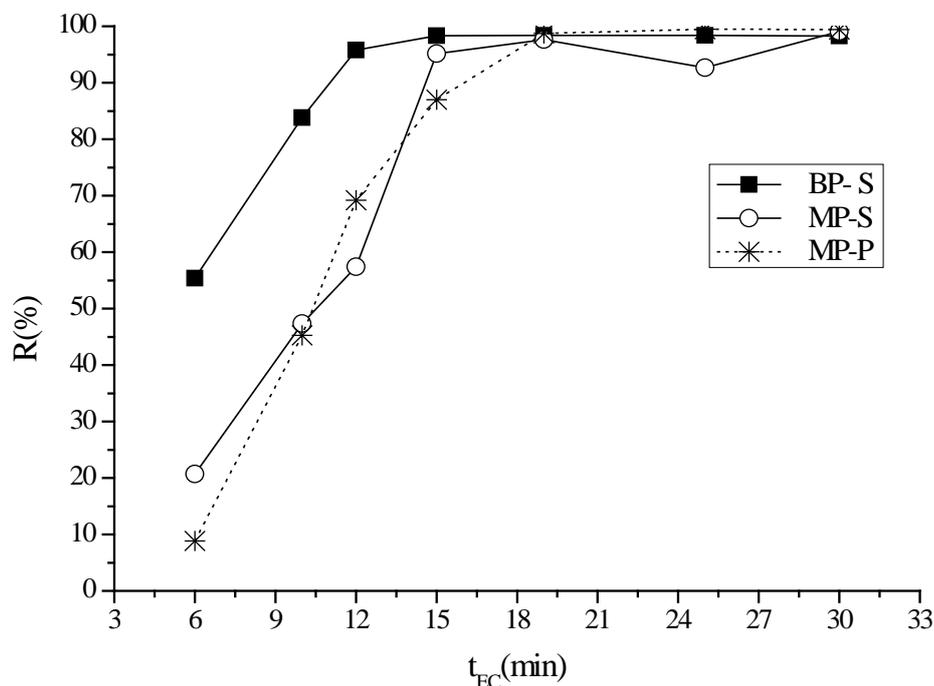


Figure 5.19 : Influence du type d'embranchement sur le taux de décoloration en présence du CM, [SE]=1,6 g/l, di=1cm, J =64 A/m², pH= 7,25, w=520 rpm [MO]= 30 mg/l.

La figure 5.19 montre que la consommation de l'énergie varie avec le type de l'embranchement, on constate que le couplage du système BP-S avec CM et sans couplage du système avec le CM, consomme la même énergie d'une valeur de 29 kWh/kg_{colorant}, tandis que les systèmes MP-S et MP-P consomment des énergies les plus faibles, atteignant 18 et 14 kWh/kg_{colorant}, respectivement.

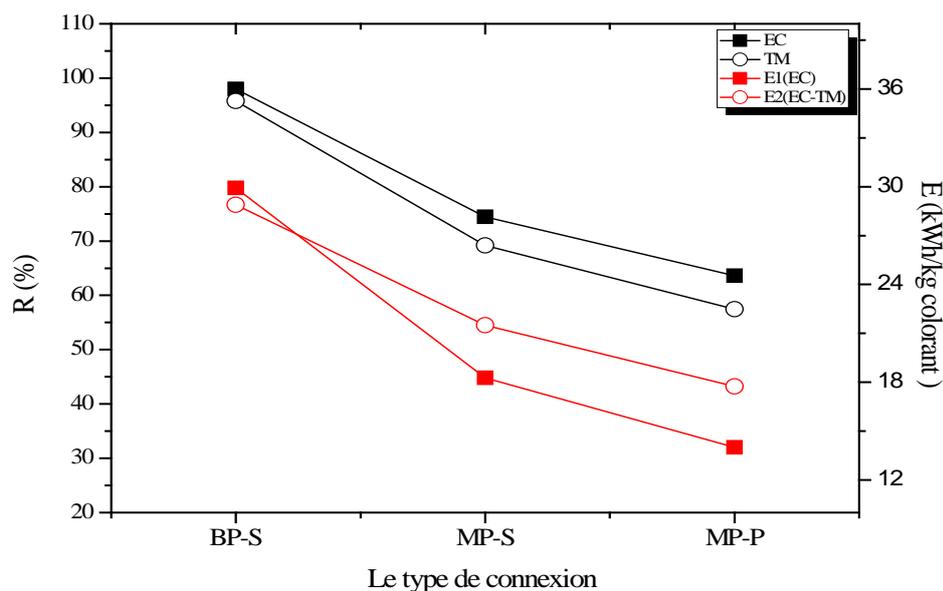


Figure 5.20: Evolution du taux de décoloration et la consommation d'énergie en fonction du type d'embranchement, $[ES]=1,6$ g/l, $d_i=1$ cm, $J=64$ A/m², pH = 7,25, $t_{EC} = 12$ min.

5.12. La formation des floccs

Le phénomène sur lequel repose la performance du traitement de l'EC est la séparation des floccs. La récupération des floccs par l'EC est souvent faite après l'arrêt de l'EC. Elle se réalise sous l'effet de la sédimentation des polluants sous forme de floccs. C'est une opération relativement lente en comparaison avec la séparation des floccs par le CM (Figure 5.20).

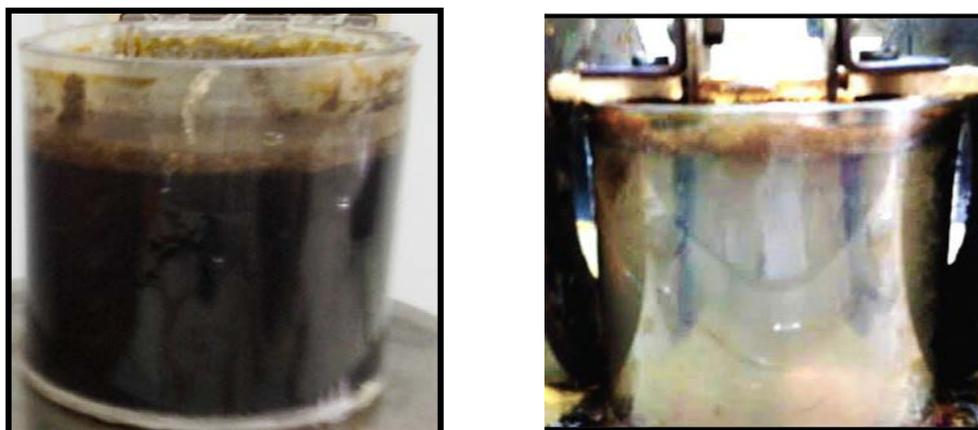


Figure 5.21 : solution traitée après le traitement par l'EC et l'EC-CM

5.13. Caractérisation des floccs

Les précipités formés après les traitements par l'EC-CM et l'EC ont fait objet d'une visualisation au microscope électronique à balayage (MEB) (figure 5.21, figure 5.23) afin d'observer l'état de surface des différentes sortes de textures générées. L'observation des floccs formés après traitement par l'EC-CM a permis d'envisager la présence des floccs sous forme des grumeaux de grande taille. Ces floccs sont des agrégats irréguliers et agglomérés présentant une grande surface.

Les observations MEB montrent aussi que les floccs formés par le traitement de l'EC à deux morphologies bien distinctes : une structure grumeleuse et une structure amorphe, formée par des particules de tailles variées. Govindan, K et al, [142] ont rapporté que les petites particules favorisent la condensation des floccs et donc l'augmentation de la surface des colloïdes.

Analyse de la composition chimique élémentaire (EDX) de la surface des floccs formés après le traitement par l'EC-CM permet de détecter la présence massive du fer et oxygène. La proportion importante du fer indique la présence probable de l'hématite. On détecte également du carbone, du chlorure et du sodium en éléments mineurs. Analyse EDX de la surface des floccs formés après le traitement par l'EC montre cependant un autre spectre, avec des teneurs en éléments majeurs de fer, l'oxygène et chlorure, ainsi que le carbone, le sodium et aluminium sont détectés en éléments mineurs.

Tableau 5.1 : Composition élémentaire (EDX) du flocc récupéré après l'EC-CM et l'EC.

