

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : PTEPE

Intitulé du mémoire

*Étude de l'électrocoagulation des deux
polluants en système binaire*

Présenté par : Mustapha Haï

Amin Deghiche

Encadreur : S.Aoudj

Co-promoteur : B. cheknane

Promotion 2016

INTRODUCTION

**CHAPITRE I:
ELECTROCOAGULATION**

CHAPITRE II:
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III:
RESULTATS ET DISCUSSION

CONCLUSION

Dédicaces

Nous consacrons ce modeste travail :

Nos très chers parents en témoignage de l'amour, du respect et la gratitude que je leur porte, qu'ils trouvent ici le fruit de leurs encouragements et sacrifices

Nos frères

Nos sœurs

Grand père et grande mère

Nos oncles et nos tantes

Nos amies

Mes enseignants du département de chimie.

Madame Zerman.

ملخص

يتلخص هذا العمل بدراسة التخثير الكهربائي لملوئين و باستعمال ممر بين من الألمنيوم والفولاذ الغير مؤكسد في الجزء الأول قمنا بدراسة مدى تأثير (شدة التيار، درجة حموضة المحلول، والتركيز الأولي للملوث) على إزالة الملوثات على كل حدي حيث أثبتت النتائج على إزالة هذه الملوثات نهائيا من المحلول وسرعة الإزالة تتعلق بطبيعة الملوث والعوامل المدروسة سابقا، وبذلك فإنّ التخثير الكهربائي وسيلة ناجحة في معالجة المياه الملوثة بالملوثات، أما في الجزء الثاني فقمنا بدراسة إزالة الملوثات في المزيج الثنائي، أين أثبتنا أنّ التخثير الكهربائي يعمل على إزالة تامة للملوثات في حالة المزيج الثنائي.

كلمات مفاتيح. تخثير كهربائي، 4-نيتروفينول، منافسة المرمر الاخضر

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le procédé d'électrocoagulation de deux polluants organiques (vert de malachite et le 4-Nitrophénol) en utilisant des anodes en aluminium. Dans la première partie on a étudié l'effet de trois paramètres les plus importants à savoir (l'intensité de courant, pH du milieu et la concentration en colorant) sur l'épuration de ces polluants dans le système simple simple. Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ces polluants disparaissent totalement et que l'électrocoagulation est un procédé efficace pour le traitement des eaux dans nos conditions expérimentales. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination de ces polluants dans un mélange binaire, ou nous avons pu montrer également que l'électrocoagulation de vert de malachite et le 4-nitrophénol en mélange binaire est influencée par la présence de l'un et de l'autre.

Mot clé : électrocoagulation, vert de malachite, 4-Nitrophénol ; compétition.

Summary

In this work, we studied the process of electrocoagulation of two organic pollutants (malachite green and 4-Nitrophénol) using electrodes made of aluminum. In the first part we studied the effect of three most important parameters to know (the current intensity, medium ph and dye concentration) on the purification of these pollutants in the simple system of single compound. The results obtained have showed that these pollutants disappear completely from the solution and electrocoagulation is an effective method for the treatment of water in our experimental conditions. In the second part, we are interested in the study of the elimination of these pollutants in a binary mixture, we could also show that electrocoagulation of malachite green and 4-Nitrophénol binary mixture is influenced by the presence of one and the other.

Keyword: electrocoagulation, malachite green, 4-Nitrophenol; competition.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire « 311 » au Département de Chimie Industrielle, Faculté des Sciences et de technologie, Université Saad Dahlab de Blida.

D'abord je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la foi et de m'avoir permis d'en arriver là.

Je saisis cette occasion pour remercier notre promoteur Dr Salaheddine Aoudj et notre co-promoteur Dr Benamar Cheknane pour leur aide inestimable, leur compétence, et les conseils qu'ils m'ont prodigués et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme.

Mes vifs remerciements vont aussi à madame Zermane,

Je remercie également les membres du jury pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette mémoire.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Abréviations

EC	électrocoagulation
C₀	concentration initiale
DCO	demande chimique en oxygène
DBO	demande biologique en oxygène
MES	matière en suspension
CC	Coagulation chimique
VM	Vert de malachite
4-NP	4-Nitrophénol

Liste des tableaux

Tableau I -1 : Historique des applications du procédé d'électrocoagulation.....	4
Tableau II.1. Caractéristiques de 4-Nitrophénol	15
Tableau II.2. Caractéristiques de vert de malachite	17
Tableau II.3. Constantes d'absorptivité ϵ des deux polluants utilisés.....	20

Liste des figures

Figure I -1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	6
Figure I.2. Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes).....	9
Figure II.1. Structure chimique de 4-Nitrophénol.....	15
Figure II.2. Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).....	17
Figure II.3. Dispositif expérimental.....	18
Figure II. 4. Spectres d'absorption dans le visible des polluants utilisés.....	21
Figure II .5 . Courbe d'étalonnage des polluants utilisés.....	22
(A): VM à $\lambda_{\max} = 617$; (B) : 4-NP à $\lambda_{\max} = 399$ nm ; (C) : VM à $\lambda_{\max} = 399$ nm et (D) : 4-NP à $\lambda_{\max}=617$ nm	
Figure III.1. Effet de pH sur l'élimination du polluant VM. $[VM]_0=50$ mg/l, $i=400$ mA, $[NaCl] =2$ g/l.....	24
Figure III.2. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du polluant VM. $[VM]_0 =50$ mg/l, pH initial= 7, $[NaCl] =2$ g/l.....	25
Figure III.3. Effet de la concentration sur l'élimination du polluant VM. $i=400$ mA, pH initial= 7, $[NaCl] =2$ g/l.....	26
Figure III.4. Effet de pH sur l'élimination du polluant 4-NP. $[4-NP]_0=20$ mg/l, $i=400$ mA, $[NaCl] =2$ g/l.....	28
Figure III.5. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du polluant 4-NP.....	29
Figure III.6 : effet de concentration sur l'élimination du polluant 4-NP.....	30
Figure III.7. Variation des concentrations du 4-NP et du VM en fonction du temps $i=400$ mA, pH initial=7, $[NaCl] =2$ g/l.....	31

Figure III.8 : Effet de la présence de VM sur l'élimination de 4NP. $[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$,
pH initial= 7, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$32

Figure III.9. Effet de pH dans la présence de VM sur l'élimination de 4-NP.

$[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$ 32

Figure III.10 : effet de la T° Dans la présence de VM sur l'élimination de 4NP.

$[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$, pH=7.....33

Figure III.11. Effet de la présence de 4NP sur l'élimination de VM.

$[\text{VM}]_0 = 20\text{mg/l}$, pH initial= 7, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$33

Figure III.12 : effet de pH dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM.....34

Figure III.13 : effet de la T° dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM.

$[\text{VM}]_0 = 50\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$, pH=7..... 35

Résumé

Dédicaces

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Abréviations

Sommaire

Introduction générale.....1

Partie théorique

Chapitre I : Electrocoagulation

I.1 Origine et évolution de l'électrocoagulation.....3

I.2 Théorie de l'électrocoagulation (EC)..... 5

I.3 Principe du procédé d'EC5

I.4. Paramètres influençant l'électrocoagulation.....6

I.5. Réactions aux électrodes.....8

I.6 Principales lois régissant l'électrocoagulation..... 9

I. 7. Etudes faites sur l'EC.....10

I.8. Principaux résultats obtenus pour le traitement d'effluents organiques.....12

I.9. Avantages et limitations de l'EC.....12

Partie expérimentale

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1.Introduction14

II.2. Choix des polluants organiques.....14

II.3. Description des polluants étudiés.....14

II.4. Dispositif expérimental18

II.5. Nettoyage des électrodes.....19

II.6. Démarche expérimentale.....19

II.7. Méthodes d'analyses.....19

Chapitre III : Résultats et Discussion

III .1. Introduction.....	23
III .1. Elimination du vert de malachite par EC.....	23
III .1.1. Effet de pH initial.....	23
III .1.2. Effet de l'intensité de courant.....	24
III .1.3. Effet de concentration initiale.....	25
III .2. Elimination du 4-Nitrophénol par EC.....	27
III .2.1. Effet du pH initial.....	27
III .2.2. Effet de l'intensité de courant.....	28
III .2.3. Effet de la concentration initiale.....	29
III.3. Elimination simultanée du vert de malachite et du 4-Nitrophénol par EC.....	30
III .3.1. Effet de la présence du VM sur l'élimination de 4-NP ($r=4\text{-NP}/\text{VM}$).....	31
III .3.2.Effet de pH dans la présence de VM sur l'élimination de 4-NP.....	31
III .3.3. Effet de la température dans la présence de VM sur l'élimination de 4NP.....	32
III.3.4. Effet de la présence du 4-NP sur l'élimination de VM ($r=\text{VM}/4\text{-NP}$).....	32
III .3. 5. Effet de pH dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM.....	33
III .3. 6. Effet de la température dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM.....	34
Conclusion.....	35
Références bibliographiques.....	36
ANNEXES.....	41

Conclusion

L'objectif de cette étude est l'évaluation de l'élimination simultanée de polluants organiques tels que qu'on les trouve souvent dans les rejets industriels. Deux polluants organiques ont été choisis le 4-NP et le VM. L'approche suivie est d'étudier le traitement de deux composés séparément et puis simultanément pour voir l'effet du système mixte.

Notre étude a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Pour le VM et le 4-NP seuls :

-le pH initial a un effet significatif et le pH optimal est pH 7 suivi du 9 et enfin le pH 3.

- augmenter l'intensité de courant augmente l'élimination

-plus la concentration est faible plus l'élimination est meilleure.

- L'étude des deux polluants en système binaire (rejet mixte simulé) a surtout montré que l'EC est efficace pour l'élimination simultanée du VM et du 4-NP.

-l'étude de l'effet des rapports de concentrations d'un polluants sur l'élimination de l'autre a montré l'existence de compétition d'adsorption entre les deux composés. Un effet remarquable de compétition par synergie a été remarqué dans la présence du VM sur l'élimination du 4-NP.

-l'effet du pH initial dans le système binaire est le même pour le système simple dans le cas du VM, alors que pour 4-NP, les pH acide et neutre qui sont plus favorables par rapport au pH basique

-la température a un effet maquant surtout pour l'élimination du 4-NP en système binaire.

Enfin, nous recommandons la poursuite de l'étude en :

-étudiant d'autres paramètres tels que la chimie de solution sur la compétition

-approfondir l'explication des phénomènes qui existent par des techniques telles que : DRX, FTIR....

- étendre l'étude pour d'autres polluants et pour des systèmes plus complexes.

III .1. Introduction

Dans cette partie nous allons exposer les résultats de traitement de vert de malachite et de 4-Nitrophénol par électrocoagulation en utilisant des anodes en aluminium. L'étude s'est faite sur des solutions synthétiques afin d'étudier l'effet des paramètres les plus influents intervenant dans ce procédé à savoir : le pH initial, l'intensité du courant, et la concentration initiale du polluant.

L'étude est répartie en trois parties :

- étude de l'élimination du vert de malachite par EC
- étude de l'élimination du 4-NP par EC
- étude de l'élimination simultanée du Vert de malachite et du 4-NP par EC

III .1. Elimination du vert de malachite par EC

III .1.1. Effet de pH initial

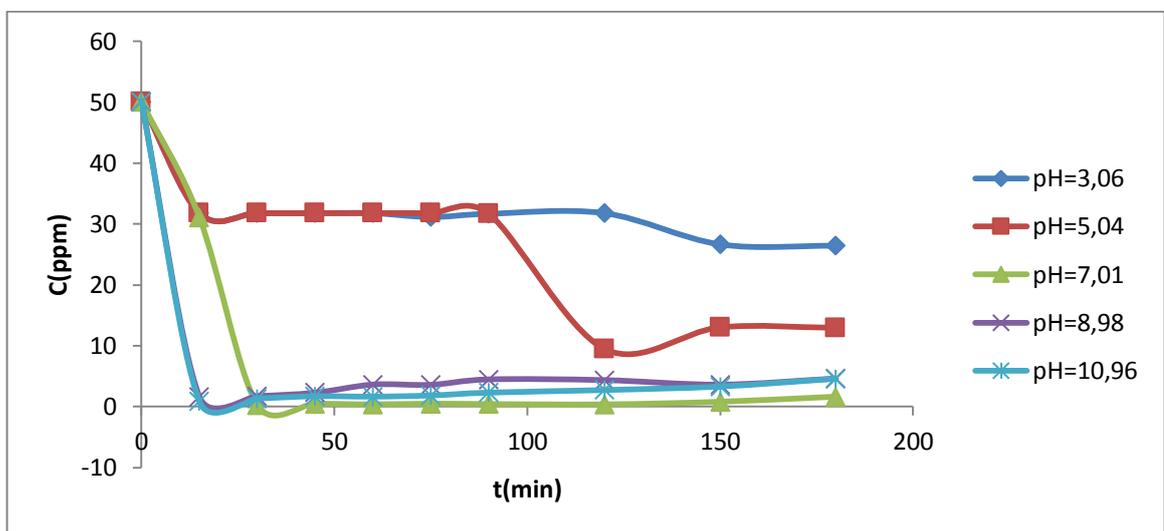


Figure III.1. Effet de pH sur l'élimination du polluant VM. $[VM]_0 = 50 \text{ mg/l}$, $i = 400 \text{ mA}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g/l}$.

