

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

**ETUDE CINETIQUE DE L'ELECTROCOAGULATION D'UN COLORANT CATIONIQUE
ET TEST A L'ADSORPTION SUR DES COMPOSES A BASE DE FER**

Présenté Par

Amina GRINI

Devant le jury composé de :

Mr. BOURAS Omar	Professeur, U. de Blida 1	Président
Mr. HANINI Salah	Professeur, U. Yahia FARES de Médéa	Examineur
Mr. CHEKNANE Benamar	Maître de conférences A, U. Blida 1	Examineur
Mme. ZERMANE Faiza	Maître de conférences A, U. de Blida 1	Rapporteur

Blida, November 2015

الملخص

هذا العمل يركز على دراسة ازالة ملون كاتيوني بواسطة التخثر الكهربائي و ذلك باستعمال لبوسين من الحديد و من الالمنيوم

تاثير العوامل العملية الناقلية الابتدائية للمحلول, شدة التيار الكهربائي ,طبيعة المحاليل الشاردية, سرعة الخلط, درجة حموضة المحلول, تركيز الملون, البعد بين اللبوسين, عدد اللبوس, نوع الاتصال, هندسة المفاعل و هذا من اجل نوعين من اللبوس الكهربائي حديد و الالمنيوم

ان متابعة حركية ازالة ازرق المثلين في الشروط الاعظمية : $pH = 6$, $[NaCl] = 2 \text{ g.l}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA .cm}^{-2}$

عدد اللبوس = 4 , توصيل ثنائي القطب سمح لنا بالحصول على معدل تخفيض يقدر ب 99,52% و ذلك باستعمال لبوس من حديد. المدة الزمنية لتحقيق التوازن تقدر ب 40 دقيقة بالنسبة لنفس اللبوس بينما نسبة ازالة ازرق المثلين عند $pH = 5$ لا تتعدى 90% خلال 100 دقيقة للبوس الالمنيوم

وقد لجانا الى مختلف التحاليل من اجل تمييز النواتج الصلبة المتشكلة عن اللبوسين الحديد و الالمنيوم اثناء المعالجة بالتخثير الكهربائي عند الشروط الاعظمية.

اختبار فعالية المركبات الناتجة عن التخثير الكهربائي باستعمال لبوسي حديد في عملية الامتزاز ازرق المثلين بينت نسبة ازالة مقدره ب 20%

التعديل بواسطة اساس لمسحوق الحديد يحسن بدرجة كبيرة نسبة ازالة ازرق المثلين (88%)

المعالجة الرياضية لنماذج التوازن لمسحوق الحديد المعدل بينت أن نموذج Freundlich يمثل أفضل نماذج التوازن الامتزاز ب $R^2 = 99\%$

الكلمات المفتاحية : التخثر الكهربائي , ملون , لبوس من حديد, لبوس من الالمنيوم , الامتزاز

ABSTRACT

The present work aims to study the removal of cationic dye by electrocoagulation process using aluminum and iron electrodes.

The effect of parameters such as: solution conductivity, current density, initial pH, dye initial concentration and distance between electrodes, the number of electrode, the connection mode and the geometry of the reactor were studied and this for two kinds of electrodes: Iron and Aluminium.

The kinetic methylene blue removal follow up in relation with certain parameters in these optimal condition : pH 6 ; $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.l}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, number of electrode = 4 on bipolar mode allowed to get a maximal reduction rate which reached 99,52% using iron electrode. For the same electrode, time pseudo equilibrium is reached after 40 min. However removal rate of BM on pH=5 do not exceed 90% after 100 min for the aluminium electrode.

The product powder during the EC process using tow electrode of iron and Al were characterized by several analyzes namely: analyzes MEB , DRX, spectrométrie de fluorescence par rayon X, IRTF, pH_{pzc} during treatment electrocoagulation on optimal condition

Adsorption tests achieved out on the powder obtained b EC using iron electrode reveal percentage removal of the order of 20%. The basic modifications of the iron powder improve considerably the BM removal rat (88%).

The modilisation adsorption isotherm of modified iron powder shows good fit to the Freundlich model with $R^2 = 99\%$.

Keywords: Electrocoagulation, dye, iron electrode, aluminum electrode, adsorption.

RESUME

Le présent travail consiste à étudier l'élimination de colorant cationique par procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium.

L'effet des paramètres opérationnels tels que la concentration en sel, la densité du courant, la nature d'électrolyte la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la concentration en colorant, la distance inter-électrode, le nombre d'électrode, le mode de connexion, la géométrie du réacteur ont été étudié et ce pour les deux types d'électrodes : Fer et Aluminium.

Le suivi de la cinétique d'élimination de bleu de méthylène (BM), dans ces conditions optimales : pH = 6, [NaCl] = 2 g.l⁻¹, $i = 35,08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, nombre d'électrode = 4 en mode bipolaire a permis d'obtenir un taux de réduction maximal de 99,52% en utilisant des électrodes en fer. Pour la même électrode, le temps de pseudo équilibre est atteint au bout de 40 min. Par contre les taux d'élimination de BM à pH = 5 ne dépassent pas les 90% au bout de 100 min pour l'électrode d'Al.

Les poudres produites au cours du procédé d'EC en utilisant les deux électrodes de fer et d'Al ont été caractérisées par plusieurs analyses à savoir : analyses MEB, DRX, spectrométrie de fluorescence par rayon X, IRTF, pH_{pzc} pendant le traitement d'électrocoagulation aux conditions optimales.

Les tests d'adsorption réalisés sur la poudre obtenus par EC en utilisant l'électrode de fer révèlent des pourcentages d'élimination de l'ordre de 20%. La modification basique de la poudre de fer améliore considérablement les taux d'élimination de BM (88%). La modélisation des isothermes d'adsorption de la poudre en fer modifie montre bon ajustement du modèle de Freundlich par $R^2 = 99\%$.

Mot clés : Electrocoagulation, colorant, électrode de fer, électrode d'aluminium, adsorption.

REMERCIEMENTS

Avant toute chose, je dirai «el hamdou li Allah » de m'avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de mémoire de magister. "Le tout puissant " m'a bien guidé pour l'exécuter et le bien façonner.

Et c'est au niveau du spacieux et bien aménagé, le laboratoire 256 du département de chimie industrielle de l'université de Blida1, que cette noble tâche de travail a été menée et superbement achevée.

En premier lieu, je tiens, de tout cœur, à exprimer mes plus vifs remerciements au Dr F. ZERMANE, en tant qu'encadreur, qui m'a accordé sa confiance pour l'accomplissement de cette tâche, pour m'avoir transmis les bonnes méthodes de travail et pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Et ce n'est que mérite, qu'elle trouve ici toute ma profonde gratitude et respect.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur O. BOURAS, Professeur à l'université de Bilda 1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a manifesté pour cette étude.

Que Monsieur le Professeur S. HANINI de l'Université Yahia FARES (Média), reçoit mon entière reconnaissance pour m'avoir consacré son précieux temps et avoir accepté, aussi, de participer au jury de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur B. CHEKNANE, Maître de conférences à l'université de Bilda 1, en acceptant de juger ce travail.

Je ne peux pas omettre, au risque d'être ingrate, de reconnaître l'aide et l'appui sans faille de Monsieur D. GHRNAOUT, je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance.

Un grand merci adressé à mes chères parents qui ont sacrifié tout ce qu'il est dans leur pouvoir pour que je ne me manque de rien dans ma vie en général. Pour m'avoir inculqué la bonne éducation, pour leur soutien immanquable et perpétuel et notamment pour leur entière disponibilité lorsque j'aurai besoin d'eux. Ils sont formidables, et en réalité, je ne peux les remercier tant et assez pour leurs nobles actes. Ainsi que toute ma famille pour leur appui constant pendant mes nombreuses années d'étude.

Une pensée particulière et chaleureuse à ma source de bonheur et de joie à celui qui n'a cessé de m'aider, de m'encourager, de me soutenir et de me comprendre à chaque moment à mon mari, je lui dirai merci d'être dans ma vie.

Je remercie tous (tes) les enseignants (es) et les travailleurs du département de chimie industrielle pour leurs encouragements et leur aide.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui m'ont écouté, soutenue et remonté le moral, merci.

A mes chers parents

A mon très cher mari

A mes chers frères et sœurs

A ma chère belle famille

A mes chères amies

A tous ceux qui me sont chers

... je dédie ce travail.

TABLE DES MATIERS

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	14
1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. 1 Electrocoagulation.....	16
1. 1.1 Coagulation	16
1.1.2 Théorie de la double couche	17
1.1.3 Mécanisme de la coagulation	18
1.2 Procédé d'électrocoagulation	19
1.2.1 Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation.....	20
1.2.2 Principe de procédé d'électrocoagulation.....	23
1.2.3 Paramètres influençant l'électrocoagulation	25
1.2.4 Technologie d'électrocoagulation	28
1.2.5 Principe lois réagissant l'électrocoagulation.....	29
1.2.6 Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse.....	32
1.2.7 Chimie de fer et d'aluminium.....	33
1.2.8 Les principaux antérieurs travaux de l'EC.....	38
1.2.9 Application de l'électrocoagulation à l'échelle industrielle.....	47
1.3 Phénomène d'adsorption en système batch.....	51
1.3.1 Introduction.....	51
1.3.2 Paramètres influençant l'adsorption	52
1.3.3 Isothermes d'adsorption	53
1.2.2 Rôle des composés à base de fer et d'aluminium produite par EC dans la rétention des polluants.....	54
2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX	
2.1 Procédé d'électrocoagulation	56
2.1.1 Dispositif expérimental	56

2.1.2 Démarche expérimentale	57
2.1.3 Méthodes de dosage de polluant	58
2.2 Méthodes et techniques de caractérisation	59
2.2.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)..	59
2.2.2 Analyse par diffractométrie des rayons X (DRX)	59
2.2.3 Analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence par rayon X	60
2.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.....	60
2.2.5 Détermination pH_{PZC} des composées de fer et d'aluminium.....	61
2.2.1 Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)...	61
2.3 Adsorption.....	61
2.3.1 Préparation des adsorbants.....	61
2.3.2 Cinétique d'adsorption	62
2.3.3 Isotherme d'adsorption.....	62
3. RESULTATS ET DISCUSSION	
3.1 Procédé d'électrocoagulation.....	64
3.1.1 Effet de la concentration en sel.....	64
3.1.2 Effet de la densité de courant	67
3.1.3 Effet de type d'électrolyte	69
3.1.4 Effet de la vitesse d'agitation.....	71
3.1.5 Effet du pH	73
3.1.6 Effet de la concentration en colorant	76
3.1.7 Effet de la distance inter-électrode	78
3.1.8 Effet de configuration d'électrodes	80
3.1.9 Effet de la géométrie de réacteur.....	83
3.2 Caractérisation de la poudre à base de fer et d'aluminium (boues).....	84
3.2.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB).....	85
3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	86
3.2.3 Analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence par rayon X	89
3.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	90

3.2.5 Détermination pH_{pzc} des composés à base de fer et d'aluminium	92
3.3 Application à adsorption	93
3.3.1 Cinétique d'adsorption	93
3.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	94
3.3.3 Isotherme d'adsorption	96
3.4 Evaluation technico-économique du procédé d'EC_.....	98
3.4.1 Rendement faradique_.....	98
3.4.2 Consommation d'énergie et consommation d'électrode	100
3.4.3 Coût opérationnel	101
CONCLUSION.....	102
APPENDICES	
A. LISTE DES SYMBOLES	
B. COURBE D'ETALONNAGE	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche	17
Figure 1.2	Schéma des mécanismes réactionnels dans un réacteur d'électrocoagulation a et b	23
Figure 1.3	Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire	29
Figure 1.4	Diagramme de Pourbaix du fer	35
Figure 1.5	Diagramme de Pourbaix de l'aluminium	37
Figure 1.6	Cellule Powell Water Systems Inc	48
Figure 1.7	Cellule Kasselco (Kasper Corporation)	50
Figure 2.1	Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation à 2 électrodes (batch).	57
Figure 3.1	Effet de la concentration en sel sur l'élimination de bleu de méthylène (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 10,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium	65
Figure 3.2	Figure 3.2 : Evolution du taux de d'élimination de BM en fonction de la concentration en sel à $t=100 \text{ min}$ $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 10,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.	67
Figure 3.3	Effet de la densité de courant (i) sur le rendement d'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	68
Figure 3.4	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de densité de courant à $t=100 \text{ min}$, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.	68

Figure 3.5	Effet de type d'électrolyte sur le rendement d'élimination de (BM), $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{électrolyte}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	70
Figure 3.6	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de type d'électrolyte à $t=100 \text{ min}$ $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{électrolyte}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.	70
Figure 3.7	Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	72
Figure 3.8	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de vitesse d'agitation à $t=100 \text{ min}$ $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.	72
Figure 3.9	Effet du pH sur le rendement d'élimination de BM, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium	74
Figure 3.10	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de pH à $t=100 \text{ min}$, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$	76
Figure 3.11	Effet de la concentration en colorant le sur rendement d'élimination de BM, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium	77
Figure 3.12	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de concentration initiale de colorant à $t=100 \text{ min}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.	77
Figure 3.13	Effet de la distance inter-électrode sur le rendement d'élimination de BM en fonction du temps, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	79

Figure 3.14	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de la distance inter-électrode à $t = 100$ min $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$.	80
Figure 3.15	Effet de configuration d'électrodes sur le rendement l'élimination de BM, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	81
Figure 3.16	Evolution du taux de d'élimination de BM en fonction de configuration d'électrodes à $t = 90$ min, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$.	82
Figure 3.17	Effet de la géométrie de réacteur sur l'élimination de (BM), $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 4$, configuration bipolaire, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.	83
Figure 3.18	Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de la géométrie de réacteur à $t = 90$ min, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 4$, configuration bipolaire.	84
Figure 3.19	Image MEB des boues générées par électrocoagulation dans les conditions optimales $[\text{BM}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i = 6$ utilisant des électrodes en fer (a) Fe seul (b) Fe+ BM.	85
Figure 3.20	Image MEB des boues générées par électrocoagulation dans les conditions optimales $[\text{BM}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i = 5$ utilisant des électrodes en Aluminium (a) Al seul (b) Al+ BM	86
Figure 3.21	superposition des spectres de DRX des composés à base de fer produites par électrocoagulation dans les conditions optimales $[\text{BM}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i = 6$ (a) Fe seul (b) Fe + BM	87
Figure 3.22	superposition des spectres de DRX des composés à base d'aluminium produits par électrocoagulation dans les conditions optimales $[\text{BM}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i = 5$ (a) Al seul (b) Al + BM	88
Figure 3.23	Spectres de FTIR des boues en utilisant des électrodes en fer : (a) Fe seul (b) Fe + BM	90
Figure 3.24	Spectres de FTIR des boues en utilisant des électrodes	91

en aluminium : (a) Al seul (b) Al + BM

Figure 3.25	Spectres de FTIR de colorant bleu de méthylène	92
Figure 3.26	Courbes potentiométriques de deux poudres produites lors d'électrocoagulation et de l'adsorbant utilisé.	93
Figure 3.27	Cinétiques d'adsorption de BM sur les deux produits à base de fer (modifié et non modifié)	94
Figure 3.28	Isothermes d'adsorption du BM sur les deux adsorbants utilisés : (A): Fer non modifié, (B): Fer modifié	96
Figure 3.29	Comparaison entre aluminium (Al) et le Fer (Fe) en le sens du rendement faradique (anodique).	99
Tableau 1.1	Matériaux d'électrodes utilisées en électrocoagulation	27
Tableau 1.2	Résultats obtenus lors de l'utilisation de la cellule Powel	49
Tableau 1.3	Résultats obtenus lors de l'utilisation de la cellule de Kaselco (Kaspar Corporation)	50
Tableau 2.1	propriétés de bleu de méthylène	58
Tableau 3.1	composition des structures à base de fer	87
Tableau 3.2	composition des structures à base d'aluminium	88
Tableau 3.3	composition élémentaire des composés générée par EC utilisant des électrodes en fer et en aluminium	89
Tableau 3.4	Constantes cinétiques d'adsorption des deux adsorbants pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre	95
Tableau 3.5	Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM avec le Fer non modifié	97
Tableau 3.6	Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM avec le Fer modifié	97
Tableau 3.7	Les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation	100
Tableau 3.8	les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation	101

INTRODUCTION

L'eau est un capital vital, qui ne cesse de se répercuter dans l'esprit de l'homme, et tente surtout aux jours de ce troisième millénaire à vénérer ce liquide précieux et réagir contre toutes sortes de contaminations qui souillent ses ressources.