Eléments	Fe	O	Na	Cl	Al	C
Wt% (EC-CM)	60,84	34,49	0,57	0,85	/	3,26
At% (EC-CM)	30,56	60,47	0,70	0,67	/	7,61
Wt% (EC)	45,12	28,33	8,90	12,54	0,40	4,71
At% (EC)	21,68	47,52	10,38	9,49	0,40	10,52

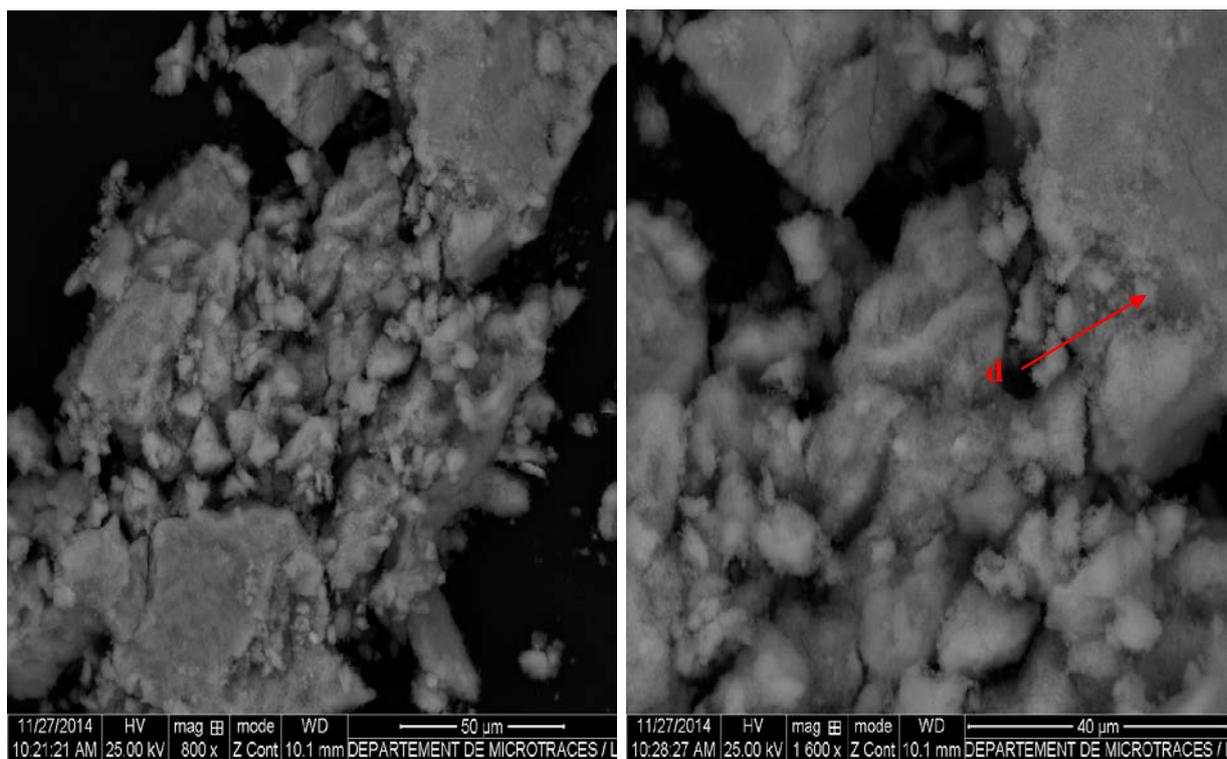


Figure 5.22 : Visualisation par MEB des floccs récupérés après 30 minutes de l'EC-CM

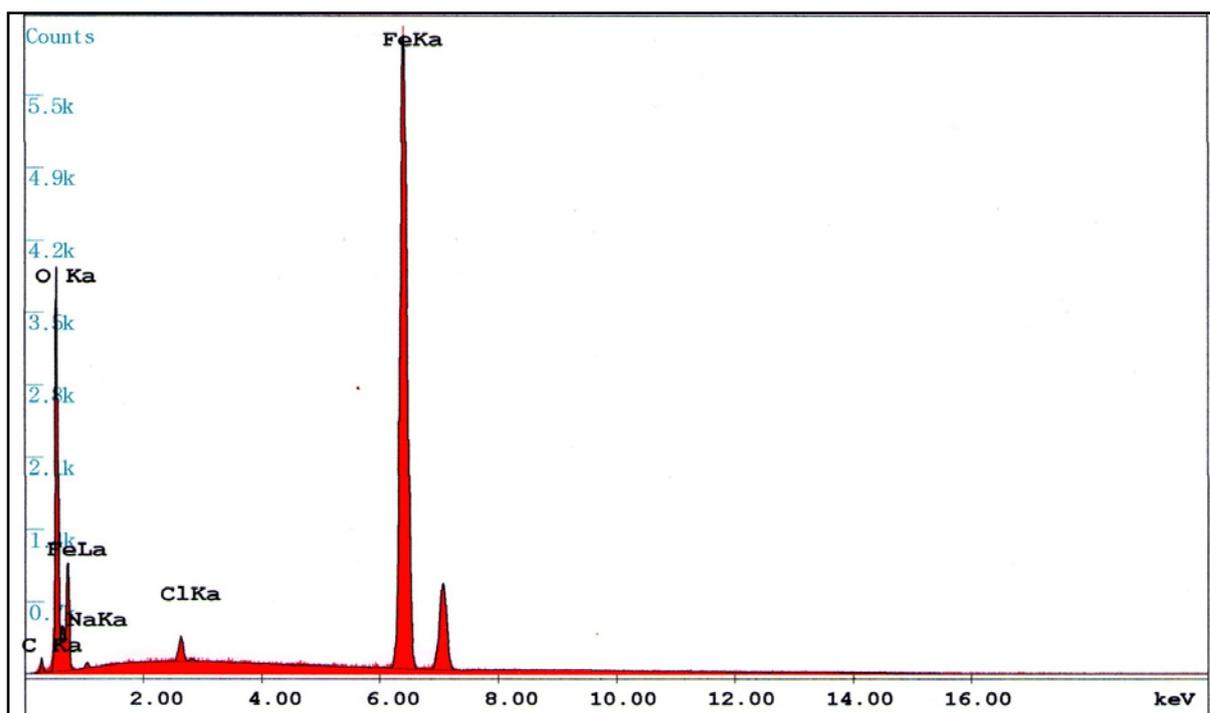


Figure 5.23 : Analyse (EDX) du floc récupéré après l'EC-CM.

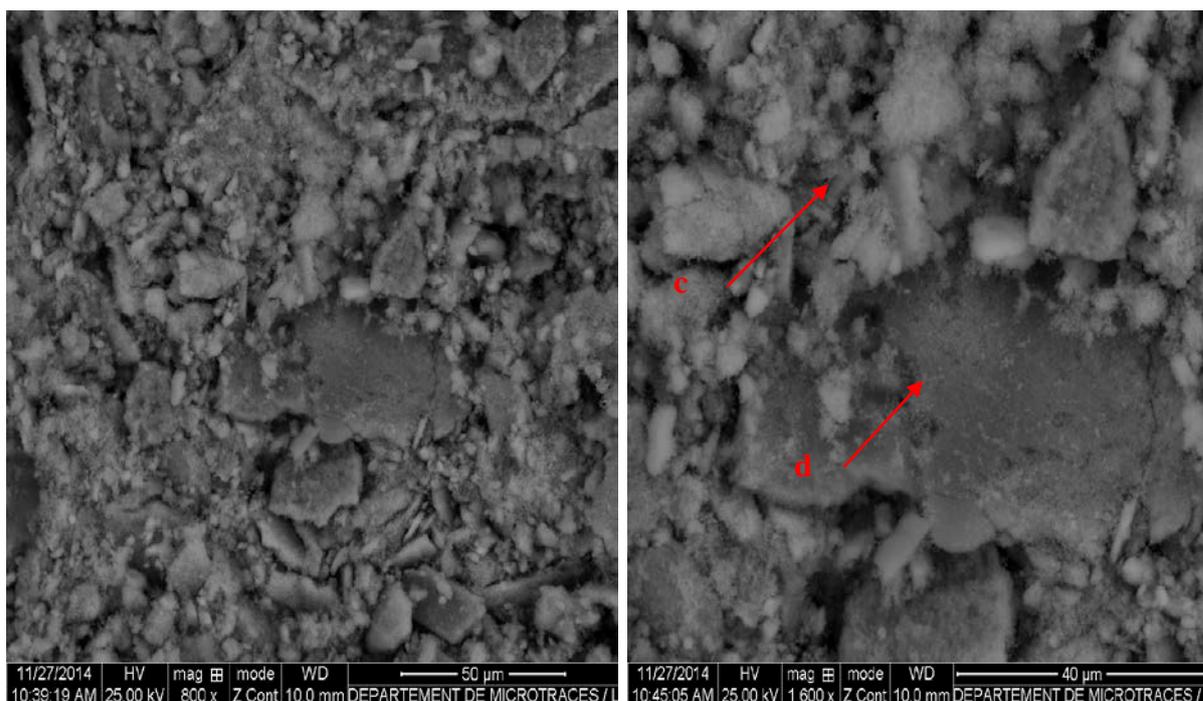


Figure 5. 24 : Visualisation par MEB des floccs récupérés après 30 minutes de l'EC.