Pour étudier l'effet du pH initial sur la cinétique d'élimination de VM, nous avons effectué une série d'essais avec des valeurs de pH initial allant de 3 à 10. Les résultats sont présentés sur les figures III.1.

A la lecture de cette figure, les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination du polluant. En effet, le processus de d'électrocoagulation de VM est plus significatif à pH=7 avec une cinétique très rapide comparée à celles obtenues pour les autres pH. L'ordre de l'efficacité de traitement est dans cet ordre $pH_0(3) < pH_0(5) < pH_0(9) < pH_0(11) < pH_0(7)$.

Il a été établi que l'élimination des molécules organiques par électrocoagulation se fait principalement par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ [41]. Ce dernier est doté d'une grande surface spécifique qui le permet d'adsorber beaucoup de polluants solubles. Par ailleurs, il est connu que l'efficacité de traitement par coagulation dépend en grande partie de la présence du précipité $Al(OH)_3$ [42]. En se référant à figure I.2 (chapitre I) qui présente le diagramme de prédominance des différents espèces d'aluminium en fonction du pH, on peut remarquer que le pH optimal de formation d'hydroxyde d'aluminium est situé aux environs de 7.

III .1.2. Effet de l'intensité de courant

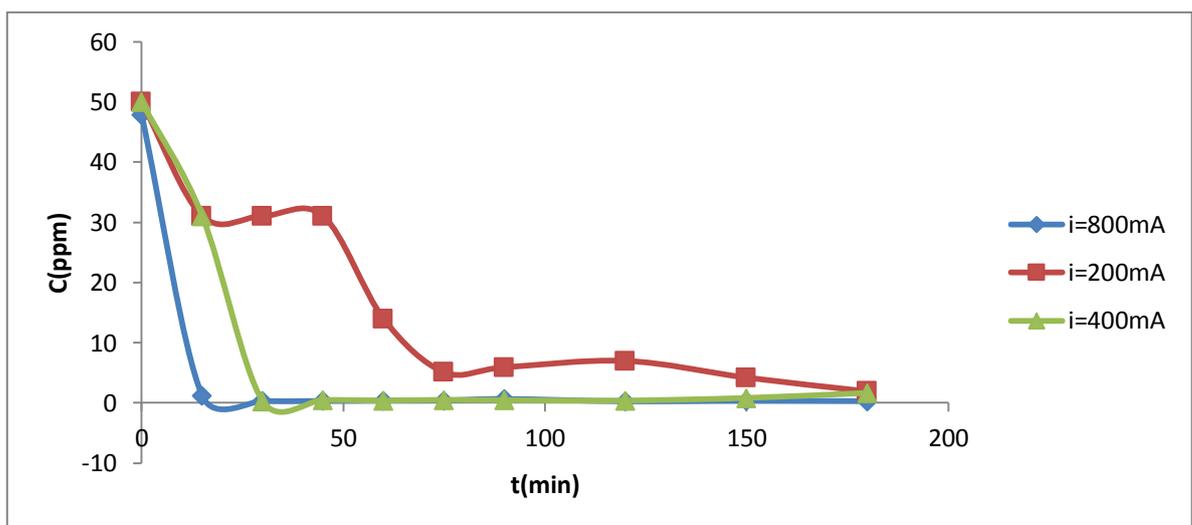


Figure III.2. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du polluant VM.

$[VM]_0 = 50 \text{ mg/l}$, $pH \text{ initial} = 7$, $[NaCl] = 2 \text{ g/l}$.

L'intensité du courant est considérée comme un paramètre clé dans l'électrocoagulation. Le courant imposé pendant le traitement joue un rôle déterminant pour la cinétique d'abattement du polluant et le temps du traitement. Il est responsable de la vitesse des réactions qui se déroulent au niveau des électrodes [43].

Lors de l'étude de ce paramètre, nous avons effectué une série d'essais en appliquant les intensités de courant suivantes : 200 mA, 400 mA, 800 mA et 600 mA. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.2.

On remarque que pour une intensité du courant appliquée de 200 mA l'abattement est faible, alors que pour les autres intensités (400 mA et 800 mA), l'élimination de VM est plus importante avec une cinétique plus rapide.

Au bout 20-30 minutes, l'abattement de VM presque nul pour les intensités de courants 400-800 mA, la courbe présente un palier avec une élimination importante du polluant, alors pour le intensité de courant de 200 mA, les faibles concentrations de polluant ne sont atteintes qu'au bout de 120 minutes d'électrolyse. Etant donné que la quantité du coagulant est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué selon la loi de Faraday, cela peut être expliqué par le fait que la quantité d'espèces coagulantes produites est insuffisante pour l'adsorption de polluant présents.

III .1.3. Effet de concentration initiale

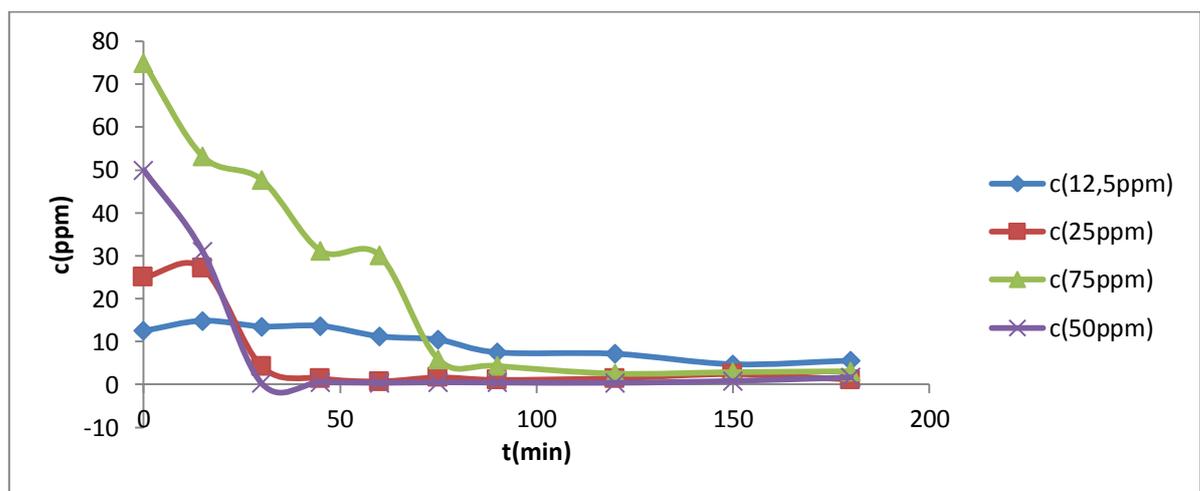


Figure III.3. Effet de la concentration sur l'élimination du polluant VM. $i=400\text{mA}$,
 $\text{pH initial}= 7$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

L'objet de ces essais, est d'étudier l'influence de la concentration initiale de VM sur leur élimination par électrocoagulation. Pour ce faire, tous les autres paramètres, autre que la concentration initiale, ont été fixés, à savoir : l'intensité de courant de 400 mA, la teneur en NaCl est de 2g/l, le pH fixé à 7, alors que nous faisons varier la concentration initiale des polluants du VM de 12.5ppm à 75 ppm.

Le suivi de l'évolution de la concentration des colorants en fonction du temps d'électrocoagulation pour les différentes concentrations initiales est représenté sur les figures III. 3.

Les différentes concentrations en polluant donnent des cinétiques qui évoluent de manières assez semblables. L'allure de ces courbes est similaire pour les différentes teneurs en colorants. La cinétique d'abattement est d'autant plus importante que la concentration initiale est faible pour le VM. Quoique le traitement des solutions de plus en plus chargées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre de faibles concentrations, des concentrations plus faibles sont obtenues quel que soit la teneur initiale expérimentée.

III .2. Elimination du 4-Nitrophénol par EC

III .2.1. Effet du pH initial

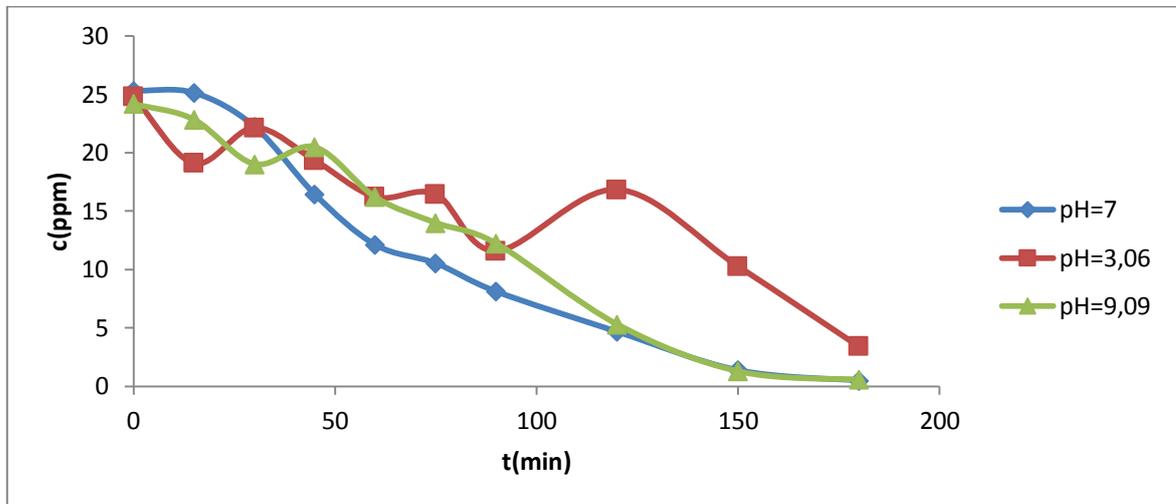


Figure III.4. Effet de pH sur l'élimination du polluant 4-NP. $[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

L'effet du pH initial sur la cinétique d'élimination du 4-NP, a été effectué sur différentes valeurs de pH initial à savoir 3, 7 et 9. Les résultats sont présentés sur la figure III.4.

d'après la figure III.4, les résultats obtenus montrent que le pH a une certaine influence sur la cinétique d'élimination du polluant. Le pH7 présente la cinétique la plus rapide comparée à celles obtenues pour les autres pH. Le pH basique de pH9 présente une efficacité relativement moindre, alors que pour le pH initial acide, la concentration finale est la plus élevée. L'ordre de l'efficacité de traitement est comme suit : $\text{pH}_0(3) < \text{pH}_0(9) < \text{pH}_0(7)$. En effet, les espèces chimiques dominantes dans la solution diffèrent selon le pH, Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ sont dominants à pH 3-5 ce qui explique la faible efficacité obtenue à pH = 3 et 5. Quand le pH = 7, 9, 11 les ions Al^{3+} et OH^- réagissent pour former des espèces monomérique comme $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{2+}$ et des espèces polymérique telles que $\text{Al}_6(\text{OH})_{17}^{4+}$, etc. qui se transformant au bout du compte en un précipité amorphe $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ suivant des cinétiques de polymérisation précipitation complexes [44].

III .2.2. Effet de l'intensité de courant

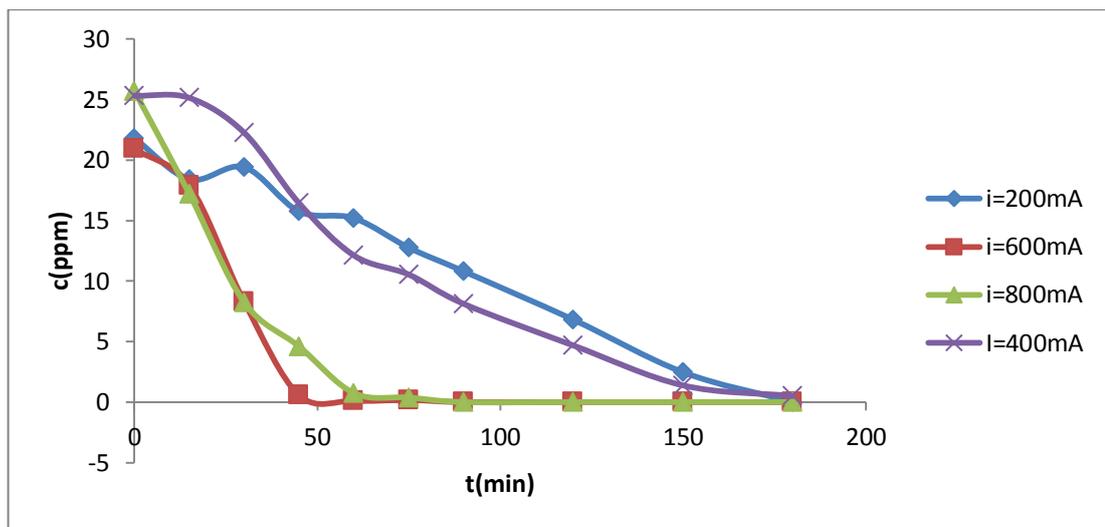


Figure III.5. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du polluant 4-NP.

$$[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}, \text{pH initial} = 7, [\text{NaCl}] = 2\text{g/l}.$$

Vu l'intérêt de l'intensité de courant dans tout procédé électrochimique, nous avons effectué une série d'essais en appliquant les intensités de courant suivantes : 200 mA, 400 mA, 800 mA et 600 mA. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.5. On remarque que pour une intensité du courant appliquée de 200 mA jusqu'à 400 mA l'abattement est relativement faible, alors que pour les autres intensités (600 mA et 800 mA), l'élimination de 4-NP est plus importante avec une cinétique plus rapide.