A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avait pas accès à l'eau potable était estimé à 1.1 milliards de personnes soit le 1/6 de la population mondiale [1]. Les besoins en eau potable ne cessent d'augmenter avec l'accroissement démographique et l'industrialisation. Le principal problème à l'accès à l'eau potable n'est pas dû seulement à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des eaux naturelles par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains.

La problématique du traitement de l'eau s'est toujours posée au fil du temps en faisant face d'une part, à des nuisances, voire des pollutions de plus en plus diverses, et d'autre part à chercher à utiliser des procédés de plus en plus efficaces et à moindre coût.

La présence de nombreux colorants dans les rejets de l'industrie du textile représente un véritable danger pour l'homme et son environnement [2], en raison de leur stabilité chimique vis à-vis des agents oxydants (rayons UV, oxydants chimiques), et leur faible biodégradabilité [3]. Les procédés traditionnels de traitement de l'eau usée, tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants [4,5]. Ainsi la principale contrainte d'utilisation de cette méthode provient de la difficulté d'accumuler des bactéries à certains effluents et leur inhibition par certaines composantes chimiques et aussi, la durée de traitement [6]. C'est pour cette raison, des nouvelles recherches sur des nouvelles méthodes ont été employées, parmi lesquelles, on cite l'électrocoagulation [7,13].

La technique d'électrocoagulation a été utilisée avec succès dans le traitement d'une variété de polluants tels que les rejets textiles [14, 16] ; les métaux [17, 18] ; les margines [19,20] et les acides humiques [21,22]. Elle s'est avérée également efficace pour la défluoruration de l'eau potable [23,25], et l'eau industrielle [26,27]. Il a été prouvé que cette technique offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité, la sélectivité, pour un faible coût [28, 29].

Ce mémoire vise d'une part à appliquer le procédé d'électrocoagulation pour le traitement d'une solution synthétique contenant un colorant cationique (le bleu de méthylène (BM)) et à mieux comprendre les mécanismes d'élimination de ce colorant par l'électrocoagulation et d'autre part à tester la capacité adsorptionnelle des composés à base de fer préparés par l'électrocoagulation dans le traitement des eaux.

Le présent manuscrit est réparti en trois parties distinctes :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le procédé d'électrocoagulation.

La deuxième partie montre la procédure expérimentale adoptée et les méthodes d'analyses utilisées pour le traitement.

La troisième partie sera destinée à l'optimisation des différents paramètres opératoires (densité de courant, pH, concentration initiale, la salinité, la distance inter-électrode et la configuration des électrodes) sur la décoloration des solutions synthétiques avec l'utilisation des deux électrodes en fer et en aluminium. Nous rapportons aussi les différentes techniques analytiques impliquées dans la caractérisation des boues du traitement (DRX , MEB, FX, FTIR...) Notre travail a ensuite porté sur l'efficacité d'adsorption du solide synthétisé à partir d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer grâce aux tracés des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Enfin, nous terminerons par une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que quelques perspectives pour la poursuite de cette étude.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre décrit en premier lieu le principe de l'électrocoagulation, les facteurs influençant ce procédé, ainsi que les principales recherches réalisées dans le domaine de traitement par EC, et en deuxième lieu la théorie d'adsorption.

1.1 Electrocoagulation

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. En effet, l'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques entraînant l'abatement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans un milieu aqueux [30].

1.1.1 Coagulation

Les matières colloïdales, tant organiques que minérales, peuvent être éliminées par coagulation. La coagulation consiste en l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdales en vue de les déstabiliser de manière à les rassembler sous forme de flocons. La coagulation implique donc d'une part, la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part, la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

La stabilité des suspensions colloïdales est due aux forces de répulsion induites par un potentiel Zêta élevé. Le potentiel Zêta est une mesure de la stabilité du système ; il représente le potentiel nécessaire pour franchir la couche d'ions entourant la particule et ainsi la déstabiliser. Plus le potentiel Zêta est élevé, plus la suspension est stable. Les colloïdes que l'on trouve habituellement dans les eaux usées ont des dimensions qui varient approximativement de 100 Å à 10 µm et sont caractérisés par un potentiel Zêta de -15 mV à -20 mV. La coagulation a pour but de réduire ce potentiel par addition d'ions et de provoquer l'agglomération des particules déstabilisées. La coagulation peut être effectuée à l'aide de sulfate

d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, nH_2O , polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-m}$, chlorure ferrique $FeCl_3$, sulfate de fer $FeSO_4$, nH_2O et sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux, $Ca(OH)_2$

1.1.2 Théorie de la double couche

Les colloïdes présents dans l'eau brute sont généralement chargés négativement. Ces charges dites primaires attirent les ions positifs en solution dans l'eau, formant la couche liée (couche de Stern) et attirent à leur tour des ions négatifs, accompagnés d'une faible quantité d'ions positifs, formant la couche diffuse ou la couche de Gouy-Chapmann. Il y a donc un gradient électrostatique entre la surface de la particule et la solution.

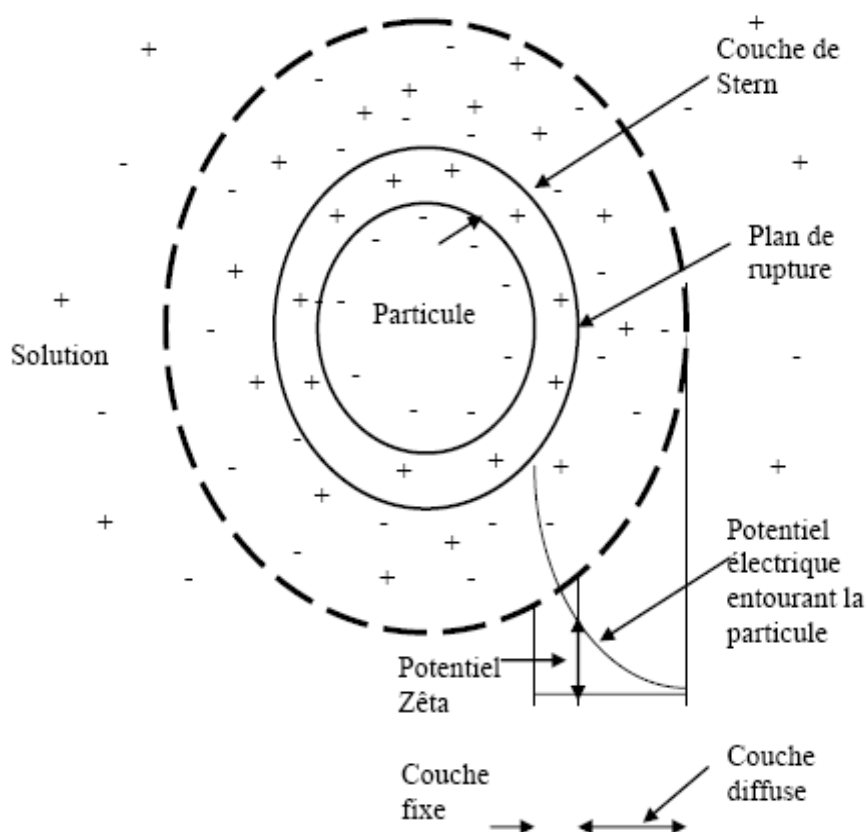


Figure 1.1 : Etat de surface des colloïdes selon la théorie de la double couche [31]

Un colloïde se caractérise par deux potentiels [32]:

Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;

Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.

- Potentiel de Nernst : C'est le potentiel présent à la surface de la particule. Il varie à peu près linéairement à l'intérieur de la gaine qui constitue la couche fixe.
- Potentiel Zêta: Il est responsable du comportement électrocinétique de la particule colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel Zêta et la stabilité diminuent. Ce potentiel est défini par l'équation :

$$Z = \frac{4 * \pi * e * q}{D} \quad (1.1)$$

Z: potentiel Zêta.

e: épaisseur effective de la couche diffuse.

q : charge de l'entité mobile par unité de surface.

D: constante diélectrique du milieu.

1.1.3 Mécanismes de la coagulation

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation des particules et leurs agglomérations

1.1.3.1 Compression de la double couche

L'augmentation de la force ionique de l'eau réduit le volume et l'épaisseur de la couche diffuse. Les forces de répulsion sont considérablement réduites alors que les forces d'attraction de Van der Waals ne sont pas affectées [33]. La force ionique est donnée par l'équation:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_n Z_n^2 \quad (1.2)$$

μ : force ionique ;

C_n : concentration de l'ion n ;

Z_n : valence de l'ion n.

Les concentrations nécessaires des ions Na^- , Ca^{2+} et Al^{3+} varient approximativement dans des rapports de 1, 10^{-2} , 10^{-3} respectivement à cause de leur valence différente.

1.1.3.2 Adsorption et neutralisation des charges

Ce mécanisme repose sur l'ajout suffisant de cations, afin de neutraliser la charge négative des particules stables par adsorption des cations sur leur surface. Par contre, la surdose de coagulant, source de cations, peut résulter en une adsorption trop importante de cations et inverser la charge des particules qui devient alors positive. Les particules seraient ainsi réstabilisées [34].

1.1.3.3 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité

Lorsque des quantités suffisantes de coagulant comme le $Al_2(SO_4)_3$ ou le $FeCl_3$ sont ajoutées, ils forment un précipité possédant généralement une charge positive. Le pH de l'eau doit se situer dans une plage où la solubilité des sels est minimale. Le précipité formé, appelé floc, entre en contact avec les particules de charge négative et les emprisonne. Les particules sont ensuite entraînées lors de la décantation [35].

1.1.3.4 Adsorption et pontage entre les particules

Ce mécanisme implique l'utilisation de polymères cationiques, non-anioniques ou anioniques, ayant une masse moléculaire élevée et une structure longitudinale. Un polymère en présence d'un colloïde l'adsorbe à une de ses extrémités à l'aide d'un de ces groupes fonctionnels. Les autres extrémités demeurent libres et peuvent adsorber un autre colloïde. Ce mécanisme permet donc l'agglomération des particules par pontage des polymères. En revanche, une concentration de polymères trop élevée peut réstabiliser les colloïdes [34].

1.2 Procédé d'électrocoagulation EC

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 rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions.... Des recherches ont déjà montré que l'eau comportant des nitrates, des fluorures ou du plomb par exemple peut être potabilisée par ce procédé [36, 37].

L'électrocoagulation (EC) résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la flottation [37]. Elle est basée sur le fait que la stabilité des colloïdes, suspensions et émulsions, soit influencée par les charges électriques [38]. Durant le phénomène de la

coagulation, le coagulant est ajouté sous forme de substances chimiques adéquates. Lors du procédé d'électrocoagulation, le coagulant est généré in situ par l'oxydation électrolytique d'une anode solide appropriée.

Dans l'électrocoagulation, la déstabilisation des colloïdes se fait suite au champ électrique entre les électrodes et l'action des composés coagulants produits par oxydation de l'anode. Ces composés sont chargés électriquement, ils déstabilisent le système colloïdal dans lequel des particules solides sont initialement présentes et forment des floccs de particules qui peuvent être facilement séparables par flottation. La flottation est améliorée par la formation des bulles de gaz durant l'électrolyse du solvant (eau) [39].

Le réacteur d'électrocoagulation est défini comme une cellule électrochimique composée d'électrodes. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'anode subit une oxydation et génère in situ un coagulant [40]. Celui-ci permet la neutralisation des agents polluants présents dans les effluents [36,39].

1.2.1 Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

Les premiers travaux sur l'électrocoagulation ont été rapportés par Webster [41], il utilisa des électrodes de fer pour favoriser la floculation dans l'eau de mer, source des chlorures. Ceux-ci étaient supposés former de l'acide hypochloreux, agent de désinfection, par oxydation. A la lumière de ces travaux, une station d'épuration fut construite à Londres la même année et fonctionna pendant dix ans. Une autre fût construite à Salford afin de traiter l'eau d'un canal. Harries [42] reprit, ensuite, le procédé mais utilisa des électrodes de fer et d'aluminium et des sels de cuivre pour aider au transport et à la désinfection lors de l'électrolyse. Le brevet déposé par Harries permit de construire deux stations d'épuration d'eaux usées et de traiter des boues issues de ces stations d'épuration. Leur coût, trop élevé, entraîna l'arrêt de leur fonctionnement en 1930. Stuart [43] mis au point en 1946, un réacteur muni d'électrodes d'aluminium, pour éliminer la couleur d'une eau destinée à la consommation. Il montra que le phénomène de coagulation était plus rapide avec le procédé électrochimique. Les résultats élaborés par Stuart et al, furent utilisés par Bonilla [44] pour démontrer que pour des installations de petite taille, l'électrocoagulation était économiquement plus compétitive que le processus chimique classique.