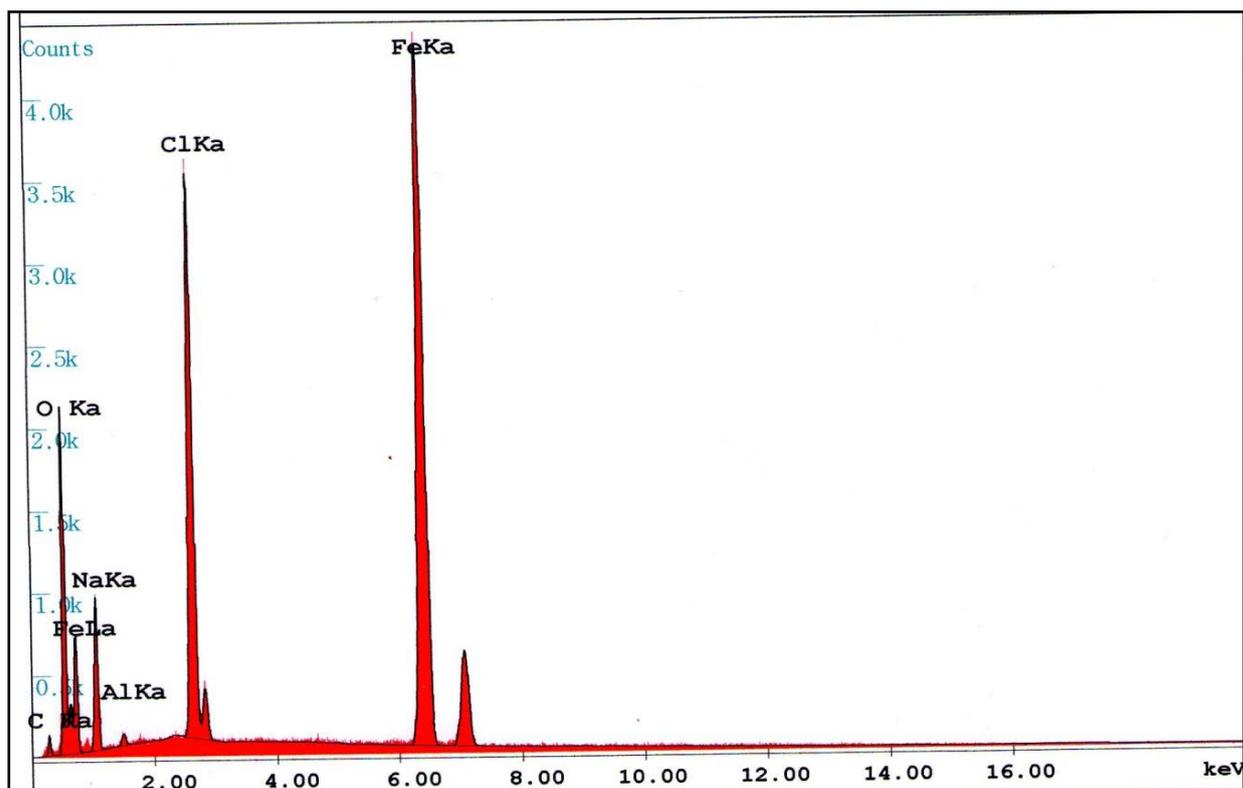


Figure 5.25 : Analyse (EDX) du floc récupéré après l'EC.

Izquierdo *et al* [125] ont indiqué que l'adsorption des ions, des molécules et entités en suspension peut se produire à la surface des d'hydroxydes permettant une réduction significative de la teneur en polluants. L'analyse EDX permet de conclure que les traitements par l'EC et l'EC-CM sont basés sur les phénomènes, de dégradation et l'adsorption du MO.

5.14. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les floccs récupérés, après le traitement par l'EC-CM, sont ensuite analysés par diffraction des rayons X (DRX), en vue d'identifier leurs compositions chimiques et déterminer leurs structures cristallines.

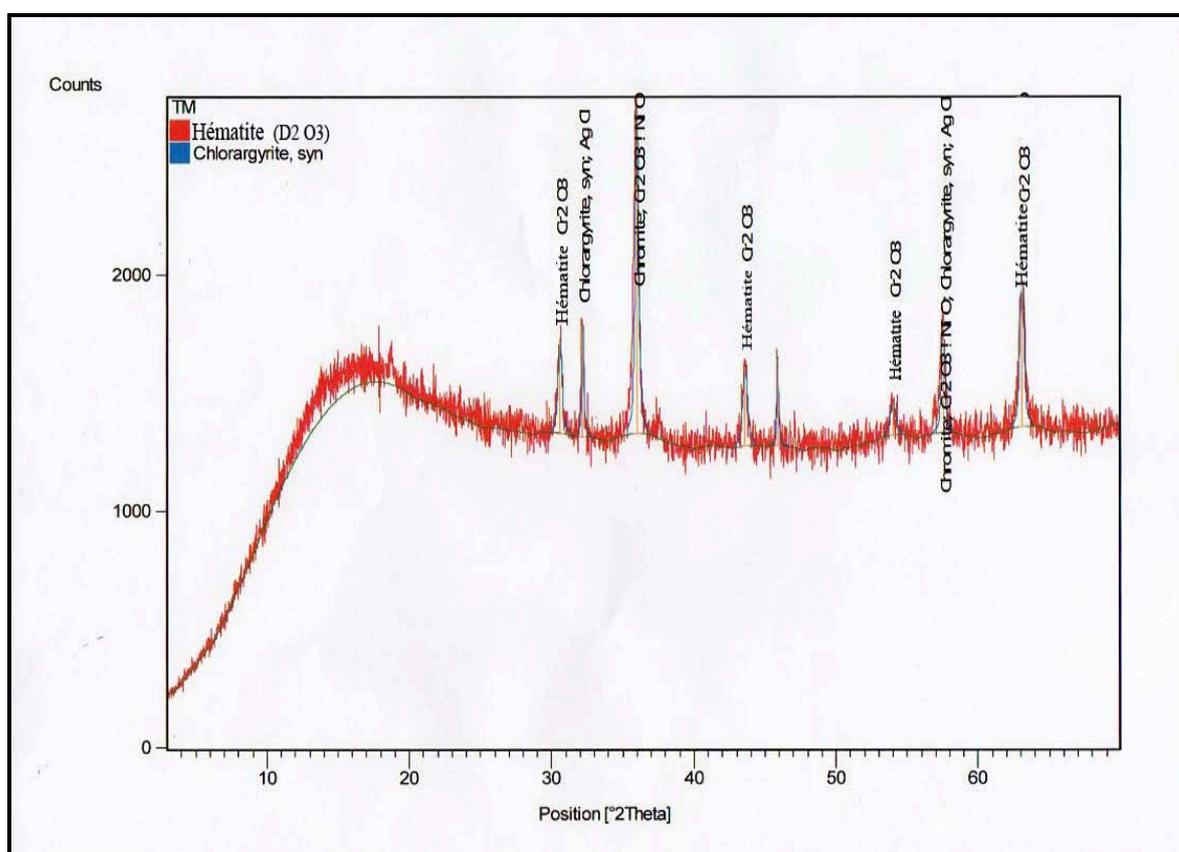


Figure 5.26 : Spectre analyse (DRX) du flocc récupéré après l'EC-CM.

Le diffractogramme des rayons X présenté sur la Figure 5.22 révèle la prédominance de certains pics peu intenses dont l'aire des pics correspondant à une phase cristalline et une phase amorphe située entre $2\theta = 0$ et 28.

Les majorités des pics de diffraction correspondent à ceux de l'hématite (Fe_2O_3). Deux pics peu intenses correspondent à ceux de chlorargyrite (AgCl). Mollah *et al.* [37] ont montré que les composés formés, après le traitement de Orange II, sont la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et de la magnétite Fe_3O_4 .

5.15. Suivre de l'absorbance

L'évolution de la réduction du MO a été effectuée particulièrement dans le domaine visible mais il peut être utilement observé les sous produits formables dans le domaine ultraviolet (UV).