III .2.3. Effet de la concentration initiale

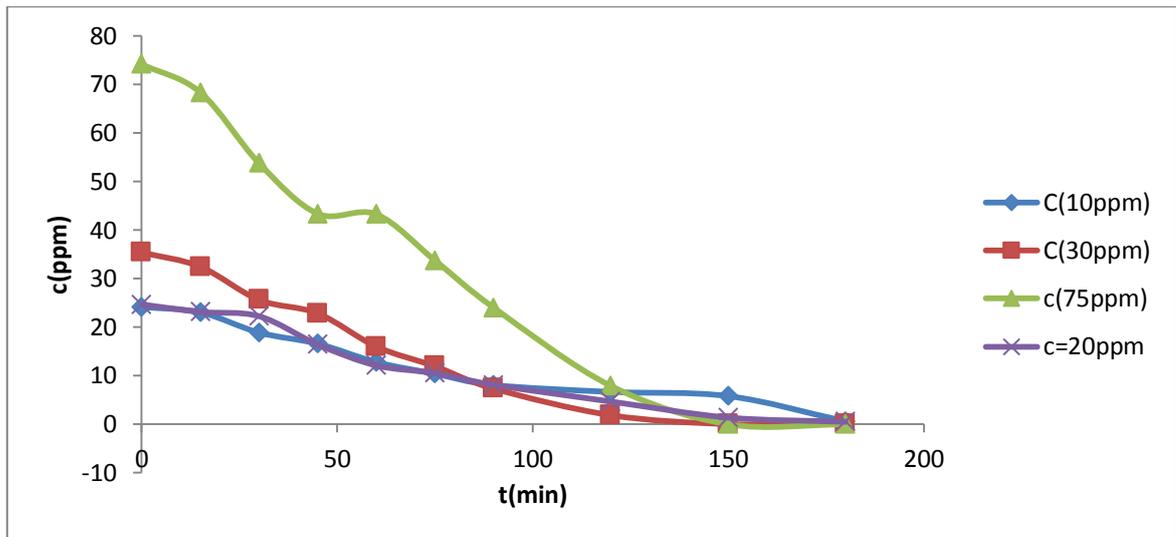


Figure III.6 : effet de concentration sur l'élimination du polluant 4-NP.

$i=400\text{mA}$, $\text{pH initial}=7$, $[\text{NaCl}] =2\text{g/l}$.

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale du 4-NP sur leur élimination par électrocoagulation, nous avons fait varier la concentration initiale des polluants de 10mg/l à 75 mg/l. Le suivi de l'évolution de la concentration du 4-NP en fonction du temps d'électrocoagulation pour les différentes concentrations initiales est représenté sur les figures III.6. La cinétique d'élimination est d'autant plus importante que la concentration initiale est faible pour le 4-NP

III.3. Elimination simultanée du vert de malachite et du 4-Nitrophénol par EC

Dans la pratique, il existe plusieurs situations où il les rejets contiennent les deux polluants (le vert de malachite et le 4-Nitrophénols) à la fois. Vu l'efficacité importante du traitement des deux polluants organiques par EC, il est important d'étudier l'efficacité dans le cas de présence des deux polluants.

Pour cela, nous allons étudier l'effet de la présence de chaque polluant sur l'élimination de l'autre, l'effet du pH initial et aussi l'effet de la température de la solution.

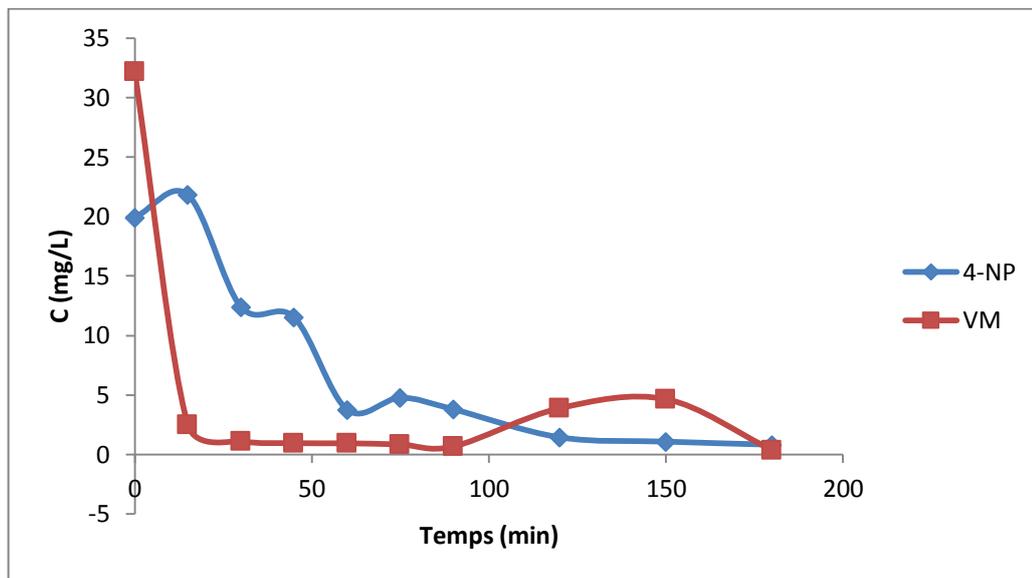


Figure III.7. Variation des concentrations du 4-NP et du VM en fonction du temps. $i=400\text{mA}$, $\text{pH initial}=7$, $[\text{NaCl}]=2\text{g/l}$.

Les deux polluants 4-NP et le VM ont été traités ensemble dans le même réacteur EC. La variation de chacun des deux polluants en fonction du temps est donnée par la figure III.7. Ce résultat a permis essentiellement de démontrer que le coagulant généré par l'électrocoagulation de l'anode de l'aluminium est capable d'éliminer simultanément les deux polluants.

III .3.1. Effet de la présence du VM sur l'élimination de 4-NP (r=4-NP/VM).

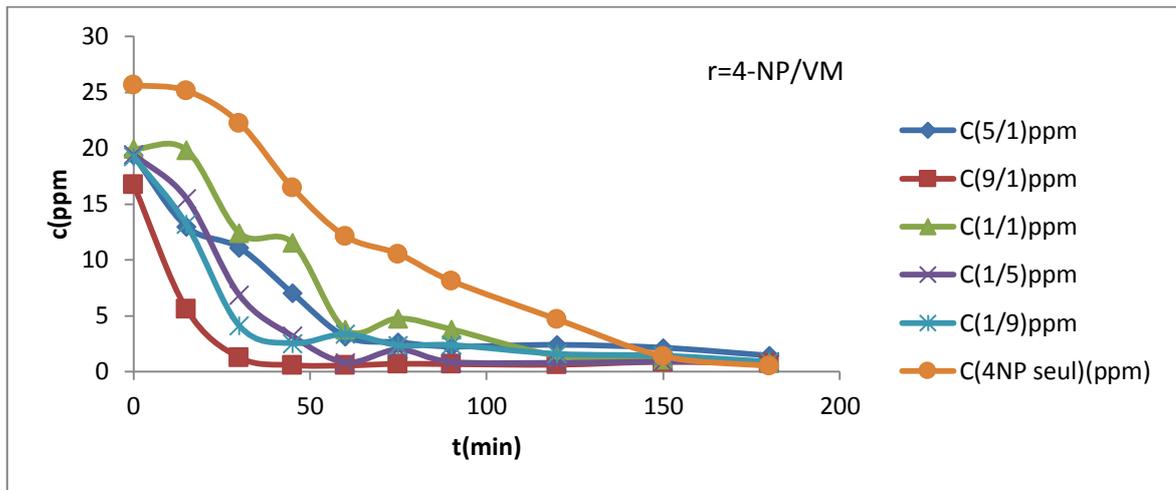


Figure III.8 : Effet de la présence de VM sur l'élimination de 4NP. $[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$,
 $\text{pH initial} = 7, i = 400\text{mA}, [\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

L'élimination du 4-NP a été étudiée en présence du VM à différentes concentrations exprimées en rapport 4-NP/ VM. On peut observer que dans le cas du 4-NP seul (système simple), la cinétique est de loin la plus lente. En présence de VM (système binaire), la vitesse d'élimination est clairement améliorée. Il est clair donc, que l'ajout de VM affecte l'élimination de 4-NP par effet positif en favorisant son élimination. Cet effet peut être expliqué par un phénomène d'adsorption compétitive par effet synergique.

III .3.2. Effet de pH dans la présence de VM sur l'élimination de 4-NP

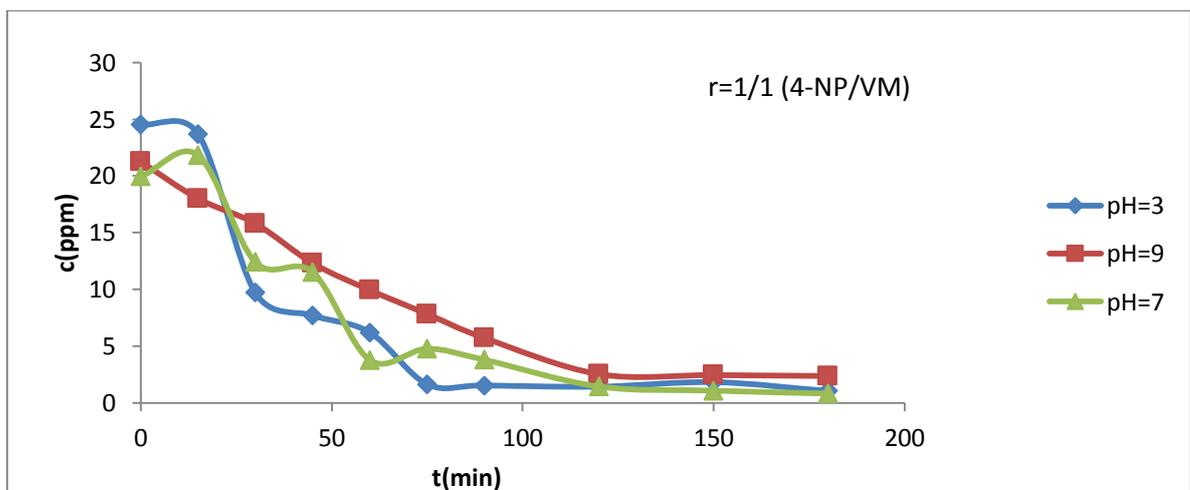


Figure III.9. Effet de pH dans la présence de VM sur l'élimination de 4-NP.

$[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}, i = 400\text{mA}, [\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

Dans le but d'étudier l'effet du pH initial sur la compétition des deux polluants. Trois pH ont été étudiés pour un rapport 4-NP/VM=1/1. Les résultats obtenus montrent que ce sont les pH acide et neutre qui sont plus favorables par rapport au pH basique.

III .3.3. Effet de la température dans la présence de VM sur l'élimination de 4NP

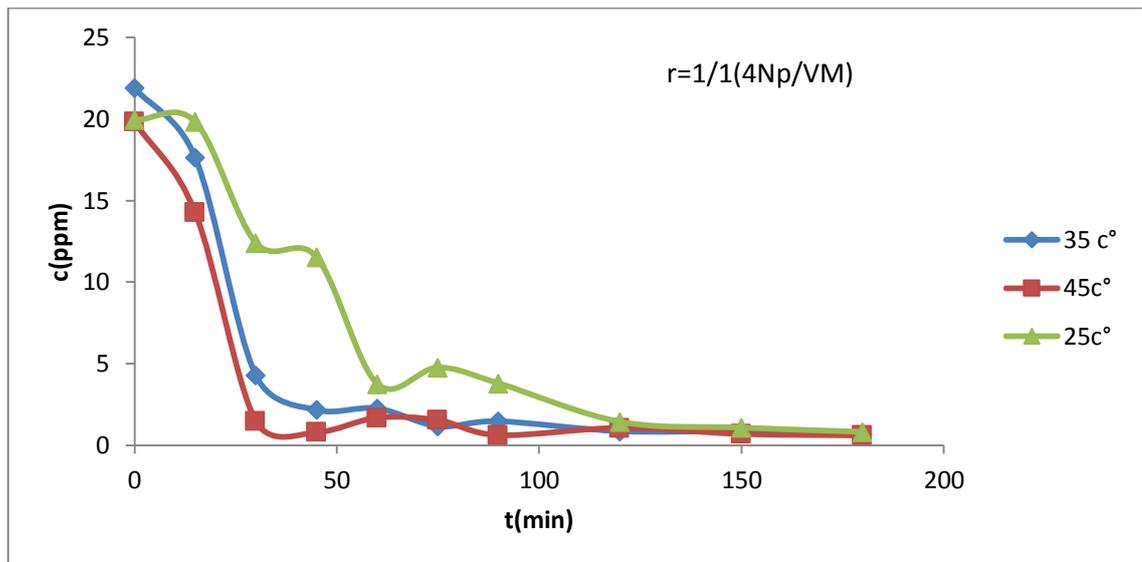


Figure III.10 : effet de la T° Dans la présence de VM sur l'élimination de 4NP. $[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, $i=400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$, $\text{pH}=7$.