Plusieurs chercheurs ont alors appliqué l'électrocoagulation à différents types d'effluents selon leurs caractéristiques. Holden [45] étudia la possibilité de traiter des eaux de surface pour la production d'eau potable en utilisant des électrodes de fer. En URSS, le procédé électrochimique avec électrodes de fer fut utilisé pour la première fois à la station d'épuration de Shature. En 1930 Sadek [46] utilisa le procédé pour l'élimination des phosphates. En 1963 Foyn [47] utilisa des électrodes de magnésium et de l'eau de mer pour désinfecter des eaux usées par électrocoagulation. Les ions chlorures contenues dans l'eau de mer sont oxydés à l'anode en ions hypochloreux. Les particules colloïdales étant adsorbés sur le précipité de $Mg(OH)_2$, les bulles d'hydrogène formées par réduction de l'eau à la cathode participent alors à l'électroflottation des particules adsorbées. En 1974 Beck et al [48] employèrent l'électrocoagulation pour traiter des effluents d'industrie agroalimentaire. Ils font alors une comparaison entre ce procédé et la floculation classique, utilisant du sulfate ferrique (200 ppm), du $CaCl_2$ (50ppm) et des polymères anioniques (2 ppm). Ils remarquent que les floes sont plus compacts (au bout de 3 à 10 min) que ceux obtenus pour la floculation classique (10 à 20 min), et que le coût de l'opération dans l'électrocoagulation est réduit de moitié par rapport au procédé classique. En 1975, Strokack [49] évoque les travaux effectués en URSS pour la décontamination d'eaux usées et leur réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik a réalisé un travail conséquent en démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques [50].

Naomi et al [51] étudièrent la faisabilité économique de l'électrocoagulation à courant alternatif. Elle permet l'utilisation de faibles concentrations d'aluminium sous forme d'hydroxydes (< 30 mg/l) donc non toxiques dans le milieu. Elle permet aussi la réduction du Cu, Zn, Cr, F, des MES et phosphates sous certaines conditions de pH. Le traitement ne nécessite, par ailleurs, aucune addition de polymères, mais une bonne filtration.

Jorge Ibanez et al [52] utilisèrent un système de 2 électrodes l'une en acier et l'autre en fer pour adsorber des molécules d'huile sur l'hydroxyde de fer. L'utilisation de tensioactifs tel que le Triton X et le Tween 80 permet de piéger les

molécules d'huiles et de favoriser l'élimination de celles-ci grâce à leur remontée à la surface de l'eau.

B. Desfontaines et al [53] utilisèrent les techniques d'électrocoagulation pour l'élimination des eaux de pollution dans les teintureries, en utilisant un réacteur à écoulement siphoné et des électrodes solubles en fer. Dans cette étude, les auteurs font un lien quantitatif entre la cinétique de dissolution d'ordre 0 et l'hydrodynamique du réacteur, montrant que l'électrocoagulation permet de limiter les quantités de réactifs utilisés et la consommation énergétique avec un abattement important des MES et de la turbidité et une réutilisation de l'eau dans le cycle de production.

Picard et al. [54] ont étudié la dissolution cathodique de l'Al dans le procédé d'électrocoagulation en utilisant un réacteur séparé en 2 compartiments, l'un contenant une électrode en acier (cathode) et l'autre une électrode en Al (anode). Il montre que le dégagement d' H_2 correspond à celui prévu par la loi de Faraday, par contre lorsque l'électrode en acier est remplacée par une électrode en Al la formation et d' H_2 est beaucoup plus grande que dans le premier cas. Il explique ceci par deux phénomènes, d'une part la réduction de l'eau à la cathode, d'autre part la réduction chimique expliquant ainsi la dissolution de l'électrode.

Xueming Chen et al [55] utilisèrent le procédé d'électrocoagulation pour éliminer des huiles et graisses des restaurants. Les électrodes utilisées sont en aluminium ou fer du fait de leur faible coût. 90% des polluants sont éliminés à partir d'une charge polluante de départ de 1500 mg/l. Avec l'aluminium, l'eau est claire, tandis qu'avec le fer l'eau récupérée est verte puis jaune et turbide contenant des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} . Le fer ferrique (Fe^{2+}) est très soluble à pH acide peut être oxydé en Fe^{3+} qui existe sous forme de particules jaunes de $Fe(OH)_3$. L'aluminium est donc préférable au fer. Pour cela, la plus part des auteurs entreprendront toutes les réactions avec l'aluminium. Le pH étant ajusté, le maximum d'abattement de la DCO est obtenu à pH 7. L'effet du pH n'est pas significatif entre 3 et 10, mais les abattements sont moins intéressants au-delà de 10. Ceux-ci ne vont pas au-delà de 72% du fait de la présence des composés organiques dissous. L'électrocoagulation est efficace pour les huiles et graisses et l'est moins pour les matières organiques dissoutes. On remarque une diminution de pH au delà de la valeur 9 et une augmentation de celui-ci pour les faibles valeurs. En d'autres termes, l'électrocoagulation joue le rôle de régulateur de pH. L'auteur explique

cette augmentation par le fait que les ions présents en solution tels que Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- s'échangent avec les OH^- de $\text{Al}(\text{OH})_3$ libérant ces derniers et entraînant une augmentation de pH.

1.2.2 Principe de procédé d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

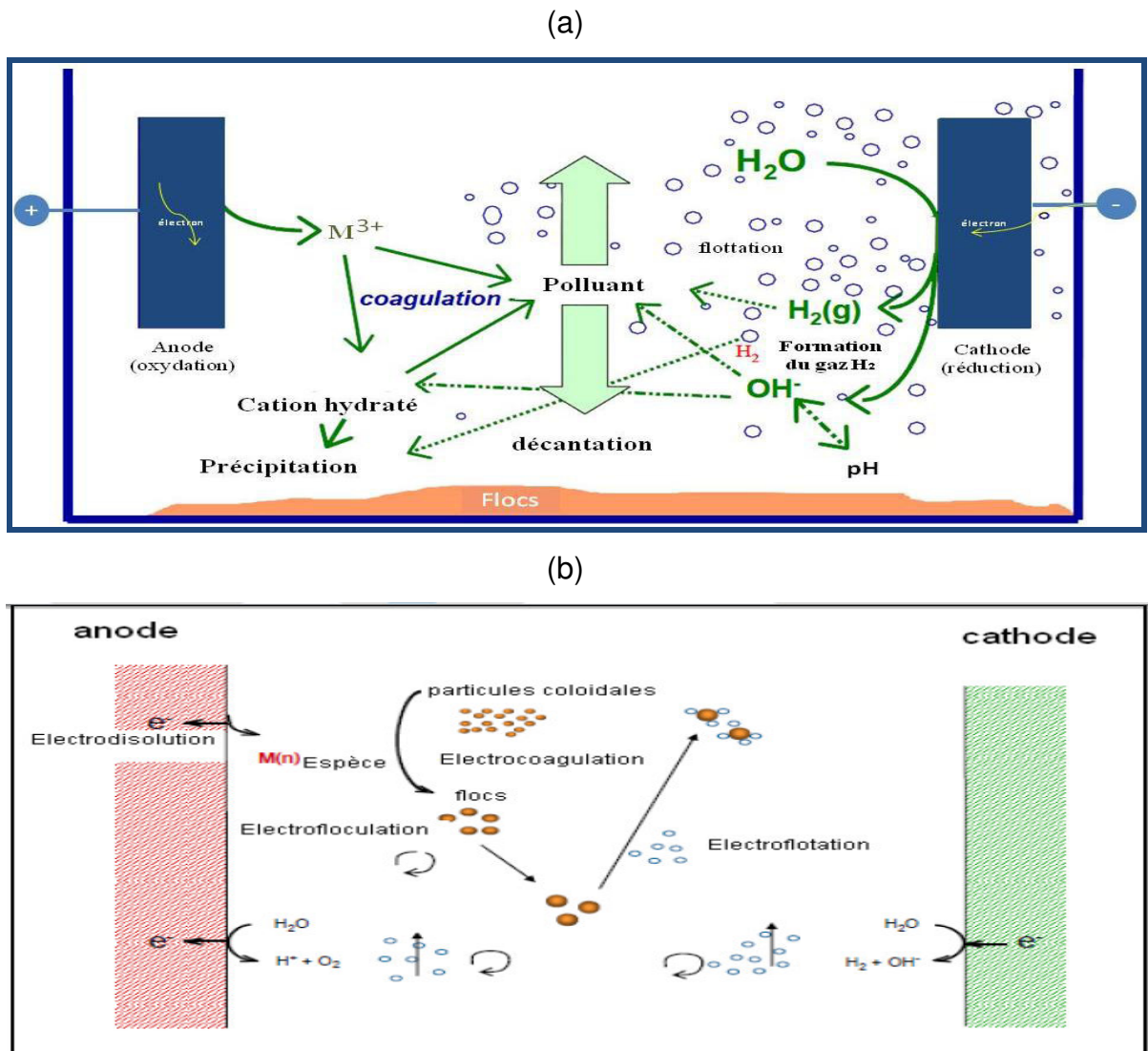


Figure 1.2 : Schéma des mécanismes réactionnels dans un réacteur d'électrocoagulation a et b [56,57].

La figure 1.2 montre le caractère complexe et interdépendant, des processus mis en œuvre lors de l'électrocoagulation. Le coagulant et ses produits d'hydrolyse peuvent avoir de nombreuses interactions avec le polluant, ainsi qu'avec d'autres espèces ioniques et les bulles du gaz électrolytique. Ces interactions sont toujours insuffisamment comprises et assez mal quantifiées. Une approche scientifique centrée sur la compréhension des mécanismes est nécessaire pour aller plus loin dans l'amélioration du procédé d'électrocoagulation.

En effet, Holt et al [58] ont pu identifier trois catégories de mécanismes en EC:

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

Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en métal soumises à un courant continu sont les suivantes [59] :

A l'anode : le métal est oxydé suivant la réaction :



M : nombre de l'anode

n : nombre d'électrodes mis en jeu (oxydation / réduction).

A la cathode : l'eau est réduite suivant la réaction :



Les ions métalliques libérés à l'anode, se complexent aux ions hydroxydes libérés par l'électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes de métal, selon la réaction suivante :



Ces hydroxydes de métal sont insolubles et jouent le rôle de coagulant et réagissent avec les matières en suspension et/ou les colloïdes, d'où élimination des polluants.

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Il est

nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans notre travail.

1.2.3 Paramètres influençant l'électrocoagulation

Les paramètres qui peuvent influencer le procédé d'EC sont les suivants :

❖ Densité du courant

La densité du courant i est le courant délivré à l'électrode divisé par l'aire active de l'électrode, c'est un paramètre important dans l'EC, car elle est le seul facteur opératoire avec lequel on peut contrôler la quantité du métal libéré en solution. Dans ce système, l'espacement entre les électrodes est fixé, et le courant est continu. La densité du courant détermine directement le dosage du coagulant et le taux de génération de bulles et affecte fortement le transfert de masse entre les électrodes [60].

L'étude menée par Golder et al [61] a montré que le taux d'élimination du chrome trivalent augmente avec l'augmentation du courant, et pour une concentration initiale de 1000 mg.L^{-1} après 60 minutes d'électrocoagulation, 75.54, 99.94 et 99.98 % de Cr^{3+} a été transféré de la phase liquide à une boue, pour des densités de courants de 16.26, 32.52 et 48.78 mA/cm^2 , respectivement. La concentration maximale limite selon la norme Indienne pour Cr^{3+} (2 mg.L^{-1}) est obtenue après 40 et 60 minutes d'électrocoagulation avec des densités de courant de 48.78 et 32.52 mA/cm^2 . Selon l'auteur, quand le courant est élevé, les bulles produites sont intenses et cela facilite le mélangeage et l'élimination, ainsi qu'une dissolution anodique importante est produite et permettant d'aboutir à des rendements élevés.

Irdemez et al [62] ont constaté que les taux d'élimination des phosphates augmentent tout en augmentant la densité de courant (i), ce qui induit une augmentation de la consommation d'énergie du système.

❖ Conductivité de la solution

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique dans l'effluent, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est très forte, ce qui oblige l'application d'une tension très élevée pour faire passer le courant. Une tension très élevée implique une grande dépense énergétique, ce qui n'est pas désirable sur le plan monétaire.

Dans le cas où un effluent n'est pas suffisamment conducteur, l'utilisation d'un électrolyte peut améliorer la conductivité électrique. En effet, un tel électrolyte aide au passage du courant entre les électrodes. Ainsi, la réaction peut se produire malgré la résistance initiale de l'effluent. Par conséquent, une très grande quantité de sel provoque une consommation excessive des électrodes anodique et une dissolution irrégulière de celle-ci.

❖ pH de la solution

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus chimique et électrochimique de la coagulation [63,64], il a un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse[65]. Le pH du milieu change pendant le processus, comme il était observé également par d'autres chercheurs, ce changement dépend de type du matériel d'électrode et du pH initial [66].

❖ Nature de la solution

Les différents composés organiques ne réagissent pas de la même façon au passage du courant et peuvent entraîner de grande variations dans les résultats obtenus. Le meilleur exemple est celui des composés chimiques de type phénolique dont l'élimination dépend de l'emplacement des groupements phénoliques sur la molécule de base [67]. Cette même observation peut se faire concernant d'autres composés, huile ou pigments et ce phénomène doit être pris en compte dans l'analyse des résultats obtenus.

❖ Nature des électrodes

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électrocoagulation. La nature des électrodes, et en particulier celle des anodes, joue un rôle primordial sur l'efficacité et le rendement du procédé.

Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié le choix du matériau d'électrode avec une variété de théories quant à la préférence d'un matériau particulier. Les plus communes électrodes étaient des plaques d'aluminium ou de fer citées par Vik et al [68] et Novikova et al [69] en raison de leur bas coût, disponibilité et efficacité prouvée. Cependant, des essais ont été conduits sur d'autres types d'électrode.

Le tableau 1, illustre quelques couples d'anode/cathode qui sont utilisés en électrocoagulation.

Tableau 1.1 Matériaux d'électrodes utilisées en électrocoagulation.

Electrodes utilisées	Références
Anode en plomb et cathode en acier inox	Vik et al. (1984)[68]
Titane/ Platine	Garrote et al. (1995)[70]
Ti/Acier	Jordao et al. (1997)[71]
Fe/Al ou Al/Fe	Kobaya et al. (2006)[72]

D'après Baklan et Kolesnikova, (1996) dans Holt et al [69], ont examiné la relation entre « taille » du cation introduit et efficacité d'élimination de la matière organique. La taille du cation produit (10-30 μm pour Fe^{3+} comparé avec 0.05-1 μm pour Al^{3+}) était suggérée contribuer à la plus élevée efficacité d'électrodes de fer. Leur conclusion est basée sur une seule expérience, cependant, utilisant la demande chimique d'oxygène comme leur seule mesure. Toujours selon Holt et al [69] ont observé que l'électrocoagulation est fortement améliorée sur surfaces d'aluminium en comparaison avec l'acier.

❖ Distance inter électrode

La distance inter électrode semble avoir une influence sur le voltage nécessaire au passage du courant à travers des électrodes. Une étude entreprise par Yu *et al.* (2005)[73], démontre que plus la distance inter électrode est accrue, plus la consommation énergétique est importante. Cependant, un espacement d'électrodes inférieur à 1 cm, bien que moins énergivore, nuit à l'efficacité d'enlèvement des polluants, parce que les ions métalliques ne peuvent entrer en contact avec ces polluants.