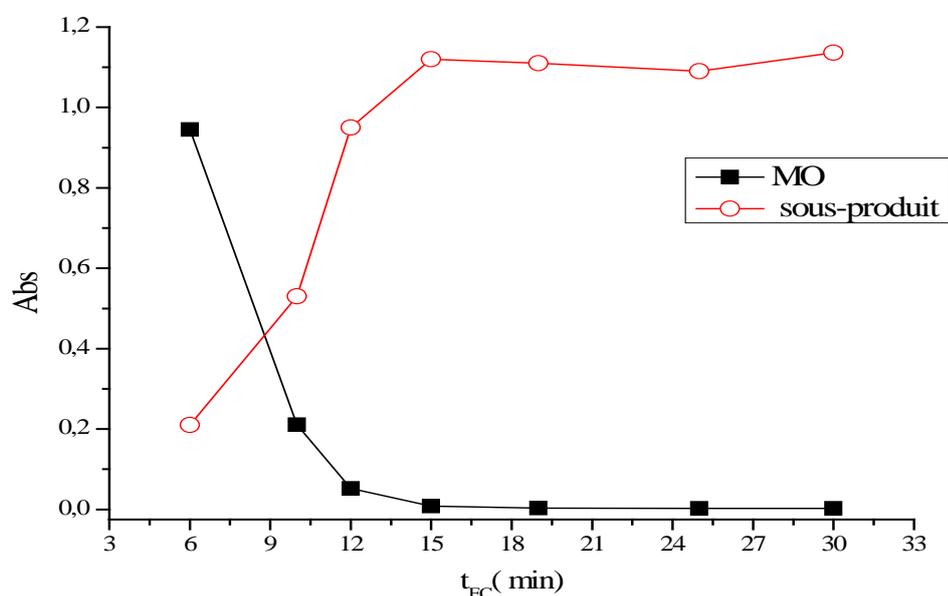


Figure 5.26 : Evolution de l'absorbance du MO et le sous produit en fonction du temps (traitement de l'EC-CM)

L'allure de la courbe présentée sur la figure 5.26 montre que l'absorbance du MO à 465 nm diminue jusqu'à la valeur 0,052 pour l'EC-CM et

0,39 pour l'EC. L'évolution de la formation de sous produit (N,N-diméthylaniline) est suivie par la mesure de l'absorbance à 248 nm en fonction du temps .

L'absorbance augmente progressivement de 6 à 10 min pour atteindre une valeur 0,5 pour l'EC-CM et 0,21 pour l'EC .Après 12 min, l'absorbance se stabilise pour les deux traitements, cette stabilisation de l'absorbance correspond à l'accumulation des sous produits de dégradation.

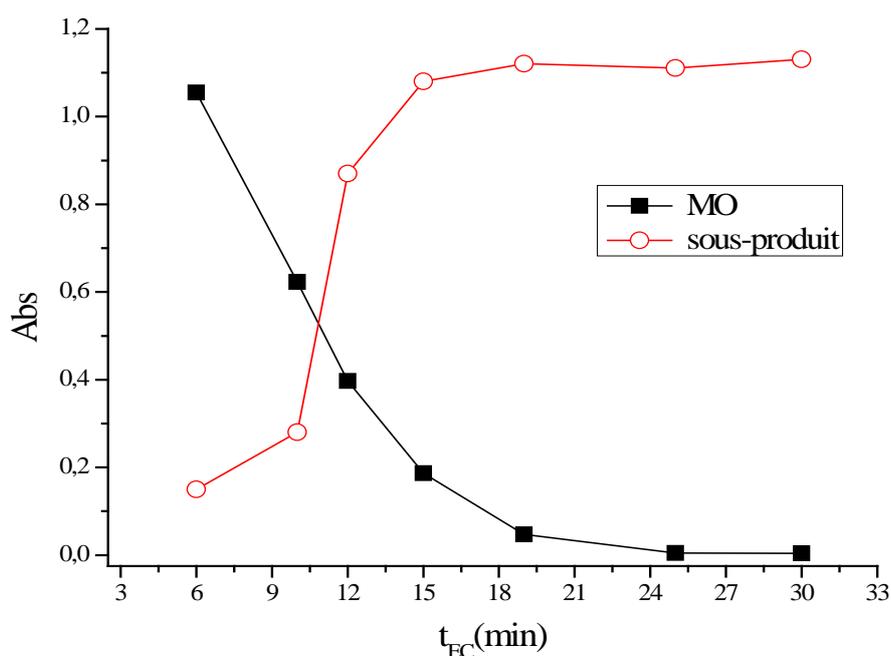


Figure 5.27: Evolution de l'absorbance du MO et le sous produit au en fonction du temps (traitement EC).

Le mécanisme de la réaction électrochimique dans le milieu aqueux est très complexe. Cependant, trois mécanismes sont impliqués dans la décoloration du MO :

- la réduction du colorant,
- l'attraction électrostatique,
- piégeage physique.

La réduction du MO au cours de l'EC est décrite suivant la réaction expliquée dans la Figure 5.28.

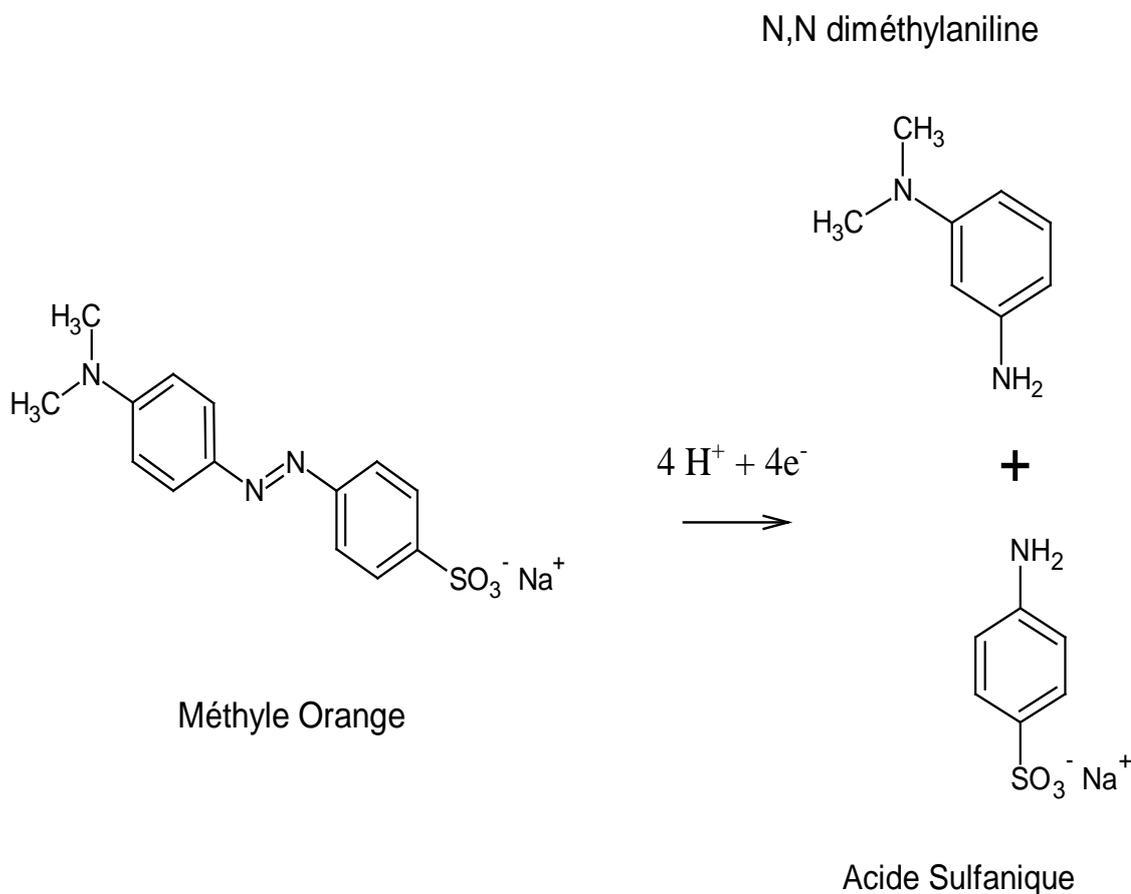


Figure 5.28 : Mécanisme dégradation du méthyle orange.

5.16. Le rendement faradique et la consommation de l'énergie

Le calcul de la valeur de rendement faradique, la consommation de l'énergie spécifique et la consommation se fait selon les relations (2.27), (2.26) et (5,1) ainsi que la consommation de l'énergie spécifique se calcule à partir de la relation suivante [85] :

$$\mu (\text{kg Fe} / \text{kgcolorant}) = \frac{I \phi_C}{n F} \frac{t_{EC}}{V[C]_0 R} \quad (5.2)$$

On remarque que fer dissout avec un rendement faradique voisin 80 % pour l'EC et 60 % pour l'EC-CM. En revanche, l'abaissement du rendement faradique en présence du CM, ceci signifie, qu'il existe des réactions secondaires ayant lieu à une vitesse comparable à celle de la réaction souhaitée.