L'élimination du 4-NP est basée sur son adsorption sur les floccs de $\text{Al}(\text{OH})_3$ formés par électrocoagulation. Sachant que le phénomène d'adsorption est très dépendant de la température, trois valeurs de température ont été testées ; 25, 35 et 45°C. La figure III.10 montre clairement que l'augmentation de la température de 25 à 45 °C dans un système mixte 4-NP et VM améliore la vitesse et l'efficacité du procédé.

III.3.4. Effet de la présence du 4-NP sur l'élimination de VM ($r=\text{VM}/4\text{-NP}$)

L'effet de la concentration du 4-NP sur l'élimination du VM dans un système binaire a été étudié pour différents rapports VM/4-NP. Les résultats sont montrés dans la figure III.11.

On peut remarquer que, à part le cas où le VM est minoritaire ($r=1/5$), que dans le cas de système simple (VM seul) la cinétique est relativement la plus lente. En présence de 4-NP (système binaire), la vitesse d'élimination est plus ou moins améliorée.

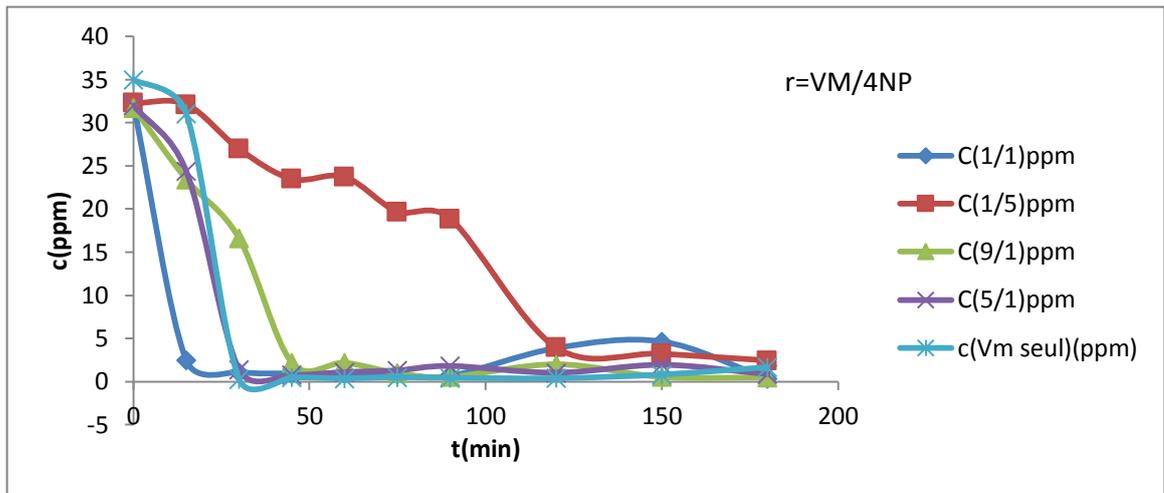


Figure III.11. Effet de la présence de 4NP sur l'élimination de VM. $[\text{VM}]_0 = 20\text{mg/l}$,
 $\text{pH initial} = 7$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

III .3.5. Effet de pH dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM

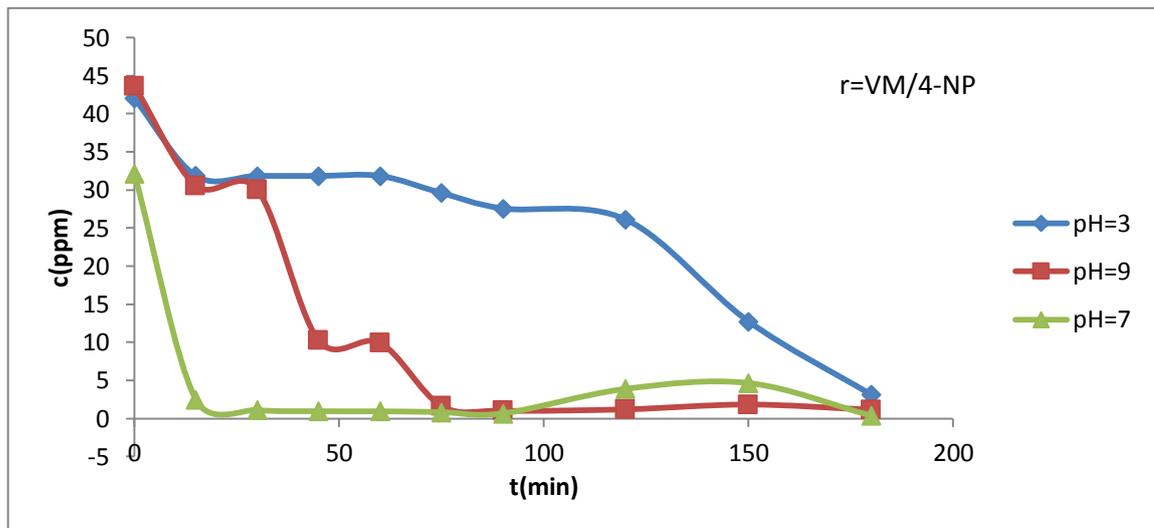


Figure III.12 : effet de pH dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM

$[\text{VM}]_0 = 50\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

Afin d'étudier l'effet du pH initial dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM. Trois pH ont été étudiés pour un rapport 4-NP/VM=1/1. Les résultats obtenus (figure III.12) sont semblables à ceux obtenus en système simple c.a.d $\text{pH}03 < \text{pH}09 < \text{pH}07$.

III .3. 6. Effet de la température dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM

Les résultats obtenus montrent que le meilleur résultat est obtenu pour la température 25 suivi du 45 et puis 35 °C.

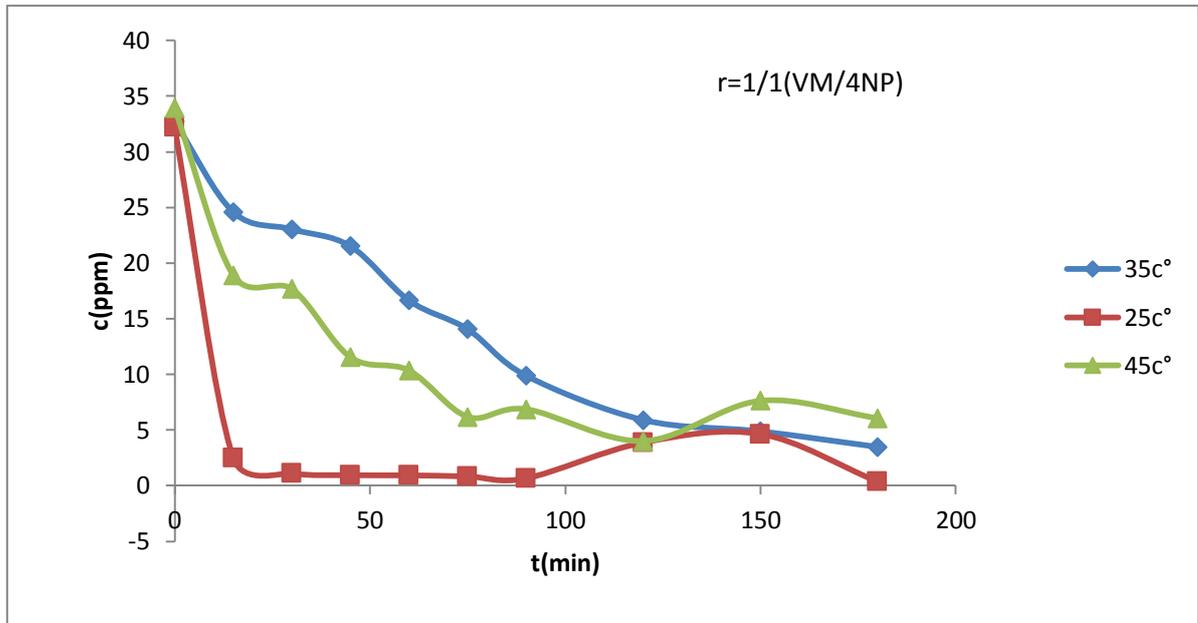


Figure III.13 : effet de la T° dans la présence de 4-NP sur l'élimination de VM.

$[\text{VM}]_0 = 50\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$, $\text{pH} = 7$.

I.1 Origine et évolution de l'électrocoagulation

L'électrocoagulation est en train de connaître couramment une renaissance [6]. Le premier document rapportant l'utilisation de L'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. La même année une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (grande Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats – Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique [7].

En 1940, Matteson et al [8] décrivait un « coagulateur électrique » qui consistait à faire dissoudre une anode en aluminium pour ensuite former avec les hydroxydes produits à la cathode, des hydroxydes d'aluminium qui flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspensions et purifient l'eau.

Un procédé similaire a été développé en Grand Bretagne pour traiter les eaux de rivière par des électrodes de fer [8]. L'EC a été utilisée pendant toutes ces années sans véritablement connaître un succès et sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée sur divers polluants. Elle est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr et As ; les métaux tels que Mn, Cu, Zn, Ni, Al et Fe également des anions tel que CN^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^- et Cl^- , les non métaux tels que les phosphore et des composés organiques, hydrocarbures totales de pétrole (TPH), DBO, benzène et xylème (TBX), colorants organiques, huiles et graisse tous des effluents industriels variés.

CHAPITRE I : ELECTROCOAGULATION

Tableau I -1 : Historique des applications du procédé d'électrocoagulation. [7]

Date	Auteurs	Types d'électrodes	Applications
1909	Harries	Al + Fe + sel cuivre	Eaux usées urbaines
1947	Bonilla	Al	
1956	Holden	Al	Eau de surface
1970	Sadek		Eau riche en Phosphates
1974	Beck	Al + Fe	Eau très chargée en Substances humiques
1984	Vik	Al	Eau très chargée en Substances humique
1985	Pazenko		Emulsions d'huiles
1988	Renk	Al + Fe	Eau riche en sable Bitumeux et schistes Pétrolifères
1989	Ryan		Suspension d'argile
1992	Shen		Eau de teinture et D'impression
1996	Lin..		Effluents de L'industrie textile
2000	Chen.	Al	
2002	Abuzaid		Eau riche en dérivés de nitrates
2003	Shen		Eau industrielle chargée en fluors
2005	Khemis		Emulsions d'huiles industrielles
2007	Essadki		Rejets de textiles

I.2 Théorie de l'électrocoagulation (EC)

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (solubles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eaux. Trois étapes successives principales sont impliquées durant L'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode soluble.
- Déstabilisations des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode soluble.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode soluble.

Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.

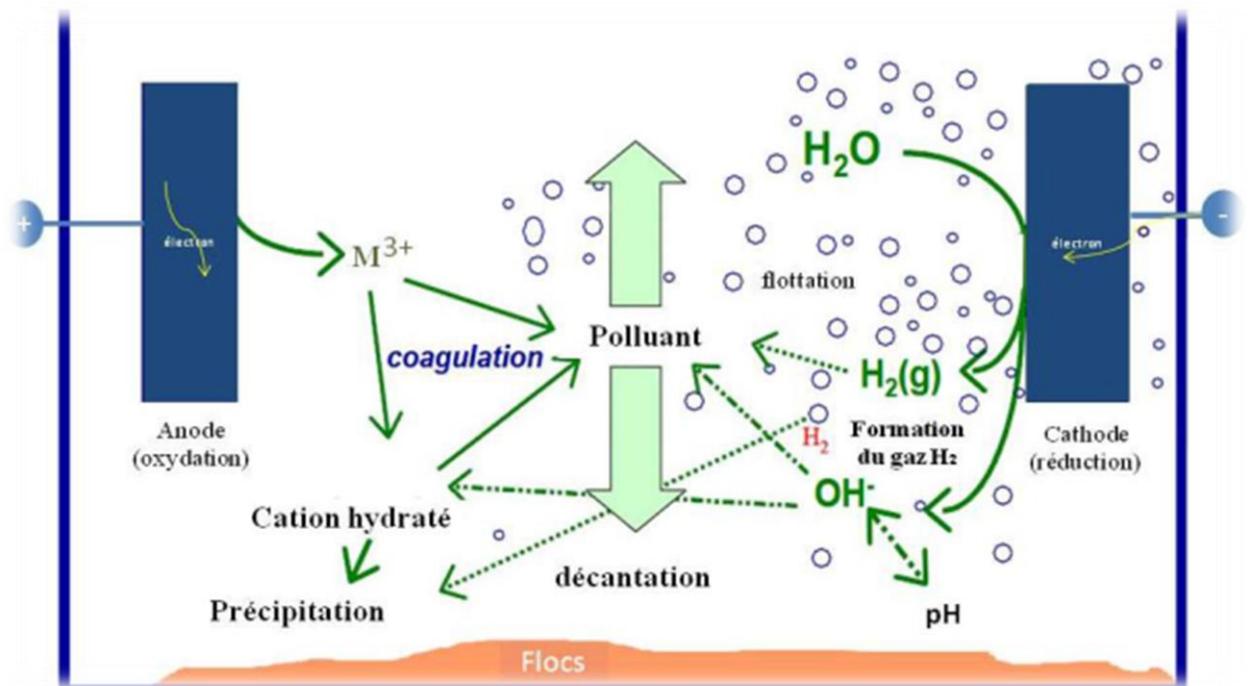
- Formation du flocc : le flocc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [9]

I.2 Principe du procédé d'EC

Le procédé d'EC est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou Aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, *in situ*, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique

classique (décantation, flottation, filtration) [7]. La figure I.1 présente le principe du procédé.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations, elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de tiges ou de tubes. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux que sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitements les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [9].