L'étude de Mameri *et al.* [24] sur l'élimination du fluorure par électrocoagulation met en évidence une diminution de l'efficacité du procédé avec l'augmentation de la distance entre les électrodes. Une faible distance inter polaire favorise les mécanismes d'élimination.

❖ Source de courant

Pour entraîner le fonctionnement du montage d'électrocoagulation, il est possible d'utiliser une source d'alimentation en courant continu (CD) ou encore en courant alternatif (CA). Certains auteurs considèrent l'utilisation d'une source d'alimentation en courant alternatif préférable à l'autre avenue [39, 74,75]. En

effet, la formation d'une couche imperméable à la cathode et la passivation de l'anode surviennent inévitablement lorsqu'est utilisée une source d'alimentation en courant direct [39]. De par l'inversion cyclique de la direction du flux électrique (anode - cathode) en courant alternatif, ces désagréments sont retardés.

D'après la littérature il est préférable d'utiliser une source d'alimentation stabilisée en courant continu munie d'un inverseur de polarité plutôt que d'utiliser une source en courant alternatif pour des raisons de coût et de variété d'équipements [76, 77, 78].

1.2.4 Technologie d'électrocoagulation

Plusieurs technologies d'EC ont été mises au point au niveau de laboratoire et industrielle. Les cellules électrochimiques sont montées seules en série avec d'autres types de procédé. Dans les petites installations de laboratoire, les géométries des électrodes sont diverses telles que les plaques planes cylindriques, des lit fixes de billes sphériques et des électrodes rotatives.

Plusieurs modes de connexions électriques peuvent être réalisés.

On distingue généralement trois modes :

- ✓ Mode monopolaire en série [79]
- ✓ Mode monopolaire en parallèle [80,61].
- ✓ Mode bipolaire en série [79].

Dans la plupart des installations industrielles, les électrodes sous forme de plaques, sont placées verticalement les une face aux autres, cela s'explique par la simplicité de montage de remplacement et de nettoyage.

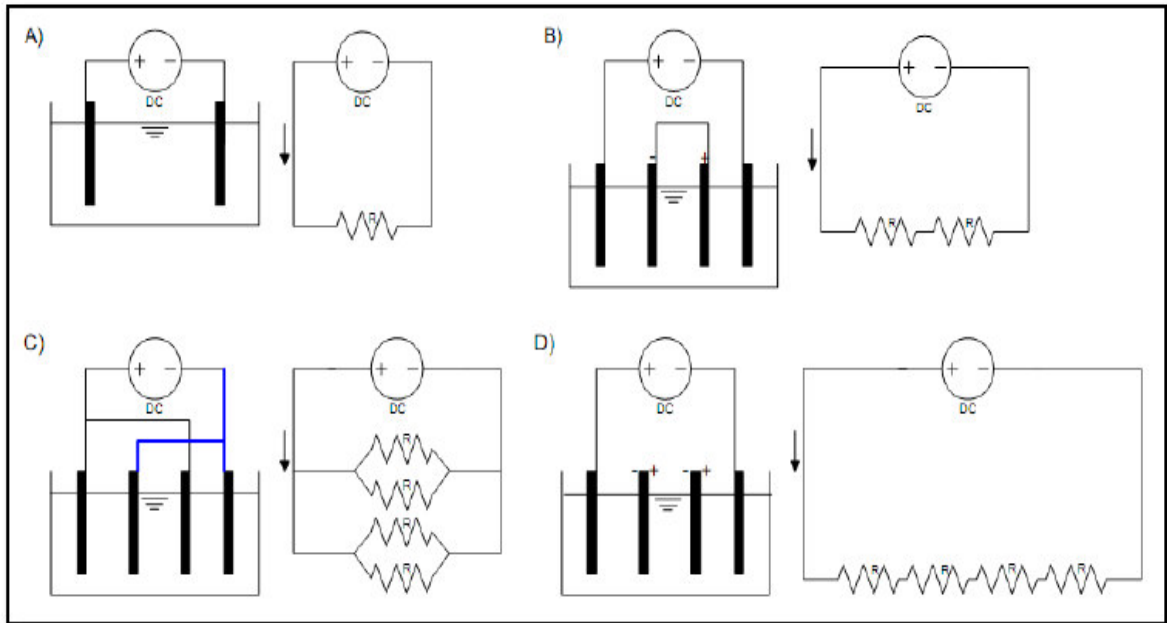


Figure 1.3 : Arrangement des cellules et correspondance électrique. A) Monopolaire. B) Monopolaire en série. C) Monopolaire en parallèle. D) Bipolaire [50]

Trois possibilités s'offrent à l'utilisateur pour la circulation de l'effluent.

- Système discontinu (batch), l'effluent est introduit dans le réacteur puis après l'EC, la totalité du volume est évacué. Cependant, en cas d'agitation insuffisante, les hydroxydes de fer peuvent précipiter sur les électrodes et introduire leur passivation [82].
Ce système est approprié pour de faible volume ayant une charge polluante élevée, de manière à mieux contrôler le temps de séjour.
- Système continu : l'effluent circule en continu avec un débit constant ou variable. Ce système est utilisé lorsque les volumes sont plus importants.
- Système continu avec recirculation : une partie de l'effluent déjà est réintroduit en tête de réacteur, la réintroduction de floccs favorise la formation de nouveaux floccs dans le réacteur.

1.2.5 Principales lois régissant l'électrocoagulation

Le procédé d'EC met en œuvre plusieurs types de phénomène tels que les réactions chimiques, inter-ioniques, les réactions électrochimiques d'oxydoréductions, les phénomènes physiques de transfert de charge à l'interface

électrode solution. Les adsorptions physiques ou chimiques entre hydroxydes et polluants et adsorption chimique entre les ions métalliques et la pollution, l'hydrodynamique dans l'espace inter électrode, les interactions gaz-liquide plus précisément entre les gaz produits et la solution.

La compréhension de tous ces phénomènes est indispensable pour la maîtrise et l'optimisation du procédé, cela se fait par la maîtrise d'un certain nombre de lois :

- Loi de Faraday
- Rendement faradique et rendement énergétique

➤ Loi de Faraday

Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissoute par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse, mais inversement proportionnelle à la valence d'ions émis [40].

Certains auteurs [83,10] et [29] expriment la deuxième loi de Faraday relative à une électrode, comme suit :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} * \frac{It}{F} \quad (1.6)$$

$m_{\text{théorique}}$: masse théorique dissoute en g.

M : masse molaire de l'ion considéré en g/mole

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

t : durée d'électrolyse en seconde

F : constante de faraday = 96 500 C.mole⁻¹.

✓ Le calcul énergétique

Le calcul énergétique permet de calculer l'énergie électrique à fournir en fonction du volume d'effluent à traiter [21].

L'énergie consommée en Kwh.m⁻³ est donnée par l'équation suivante :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \quad (1.7)$$

U est la tension aux bornes des électrodes (V),

I est l'intensité (A),

t est le temps (h),

V est le volume (m³).

La relation (1.7) englobe l'énergie de dissolution de l'anode de l'énergie de dégagement de gaz.

➤ Rendement faradique et rendement énergétique

Il se calcule en faisant le rapport de la concentration réelle en métal dosée par spectrométrie d'absorption atomique sur la concentration théorique calculée selon la loi de Faraday.

Soit la réaction électrochimique :



Avec :

A : espèce oxydante,

P : espèce réductrice,

n : nombre d'électrons mise en jeu dans la réaction,

γ_p : nombre de moles de P produites

Si cette réaction est la seule à se produire la loi de Faraday indique que la production de γ_p mole de P nécessite le passage de γ_p moles d'électrons c'est-à-dire la quantité d'électron Q_0 telle que :

$$Q_0 = n \cdot N \cdot e_0 = Nf \quad (1.9)$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

e_0 : la charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$),

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

Le courant d'électrolyse est alors entièrement utilisé par cette réaction. Dans le cas où plusieurs réactions électrochimiques se produisent en même temps, on évalue le rendement faradique par rapport à la réaction

Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées [84]

✓ Le rendement en courant ou rendement faradique φ_c

$$\varphi_c = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (1.10)$$

$$\varphi_c = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t} \quad (1.11)$$

✓ Le rendement énergétique RE défini par :

$$RE = \frac{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}}{\text{Energie minimale nécessaire pour produire moles de P}} \quad (1.12)$$

Soit :

$$RE = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot E_{Eq}}{I_{\text{consommée}} \cdot E_{App}} \quad (1.13)$$

Avec :

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_{0(\text{anode})} - E_{0(\text{cathode})}$) où E_0 sont les potentiels d'abandon des électrodes ($i = 0$).

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

Le rapport E_{Eq} / E_{App} représentant le rendement des tensions R_T , on peut écrire le rendement énergétique comme : $R_E = \Phi_c \cdot R_T$.

1.2.6 Tension à appliquer aux bornes d'une cellule d'électrolyse

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. La relation entre les différentes composantes de l'équation a été décrite de diverses manières par de nombreux auteurs [85,87].

On peut retenir la formulation suivante :

$$E_{App} = E_{Eq} + \sum \eta + IR. \quad (1.14)$$

Avec :

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur (V),

E_{Eq} : potentiel d'équilibre (V),

$\sum \eta$: Somme des surtensions anodiques et cathodique (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 les réactions d'oxydoréductions aient lieu. La somme des surtensions $\sum \eta$, exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Elle caractérise les différentes étapes de la réaction électrochimique [85]. 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 :

$$IR = \frac{I.d}{A.k} \quad (1.15)$$

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)

Pour une intensité donnée, cette chute ohmique peut être réduite soit en rapprochant les électrodes, soit en utilisant une surface plus importante, ou en augmentant la conductivité de la solution [10]. En augmentant la conductivité de l'effluent et en réduisant la distance inter électrode, on pourrait réduire davantage la consommation énergétique.

1.2.7 Chimie du fer et de l'aluminium

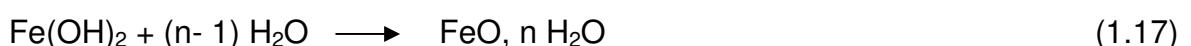
Les métaux les plus couramment utilisés en électrocoagulation sont l'aluminium et le fer. Afin de maîtriser le procédé d'électrocoagulation, il est nécessaire de mieux connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans notre étude.

1.2.7.1 Fer

La plus part des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par coulage ou trempe, ce qui leur confère une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes [88] :

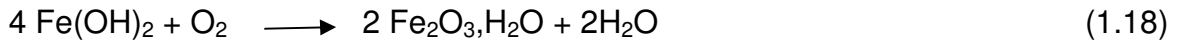
- L'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux.

Ce composé consiste en une oxydation de fer en présence d'eau pour former dans un premier temps l'hydroxyde ferreux, puis ensuite la réaction se poursuit toujours en présence d'eau pour donner l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes :



- L'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique.

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

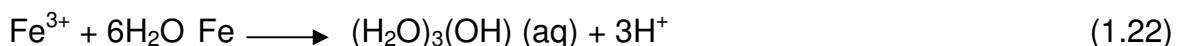
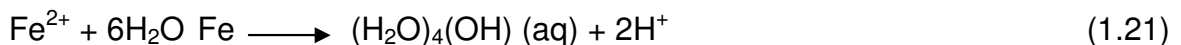


Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. Certaines de ces réactions se déroulent pendant l'électrocoagulation. La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH (figure 1.4), de la composition de la solution en présence de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré d'hydratation. Observant les différentes réactions et les polluants à éliminer, Zongo et al [11] a remarqué une certaine similarité entre la rouille verte (qui est un mélange d'oxydes de fer II et de fer III dont la formation est l'un des facteurs conduisant à l'élimination des polluants par le fer) et l'électrocoagulation. Au niveau des électrodes, nous avons les réactions suivantes :

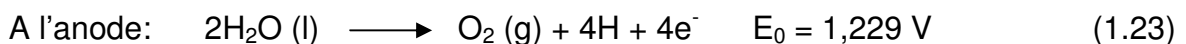
Génération des ions métalliques à l'anode :



Hydrolyse des ions métalliques et génération des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes. Cela a été souvent étudié et expliqué lors d'études de la coagulation pour le traitement des eaux. Les réactions sont les suivantes :



Electrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui crée des bulles du gaz qui sont à l'origine de la flottation des floccs [11].



La figure 1.4 donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix. Ce dernier représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien deux espèces solides.

D'après cette figure, on peut remarquer que:

- A milieu acide : Le fer ferreux est sous la forme Fe^{2+} , cette forme prédominant jusqu'à une valeur de $\text{pH}=9$
- Les complexes FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ va apparaissent dans les milieux alcalins.
- Au milieu très acides ($0 < \text{pH} < 2$) : Le fer ferrique est sous la forme Fe^{3+} et devient rapidement minoritaire au profit des complexes hydroxylés qui se forment à des pH compris entre 3 et 9.

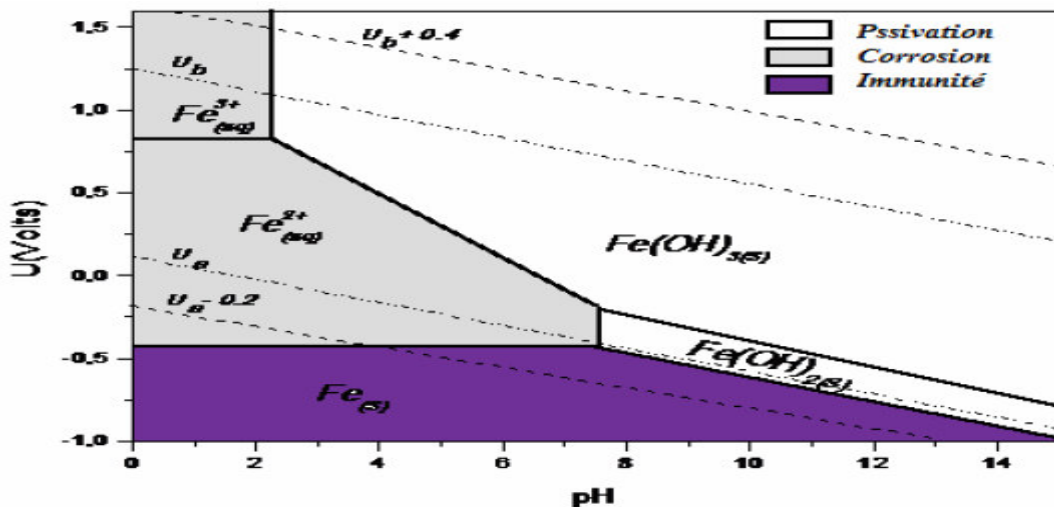


Figure 1.4 : Diagramme de Pourbaix du fer [88].

Pour les électrodes en fer, on a les complexes tels que FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ [89].