Tableau 5.2: Le rendement faradique et la consommation de l'énergie.

	Rendement faradique (%)	Consommation spécifique de la masse d'électrode (kg Fe/ kg colorant)	Consommation de l'énergie spécifique des électrodes (kWh/ kg Fe)	Consommation d'énergie totale (kWh/ kg colorant)
EC	80	11,17	5,72	63,51
EC-CM	60	8,37	6,18	50,33

Les résultats obtenus ne seront pas contraires aux lois de Faraday si l'on prend en compte qu'une partie de courant est dépensée pour la formation d'oxygène provoquant ainsi l'oxydation des ions Fe^{2+} en Fe^{3+} , et que, en plus, le chlore dégagé à l'anode est susceptible de se retrouver en partie dans la solution des réactions secondaires. La consommation d'une grande énergie spécifique de la masse d'électrode et une grande énergie totale au cours de l'EC, ou le traitement seul, n'est pas suffisant pour atteindre un bon fonctionnement de processus de l'EC [143,144].

Bozic *et al* [145] ont examiné, par ailleurs, l'effet du CM statique de 0,9 tesla sur la réduction de glucose et l'oxydation de l'hypochlorite de sodium pendant 30 à 75 min. Les résultats montrent que le potentiel d'oxydation de l'hypochlorite de sodium augmente de 550 à 600 ORP/mv et potentiel de réduction de glucose passe de -670 à -700 ORP / mv.

Les réactions qui se déroulent au cours de l'EC sont :

Mécanisme 1 :

Anode :



Cathode:



La réaction globale est :



Mécanisme 2:

Anode :



Cathode:



La réaction globale est :



D'autre part, on peut avoir :

Oxydation :

Anode :



La chimi-sorption résulte de la réaction des fonctions acides des polymères avec les groupements présents à la surface de l'hématite. Une liaison chimique peut intervenir de plusieurs manières dans le cas du méthyle orange. Un ligand peut être de type monodentate, bidentate de chelation ou bidentate de pontage [93,151]. La réaction entre deux atomes oxygène du groupe sulfonique d'un colorant azoïque (Orange II) sur deux atomes de fer permettrait la formation d'une liaison de type bidentate de pontage [39,146,147].

En tenant compte des points ci-dessus, on propose que le MO soit dégradé par le processus d'EC-CM suivant les réactions suivantes :



L'oxydation électrochimique indirecte du MO par l'hypochlorite de sodium peut se produire au cours de l'EC-CM.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail est l'amélioration de la performance de l'EC par l'application d'un CM. En effet, pour atteindre cet objectif, nous avons utilisé une géométrie simple avec des électrodes en fer dans le but du traitement d'une solution synthétique d'un colorant organique. Lors de l'étude des différents paramètres opératoires, nous avons déduit que les différents paramètres tels que : la nature de l'électrolyte, la densité du courant électrique, la conductivité, la distance entre les électrodes et le nombre des électrodes influent fortement sur l'efficacité du traitement du MO par le processus de l'EC seule et l'EC-CM.

L'étude a mis en évidence l'influence de la nature du ES et de sa concentration. Le NaCl semble le plus avantageux car les ions chlorure permettent de réduire d'une manière significative les effets indésirables des autres anions. La concentration favorable est 1,6 g/L, au-delà de laquelle toute augmentation conduit à une diminution de l'efficacité.

L'intensité du courant apparaît comme un facteur déterminant. En effet, l'augmentation de la densité de courant est favorable pour l'EC mais l'efficacité du processus de l'EC-CM décroît. Le choix judicieux des conditions initiales (le temps d'électrolyse et la densité du courant) permettra de limiter le dégagement excessif de l'hydrogène. L'efficacité des processus de l'EC et l'EC-CM est également favorisée sur une large gamme du pH initial allant de 3 à 8. Le traitement de la solution synthétique s'effectue préférentiellement à pH 7,25.

La cinétique de décoloration est affectée par la distance entre deux les plaques. Elle constitue un paramètre important intervenant dans l'amélioration de la performance du processus de l'EC-CM. Le couplage de l'EC et le CM a donc permis d'obtenir des résultats significatifs. En effet, on constate que lors du traitement combiné pendant 12 min, le taux de décoloration atteint 91% avec une salinité de 1,6 g/L, tandis que le taux lors du traitement par l'EC n'atteint que 70% avec une densité de courant 64 A/m².

Les processus du traitement par l'EC et l'EC-CM conduisent à la formation des sous-produits issus de la dégradation du MO. Ces derniers comprennent le N,N-diméthylaniline et l'acide sulfanilique. La présence de N,N-diméthylaniline en excès détermine le pH final. Les résultats de la caractérisation effectuée montrent qu'au cours de l'EC-CM, la formation d'un oxyde ferrique magnétique δ -Fe₂O₃ contribue à la formation des floccs.

La consommation de l'énergie lors du processus de l'EC-CM est plus faible en comparaison avec l'EC seule. Le processus d'EC-CM pouvait réduire la consommation de l'énergie à 36% et par conséquent le coût de l'exploitation. D'autre part, l'augmentation de la concentration du MO est défavorable d'un point de vue énergétique. L'analyse expérimentale montre que le couplage entre l'EC et le CM signifie que la solution est contrôlée par des forces de Lorentz ou par l'action des forces magnétiques sur les particules antiferromagnétiques. La solution exposée au CM statique améliore le pouvoir de décoloration.

En perspective, notre travail a ouvert la voie d'un axe de recherche fort intéressant. Il serait intéressant de continuer cette recherche en appliquant des CM de forte intensité (supérieure à 1T) et en travaillant sur divers types de solutions organiques et inorganiques.

REFERENCES

1. .Paradis, S ., “ porter le changement : pour le développement d’une industrie de mode locales durable, la fabrique éthique” , CreateSpace Independent Publishing Platform ,Etats-Unis, (2014), 157p.
2. Crini.G et Badot.PM ., “Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique ”, presse Univ ,Franche –comté , (2007), p21.
3. Khan ,R. Shamshi Hassan ,M ; Jang-Woon,L ; Hyeon Yun ,J ; Ahn,H.K ; Khil ,M .S and Lee,I.H ., “ Low-temperature synthesis of ZnO quantum dots for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation” , Ceramics International ,V.40 ,n°9, (November 2014) , 14827–14831
4. Karimi ,L .,Zohoori , S .,Yazdanshenas, ES., Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst, Journal of Saudi Chemical Society ,V.18,n°10, (November 2014),581-498.
5. Vasconcelos ,V.M., Ponce-de-León,C ., Nava ,J.L., Lanza,M.R.V “Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation–electro-Fenton in a filter-press flow cell”,Journal of Electroanalytical Chemistry , n°6, (July 2015).
6. Lau,Y.Y ., Wong ,Y.S., Teng ,T.T ., Morad ,N ; Rafatullah ,N and Ong ,A.S ., “Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil”, Chemical Engineering Journal , V.246, (June 2014), 383–390.
7. Lye, A.M., Martin A.O et Decang.V .,“Histoire de l’humanité”, UNESCO , Paris ,(2008),1463p.
8. Massoubre., JF ., “Histoire de L’IG –Farben (1905-1952)”, Edition l’harmattan Paris, (2008), 9p.
9. Berche , P .,“Une Histoire Des Microbes”, Edition John libbey Eurotext, Paris (2007), 188p.
10. Jacquot M., Fagot .P et Voiley .A., “La Couleur Des Aliments de la théorie à la pratique”, Edition Lavoisier ,Paris, (2012), p21.