• **Figure I -1** : Schéma du principe de l'électrocoagulation [10].

I.4. Paramètres influençant l'électrocoagulation

I.4.1. Conductivité

Ce paramètre indique la capacité de l'eau à transporter le courant électrique ; sa valeur étant d'autant plus élevée que la teneur en ions de l'eau est forte [11]. Si elle est trop faible, la résistance au passage de courant est forte, la consommation énergétique est très importante et sa température peut alors fortement augmenter. Pour ces différentes raisons, le chlorure de sodium est souvent ajouté. Le problème de la conductivité constitue un inconvénient majeur au fonctionnement d'un procédé d'EC [12].

Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions, tels que HCO_3^- et SO_4^{2-} par exemple, en évitant la précipitation du carbonate de calcium contenu dans une eau calcaire,

qui pourrait former une couche d'isolant sur la surface des électrodes et augmenter ainsi la résistance de la cellule électrochimique [13].

I.4.2. Le pH de la solution

Le pH de la solution détermine la spécification d'ions métalliques. Il influence l'état d'autres espèces en solution et la solubilité de produits formés. Ainsi, le pH de la solution affecte le rendement global de l'efficacité d'EC [14].

I.4.3. Matériau d'électrodes

Le matériau d'électrodes influence visiblement la performance du réacteur d'EC. Le matériau d'électrodes détermine le cation introduit en solution. Les électrodes les plus communes sont des plaques en fer ou aluminium, en raison de leur bas coût, disponibilité et efficacité prouvée [12].

I.4.4. Densité de courant

La densité de courant i est le courant délivré à l'électrode divisé par l'aire active S de l'électrode. Pour contrôler ce paramètre, il suffit donc de contrôler l'intensité du courant I [14].

I.4.5. Passivation

L'une des plus grandes questions opérationnelles avec l'EC est la passivation des électrodes qui sont en rapport avec la longévité du processus. Il existe diverses méthodes de contrôle de la passivation d'électrode :

- Changement de la polarité des électrodes.
- Nettoyage hydromécanique.
- Introduction d'agents inhibiteurs.

Selon les chercheurs, la plus rentable et fiable méthode de maintenance d'électrodes était de nettoyer mécaniquement l'électrode à certaines périodes [12].

I.5. Réactions aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes [10]. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes.

➤ A l'anode

On a l'oxydation du métal qui va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



L'aluminium se dissout suivant la réaction :



➤ A la Cathode

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz d'hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées [9].

Sous conditions acides, la réduction de l'eau est la suivante :



Sous conditions basiques, elle prend la forme suivante :



L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espace majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas d'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques. [15]

Ce sont ces espèces qui jouent le rôle de coagulant en neutralisant les charges négatives à la surface des colloïdes, et conduisent à la formation de précipité, puis de floc facilement éliminables [9].

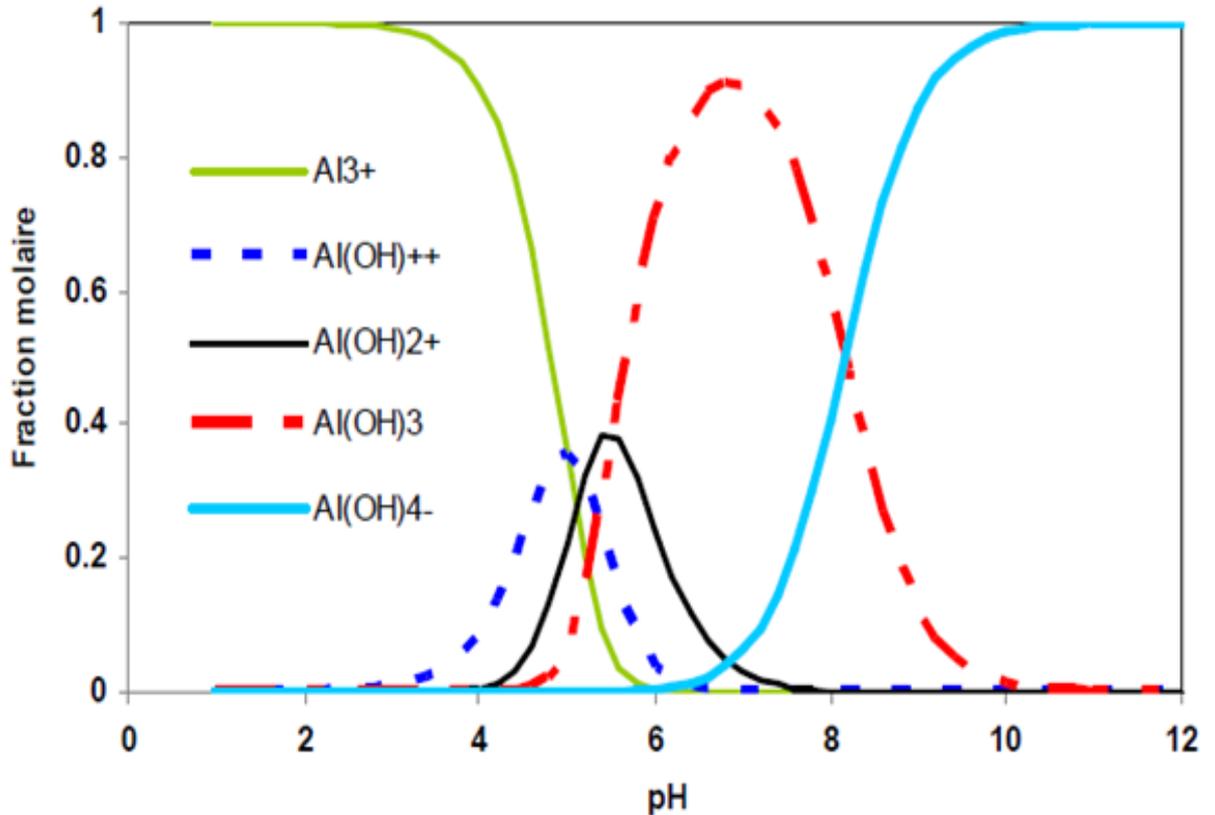


Figure I.2. Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes). [10]

I.6 Principales lois régissant l'électrocoagulation

I.6.1 Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal.
- A la cathode, la réduction de l'eau, il est possible de déterminer la masse de métal dissoute pendant une durée d'électrolyse.

A un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I.E.M}{n.F}$$

II.6

Avec :

m : masse du métal dissous (g).

I : intensité de courant imposé (A).

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

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

I. 7. Etudes faites sur l'EC

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures divers :

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates retrouvés dans les eaux de surfaces et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation. [9]

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg/L , une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/l a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium [16].

Les rejets d'usine de pomme de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, amidon, protéines, vitamines, pectines et sucres qui sont responsables de grande DCO, DBO et matières en suspension [17].

Des chercheurs turques ont réussi à réduire la lignine et le phénol des effluents de papeteries par EC. Ils ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents [15].

L'élimination de la couleur et de la DCO dans les eaux usées des rejets de papeterie par l'électrocoagulation en utilisant deux types d'électrodes (acier et aluminium). Les auteurs sont arrivés à enregistrer des taux d'abattement de la couleur de 92% et 84 % pour l'électrode d'acier et d'aluminium respectivement et des taux d'abattement de la DCO de 95% et 89% pour les mêmes électrodes respectivement. [15]

Une élimination des manganèses à partir des solutions synthétiques par l'EC à électrodes d'aluminium en variant plusieurs paramètres (pH, densité de courant, temps d'électrolyse, conductivité et la concentration initiale de Mn^{2+}), il constata ensuite que la concentration du polluant diminue d'environ 99% de la concentration initiale à un pH optimal de 7, une densité de courant de 9.4 mA/cm² et une concentration initiale de Mn^{2+} de 25 mg/L [15].

Une étude comparative entre les électrodes d'aluminium et de fer dans le procédé d'EC de traitement des eaux de rinçage riche en phosphate et en zinc d'une usine de véhicules a été effectuée. Les conditions optimales pour atteindre les taux d'abattelements de 99% et 96% de phosphate et du zinc respectivement étaient à pH 5, une densité de courant de 60A/m² et un temps de traitement de 25 min pour l'aluminium, tandis que pour le fer le pH était de 3, le temps de traitement était de 15 min pour une même densité de courant afin d'obtenir des abattelements de 97% et 97,8% des phosphates et du zinc respectivement [15].

Le traitement d'une eau potable de la ville d'Anar (Iran), caractérisée par des teneurs élevées en calcium et une dureté totale, a permis d'atteindre 98% d'élimination de calcium et 97% de la dureté totale par l'électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer. Ces résultats ont été obtenus à un pH de 10, une tension de 12V et un temps de traitement de 60 min. [15].

Rappelons que l'électrocoagulation peut être aussi combinée à d'autres procédés. En effet, une étude sur le traitement des effluents de papeterie et de cellulose a été entreprise en combinant l'électrocoagulation à électrodes de fer à un procédé photo catalytique, dans le but de réduire à la fois la DCO, la DBO et la turbidité. Les résultats enregistrés ont montré que l'EC a éliminé une grande partie des substances organiques principalement. Le procédé de la photocatalyse hétérogène à lequel est associé l'EC a transformé les polluants restants en substances plus simples et moins nocives. [15]

La qualité des résultats obtenus ont démontré le potentiel élevé des méthodes électrochimiques dans le traitement des effluents des usines de papier et cellulose.

Suite à cette étude bibliographique, il s'avère que l'application de l'EC a connu des domaines très divers, contribuant à l'élimination de plusieurs composés d'origines différentes mais qui s'unissent par leurs impacts négatifs sur l'environnement.

I.8. Principaux résultats obtenus pour le traitement d'effluents organiques

La littérature décrit un grand nombre de procédés de traitement par électrocoagulation alliant des montages différents des matériaux d'électrodes variées et de divers effluents traités.

Une efficacité d'abattement de DCO, DBO₅, MES et couleur allant de 60-90%, 61-99%, 71-99% et 95-100% respectivement pour différents effluents comme les effluents urbains, les effluents de teinturerie, de fabrique de papiers peints des eaux colorées de cartonnerie, de lavage de laine, de conserverie de légumes, de papeterie pour un temps de séjour de 2,5 min dans l'électro coagulateur.

Le traitement de rejet urbain par électrocoagulation-flottation a permis d'avoir un abattement de 90% de MES, 80% de DBO₅, 80% de DCO, 25% d'azote, 90% de phosphates, 80% de détergent.

La plupart des résultats confirment un abattement de plus de 80% de DCO, un bon traitement de matières organiques, inorganiques, les pathogènes, les matières en suspensions et la turbidité.

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses.

I.9. Avantages et limitations de l'EC

I.9.1. Avantages d'EC

- Un équipement simple avec un mode opérationnel facile [18].
- L'eau usée épurée par EC donne une eau agréable (au goût), limpide, incolore, et inodore,
- L'EC produit un effluent avec une moindre teneur en solides dissous totaux comparée à la CC,
- Le processus d'EC a l'avantage d'enlever les plus fines particules colloïdales, parce que le champ électrique appliqué les met en plus rapide mouvement, en conséquence facilitant leur coagulation,
- Les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution où il peut être facilement concentré, collecté et éliminé [19].

- Une pollution secondaire peut être causée par les substances chimiques ajoutées à grandes concentrations quand la CC est appliqué pour traiter les pesticides. L'addition excessive des coagulants peut être évitée dans le cas de l'EC car la génération des coagulants se fait par l'électro-oxydation de l'anode soluble [19].
- La technique d'EC peut être utilisée facilement en milieu rural où l'électricité pourrait ne pas être disponible, puisqu'un panneau solaire relié à l'unité peut suffire pour mener à bien le procédé d'EC [18].

I. 9.2. Limitations de l'EC

- Les « électrodes solubles » sont dissoutes au cours du traitement d'eau usée comme une conséquence d'oxydation et nécessitent d'être régulièrement remplacées,
- Un imperméable film d'oxyde peut être formé sur la cathode causant une perte d'efficacité de l'unité d'EC [20].
- La technique d'EC ne nécessite que la suspension d'eau usée traitée soit à une conductivité élevée [21].
- L'usage d'électricité peut être coûteux en certains endroits.

II.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques,

II.2. Choix des polluants organiques :

Dans notre travail nous avons utilisé le procédé de l'électrocoagulation comme système de traitement d'eau pollué par deux polluants à savoir (Vert de malachite et 4-Nitrophénols).

Ce système présente l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimiques qui sont souvent compliqués à maintenir, notamment dans certains pays en voie de développement ou non développés. Ce procédé nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduit, produit une faible quantité de boues (flocs) comparée aux traitements chimiques.

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de ces polluants au laboratoire par électrocoagulation en utilisant une anode en aluminium et une cathode en acier inoxydable.