1.2.7.2 Aluminium

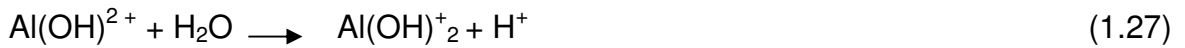
Tout comme le fer la plupart des formes de l'aluminium utilisées sont sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments ajoutés. Selon l'élément ajouté, on trouve sept familles d'alliages d'aluminium. L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde Al_2O_3 protecteur. La formation de ce protecteur empêche l'aluminium pur de réagir avec l'eau, l'utilisation des alliages limite ce phénomène.

L'aluminium peut être attaqué par les acides minéraux. Plus l'acide est concentré, plus la dissolution est rapide. Il se dissout aussi dans les solutions aqueuses alcalines. En milieu aqueux acide, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme

hydratée $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ mais on écrit Al^{3+} pour simplifier l'écriture. 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 ions hydroxydes proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires, les réactions de Al^{3+} sont résumées comme suit :



Les espèces ioniques mettent en jeu Al^{3+} et AlO_2^- ainsi que les réactions d'oxydation de l'aluminium permettent d'établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (figure 1.5).

L'interprétation de ce diagramme montre que :

- A $\text{pH} < 3$: l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($\text{pH} > 6$).
- La forme ionique $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un $\text{pH} = 5$.
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8 : l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) avec un maximum de 95 % vers $\text{pH} = 6,5$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les OH^- en solution, permet la formation de composés solubles tel que les cations $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ et $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$.
- L'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ commence à se former vers un $\text{pH} = 6$ et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$. En milieu alcalin ($\text{pH} > 11$), on trouve deux complexes anioniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $\text{pH} > 12$.

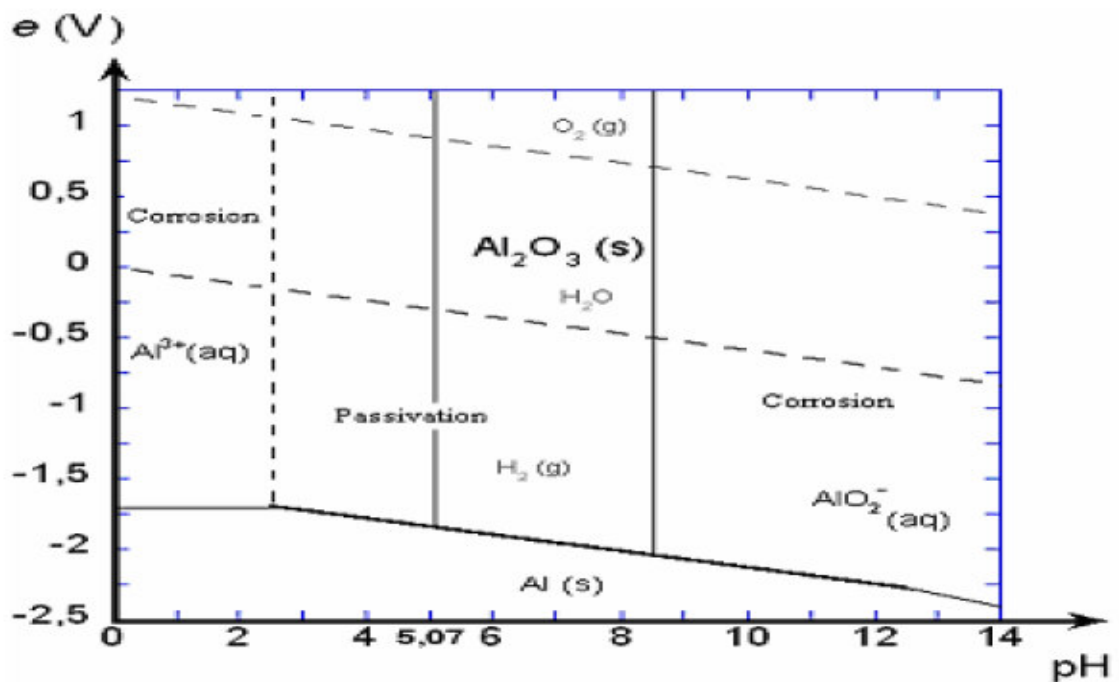


Figure 1.5 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [90].

Le diagramme de Pourbaix présente les domaines de solubilité d'Al, Al³⁺ (cation aluminium), Al₂O₃ (alumine) et AlO₂⁻ (ion aluminate).

La solubilité de l'alumine, oxyde amphotère, est minimale pour un pH entre 6 et 8. Elle est plus importante en milieu acide et en milieu basique. A des pH compris entre 3 et 9, on note l'existence du phénomène de passivation ; l'alumine forme une couche protégeant les électrodes contre l'oxydation. Les domaines Al³⁺ et AlO₂⁻ correspondent à l'oxydation du métal sous forme d'espèces solubles. Le domaine Al correspond à l'immunité du métal. Porter l'aluminium à potentiel compris dans ce domaine empêche son oxydation.

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [91]. On peut distinguer:

- Les mono complexes tels que Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻.
- Les polycomplexes tels que Al₂(OH)₄²⁺, Al₂(OH)₅⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺.
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que Al(OH)₃, Al₂O₃
- Les polymères $n \text{ Al(OH)}_3 \longrightarrow \text{Al}_n(\text{OH})_3$ [92].

1.2.8 Les principaux antérieurs travaux de l'EC

Vu la simplicité de la technologie et l'efficacité du procédé, l'électrocoagulation a fait l'objet de très nombreuses recherches sur la dépollution des eaux contaminées par une large gamme de polluants. Les principaux polluants traités sont les émulsions, les huiles, les métaux en suspension et en solution, les peintures, les encres, les matières organiques, les produits nettoyants et dégraissants, etc. Les secteurs industriels les plus concernés sont le textile, la chimie, l'imprimerie, la cartonnerie, la mécanique et les installations de traitements et de revêtements de surface.

Bien qu'il soit impossible de présenter tous les travaux effectués dans ces différents domaines, vu leur nombre très élevé, nous essayerons de résumer dans l'ordre chronologique durant la dernière décennie des recherches faites sur la décontamination des eaux polluées par les colorants, les métaux lourds, les fluorures, les margines et divers autres polluants. Dans les lignes qui suivent, il est présenté un bref résumé de ces différents travaux :

- Travaux antérieurs sur l'électrocoagulation de colorants

Les travaux de Ogutveren et al [93] sur l'élimination d'un colorant dispersé par l'électrocoagulation en utilisant des électrodes en graphites, ont montré dans ces conditions optimales (intensité du courant =10-1.75 mA et une tension égale à 0.86-1.3 V) un abattement de 98% en DCO est atteint.

Lin et peny [94] ont utilisé des électrodes de fer pour traiter des effluents textiles .Ils ont trouvé un rendement d'élimination de 50-61 % pour une intensité du courant de 1-3.5 A.

Debillemont [95] a obtenu une efficacité d'abattement de DCO, DBO₅, MES et une décoloration allant de 60-99%, 61-91%, 71-99% et 95-100% respectivement pour différents effluents comme les effluents urbains, les effluents de teinturerie, de fabrique de papier peints, des eaux colorées de cartonnerie, de lavage de laine, de conserverie de légumes et de papeterie pour un temps de séjour de 2,5 min dans l'électrocoagulateur.

Vlyssides et al [96] ont indiqué que plus de 70% DCO et de DBO₅ des effluents textiles et de colorant réactif ont été enlevés par le biais de l'électrocoagulation. Les auteurs ont également observé que la consommation d'énergie électrique est de 21 kWh / kg de colorant.

Selon Szpyrkowicz [97] le traitement des Colorants dispersés par électrocoagulation a permis d'avoir un abattement de 39 % en DCO et 90% de décoloration après 40 min d'électrolyse en utilisant des électrodes Ti/ Pt au pH= 4. Gurses et al [98] ont pu éliminer un mélange de colorants à 100% en utilisant trois types d'électrodes de fer, aluminium et acier inoxydable. Ils ont également remarqué que cette efficacité est obtenue à des densités du courant 1-5 mA.cm⁻². Daneshvar et al [99] ont traité par EC une solution aqueuse synthétique d'orange II. Ils ont trouvé plus de 84 % d'élimination de DCO et plus de 98 % d'abattement de décoloration, lorsque la densité du courant est de 34.62A.m⁻² et une gamme de pH de 7.5-8.5 sont réalisées en utilisant des électrodes en fer.

Kobya et al [66] ont réussi à réduire la turbidité d'un effluent textile à 98 % et un abattement de 65 % en DCO en utilisant des électrodes en aluminium et 77 % en DCO tout en employant des électrodes en fer de ces conditions optimales : 80-100 A.m⁻² ,150 A.m⁻² et des pH inférieurs à 6 et 6 <pH< 9 respectivement pour le fer et l'aluminium.

Le traitement d'un colorant textile [28] par électrocoagulation a permis d'avoir un abattement de décoloration 85-98 % en utilisant deux électrodes en fer et en aluminium. Ils ont prouvé que cette efficacité est obtenue dans une gamme de pH de 3-6 pour l'aluminium et de 7-9 pour le fer sous une intensité de l'ordre de 6 A.

De leur part Fernandes et al [100] ont trouvé un rendement de décoloration plus que 98% d'orange acide 7 en utilisant des électrodes en diamant dopé au bore-feuille de cuivre en appliquant une densité du courant de 5 mA.cm⁻².

Alors, l'équipe de Fan et al [101] a préféré de travailler avec des électrodes en graphites pour éliminer le rouge brillant X-3B. Un pH de 5 à 9 et un flux 2.2 L.h⁻¹ permettent d'éliminer 90-96 % de ce colorant.

Le procédé d'EC a été utilisé pour le traitement de solutions colorées par différentes substances telles que le bleu de méthylène et le jaune éosine [102].Ils ont confirmé que 5 à 15 min sont suffisantes pour décolorer les deux effluents. Un abattement de 89 % et 74 % en DCO pour le bleu de méthylène et le jaune éosine respectivement est atteint durant l'EC en utilisant un acier doux pour un pH optimal de 6,8. Enfin de compte, le résultat obtenu après ce traitement est de 0.22 à 0.3 Kg.m⁻³ de boue.

Cette fois-ci, en mode continu que Yang et Mcgarraham [103] ont testé leurs électrodes fer/graphite et Aluminium/graphite pour éliminer trois colorants (bleu

réactif 19, rouge acide 266, jaune dispersé 218). Encore, Ils ont réussi à éliminer plus de 98% sous une intensité du courant de 1,6 A.

Dans la même année, Alinsafi et al [6], ils prouvèrent que l'efficacité d'EC est influencée par le temps (t) et la densité du courant i. Aussi, Ils ont pu éliminé dans une gamme de pH [4-9] et une densité du courant de 25 mA.cm⁻² un colorant réactif de textile et effluent textile de 90 à 95 % et de 30-36 % en DCO en utilisant des électrodes en aluminium.

De leur part Kobya et al [72] ont choisi, quant à eux, de bien travailler sur l'élimination d'un colorant orange de textile par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium. Ils ont trouvé qu'après 12 min d'électrolyse 95 % d'abattement de polluant est obtenu avec une énergie de consommation de 35 kWh/kg de colorant qui correspond à 1.8 kg Al/kg de colorant.

En outre, Wang et al [104] ont rapporté que le pH et les densités de courant ont un effet significatif sur le taux d'élimination DCO et de la couleur.

A la même époque, Daneshvar et al [105] ont constaté des taux d'élimination de 98 % d'un colorant Jaune acide 23 pour une densité du courant de 112.5 A.m⁻² à un pH de 5,35 en travaillant avec des électrodes Al-acier inoxydable 304 au bout de 5 min d'électrolyse.

Merzouk et al [106] ont, quant à eux, utilisé les électrodes de plaque d'aluminium dans un réacteur en continu d'électrocoagulation pour éliminer la couleur d'un effluent synthétique contenant un colorant rouge.

Essadki A.H [107], Bennajah M. et al [10] ont appliqué également l'électrocoagulation/flottation dans un réacteur en boucle externe à lit fluidisé pour décolorer les eaux usées de l'industrie textile.

Aoudj A. et al [108], Martinez-Huitle [109] et al ont mis à l'œuvre le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles industriels

Balla W. et al [14] ont mis en application le procédé d'électrocoagulation/flottation pour le traitement de colorant réactifs dispersés et mélange dans un réacteur externe à lit fluidisé

Zongo, I et al [11] ont traité deux effluents textiles de la tannerie par électrocoagulation. Le traitement a permis d'avoir des efficacités qui peuvent atteindre les 99% d'abattement.

kadarkarai et al [110] qui se sont intéressés à traiter des solutions colorées (Noir amide 10b, jaune éosine (EJ), vert malachite (VM), bleu de méthylène (BM), rhodamine 6G (R6G)) et un effluent réel de textile par électrocoagulation en travaillant avec deux types d'électrodes (fer et aluminium). Il a été montré qu'avec une densité du courant de 17.3 mA.m^{-2} et un pH de 7,8 était suffisant pour atteindre des efficacités de 54 – 68 % en DCO et 73 – 88 % d'abattement de turbidité et 81 – 99 % de décoloration.

Kyung-Won Jung et al [111] ont effectué des expériences en travaillant avec quatre procédés électrochimiques (électrocoagulation (EC), Fenton électrochimique (ECF), électro-Fenton (EF) et le peroxyde-coagulation (PC)), pour le traitement d'un effluent textile fortement chargé en colorant. L'effet des paramètres opératoires sur la décoloration des solutions a été évalué. Les paramètres étudiés étaient le pH initial, le courant électrique et le temps d'électrolyse. Les taux d'élimination obtenus étaient de l'ordre de 77%. Les résultats ont indiqué aussi que l'efficacité de traitement dans les procédés EC et EF dépendent fortement du pH initial de la solution. La cinétique d'EC dans les quatre processus électrochimiques est représentée par un modèle du deuxième ordre.

- Travaux antérieurs sur l'élimination des métaux lourds et des margines par électrocoagulation :

Selon Heidmann et al [112] la cinétique d'élimination des différents métaux montre une décroissance de la concentration au cours du traitement quel que soit la nature de l'électrode. La concentration du Zinc, du nickel et du cuivre diminue de façon linéaire au cours du traitement jusqu'à l'élimination complète. Le pH de la solution décroît de la même façon que la concentration puis s'élève brusquement à la fin du traitement pour atteindre 10, correspondant à une élimination totale du métal.

De leur part, Escobar et al [113] ont utilisé des électrodes en fer pour le traitement de certains métaux. L'utilisation de ces électrodes permet d'atteindre des abattements de 77 à 99% de cuivre, de plomb et de cadmium en optimisant la distance inter électrode à 2 cm, une surface de travail de 35 cm^2 . Le cuivre se

diminue de façon régulière avec un abattement maximal de 80% au bout de 6 min de traitement au pH optimal de 5.