11. Erkurt, H.A., "The Handbook of Environmental Chemistry, biodegradation of azo dye", Springer –Verlag, Berlin Heidelberg, New York (2010), 42p, 67p, 77p.
12. Pons-Guiraud, A., "Progrès en Dermato-Allergologie, cours d'actualisation", Edition John Libbey Eurotext, Lyon, (1999), 152p.
13. Castelain, M., "Progrès en Dermato-Allergologie tome XVI, Texte de Mondialisation et Allergie", Edition John Libbey Eurotext, Strasbourg (2010), 12p.
14. Choudhury, A.K.R., "Textile Preparation and Dyeing", Enfield, N.H. : Science, Australia, (2006), 374-377pp.
15. Bilitewski, B.; Darbra, R.M and Barcelo, D., "Global Risk-based management of chemical additive I: production usage and Environmental", Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (2012), 89p, 99p.
16. Donzé, J.J., "Colorants textiles", Journal de technique de l'ingénieur Constantes chimiques, Edition TI, (1988), ref.article :k350.
17. Organisation de Coopération et de Développement Economiques, "Développement durable : Les grandes questions", Edition OECD, Paris, (2001), 494p.
18. Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. and Robert, D., "Environmental Chemistry For a Sustainable World, volum 2 : Remediation of Air and Water Pollution", Lichtfouse E, Springer –Verlag, Berlin Heidelberg, New York, (2011), p259.
19. Moutaouakkil, A., "dégradation bactérienne des colorants azoïques : aspect microbiologique, aspect biochimique et application biotechnologique", universitaires européennes, (2012).
20. Singh, V.P., "Biotransformations: Microbial Degradation of Health-Risk Compounds : Microbial Degradation of health Risk Compounds", Elsevier Science BV, USA, (1995), 157p.
21. Landi, S., "Textile Conservator's Manual", Elsevier Science Ltd, Routledge, Britain, (2002), 20p.
22. Mathieu, J. and Turgeon, C., "Collections, Collectionneurs : Textiles d'Amérique et de France", Presses Université Laval, Canada, (2002), 154p.

23. Ollgaard.H ;Frost.L ;Galster.J and Hansen ,OC .,“Survey of Azo-Colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects”, Copenhagen , Danish Environmental protection Agency , Dane mark (1998),221-225pp.
24. Thakur, I.S .,“Environmental Biotechnology: Basic Concepts and Applications” ,I.K.International , Pvt Lts, India, (2006), 430p.
25. Crepy ,M.N .,“Fiche d’Allergologie Dermatologie professionnelle : Dermatose Professionnelle Aux Colorants”, Hôpital Raymond , paris ,(2004).
26. Stellman ,J.M., “Encyclopédie de Sécurité et de Santé au Travail ”, volume III. Bureau International du Travail.,Genève,(2002), 876p.
27. Carette, J .,“De la grappe au verre”, Edition publibook, Paris, (2005), 289-299 pp.
28. Desjardins,R .,“Traitement des eaux ”, deuxième édition enrichie, presses internationales polytechnique, Canada, (2007), 20-40 pp.
29. Rieger ,PH , “Electrochemistry”, Springer Science & Business Media, New York, (1994), pp 60.
30. Bouazza , L .,“ Effet de la Coagulation Flocculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz”,Universite Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, These De Magister, Décembre 2011.
31. Emamjomeh,M.M .,“Electrocoagulation technology as a process for defluoridation in water treatment”, thèse de doctorat, University of Wollongong research online 2006.
32. Vepsäläinen,M ., “Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters”, Visions technology research highlights Science 19, Espoo ,(2012), 26p.
33. Bennajah,M ;“Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électroflotation en réacteur airlift”, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse 2007 , 9p.
34. Christos,C and Guohua,C., "Electrochemistry for the Environment, Hong Kong University of science and technology”, Dept Chemical Engineering, Springer Science , Hong Kong ,(2009), 245-259 pp.
35. Lawrence,K.W., Nazih,K.S ., William ,A.S and Donald,B.A .,“Flotation Technology ”,volume 12, Hand Book of Environmental Engineering , springer Science + Business Media, London,(2010) , 201p.

36. Eric Lichtfouse, Jan Schwarzbauer and Didier Robert ., "Environmental Chemistry for a Sustainable World Green Materials for Energy, Products and Depollution", UMR,, RWTH , ICPEES , France, Germany, (2013) , 39p.
37. Mollah,M.Y.A., Schennach,R, Parga,I.R and Cocke,D.L.,"Electrocoagulation (EC)-science and applications" , Journal of Hazardous Materials, V.B84 , n°12,(December 2001) ,29–41.
38. Yahiaoui.O ., Lounici .O ., Pauss.A et Mameri,N.," Traitement des margines par un procédé couplant l'ultrafiltration et un réacteur bipolaire a électrodes en fer planes", Ecole Nationale Polytechnique , University of Technology of Compiègne.
39. Mollah,M.Y.A.;Pathak,S.R; Patill ,P.K., ayuvegula, M.V., grawal, T.S.A, Gomes ,J.A.G.,Kesmez, M and Cocke ,D., "Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes" , Journal of Hazardous Materials, V. 109, n° 1 ,3, (June 2004) 165–171.
40. Lighthouse,E., Schwarzbauer and Robert,D .,"Environmental Chemistry for a Sustainable World": Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution", ,Springer Dordrecht Heidelberg London, New York ,(2011), 303p.
41. Franquin.J ;"les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière : agressivité et corrosivité, production", Editions TECHNIP, Paris, (1973), 54p.
42. Moreno , H.A ; Cockea , C.a , D. L ; Gomesa , J. A. G ; Morkovskyb ,P ; Pargac , J. R; Petersona , E and Garciad , C .,"Electrochemistry behind Electrocoagulation using Iron Electrodes" , ECS Transactions, V.6, n° 9 , (September 2007), 1-15.
43. Anonym : chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel ; "Circuits eau de mer: traitements et matériaux", Editions Technip , Paris,(1993), 202p.
44. Shriver,D.F and Atkin ,P.W ;"Chimie inorganique", traduction de la troisième édition américaine par Pousse A, Boeck Supérieur, Paris ,(2001), 207p.
45. Gomes ,J.A.G ., Daida,P ., Kesmez,M ., Weir,M ., Moreno,H , Parga,J.R ., Irwin,G ., Whinney,H.M.C .,Grady,T ., Peterson,E and Cocke,D .,"Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products" ,Journal of Hazardous Materials ,V.139,n°1,(January 2007),220-231.

46. Castelli ,R ., “Nuclear corrosion modeling: the nature of CRUD”, Elsevier ,Butterworth heinemann, USA, (2009), 2p.
47. Stebut,J.V ;Clément ,.F et Kouitat,R ;“Les progrès en tribologie : par l'ingénierie des matériaux et des surfaces ”,PPUR presses polytechniques , Lausanne, (2005), 168p.
48. Kaesch ,H .,“Corrosion of Metal physicochemical principles and current problem”, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York,(2003), 44p.
49. Pillay,G ; Ramani,V and Fenton,J.,“Industrial electrolysis and electrochemical engineering (General)”, Electrochemical society,Inc, USA,(2007),13p.
50. Kobya,M ., Bayramoglu,M and Eyvaz ,M .,“Techno-economical evaluation of Electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections”, Journal of Hazardous Materials, V.148 , n°4, (February 2007),331-318.
51. Kovatcheva,V.K and Parlapanski,M.D ;“Sono-Electrocoagulation of iron hydroxides” , colloids and surface , Aphysicochemical and Engineering Aspects , V.149, n° 4,(April 1999),603-608.
52. Goel, P.K; “Water Pollution: Causes, Effects and Control”, Edition New age international publishers,India, (2006), 222p.
53. Maghaga,J.K .,Segor1,F.K; Etiégni ,L and Luswetil ,J., “ Electrocoagulation method for colour removal in tea effluent: a case study of chemomi tea factory in rift valley, Kenya” , Eldoret, Kenya , bull. chem. soc. Ethiop, (2009).
54. Daneshvar ,N. Oladegaragoze,A and Djafarzadeh ,N., “Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters”. Journal Hazardous Materials, V.129, n°2, (February 2006) ,116–122.
55. Mendham,J .,Denney,R.C ,Barnes ,J.D et Thomas, M.J.K .,“Analyse chimique quantitative de Vogel”, boeck et larcier , Paris, (2006) , 545-548 pp.
56. Attour ,A ; Touati,M ., Tlili ,M., Ben Amor ,M., Lopicque ,F and Leclerc J.P .,“Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes” Separation and Purification Technology , volume123 ,n°2,(February 2014),124–129