La première partie de ce travail consiste à étudier un système simple ou nous avons étudié les paramètres influençant l'élimination de chaque polluant seul dans le système mono-composé, à savoir le pH, l'intensité de courant et la concentration initiale en polluant.

La méthodologie de travail adoptée consiste à examiner l'influence d'un paramètre en fixant les autres et en faisant à chaque fois varier le paramètre à étudier, aussi à présenter les résultats avec leur interprétation.

Dans la deuxième partie qui concerne le système binaire nous avons étudié l'effet de la présence des deux polluants en même temps en fixant les paramètres qui ont donné une bonne élimination dans le système simple.

II.3. Description des polluants étudiés

II.3.1. Le 4-Nitrophénol (4-NP)

➤ Les Nitrophénols

Les nitrophénols sont des composés nitro aromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques.

L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques. La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le

sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse.

➤ **Généralités sur le 4-Nitrophénol (4-NP)**

Le 4-Nitrophénol (4-NP) aussi appelé *p*-nitrophénol (p NP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique.

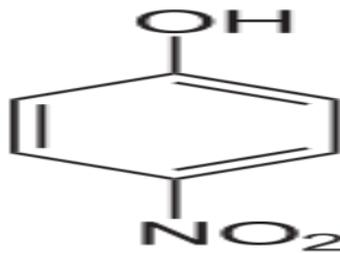


Figure III.1. Structure chimique de 4-Nitrophénol.

Tableau III.1. Caractéristiques de 4-Nitrophénol

Nom	4-Nitrophénol
formule brute	C ₆ H ₅ NO ₃
Masse molaire	139,1088 ± 0,0063 g/mol
Longueur d'onde	400nm
pka	7.16
Normes	≤ 0.9% l'eau

➤ **Utilisation :**

Le 4-NP rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme Il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyle -parathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénols peuvent servir d'activant. [22, 23]

➤ Toxicité

Le p-NP peut atteindre l'être humain, comme produit hydrolytique, pendant la dégradation de plusieurs pesticides [24]. Le 4-Nitrophénol, le phénol et l'aniline sont les polluants communs trouvés en particulier dans les effluents des pesticides, des produits pharmaceutiques, des substances pétrochimiques et d'autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence des composés de phénol dans l'environnement a suscité une grande préoccupation. [25,26] Dans le sol, le destin des pesticides est régi par la conservation, la transformation, les procédés de transport, et l'interaction de ces processus. En raison de la contamination agricole et industrielle des eaux souterraines par les produits chimiques organiques, l'attention accrue a été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques par des sols [27,28].

II.3.2. Le vert de malachite

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert de Malachite provient du nom du carbonate minéral, la Malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique. [29].

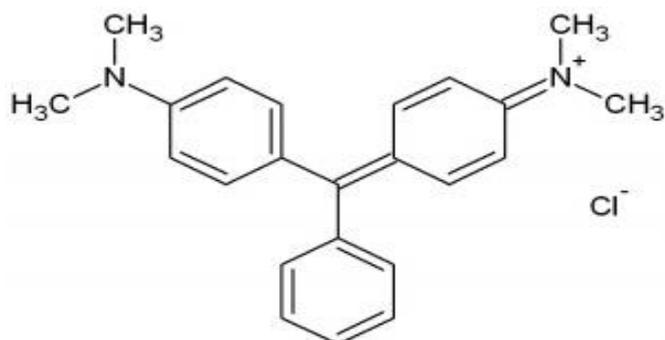


Figure II.2. Structure du vert de malachite (sel d'oxalate).

Tableau II.2. Caractéristiques de vert de malachite.

Nom	vert de malachite
formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire	$364,911 \pm 0,023$ g/mol
Longueur d'onde	617nm
pka	4.9
Normes	Taux de détection du poisson ne doit pas 1g/1000 tonnes

Fernandes *et Al.* [30], Rao [31] et Culp *et Al.* [32] ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement toxique pour les mammifères. Il fait partie de la famille destriphénylméthanés, qui sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [33–34].

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne. [35] ou levure. [36,37]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. [34]. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente. [32]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthyl aminophenol [38]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [39]. Par conséquent le traitement par

voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

II.4. Dispositif expérimental

Le dispositif a été monté au laboratoire (figure II.3). Il est constitué de :

1. Un réacteur en verre de capacité de 1L et un agitateur magnétique et un barreau de 2cm de longueur.
2. Un générateur de courant électrique.
3. Un multimètre digital pour mesurer l'intensité de courant électrique.
4. Des fils électrique (connexion entre générateur, multimètre et électrodes).
5. Des électrodes : l'anode est en aluminium (99,5% de pureté) et la cathode en acier inoxydable, les électrodes sont placées parallèlement l'une par rapport à l'autre séparées par une distance de 1cm qui reste constante pour tous les essais et seules les parties externes sont connectées, les dimensions des électrodes sont : 80 x 40 x 1mm, la surface active des électrodes est de 32 cm², cette surface immergée est constante pour toute les essais.
6. pH mètre de type HI 2211 pH/MORP METER HANNA instruments.

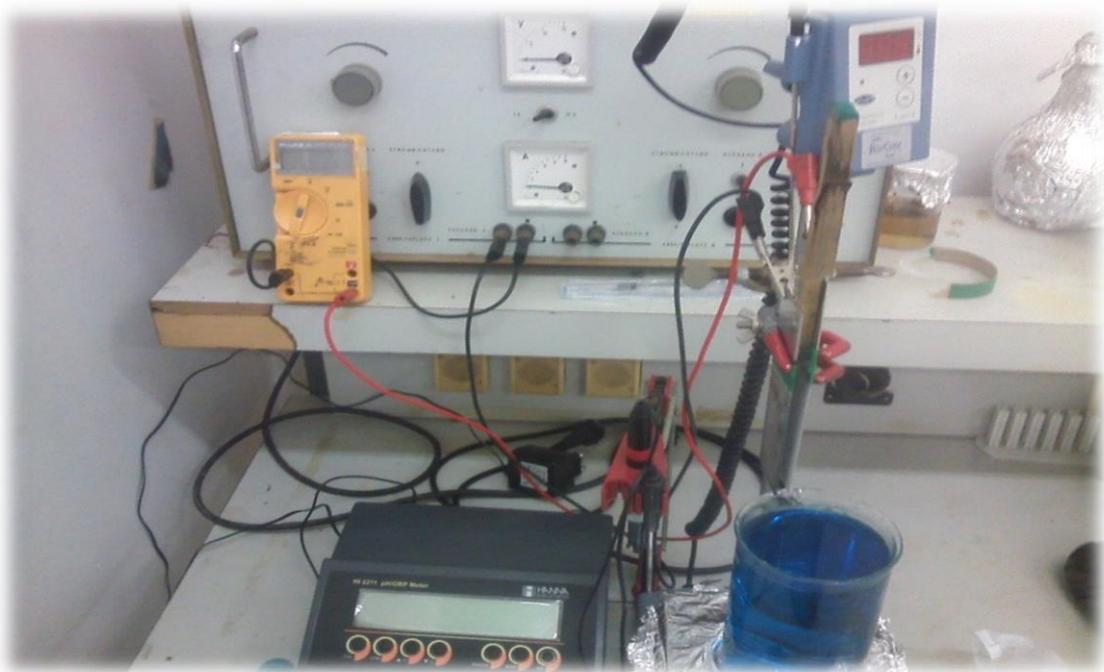


Figure II.3. Dispositif expérimental

II.5. Nettoyage des électrodes

Les plaques d'aluminium, sont préalablement traitées avec un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer. Par la suite, un nettoyage a été effectuée avec une solution d'hydroxyde de sodium de 1N, permettant ainsi d'éliminer les dépôts formés.

II.6. Démarche expérimentale

Le réacteur est rempli avec 1L de solution fille de concentration de 50mg/l (VM) et 20mg/l (4-Np). La conductivité de la solution est ajustée par l'ajout de 2g de chlorure de sodium dans 1L de solution, ce dernier est un sel présentant une faible toxicité à des concentrations modérées, un cout raisonnable, une conductivité et une solubilité élevée. L'ajout de chlorure de sodium est presque sans effet sur le pH initial de la solution. Le pH est ajusté à sa valeur initiale choisie par des solutions de la soude et de Le chlorure d'hydrogène 1 N.

Après avoir nettoyé les deux électrodes, l'anode est pesée, et puis les deux électrodes sont plongées dans le réacteur. Elles sont fixées l'un à côté de l'autre à une distance bien fixe pour tous les essais, et on garde toujours la même surface d'électrodes immergée pour tous les essais, ensuite elles sont reliées au générateur de courant à l'aide des fils électriques. Une fois le courant est appliqué, l'agitateur est mis en marche à une vitesse moyenne et constante. Chaque 15 min. on prélève un échantillon pendant les 90 premières minutes, après on opère des prélèvements après chaque 30 min. On laisse l'échantillon prélevé se décanter dans des béchers de 20 ml pendant 20 min, ensuite on filtre la partie supérieure de l'échantillon avec des filtres seringues (0.22 μ m) dans des tubes à essais. Pour l'anode on doit la sécher et la peser après chaque traitement.

II.7. Méthodes d'analyses

La détermination de la concentration des polluants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible aux longueurs d'ondes appropriées λ_{max} .

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

A l'aide du spectrophotomètre UV-Visible (SHIMATZU 1600), on mesure l'absorbance entre 200 et 800 nm. Sur la base de longueur d'onde maximale d'absorption de chaque polluant, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage afin de pouvoir estimer leurs concentrations en solution traitée.

Le maximum d'absorbance pour les deux polluants sont $\lambda_{\max}(\text{VM})=617\text{nm}$ et $\lambda_{\max}(\text{4NP})=399\text{ nm}$.

Dans le cas des mélanges binaires (VM.4NP), les concentrations résiduelles sont corrigées en utilisant les équations suivantes [40] :

$$C_{\text{VM}} = \frac{\epsilon_{4\text{-NP}2} \cdot \text{Abs}_{\lambda 1} + \epsilon_{4\text{-NP}1} \cdot \text{Abs}_{\lambda 2}}{\epsilon_{4\text{NP}1} \cdot \epsilon_{\text{VM}2} - \epsilon_{4\text{NP}2} \cdot \epsilon_{\text{VM}1}} \quad \text{III.1}$$

$$C_{4\text{-NP}} = \frac{\epsilon_{\text{VM}2} \cdot \text{Abs}_{\lambda 1} + \epsilon_{\text{VM}1} \cdot \text{Abs}_{\lambda 2}}{\epsilon_{4\text{NP}1} \cdot \epsilon_{\text{VM}2} - \epsilon_{4\text{NP}2} \cdot \epsilon_{\text{VM}1}} \quad \text{III.2}$$

Où :

$(\epsilon_{\text{VM}1}, \epsilon_{4\text{-NP}1})$ et $(\epsilon_{\text{VM}2}, \epsilon_{4\text{-NP}2})$ représentent respectivement les constantes d'absorptivité de 4-NP ($\lambda_{\max} = 399\text{ nm}$) et du VM ($\lambda_{\max} = 617\text{ nm}$).

Les différentes valeurs des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1. Constantes d'absorptivité ϵ des deux polluants utilisés.

Polluant	$\lambda_{\max}=399$	$\lambda_{\max}=617$
Vert de malachite	0,003	0,102
4-Nitrophénol	0,132	0,016

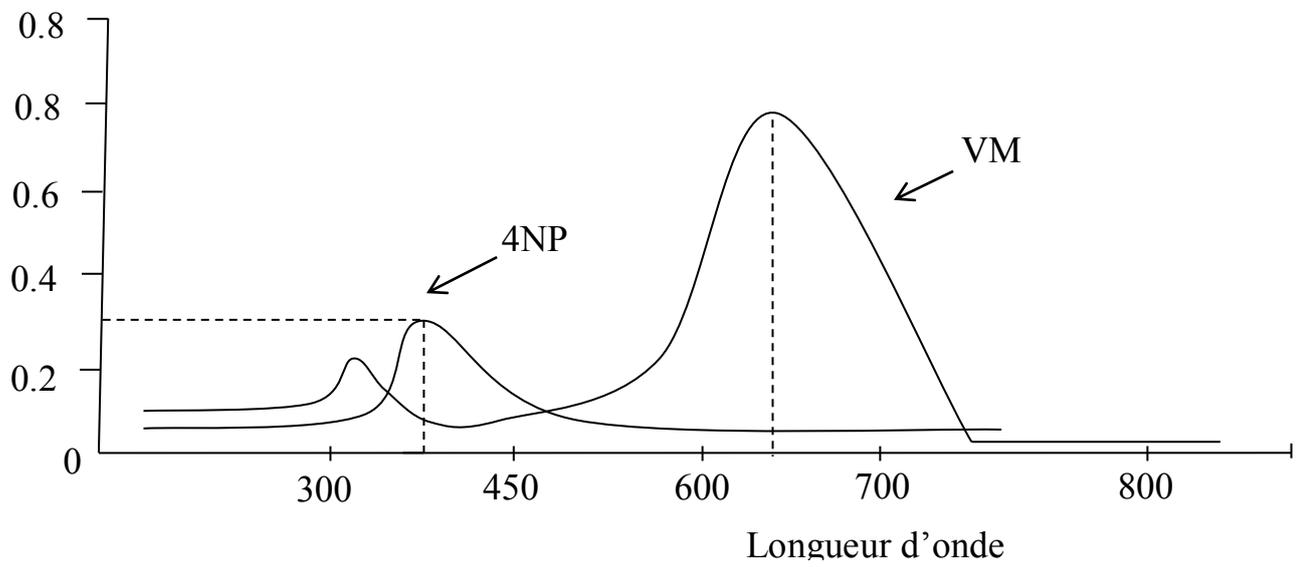


Figure II. 4. Spectres d'absorption dans le visible des polluants utilisés.