Parama kalyani et al [114], de leur côté, ont étudié l'élimination d'un colorant contenant les eaux usées issues des réjets papeterie par électrocoagulation en utilisant deux types d'électrodes (acier et aluminium). Ils sont arrivés à enregistrer des taux d'abattement du colorant 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.

Selon Adhoum et al [115] en étudiant l'élimination d'un mélange de métaux lourds constitué de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Cr(VI) issus d'unité de traitement de surface par électrocoagulation, en utilisant des électrodes en aluminium avec des concentrations initiales de 50 mg. L^{-1} et en faisant varier le pH initial de 2 à 10. Ils ont remarqué que le taux d'élimination de cuivre et zinc à 0,8 A atteint 99.9% d'élimination après 15 min d'électrolyse, par contre, le chrome atteint 83,3 % d'élimination quand le pH est maintenu entre 4 et 8. A des pH supérieur 8, une chute dramatique dans le rendement est observée. Ceci est due, selon les auteurs, au comportement amphotère de Al(OH)_3 qui produit des cations solubles Al^{3+} ; à des pH acide et des anions monomériques Al(OH)^{-4} , à pH basique.

L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsables de la couleur sombre, sont polymérisés [59, 36].

Inan et al [116] ont traité les margines par électrocoagulation en mode monopolaire, en utilisant des électrodes plates en aluminium et en fer. La tension appliquée est de 12 V, la densité de courant varie de 10 à 40 mA.cm^{-2} . Les résultats montrent que l'Aluminium est plus efficace que le fer pour l'abattement de la DCO et des matières en suspension

Adhoum et al [117] utilisent des électrodes en aluminium et en fer à une densité de courant de 75 mA.cm^{-2} et aboutissent aux résultats suivants : les deux métaux ont la même efficacité en terme de réduction de la DCO. Cependant, l'aluminium s'est avéré plus efficace que le fer dans la décoloration des margines.

La réduction de la DCO des margines ainsi que des huiles et de la turbidité a été obtenue par électrocoagulation en présence de H_2O_2 et du chlorure de polyaluminium (PAC), comme coagulant dans l'étude de Tezcan et al [118]. Les électrodes de fer ou d'aluminium sont utilisées comme électrodes sacrificielles.

Selon les résultats publiés [118], le fer utilisé était utilisé comme électrode plus efficace que l'aluminium. L'élimination de la DCO était de l'ordre de 62-86%, tandis que l'élimination des huiles et de la turbidité ont atteint les 100% dans l'intervalle de densité de courant de 20 à 75 mA cm⁻². Les valeurs optimales de l'oxydant et du coagulant sont respectivement 2,3 % H₂O₂ et 0,5 g.L⁻¹ PAC.

Khoubi et al [119] ont traité des margines possédant une DCO supérieure à 100 g.L⁻¹ à l'échelle semi-pilote dans un réacteur de volume 36 L divisé en quatre compartiments avec un support oblique qui soutient les séries d'électrodes en fer. L'électrocoagulation est suivie d'une sédimentation qui s'effectue dans une colonne cylindrique munie d'orifices à égales distances pour collecter les échantillons. Le couplage des deux procédés permet la réduction de la DCO de 43% et une décoloration de 90%.

Hanafi et al [19] ont procédé au traitement des margines par électrocoagulation en mode monopolaire à l'aide d'électrodes en aluminium sous une densité de courant de 250 mA.cm⁻². Après une durée d'électrolyse de 15 min, la réduction de la DCO et des polyphénols dépasse un pourcentage de 70%.

- o Travaux antérieurs sur le traitement de divers effluents par électrocoagulation :

Mameri et al [24] ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du Sud Algérien par électrocoagulation bipolaire en utilisant des électrodes en aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures jusqu'à 0,8 mg.L⁻¹ enregistrant ainsi un taux d'abattement de l'ordre de 90%.

Zuo et al [120] confirme qu'une combinaison électrocoagulation et électroflottation permet d'avoir de l'eau potable par un traitement du fluor. Ils ont réussi à réduire la concentration initiale de fluorure de 4 mg.L⁻¹ à 0,55 mg.L⁻¹ dans la gamme de pH de 3,4 - 7.

Gosh et al [121] ont fait une étude comparative sur l'EC à électrode monopolaire et bipolaire (4 électrodes), en opérant à une densité de courant de 250 A.m⁻², une distance inter-électrode de 5mm et concentration initiale de fluorure de 10 mg.L⁻¹. D'après Camilleri, [122] 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 et 80% de détergents.

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage, contenant une teneur élevée en matières en suspension, une DCO supérieure à 500 mg.L^{-1} une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg.L^{-1} , a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium [123].

Dans une autre étude Chou et al [124] se sont intéressés au traitement de solution contenant des ions indium (III). Les tests d'EC montrent un abattement de 78,3 ; 70,1 ; 31,4 ; 15,8% de l'indium avec les électrodes respectives de Fe/Al, Al/Fe, Fe/Fe et Al/Al pour les optima suivants : une concentration de NaCl à 100 mg.L^{-1} et une tension de 20V. La cinétique de décroissance de l'In au cours du traitement suit la de pseudo-second ordre.

Ugurlu et al [125] dans leur travail ont réussi à réduire la lignine et le phénol des effluents de papeteries par EC. Ils ont prouvé que ceux-ci pouvaient être une alternative efficace pour le traitement de ce type d'effluents.

Shafaei et al [126] ont étudié l'élimination de manganèse à partir des solutions synthétiques par l'EC à électrodes d'aluminium en variant plusieurs paramètres (pH, densité du courant, temps d'électrolyse, conductivité et la concentration initiale de Mn), il ont, aussi, constaté que la concentration du micropolluant diminue d'environ 99% de la concentration initiales à un pH optimal de 7, une densité de courant de $9,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ et une concentration de Mn de 25 mg.L^{-1} .

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 par un autre travail Kobya et al [127]. Les conditions optimales qui ont permis d'atteindre les taux d'abattement de 99,8% et 96,7% de phosphates et du zinc respectivement étaient à pH 5, une densité de courant de 60 A.m^{-2} 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 avec des abattements de 97,7% et 97,8% des phosphates et du zinc respectivement.

Le traitement de l'eau de la ville d'Anar située dans la partie Nord-ouest de Kerman à Iran, caractérisée par des teneurs élevées en calcium et une dureté totale, a permis d'atteindre 98,2% d'élimination de calcium et 97,4% de la dureté totale par électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer. Ces résultats ont

été obtenus à un pH de 10, une tension de 12V et un temps d'électrolyse de 60 min [128].

Labanosiki et al [129] affirment que l'électrocoagulation est une technologie puissante pour le traitement de lixiviat de décharge. Cette technique permet de réduire significativement les concentrations en contaminant telles que la matière organique, l'ammoniaque, les métaux lourds et la couleur.

Cependant, l'utilisation de l'électrocoagulation au lieu de électroprécipitation a prouvé son efficacité à la fois pour réduire la quantité de chrome (à 10min), par un abattement de 96% des polluants organiques [130].

Mahesh et al [131], ont étudié le traitement de l'effluent d'une usine de pâtes et papiers par l'électrocoagulation. Les résultats obtenus révèlent une élimination de la DCO de 91% avec la suppression complète de la couleur.

Ben Mansour et al [132], ont étudié le traitement des effluents industriels du papier par coagulation suivie par électrofloatation, à travers cette étude ils ont trouvé plus de 95% de la suppression de la turbidité.

Zaied et Bellakhal [133], considèrent que le procédé de l'électrocoagulation est un moyen efficace, rapide et économique pour le traitement de la liqueur noire résultant de l'industrie du papier. Le traitement de la liqueur noire par électrocoagulation a conduit à des capacités de suppression de 98% de la DCO, 92 % de polyphénols et de 99% de la couleur.

Xu et al [134] ont étudié l'efficacité de traitement de l'eau usagée réfractaire avec chargé en pétrole et de la graisse. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : pH, densité du courant, temps de réaction, conductivité, distance inter-électrode. Pour une densité du courant de $18,5 \text{ A.m}^{-2}$, 96% de la DCO et plus de 99% d'huile et de graisse ont été éliminées après 30 min de traitement. Une augmentation de densité du courant de 2,5 à $18,5 \text{ A.m}^{-2}$ entraîne une augmentation de la consommation d'énergie électrique de 0,15 à $1,11 \text{ KWh.m}^{-3}$. Par conséquent, le temps de réaction optimal était 20-30 min.

Canizares et al [135] ont étudié l'électrocoagulation d'un rejet pollué par colloïde, dans une cellule électrochimique à courant continue équipée des électrodes en aluminium.

L'étude a montré que des taux de réduction de turbidité peuvent atteindre le 75% avec des bas courants. Ils ont constaté aussi que les variables les plus importantes dans le processus sont la concentration en aluminium dissoute dans

le système et le pH. Pour le pH acide, les petites concentrations de l'aluminium ont une bonne efficacité de coagulation (réduction environ 80% de turbidité), tandis que pour des pH basiques ni les hautes, ni les basses concentrations de l'aluminium, ne donnent de bons résultats de coagulation.

Abuzaide et al [136] ont étudié l'efficacité des électrodes solubles d'acier inoxydable pour la réduction de la turbidité des eaux souterraines. Cette étude est basée sur l'effet de plusieurs paramètres opératoires tels que, l'intensité du courant électrique, le temps du traitement, le pH et la conductivité du milieu sur la performance de l'électrocoagulation. L'étude a également indiqué les aspects importants de divers phénomènes tels que la neutralisation de charge, la compression de la double couche qui ont eut lieu pendant le procédé de l'EC. Des résultats intéressantes ont été obtenus où la réduction de la turbidité avait atteint 95% avec une intensité de courant de 1A au bout de 15 min de traitement.

Khemis et al [137] ont traité un effluent chargé en émulsion de latex par le procédé d'EC en batch. Ils ont trouvé à un pH de 6,5, la réduction de la DCO est maximale de 97% pour une densité de courant de 300 A.m^{-2} .

L'effet des paramètres opératoires, tels que la concentration en électrolyte, densité de courant, la distance inter électrodes et le pH initial, sur la performance d'une cellule d'électrocoagulation équipée d'électrodes de zinc a été examinée par Ana S. Fajardo et al [138]. Cette étude a été consacrée à l'élimination des composés phénoliques prévenant de rejet d'une usine d'olive. Ils ont montré que l'élimination de ces composés atteint les 72,3% de phénol totale et 20,9% en DCO aux conditions optimales d'un pH de l'effluent de 3,2, densité de courant de 250 A.m^{-2} , d'une distance entre les électrodes de 1,0 cm et 1,5 g / L de NaCl. La consommation d'énergie varie de 40 à 34 kW h / m³.

La technique d'électrocoagulation a été employée aussi par Evangelos Gatsios et al [139] pour éliminer des métaux toxiques (Mn, Cu et Zn) présents dans un effluent réel industriel. Les effets des paramètres ont été examinés : comme la densité de courant, pH, la concentration en électrolyte, concentration de métaux lourds, et la nature des électrodes. L'optimisation de l'opération, a montré que le taux d'élimination des métaux lourds a atteint près de 100% pour le Cu et Zn et 89% pour le Mn. Toutes les combinaisons d'électrodes testées (Fe-Fe, Fe-Al, Al-Fe, Al -Al) ont conduit à des pourcentages d'élimination élevés pour les trois polluants inorganiques. Les meilleurs résultats, ont été observés avec les

électrodes en fer (Fe-Fe) placés à 2 cm de distance, à un courant de 0,1 A et un pH initial de 6,25, après un temps d'électrolyse de 90 min. La consommation d'énergie minime était de 2,55 kWh / m³.

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates [140] et des phosphates [62] 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.

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspension, une DCO supérieure à 500 mg/L, et une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L, etc. a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium [123]. Des chercheurs thaïlandais ont isolé des produits naturels à partir des plantes par EC ; celle-ci leur a donné des résultats meilleurs que les méthodes classiques telles que, l'extraction par solvants ou chromatographies, où des solvants organiques toxiques doivent être utilisés en grandes quantités et qui finissent éventuellement comme problématique environnementale [141].

1.2.9 Application de l'électrocoagulation à l'échelle industrielle

L'application de l'EC a connu des domaines très divers, la majorité de ces investigations démontrent un bon abattement des polluants principaux et un intérêt certain pour la mise à l'échelle industrielle. Par contre, lorsqu'on recherche de réelles applications à l'échelle industrielle, on constate tout d'abord que très peu de compagnies qui fournissent des appareils de taille suffisamment grande pour être utilisés à grande échelle. En revanche, il y a tout de même quelques compagnies qui ventent les résultats obtenus à l'aide de cette technologie. C'est le cas, entre autres, de la compagnie Eco-Via® LLC (compagnie issue de la fusion de QI Quantum Ionics Inc et Vantage Technologies, LLC et utilisant les cellules de Powel Water Systems Inc...) qui a développé une série d'appareils d'électrocoagulation pouvant traiter de 1,5 à 2500 gallons par minute (gpm) (de 0,34 à 568 m³.h⁻¹) et pouvant ainsi s'adopter aux besoins précis des compagnies (Eco-Via® LLC, EnvironmentTM Inc ; Powell Water Systems Inc). La figure montre d'ailleurs un exemple de cellule d'une capacité de traitement d'eau usée de 30 gpm (6,8 m³.h⁻¹)

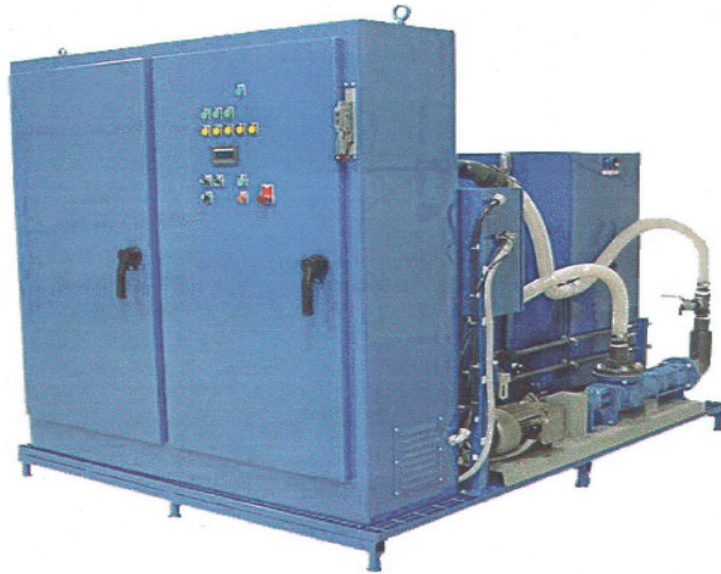


Figure 1.5 : Cellule Powell Water Systems Inc

Ce type de cellule a déjà été utilisé pour le traitement de plusieurs types d'eau (ex : eaux issues des usines de textiles, de placage de métaux, d'abattoirs, de buanderies, d'eaux municipales,.....) et certains résultats sont présentés au tableau. L'abattement de la plupart des polluants est assez intéressant et le traitement semble efficace.