57. Jiang, J.Q.;Grahama,N., Andre,C and Kelsall, G.H.,“Laboratory study of electro-coagulation flotation for water treatment”, Water Research, V.36 ,n°9, (September 2002), 4064–4078.
58. Avik,E., Carlson,D.A., Eikum ,A.S and Jessing,A.T.G .,“Electrocoagulation of potable water ”,Water Research, V.18, n°4,(April 1984),1355-1360
59. Chen,X.,Chen.G and LockYue,P., “Investigation on the electrolysis voltage of Electro-coagulation ”,chemical Engineering Science , V. 57,n°6,(July 2002), 2449 – 2455.
60. Ali,E and Yaakob ,Z., “Electrocoagulation for treatment of industrial effluents and hydrogen production”, University Kebangsaan Malaysia, Selangor Darul Ehsan Bangi 43600 Malaysia.
61. Jafarzadeh,M.T ; Nikkhoo,Y; Khoshgard ,A and Aslani,R; “Treatment of Petrochemical Effluent by Electrocoagulation Method” , International Conference on Chemical, Environmental and Biological Sciences (ICCEBS) , (2011).
62. Siringi ,D.O., Home ,P., Chacha ,J.S and Koehn ,E.,“ Is electrocoagulation (EC) a solution to the treatment of wastewater and providing clean water for daily use”, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, (2012).
63. Cotillas ,S., Lianos,J ., izares ,P.C., Mateo,S ., Manuel A and Rodrigo, A., “Optimization of an integrated Electrodisinfection / Electrocoagulation process with AL bipolar electrodes for urban wastewater reclamation ”, Water researsh , V.47, n°4, (April 2013),1741-1750.
64. Kerwick ,M.K., Reddy ,S.M., Chamberlain,A.H.L and Holt ,D.M .,“Electrochemical disinfection, an environmentally acceptable method of drinking water disinfection”, Electrochimica Acta,V.50,n°9,(September 2005),5270-5277.
65. Rincon,G., “Kinetics of the Electrocoagulation of oil and grease”, University of New Orleans theses and Dissertations ,Asian Research Publishing Network (ARN) , (2012).
66. Fernandes,A ., Spranger, P; Fonseca,A.D ., Pacheco ,M.J ., Ciríaco.L and Lopes.A ;“Effect of Electrochemical Treatments on the Biodegradability of anitary landfill leachates”, Applied Catalysis B: Environmental ,V.144,(January 2013) , 514-520.

67. Anonym., "Halogens -Advances in Research and Application", Q. Ashton Acton, PhD, Scholarly Edition has been produced by the world's leading scientists, engineers, analysts, research institutions, and companies, USA, (2013), 640p.
68. Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici .H., Belhocine1.D., Grib.H and Bariou,B ;"Defluoridation of Septentrional Sahara water of North Africa by Electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes ", Water Research, Volume 32, n° 5, (March 1998) 1604–1612
69. Lacasa, E., Canizares, Saez, C., Fernandez, F.J and Rodrigo, M. ;"A. Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation ", Chemical Engineering Journal, V. 171, n° 3, (July 2011), 1012–1017.
70. Attour ,A., Touati ,M., Tlili , M., Ben Amor , M., Lopicque, F and Leclerc, J.P ;"Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes", Separation and Purification Technology, V. 123, (February 2014), 124–129.
71. Ugurlua, M., Gursesb,A., Dogarc, C and Yalcin ,M ; "the removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation ", Journal of Environmental Management ,V .87, n° 3, (May 2008), 420–428.
72. Asselin,M., Drogui , P., Benmoussa, H and Blais, J.F ; "Effectiveness of Electrocoagulation process in Removing organic compounds from Slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells", Chemosphere V.72 , n°11 , (August 2008) , 1727–1733.
73. Khoufi ,S., Feki ,F and Sayadi S ;"Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes ", Journal of Hazardous Materials , V.142, n°2, (April 2007), 58–67.
74. Fouad, Y.O ;"Separation of Cottonseed oil from oil–water emulsions using electrocoagulation technique " Alexandria Engineering Journal , V. 53 , n°1 (March 2014) , 199–204 .
75. Bensadok , K., Benammar ,S., Lopicque . F and Nezzal. , G , "Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes", Journal of Hazardous Materials,V.152, n°3 , (March 2008), 423–430.
76. Solak , M., Kılıç ,M., Hüseyin , Y and Şencan ,M ;"Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems ", Journal of Hazardous Materials, V. 172, n°12 , (December 2009) , 345-352

77. Al Aji , B ., Yavuz , Y and Koparal , A. S ;“Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes ”,Separation and purification Technology , V. 86 ,n° 3, (February 2012), 248-254.
78. Bouhezila ,F ., Hariti, M ., Lounici,H and Mameri, N ;“Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor ”, desalination , V.280, n°10 , (October 2011), 347-353.
79. Merzouk ,B ., Gourich ,B . , Sekki ,A ., Madani, K., Vial , C.H and Barkaoui ,M; “Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process” ,Chemical Engineering Journal ,V. 149, n° 6, (July 2009) , 207–214.
80. Emamjomeh , M.M and Sivakumar ,M ;“Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes” , Journal of Environmental Management , V. 90 , n° 4, (April 2009) , 1663–1679
81. Chen ,G; “Electrochemical technologies in wastewater treatment ”, Separation and Purification Technology , V. 38, n°6, July 2004, 11–41 .
82. Kim,T.H., Park,C.,Shin ,E.B and Kim,B ;“Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process” , Desalination , V. 150, n° 11 , (November 2002), 165–175.
83. Hongzhu , M.A ., Wang , B.O. and Xiaoyan ,L ;“Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process ”, Hazardous Materials,V.149,n°10, (October 2007), 492–498.
84. Khataee, A.R ., Vatanpour, A. and Amani Ghadim , A.R; “Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study”, Hazardous Materials, V.161,n°6,(January 2009), 1225–1233.
85. Chafi, M ., Gourich ,B ., Essadki, A.H , Vial, C and Fabregat, A ;“Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye”,Desalination ,V. 281, n°10, (October 2011), 285–292.
86. Aleboyeh,A., Daneshvar,N ., M.B. and Kasiri , M.B;“Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology ”, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification,V.47,n°5, (May 2008), 827–832.

87. Ke-Wu ,Pia., Xiaoa, Qu ., Zhanga, H.Q, Xiaa M and Gerson A.R ;“Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM ”, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 92, n°11, (November 2014), 796-806.
88. Kobya, M., Demirbas, E ., Can ,O.T and Bayramoglu ,M ; “Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation ”, *Hazardous Materials*, V.132 , n° 5 , (May 2006), 183–188.
89. Ayhan Şengil ,I. and Özacar ,M ;“ The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes” , *Hazardous Materials*,V.161,n°6, (January 2009), 1369–1376.
90. Bhaskar Raju ,G., Thalamadai Karuppiah ,M ., Latha ,S.S ., Parvathy ,S. and Prabhakar ,S ;“Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation” , *Chemical Engineering* , V.144,n°10, (October 2008) , 51–58.
91. Mollah , M.Y.A., Gomes , J.A.G., Das, K.K. and Cocke, D.L ;“Electrochemical treatment of Orange II dye solution—Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization” , *Hazardous Materials*,V.174,n°2, (February 2010), 851–858.
92. Daneshvar ,N; Sorkhabi ,H.S and Tizpar ,A ;“Decolorization of orange II by electrocoagulation method” , *Separation and Purification Technology*, V.31 n°5 , (May 2003), 153–162.
93. Muthukumar ,M .,Thalamadai Karuppiah ,M and Bhaskar Raju ,G ., “Electrochemical removal of Cl Acid orange 10 from aqueous solutions”, *Separation and Purification Technology*, V.55,n°6, (June 2007), 198–205.
94. Pajootan ,E ., Aramir ,M and Mahmoodi , N.M ;"binary system dye removal by electro-coagulation from synthetic and real colored wastewaters” ,*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , V.43 , n° 3 , (March 2012), 282–290.
95. Phalakornkule ,C ., Polgumhang ,S .,Tongdaung,W ., Karakat ,B .and Nuyut ,T ;“Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent” , *Environmental Management* , V. 91 ,n° 3, (March 2010), 918–926.

96. Zodi ,S ; Merzouk , B ; Potier,O ., Lopicque, F and Leclerc , J.P ; “Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor ”, Separation and Purification Technology, V.108 , n°4, (April 2013), 215–222.
97. Aoudj ,S ; Khelifa . A ; Drouiche .,N ; Hecini , M . and Hamitouche : M ;“Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry”, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, V.49 , n°11, (November 2010), 1176–1182.
98. Un , U.T . and Aytac ,E ;“Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater ”, Environmental Management , V.123 ,n° 7, (July 2013) , 113–119.
99. Hsing ,Hao-Jan ., Chiang, Pen-Chi .,Chang, E.-E ., Chen, Mei-Yin., “The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study”, V.141,n°3, (March 2007), 8-16.
100. Modirshahla ,N ; Behnajady ,M.A and Kooshaiian,S .,“Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation ,Dye and Pigments”, V.74 , n°2 , (February 2006), 249–257.
101. Zhang, X.D., Hao , J.D ., Li , W.S ; Jin , H.J; Yang ,J ; Huang , Q.M; Lu ,D.S and Xu ,H.K .,“ Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and electrooxidation”, Journal of Hazardous Materials,V.170,n°10, (October 2009), 883-887.
102. Chang , S.H ., Wang ,K.S .,Liang,H.H ; Chen,H.Y ., Li,H.C ; Peng,T.H ; Su , Y.C and Chang ,C.Y .,“Treatment of Reactive Black 5 by combined electrocoagulation–granular activated carbon adsorption–microwave regeneration proces”, Journal of Hazardous Materials,Volume 175, n°3 , (March 2010) ,850-857.
103. Mendham , J ., Denney,R.C .,Barnes , J.D and Thomas , M.J.K., "Analyse chimique quantitative de Vogeel", Edition boeck et larcier 2006, paris, pp 545-548.
104. Tamraz ,J ., Outin ,C ., Forjaz,M and Secca Souss , B .,“ Principe d'imagerie par résonance magnétique de la tête de la base crane et du rachis ”,springer verlag, France ,(2004), 2p.
105. C, rouge ., “Modélisation du rayonnement ultrasonore par un transducteur emat dans une pièce ferromagnétique”, thèse de doctorat, université bordeaux, 2013.