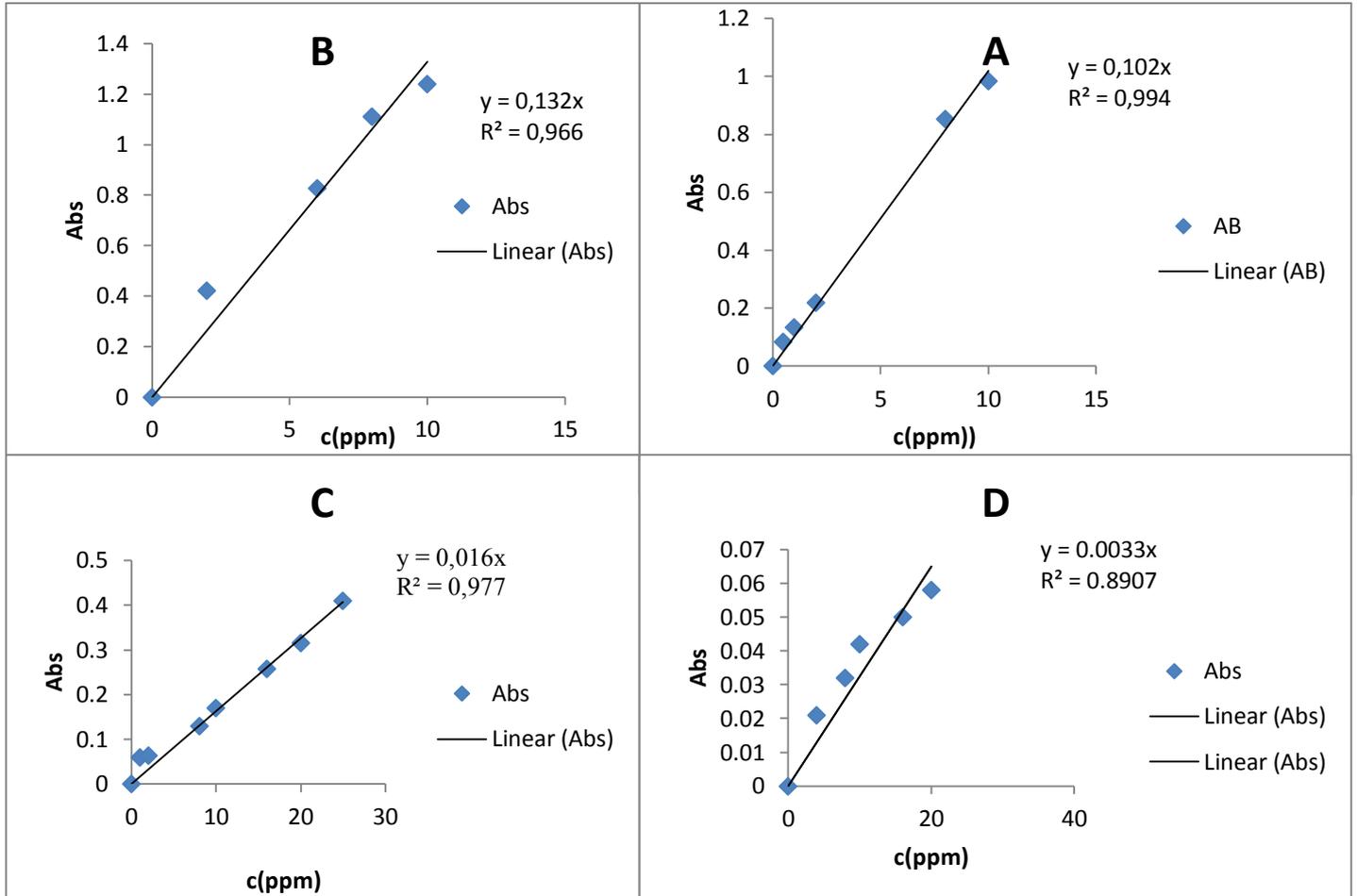


Figure II .5 . Courbe d'étalonnage des polluants utilisés :
 (A) : VM à $\lambda_{max} = 617$; (B) : 4-NP à $\lambda_{max} = 399$ nm ;
 (C) : VM à $\lambda_{max} = 399$ nm et (D) : 4-NP à $\lambda_{max} = 617$ nm

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle [1]. Le traitement des polluants organiques est devenu le point central des efforts de recherche dans le monde scientifique d'aujourd'hui [2].

De nos jours, après la qualité et la productivité, l'environnement constitue le troisième défi industriel à relever par les entreprises algériennes. Face à une réglementation environnementale de plus en plus drastique et une limitation des performances des procédés physico-chimiques classiques de traitement des rejets, la prise en compte par les industriels des nouvelles technologies d'épuration des effluents apparaît comme une nécessité [3]. Une réglementation de plus en plus rigoureuse s'est mise progressivement en place, contraignant les différents acteurs de pollution à une réduction des rejets polluants, soit par l'adoption de techniques de dépollution des eaux résiduaires urbaines et industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel, soit par la mise en place de technologies propres [4]. Les polluants synthétiques employés dans l'industrie représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières [5]. Ces polluants toxiques, dans la plupart des cas, présentent un danger certain pour l'environnement.

Pour traiter ces effluents, nous avons opté dans ce travail pour une technique relativement récente dans le domaine de traitement des eaux usées industrielles, à savoir l'électrocoagulation (EC) [3]. L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des colorants, des pesticides, des suspensions, des nitrates, des fluorures, du plomb,...

Dans la littérature, beaucoup de travaux ont été dédiés à l'élimination des polluants organiques. Cependant, la majorité de ces travaux se focalisent sur un seul polluant. Or, les rejets réels et particulièrement industriels sont constitués d'un mélange de plusieurs polluants. Par conséquent, il est intéressant d'évaluer la performance de l'EC dans ces systèmes mixtes.

Dans cette optique, nous avons choisi deux polluants utilisés dans l'industrie : le vert de malachite (VM) et le 4-Nitrophénols (4NP) pour étudier leur élimination par EC en mode discontinu en utilisant des électrodes en aluminium.

Ce mémoire est réparti en deux parties :

La première partie est théorique. Elle comporte un chapitre qui aborde le procédé d'électrocoagulation.

La deuxième partie est expérimentale. Elle comporte :

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

Le troisième chapitre concerne les résultats expérimentaux et leur discussion.

Cette partie sera suivie d'une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] : N. Boudesocque

« Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergé. Application à la décontamination et à la gazéification d'effluent organiques aqueux ».Thèse de doctorat, Université de LIMOGES. (5 juillet 2007).

[2]: D. Chatterjee; S. Ddasgupta;

« Visible light induced photocatalytic degradation of organic polants », journal of photochemistry and photobiology »photochemistry Reviewus, p.186-205. (2005)

[3] : L. BEN MANSOUR ; S. GABSI

« Optimisation des paramètres de traitement des émulsions hydrocarbures/eau par Electroflottation », *Université de SFAX*.

[4] : R.TAFER.

« Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque) ». Mémoire de magister. (11 Février 2007).

[5] : S.ALIOUCHE

« Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », Option : chimie analytique, physique et environnement .Mémoire de magister. (18 Février 2007).

[6] Hamma Samia, Kebti Nadjia ; électrocoagulation de l'eau du barrage en continu assisté par un champ magnétique,Projet de fin d'étude , USD Blida, 2006-2007.

[7] Mounir BENNAJAH, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, Thèse de doctorat, 2007.

[9] LEMLIKCHI WAHIBA, élimination de la pollution des eaux industrielles par déférents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, UMMTO, 2012.

[8] Jalila BENSALID, contribution a la pollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, université de Rabat 2009.

[10] SALIM ZODI, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par

Électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, Thèse de doctorat, université de Lorraine, 2012.

[11] : « Revitalisation fluviale et protection des eaux souterraines », p.15, Eawag news.

[12] : A. Saiba.S.Kourdali

« Electrocoagulation de l'eau de barrage Ghrib en batch et en continue utilisant des électrodes en Fe et Al » mémoire de fin d'études. Université Saad Dahleb de BLIDA.(2005).

[13]: N.EL HANAFI; K.BENSADOK.

« Effet de la nature et de la concentration de l'électrolyte sur le traitement électrochimique d'émulsions de lait ». Université Saad Dahleb de BLIDA.

[14] : A.HEBBICHE, M.DJOUBAR.

« Prétraitement des eaux de mer par électrocoagulation ». Université Saad Dahleb de BLIDA. (2009).

[15] Annane Ouardia, Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire, Mémoire de magister, UMMTO, 2007-2008.

[16] ChenL.L., ShengH.L.Electrocoagulation of chemical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication .Chemical engineering journal, 2003, 205-211.

[17] Kabay M.,H, ZH.,Senturk E.,Aydiner C.,Demirbas E. traitement of potatochips manufacturing wastewater by electrocoagulation .Desalination.2006.201-211.

[18] : D.GHERNAOUT

« Elimination des substances humiques et des germes indicateurs de contamination bactériologique par électrocoagulation assistée d'un traitement magnétique de l'eau ». Thèse de doctorat. (4 Octobre 2008). Université Saad Dahleb de BLIDA.

[19] : I.IBRAHIME ; CH.BENBLIDIA

« Electrocoagulation des eaux polluées par un Herbicide-LA METRIBUZINE ; ».Mémoire de fin études. Université Saad Dahleb de BLIDA.2009/2010.

[20]: A. Gurses, M. Yalcin et C. Dogar.

« Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables», *Waste Management*, 22: 5, 2002, p. 491-499.

[21]: M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga et D. L. Cocke.

« Electrocoagulation (EC)-science and applications », *Journal of Hazardous Materials*, B 84, 2001, p. 29-41.

[22]- Z. Salehi, H. Yoshikawa, R. Mineta, Y. Kawase, Aerobic biodegradation of p-nitrophenol

by acclimated waste activated sludge in a slurry bubble column, *Process Biochemistry* 46 (2011) 284-289.

[23]- Z. G. Pei, X. Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution* 139 (2006) 541-549.

[24]- Z. G. Pei, X. Q. Shan, B. Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution* 139 (2006) 541-549.

[25]- Z. Yongliang, L. Deli, L. Shiwang, X. Shangying, Y. Yongze, X. Li, Kinetics and mechanisms of p-nitrophenol biodegradation by *Pseudomonas aeruginosa* HS-D38, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1194-1199.

[26]- E. Marais, T. Nyokong, Adsorption of 4-nitrophenol on to Amberlite® IRA-900 modified with metallophthalocyanines, *Journal of Hazardous Material* 152 (2008) 293-301.

[27]- C. H. Ko, C. Fan, P. N. Chiang, M. K. Wang, K. C. Lin, p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays, *Journal of Hazardous Material* 149 (2007) 275-282.

[28]- Z. Liu, J. Dub, C. Qiu, L. Huang, H. Ma, D. Shen, Y. Ding, Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1365-1368.

[29] A. Peters, H. Freeman. Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments. Elsevier, Amsterdam, 1991.

[30] C. Fernandes, V. S. Lalitha, K. V. K. Rao, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.

- [31] K. V. K. Rao, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte cultures by malachite green: a new liver tumor promoter, *Toxicology Letters* 81 (1995) 107–113.
- [32] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* (506/507) (2002) 55–63.
- [33] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 98 (1982) 101–243.
- [34] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, Synthesis and Characterization of N-Demethylated Metabolites of Malachite Green and Leucomalachite Green, *Chemical Research in Toxicology* 16 (2003) 285–294.
- [35] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, Biodegradability of Azo and Triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *Journal of The Society of Dyers and Colourists* 97 (1981) 166–169.
- [36] K. Kwasniewska, Biodegradation of crystal violet (hexamethyl-p-rosaniline chloride) by oxidative red yeasts, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 34 (1985) 323–330.
- [37] J. A. Bumpus, B. J. Brock, Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Applied and Environmental Microbiology* 54 (1988) 1143–1150.
- [38] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology* 22 (1998) 185–191.
- [39] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 58 (1978) 269–276.
- [40] Benamar cheknane, étude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application a la mobilité et d'adsorption dynamique. novembre 2010.
- [41] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, HF wastewater remediation by electrocoagulation process, *Desalin. Water Treat.* 51 (2013) 1596–1602.

[42] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, *Chemical Engineering and Processing* 49 (2010) 1176–1182

[43] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.* B129 (2006) 116–122.

[44] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* B 114 (2004) 199–210.