Tableau 1.2 : Résultats obtenus lors de l'utilisation de la cellule Powel.

Polluant	Brut (mg.l ⁻¹)	Traité (mg.l ⁻¹)	Elimination (%)
Aluminium	224	0,693	99,7
Arsenic	0,3	<0,01	96,7
Baryum	8	<0,1	98,7
Calcium	1321	21,4	98,4
Cadmium	31	0,338	98,9
Cobalt	0,13	<0,05	62
Argent	287	0,484	99,8
Fer	151	0,57	99,6
Plomb	8,21	0,23	97,2
Magnésium	6,7	<0,1	98,5
Manganèse	0,28	0,047	83,2
Mercure	0,006	<0,002	66,6
Molybdène	0,18	0,035	80,6
Nickel	185	0,2	99,9
Silicone	21,7	0,1	99,5
Vanadium	0,23	<0,01	95,6
Zinc	221	0,14	99,9
DBO	40 500	750	98,1
Bactérie	110000000	2200	99,99

Les coûts encourus par l'électrocoagulation sont également comparés à ceux associés à la coagulation chimique. Selon les résultats obtenus, les coûts en installation et en opération avec l'électrocoagulation semblent moins élevés. Il est important de noter que les performances enregistrées dépendent du type d'eau traitée et que les paramètres sont ajustés en fonction des caractéristiques de celui-ci.

Kaselco est une compagnie qui compte de nombreuses années à son actif dans le traitement des eaux usées et elle propose l'électrocoagulation comme procédé de traitement. Selon les informations provenant de son site internet (Kasper corporation), Kaselco précise que le procédé permet de traiter des eaux chargées en métaux lourds, en émulsions huileuse, en solides dissous, en DBO, en DCO et

autres polluants. Les électrodes qui peuvent être utilisées sont en acier ou en aluminium selon les besoins. La figure 6 présente un exemple de cellule de cette compagnie.

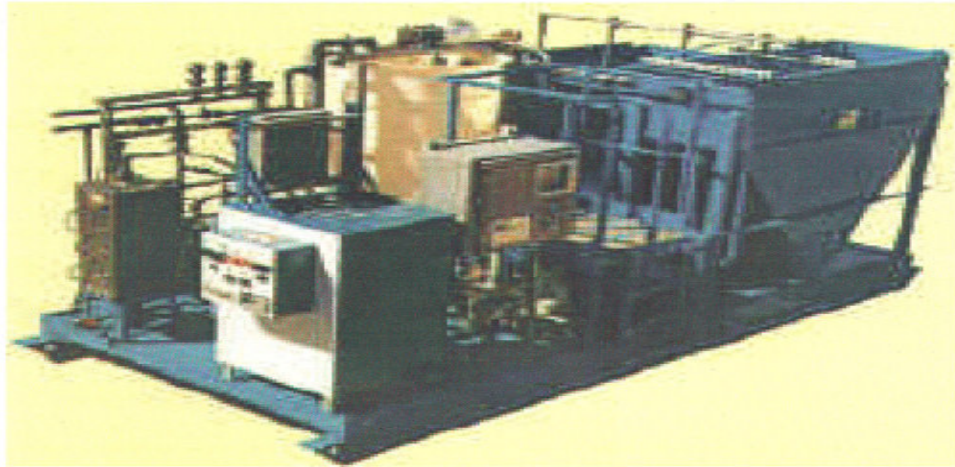


Figure 1.6 : Cellule Kasselco (Kasper Corporation)

Kasselco, tout comme la compagnie Eco-Via® LLC, indique que le matériau choisi pour la fabrication des électrodes (planes) est spécifique pour un type d'application et que les besoins doivent être bien évalués en laboratoire avant d'installer la cellule. Il n'est pas possible d'installer ce type d'appareil sans une étude approfondie des paramètres opératoires. Par contre, les performances attendues par ce type de traitement sont présentées au Tableau

Tableau 1.3 : Résultats obtenus lors de l'utilisation de la cellule de Kasselco (Kasper Corporation).

Contaminant	Concentration initiale (mg.l ⁻¹)	Concentration finale (mg.l ⁻¹)
Chrome hexavalent	77,5	0,016
Cuivre	79	0,05
Magnésium	10	0
Nickel	37,5	0,05
Phosphate	175,5	0,4
Zinc	59,2	0,13
DBO	39 900	5080
DCO	53 300	7320

Kaselco indique que les performances de l'électrocoagulation sur certaines eaux sont meilleures que dans le cas du traitement par coagulation chimique. De plus, les coûts associés au traitement semblent également moins élevés que dans le cas du traitement chimique. Par conséquent, encore une fois, un manque d'information ne permet pas d'énoncer des chiffres précis.

A la lumière des informations présentées précédemment, il s'avère que les performances énoncées par les vendeurs de système de traitement des eaux par électrocoagulation semblent très intéressantes. Il est clair que l'efficacité de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées est extrêmement dépendante des caractéristiques de l'eau. Certains effluents seront toujours plus aptes à ce genre de traitements que d'autres. Il faut donc tenir compte de plusieurs paramètres et faire des tests spécifiques en laboratoire pour chacun des cas étudiés pour déterminer les meilleures conditions de traitement [142].

1.3 Phénomène d'adsorption en système batch

1.3.1 Introduction

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc....) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [143].

Cette rétention s'exerce sous l'effet de forces de surface attractives manifestées par le solide. Ainsi, l'intensité de cette force détermine l'énergie d'adsorption, et par conséquent, laquelle des molécules existant dans un système sera adsorbée [144].

Selon la nature des forces impliquées dans l'adsorption, nous pouvons distinguer [145]:

- ❖ La physisorption : qui engage des forces de dispersion-répulsion (forces de Van der Waals), et des contributions électrostatiques, qui dominent dans les adsorbants polaires ; c'est une adsorption peu spécifique, et les forces impliquées sont faibles.
- ❖ La chimisorption : qui met en jeu des forces très puissantes, et implique le

transfert ou la participation des électrons dans l'interaction adsorbant-adsorbat ; une liaison chimique est donc formée dans ce cas. Par conséquent, la chimisorption fait intervenir une énergie d'adsorption qui est beaucoup plus intense que la physisorption, ce qui rend ce type d'adsorption hautement spécifique.

1.3.2 Paramètres influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

- Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [146]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [147].

- Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [148].

- Nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius [149] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube [150], l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [146].

- Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...)

[151].

- pH :

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [147].

- Température

De nombreux auteurs ont fini par conclure que la température du milieu a un effet important sur la solubilité des composés organiques et par conséquent sur leurs adsorptions. Ainsi donc, les rétentions des composés organiques diminuent lorsque la température augmente [152].

1.3.3 Isothermes d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [152].

a) Isotherme de Freundlich :

Ce modèle [153] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique.

Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (1.31)$$

Avec :

Q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

b) Isotherme de Langmuir :

Selon ce modèle [154], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$Q_s = Q_m \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.32)$$

Avec :

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

1.3.4 Rôle des composés à base de fer et d'aluminium produite par EC dans la rétention des polluants :

Fatiha zidane et al [155] ont étudié l'élimination d'un colorant (HE7B) grâce au procédé d'électrocoagulation par des électrodes d'aluminium, et par adsorption sur des structures R synthétisée par le même procédé (EC).

Ils ont prouvé que ces structures adsorbantes ont une capacité de rétention très grande vis-à-vis des molécules de colorant(HE7B) et que les modèles de Langmuir et Freundlich conviennent parfaitement pour d'écrire l'élimination de ce dernier

Dans le même laboratoire Fatiha Zidane et al [156] ont été intéressé à l'élimination des matières colorantes organiques de deux rejets provenant des industries textiles différentes un de teinture du tissu de polyester à pH acide et l'autre de teinture de tissu du coton à pH basique. Ces rejets ont été traités par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium préparé par EC. Le traitement de la couleur par EC permet d'avoir jusqu'à 60 et 45 % d'abattement pour le rejet de polyester et le rejet de coton respectivement. Par contre, lorsqu'ils ont utilisé l'adsorption, ils ont enregistré un

taux d'élimination de l'ordre de 48% pour le rejet de polyester et de 60% pour le rejet de coton.

La même équipe en 2014 [157] a proposé une nouvelle option pour le traitement d'une solution polluée par un colorant (trypan bleu) par des structures adsorbantes produite préalablement par EC avec des électrodes en fer et en aluminium , trois structures ont été synthétisées dans un électrolyte support constitué de 10^{-2} mol de NaCl, les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ces structures avec des rendement de décoloration en 94 et 99%.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MATERIAUX

Dans cette partie pratique de notre travail, nous nous sommes proposé de décrire le montage expérimental ainsi que les méthodes analytiques mises en œuvre pour réaliser deux procédés de traitement à savoir l'électrocoagulation et adsorption en réacteur discontinu.

2.1 Procédé d'électrocoagulation

2.1.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour faire l'EC est monté intégralement au laboratoire il est constitué de:

- Un générateur de courant électrique continue type « ELECTROLYSER (10A/15V) »
- Des fils électriques (connections entre générateur, multimètres et électrodes).
- Un bécher d'un volume de 1000 ml avec une section de 10 cm, a été utilisé comme la cuve du réacteur d'électrocoagulation.
- Deux matériaux d'électrode ont été utilisés :
 - Un acier doux d'usage courant dont la teneur en carbone est d'environ 0,35% et celle de fer d'environ 99,65 %.
 - L'aluminium avec une pureté de 99,9 %.

Les électrodes sont d'une forme rectangulaire plongées verticalement dans la solution dont la surface immergée est de 90mm×30mm cm².

Dans tout le document, les deux électrodes sont respectivement appelées électrode de fer et électrode d'aluminium.

- Milliampèremètre Tacussel type MAR-U.

La figure suivante illustre le montage utilisé.

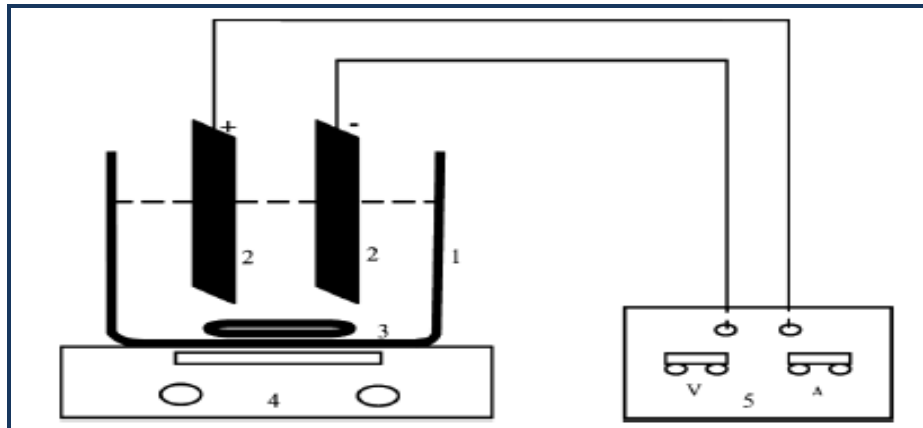


Figure 2.1 : Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation à 2 électrodes (batch).

(1) réacteur électrolytique, (2) paire d'électrodes ; (3) barreau magnétique ; (4) agitateur magnétique ; (5) générateur de courant.

V : régulateur de voltage, A : régulateur d'ampérage

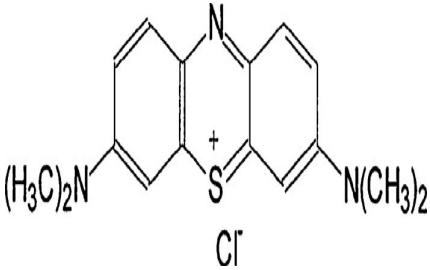
2.1.2 Démarche expérimentale

La démarche expérimentale adoptée consiste à remplir le réacteur avec 0.9 L de la solution polluante {bleu de méthylène (BM)} préparée à une concentration de 15 mg .L⁻¹, un pH_{initial}= 4,68 et une conductivité initiale de 4,5 mS.cm⁻¹ cette dernière est ajusté si nécessaire avec l'ajout d'une solution de chlorure de sodium (NaCl).

Après un temps de contact moyen de 100 min, des échantillons représentatifs de l'eau à analyser sont prélevés dans un intervalle de temps variable entre 1 min jusqu'à 100 min. Une filtration des différents échantillons prélevés est assurée grâce à des membranes de 0,45µm. Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV. Visible à λ_{\max} = 664 nm.

Des mesures de pH et de la conductivité sont réalisées pour chaque prélèvement. Pour évaluer l'efficacité du procédé d'EC dans le domaine de traitement des eaux, nous avons choisi le bleu de méthylène comme molécule modèle les différentes caractéristiques de ce colorant cationique sont présentées dans le tableau ci-dessous

Tableau 2.1 : propriétés de bleu de méthylène.

Nom scientifique	Bleu basique
Nom commercial	Bleu de méthylène
Structure moléculaire	
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot 3H_2O$
Solubilité	40 g.L ⁻¹
λ_{max}	664 nm
poids moléculaire	319.85 g.mol ⁻¹
PKa	12

2.1.3 Méthode de dosage de polluant

Toutes les solutions de BM sont obtenues par dilution à partir d'une solution mère de 1 g.L⁻¹. Cette concentration est inférieure à la limite de solubilité. Cette solution mère est préparée par dissolution sous agitation magnétique du soluté dans l'eau distillée, pendant 24 h.

La détermination de la concentration de BM que ce soit pour l'EC ou l'adsorption est faite à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau marque «SCHIMADZU 1700» équipé de cuve de quartz de 1cm de trajet optique.

Les résultats sont exprimés en terme de taux de décoloration R (%) qui est donné par :

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

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

C : concentration dans le bécher d'électrocoagulation, à l'instant t .

Au cours du procédé d'électrocoagulation, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres à savoir : concentration d'électrolyte, densité de courant, nature d'électrolyte, vitesse d'agitation, le pH de la solution, la distance inter-électrode, nombre d'électrode, mode de connexion et type de réacteur. D'une manière générale, l'étude de l'influence d'un paramètre est effectuée en fixant les autres paramètres.

2.2 Méthodes et techniques de caractérisation

Cette section décrit les principes des différentes techniques utilisées lors de la caractérisation des produits obtenus durant le procédé d'EC.

Au cours de l'étude de la cinétique d'EC, nous avons obtenu des flacons à base de BM et Fe/Al séparément symbolisé (Fe/Al + BM) un autre échantillon témoin a été analysé en faisant l'EC sans BM qu'est symbolisé (Fe/Al seul). Ces dernier sont filtrés et placés dans une étuve à 105°C pendant 24h (durée jugée suffisante pour sécher totalement les floccs filtrés).