106. Jufer ,M. .,“ Traité d'électricité - Volume IX - Electromécanique ”, presses polytechniques Universitaire Romandes (PPUR) , Lausanne ,(2004) 65 – 67pp.
107. Wilidi, T and Sybille, G ., “Electrotechnique”, 3^{eme} Edition de Boeck Supérieur, Canada,(2003), pp 163-169.
108. Bloch, F ; “Source de champ intense 4 tesla a aimants permanents”, thèse doctorat, INP, Grenoble, (1992).
109. Perez ,J and Renvoizé ,V ., “Physique MPSI-PSI-PTSI: Cours complet et exercices corrigés”, Pearson Education, France,(2013), 570-571pp.
110. Zahidy , T.Z .,“ Characteristics of surface produced via magnetoelectrolytic deposition” ,progress in surface science , V.68,n°9, (September 2001), 155-188.
111. Nouri ,A .,“Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie ”, thèse de doctorat, INP,(Grenoble), 2008.
112. Fahidy,T.Z .,“Hydrodynamic models in magnetoelectrolysis” , Elsctrachimca Acta, 1973, Volume. 18, n°8 , (August 1973) 607-614.
113. Fattahi,A and Bahrololoom,M.E .,“ Investigating the effect of magnetic field on pulse electrodeposition of magnetic and non-magnetic nanostructured metals” ,Surface and coatings Technology , n°10,(October 2014).
114. Gerl, M and Issi, J.P .,“Physique des matériaux, traité des matériaux ”,PPUR presses polytechniques et Universitaire , Lausanne , (1997), 513-516.pp
115. Bécherrawy ,T .,“ Electrostatique et magnétostatique ”, Lavoisier, Paris, (2011), 293-299pp.
116. Blanchet, C ;“Variabilités climatique et océanique du dernier cycle glaciaire-interglaciaire. Propriétés magnétiques et géochimiques des sédiments de la marge nord-ouest américaine subtropicale”, thèse de doctorat, ESE, AIX-MARSEILLE III, (2006).
117. Mercier ,J.P., Zambelli ,G .and Kurz , W .,“ Introduction à la science des matériaux, Traité des matériaux”, PPUR presses polytechniques et Universitaire , Lausanne , (1997), 411-413pp.
118. Backer, J and Judd, S.J., “Magnetic amelioration of scale formation”, Water Research, v.30, n°2, (February 1996), 247-260.
119. Vallée, P .,“ Etude de l'effet de champs électromagnétiques basses fréquence sur les propriétés physico-chimiques de l'eau ”, thèse de doctorat, Université de pierre et marie curie, 2004.

120. Lipus ,L.C., Krop ,J and Crepinsek ,L., "Dispersion destabilization in magnetic water treatment" , Journal of colloid and interface Science , Volume 8, n°4 , (April 2001) , 60-66.
121. Svoboda ,J., "A theoretical approach to the magnetic flocculation of weakly magnetic minerals", Mineral processing, V.8,n°10 ,(October 1981), 377-390.
122. Ghernaout ,D .,"Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau", These de doctorat , université de blida1 , 2008.
123. Bouanimba, N .," Modélisation Et Optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution aqueuse " , Université Mentouri-Constantine , Mémoire de magister ,Juin 2009.
124. R. W , Sabnis ;" Handbook of Acid-Base Indicators", CRC Press ,Taylors and Francis groupe, 2007 , 228p.
125. Izquierdo, C.J ; Canizares,P ; Rodrigo,MA ; Leclerc,J.P ; Valentin,G and Lapique,F ;"Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation" , Desalination ,V.31, n°5, (May 2010) 15–20.
126. Holysz, L ; Szczes,A and Chibowski, E .," Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions", Journal of Colloid and Interface Science V.316 , n°12, (December 2007) ,996–1002.
127. Lemlikchi .W ; "Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation", thèse de doctorat, Université de Mouloud Mameri Tizi Ouzou, 2012.
128. Burgot,J.L ;"Chimie analytique et Equilibres ionique", 2^{eme} édition Lavoisier , Paris, 2011,42-47pp .
129. Hade,A ;"Nos lacs : les connaître pour mieux les protéger" ,les éditions Fides, Canada, 2003 , 228-2230pp.
130. De Mello Ferreira, A ; Marchesiello, M and Thivel ,P,X .,"Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{+2} and HCO_{-3} ions by Electrocoagulation" , Separation and Purification Technology 107 (2013) 109–117
131. Skoog, D.A ; West, D.M ; F et James Holler,F.J ; "Chimie analytique", De Boeck Supérieur, Italie , (Avr 1997) , 151 p.

132. Mahmoud ,M.S; Farah ,J.Y and Farrag ,T.E ;“ enhanced removal of methylene Blue by electrocoagulation using iron electrodes ” , Egyptian Journal of Petroleum , Volume 22, n°6 , (June 2013) 211–216.
133. Fahidy,T.Z .,“Hydrodynamic models in magnetoelectrolysis” , *Electrochimica Acta*, 1973, Volume. 18, n°8 (August 1973) 607-614.
134. Fattahi,A ; Bahrololoom,M.E .,“ Investigating the effect of magnetic field on pulse electrodeposition of magnetic and non-magnetic nanostructured metals” ,*Surface and coatings Technology* , (October 2014).
135. Zieliński, M .,“Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt–tungsten alloy structure”, *Materials chemistry and physics*, n°1,Volume 141, (august2013) 370 -377.
136. Krause ,A ; Uhlemann,M ; Gebert, A and Schultz,L ., “The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt ”, *Electrochimica Acta* , Volume 49, n°24, (September 2004) 4127-4134.
137. Vallée ,P ;“ Etude de l'effet de champs électromagnétiques basse fréquence sur les propriétés physicochimiques de l'eau ”, thèse de doctorat , Université de Pierre et Marie Curie , 2004.
138. Bayar,S , Yıldız, Y.S ; Yılmaz, A.E and İrdemez , S; “The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method”, *Desalination*,V.280,n°10,(October 2010),103-107.
139. Daneshvar.N , Ashassi Sorkhabi, H and Kasiri ,M.B “Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections”, *Journal of Hazardous Materials* , V.112 , n°8, (july 2004) , 55–62.
140. Faraday, M, “L'institut. Section 1: Sciences mathématiques, physiques et naturelles”, *Journal universel et des sciences savantes, En France et A l'Étranger* Volume .14, Imprimerie nationale, Paris, (1846), 258p.
141. Jeantet ,R ., Brulé ,G and Delaplace, G “ Génie des procédés appliqué à l'industrie laitière (2e ed.)”, Lavoisier, paris , (2^{ème} Edition 2011), 158 p.

142. Govindan, K ; Oren ,Y and Noel ,M ;“Effect of dye molecules and electrode material on the settling behavior of flocs in an electrocoagulation induced settling tank reactor (EISTR)”*Separation and Purification Technology* ,V. 133, n°9, (September 2014), 396–406.
143. Normand,B ; Pébère,N ; Richard, C and Wéry,M .,“Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique”, PPUR presses polytechniques, Lausanne ,2004, 357p.
144. Antropov,L.,“ Electrochimique théorique”, Edition MIR , Moscou,1975, p343.
145. Bozic, M ; Lipus, L.C and Kokol, V ; “ Magnetic field effects on redox potential of reduction and oxidation agents, *Croatia Chemica*,V. 81,n°3 , (March 2008) ,413- 421.
146. Gome, J.A; Cock ,D; Mahumd ,M; Peterson , E, M.Y.A,Mollah and Parga,J ;"treatment of Orange II Azo dye using electrochemical and photooxidative methods , *ECS transactions*, V.18, n°6 , (june 2008),29-41.
147. Bandara ,J ; Mielczarski , J.A and Kiwi, J ; “ Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate Complexes, *Langmuir* , V.15, n°6, (June1999), 7670-7679.