Annexe1 : Evolution du pH lors du traitement des deux polluants par EC pour les différents paramètres

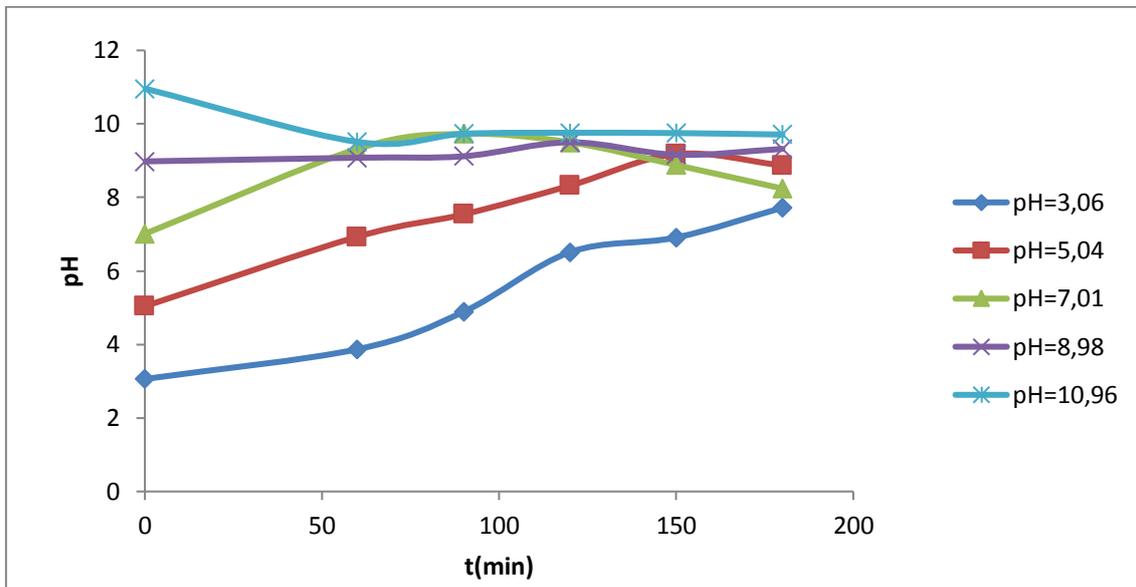


Figure A.1. Evolution de pH sur l'élimination du polluant VM. $[VM]_0 = 50\text{mg/l}$, $i = 400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

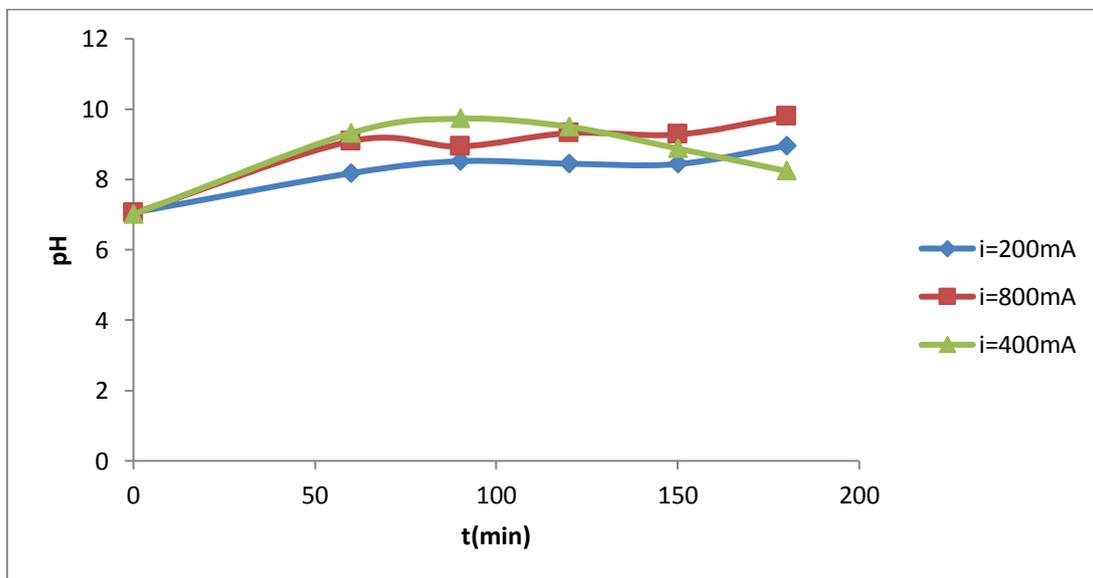


Figure A.2. Évolution de pH sur l'élimination du polluant VM. $[VM]_0 = 50\text{mg/l}$, $\text{pH initial} = 7$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

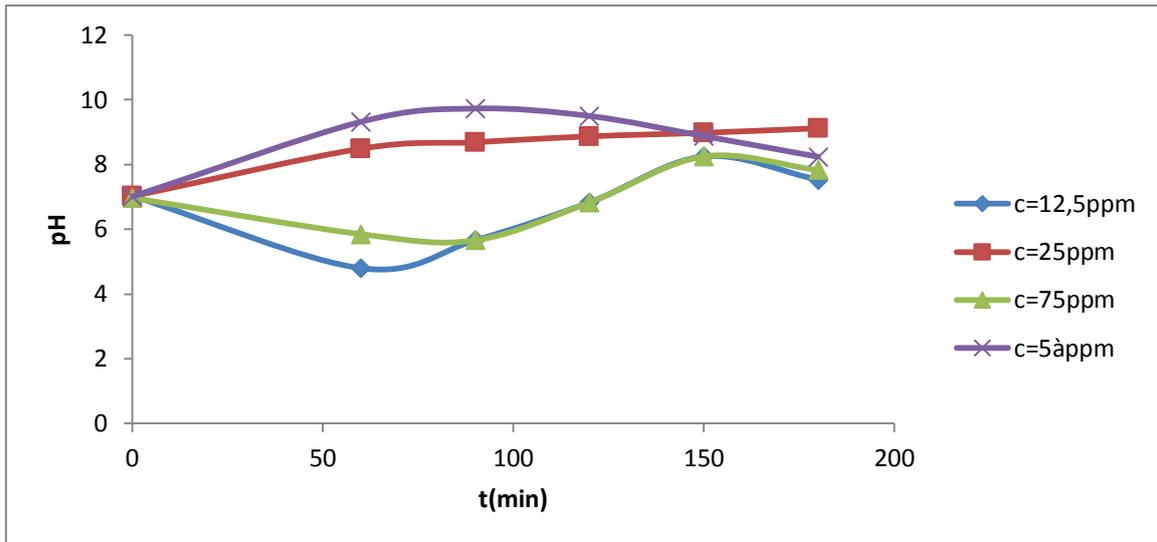


Figure A.3. Évolution de pH sur l'élimination du polluant VM. $i=400\text{mA}$, pH initial= 7, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

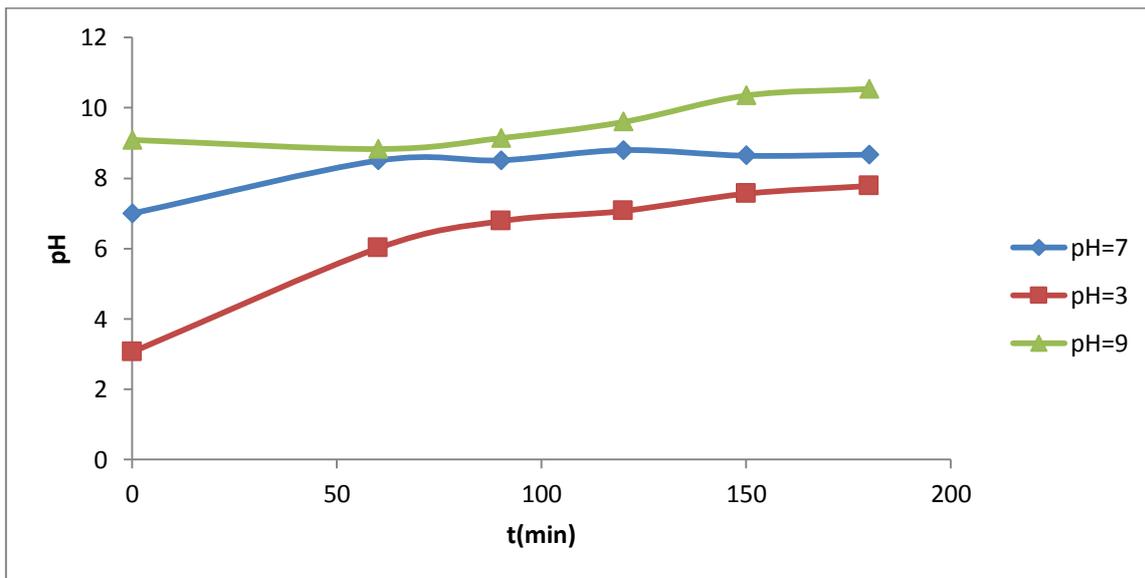


Figure A.4. Évolution de pH sur l'élimination du polluant 4-NP. $[\text{4-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, $i=400\text{mA}$, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

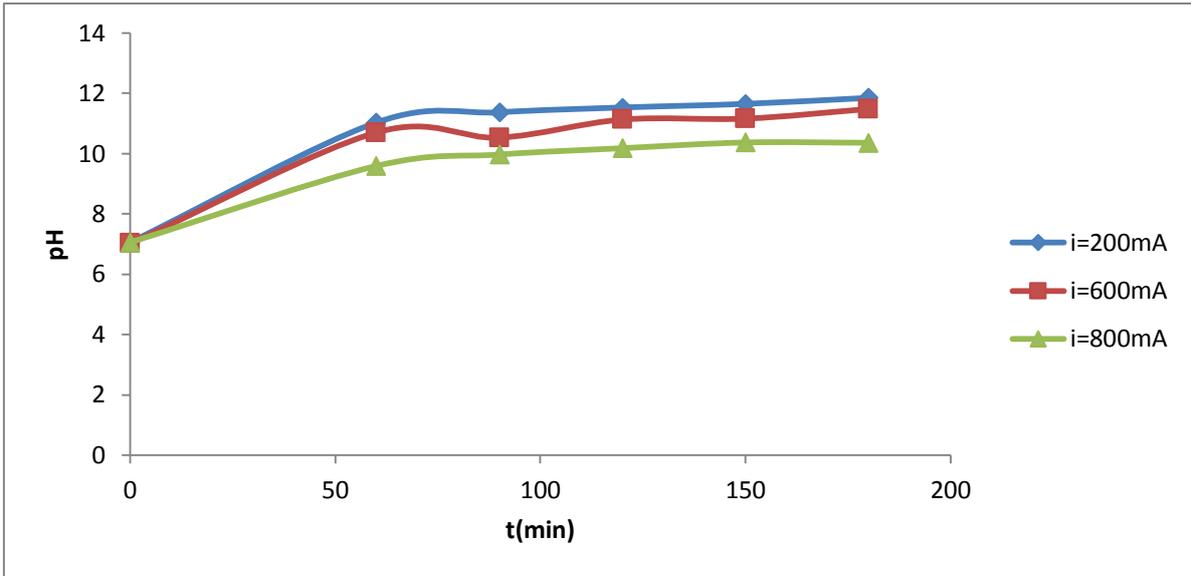


Figure A.5. Évolution de pH sur l'élimination du polluant 4-NP. $[4\text{-NP}]_0 = 20\text{mg/l}$, pH initial=7, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.

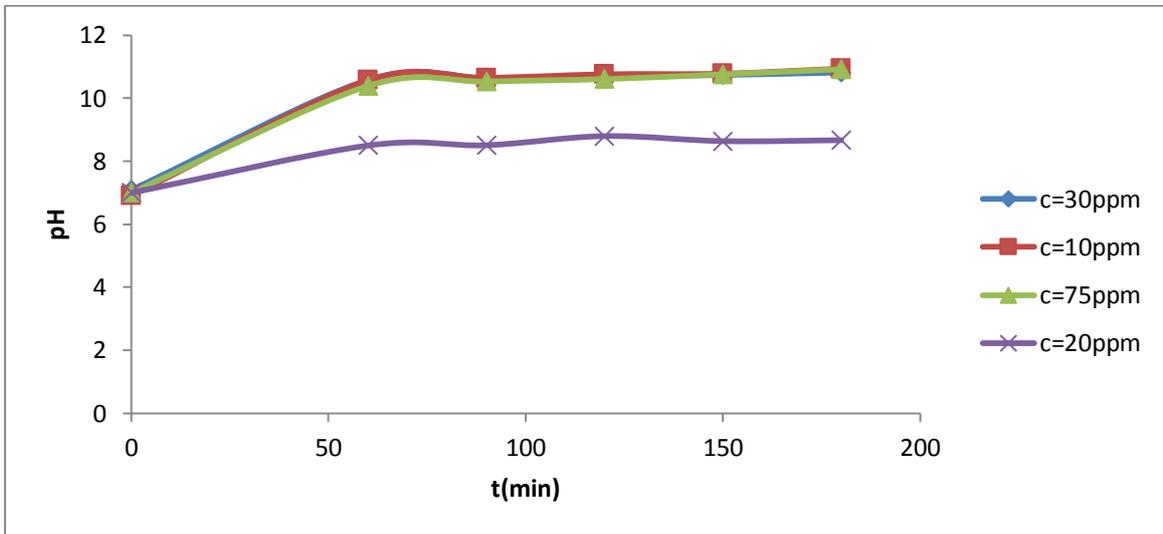


Figure A.6. Évolution de pH sur l'élimination du polluant 4-NP. $i = 400\text{mA}$, pH initial=7, $[\text{NaCl}] = 2\text{g/l}$.