2.2.1 Observation en Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière.

La morphologie des particules sont examinées à l'aide d'un microscope électronique de type ESEM PHILIPS XL30, disponible à l'université Mouloud Mammeri de Tizi ousou. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est de 20 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 20000 fois.

2.2.2 Analyse par diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La

diffraction des rayons X, nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque.

Tout les diffractogramme de DRX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractométrie de type Philips : PW1800 avec :

- tube radiogène à anticathode de cuivre,
- puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV
- Logiciel pour l'acquisition des données: *X'Pert Quantify de PANalytical*
- Logiciel pour traitement des données: *HighScore Plus de PANalytical*
- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418
- Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 3,0000
- Angle final [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 65,0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0.02
- Temps du pas [s]: 1

2.2.3 Analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence par rayon X

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion de longueurs d'ondes (WD-XRF) est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive. Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide, en éléments majeurs et en éléments traces jusqu'au niveau du $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Les mesures sont effectuées avec un spectromètre séquentiel à dispersion de longueurs d'ondes, avec un tube à fenêtre frontale (anode Rh). L'instrument est piloté par un micro-ordinateur qui supporte également le logiciel d'analyse.

2.2.4 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

Dés que les échantillons sont suffisamment secs, ils sont mélangés au KBr en poudre dans un mortier d'agate et comprimés en disques. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} en utilisant un spectrophotomètre IR SCHIMADZU, série : FTIR-8900.

Les composés à base de fer et d'aluminium ont été analysés par spectroscopie IRTF afin de localiser leurs différentes bandes d'absorption

caractéristiques. L'analyse par (IRTF) est une méthode qui complète admirablement celle de la diffraction des rayons X.

2.2.5 Détermination pH_{pzc} des composés à base de fer et d'aluminium

Au cours de l'EC, nous avons obtenus des précipités à base de Fe lors de l'utilisation de l'électrode en fer et l'autre à base de l'Al quand l'électrode d'Al à été utilisé. Donc il est judicieux de déterminer le pH_{pzc} de ces matériaux solides obtenus ainsi les adsorbants.

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide [158]. Le pH_i initial de nitrate de calcium KNO_3 de concentration de 0.1 N est ajusté de 3 à 11 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N).

On ajoute à chaque 50 ml de KNO_3 dans des flacons, une masse de 0.1 g de poudre à base de fer et aluminium puis les solutions obtenues soumises à une agitation pendent 30 min après le pH final sera mesuré. La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et le point où $pH_f - pH_i = 0$ était prise en tant que le pH_{pzc} .

2.2 Adsorption

Le deuxième procédé de dépollution utilisé dans cette étude a été effectué par adsorption sur des composés synthétiques à base de fer préparés par l'électrocoagulation.

2.2.1 Préparation des adsorbants

Les expériences sont réalisées dans un réacteur muni de quatre électrodes en fer en mode bipolaire suivant le protocole expérimental décrit précédemment.

Après 100 minutes d'agitation dans des conditions opératoires optimisées, la solution obtenue est ensuite filtrée à l'aide d'un papier filtre. Le filtrat est séché à une température inférieure à 105 C° pendant 24 h [157] puis broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre noire solide et homogène.

➤ Modification des adsorbants

Le composé obtenu par EC a été modifié par l'ajout de NaOH à 0.75 M à une masse de Fe sous une agitation et un chauffage à $T = 300\text{ C}^\circ$ pendant 2h.

La solution obtenue après titrage est filtrée par un filtre ordinaire, le filtrat est séché à 110 C° pendant 24 h puis broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre marron-rouge solide et homogène.

2.2.2 Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption de BM, au pH du milieu aqueux, est réalisé, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur de type «Edmund Bühler GmbH SM-30» sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,1 g d'adsorbant (Fe seul, Fe seul non modifié) avec 100 mL de la solution polluante de concentration égale 15 mg.L⁻¹.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures, des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de cellulose 0,45 µm de marque Sartorius. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde appropriée est de 664 nm.

2.2.3 Isothermes d'adsorption

Pour chaque adsorbat, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses Fe allant de 5 à 100 mg avec volume de 100 mL de solution colorée.

Le pH de chaque suspension est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,01N). Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillations (200 cps.min⁻¹) pendant un temps de contact moyen de 24 heures ; Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur des membranes de cellulose (0,45µm) de type Sartorius puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible a la longueur d'onde maximale d'absorption précitée pour le BM.

➤ Calcul des quantités adsorbées

La concentration en adsorbat (C_e) dans la phase liquide étant connue, la quantité adsorbée (Q_e) à la surface de l'adsorbant peut être calculée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.2)$$

Où

Où les paramètres suivants représentent:

Q_e : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹);

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg.L^{-1});

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg.L^{-1});

V: le volume de l'adsorbant (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_e)$

➤ Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption

En s'appuyant sur la littérature scientifique, nous présentons dans ce qui suit, les modèles que nous avons retenus et utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption. Ces modèles sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir

2. Modèle de Freundlich

La modélisation des isothermes d'adsorption par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origine (version 8) ainsi que celui de STATISTICA. Ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas étudié.

A noter tout de même que le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

o Simplexe

o Quasi-newton

o Simplexe et quasi-Newton

o Déplacement de la structure de Hooke Jeeves

o Hooke-Jeeves et quasi-Newton

o Rosebroock et quasi-Newton.

Comme toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, notre choix s'est orienté sur la convergence du système de résolution. Pour l'ensemble des résultats obtenus relatifs aux essais d'adsorption de BM sur les deux adsorbants, nous avons adopté la méthode basée sur la résolution non linéaire.

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette partie de notre travail regroupe les principaux résultats obtenus ainsi que leurs interprétations, elle sera divisée en trois parties distinctes :

La première partie relative aux résultats de la cinétique d'EC dont nous avons optimisé les conditions opératoires.

La deuxième partie consacrée à la caractérisation des boues obtenue lors du procédé d'EC de BM.

La troisième partie consiste à tester les poudres produites à base de fer au cours d'EC dans l'adsorption de (BM).

3.1 Procédé d'électrocoagulation

Dans cette partie nous avons étudié l'EC de BM en utilisant deux types d'électrodes en fer et en aluminium. Afin d'optimiser les paramètres d'EC nous avons étudié les effets suivants :

- Effet de la concentration en sel.
- Effet de la densité du courant.
- Effet de la nature d'électrolyte.
- Effet de la vitesse d'agitation.
- Effet du pH du milieu.
- Effet de la concentration en colorant.
- Effet de la distance inter-électrode.
- Effet du nombre d'électrode.
- Effet du mode de connexion.
- Effet de la géométrie du réacteur.

3.1.1 Effet de la concentration en sel

Un des principaux paramètres influençant le traitement des eaux par électrocoagulation est la conductivité du milieu réactionnel, qui peut être modifiée

par l'ajout d'un sel [72 ,158], donc il est important de connaître la conductivité optimale qui permette un meilleur abattement. Il a été démontré que l'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium peut réduire la tension U entre les électrodes à une densité du courant constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée [28, 99,72].

La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes ($E = U.I.t / V$) devrait donc diminuer. A cet effet, nous avons fait varier la concentration de sel (g.L^{-1}) de $[0,5 \text{ à } 7 \text{ g.L}^{-1}]$ tout en gardant les autres paramètres constants à savoir :

- La concentration initiale du colorant (BM) : 15 mg.L^{-1} .
- La densité du courant : $10,52 \text{ mA.cm}^{-2}$
- Le nombre d'électrode : 2 (EC monopolaire).
- Type d'électrode (Fer et aluminium).
- Distance inter-électrode : 2 cm.
- Le pH de la solution : 4,68.

Les résultats de l'effet de la conductivité sont exprimés en pourcentage de d'élimination de BM en fonction du temps réactionnel à différentes concentration de NaCl (pour chaque type d'électrode) et ils sont présentés dans les figures 3.1, 3.2.

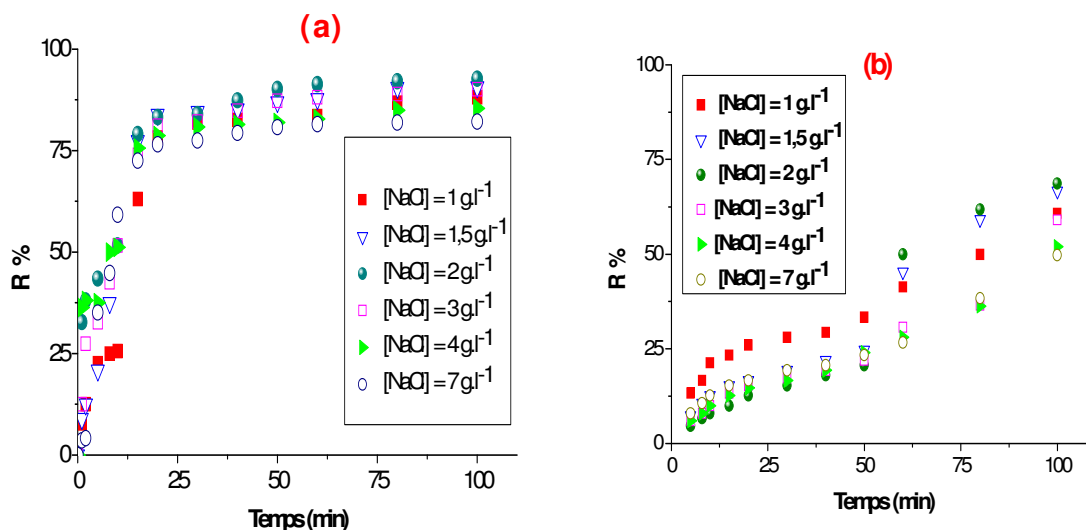


Figure 3.1 : Effet de la concentration en sel sur l'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 10,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

D'après ces résultats, nous remarquons que l'augmentation de la concentration du sel dans le milieu (augmentation de la conductivité), entraîne des variations dans la cinétique de décoloration.

L'allure des courbes est similaire pour les différents teneurs, mais la cinétique de décoloration est d'autant plus rapide que la salinité est importante jusqu'à la valeur critique précise pour chaque type d'électrode. Ce résultat est habituellement constaté dans la littérature [24].

Pour les électrodes en fer, une dose de sel de 2 g.L^{-1} conduit à une amélioration de l'efficacité de traitement jusqu'à 92%, une salinité supérieure ne semble pas apporter des gains d'efficacité par contre nous avons enregistré une diminution de rendement d'élimination entre 90% et 82% avec une salinité de l'ordre de 3 et de 7 g.L^{-1} . Dans le cas des électrodes en aluminium, des taux d'abattement de 60% à 68% sont enregistrés quand la salinité augmente de 1 g.L^{-1} à 2 g.L^{-1} . Au-delà, un apport supplémentaire en sel à un effet négatif sur l'efficacité du procédé puisqu'une diminution de rendement d'élimination est observé (59% pour 3 g.L^{-1}).

Donc l'ajout de NaCl est bénéfique pour le passage de courant à travers la cellule d'EC, toute fois une concentration de sel élevée, peut être à l'origine du phénomène de corrosion ce qui induit à une surconsommation de fer et d'aluminium des deux électrodes [10]. Donc il existe une concentration seuil de NaCl qui permet d'avoir une meilleure efficacité.

Afin de comparer l'efficacité des deux électrodes à différentes salinités, nous avons présenté les résultats sous forme d'histogramme donné dans la figure 3.2

D'une manière générale, le traitement par électrocoagulation monopolaire a donné des bons résultats avec l'utilisation des deux électrodes avec une salinité de 2 g.L^{-1} .

Des performances moindres sont obtenues dans le cas des électrodes en aluminium.

Des effets similaires de l'amélioration de l'élimination des colorants textiles des effluents par augmentation de la conductivité ont été rapportés par différents auteurs qui affirment qu'une conductivité élevée est favorable pour la haute performance du procédé d'électrocoagulation [29, 66,160].

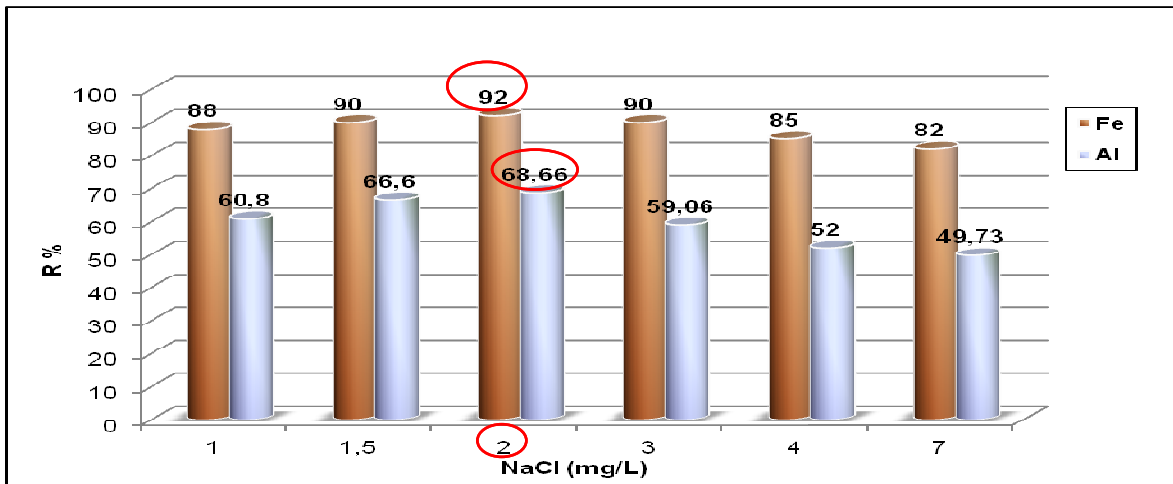


Figure 3.2 : Evolution du taux de d'élimination de BM en fonction de la concentration en sel à $t=100$ min $C_i= 15$ mg.L⁻¹, $i = 10,52$ mA .cm⁻², pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2$ cm.

Dans la suite de notre étude, et pour les deux types d'électrodes (fer et aluminium), nous utilisons la concentration 2 g.l⁻¹ en NaCl.

3.1.2 Effet de la densité de courant

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en EC [39,161], étant donné qu'il est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement [36].

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la densité du courant sur l'efficacité de traitement, pour ce faire nous avons effectué une série d'essais en appliquant des densités de courant allant de 10,52 mA .cm⁻² à 70,17 mA .cm⁻² qui correspondent à des intensités du courant de 0,3 A à 2 A suivant les capacités de générateur utilisé tout en maintenant les autres facteurs constants :

- La concentration initiale du colorant (BM) :15 mg.L⁻¹.
- La concentration en NaCl : 2 g.L⁻¹.
- Le nombre d'électrode 2 (EC monopolaire).
- Type d'électrode (Fer et aluminium).
- Distance inter-électrode : 2 cm.
- Le pH de la solution : 4,68.

Les figures 3.3, 3.4, représentent les résultats expérimentaux de variation des efficacités d'élimination de BM en fonction du temps pour différentes densités.

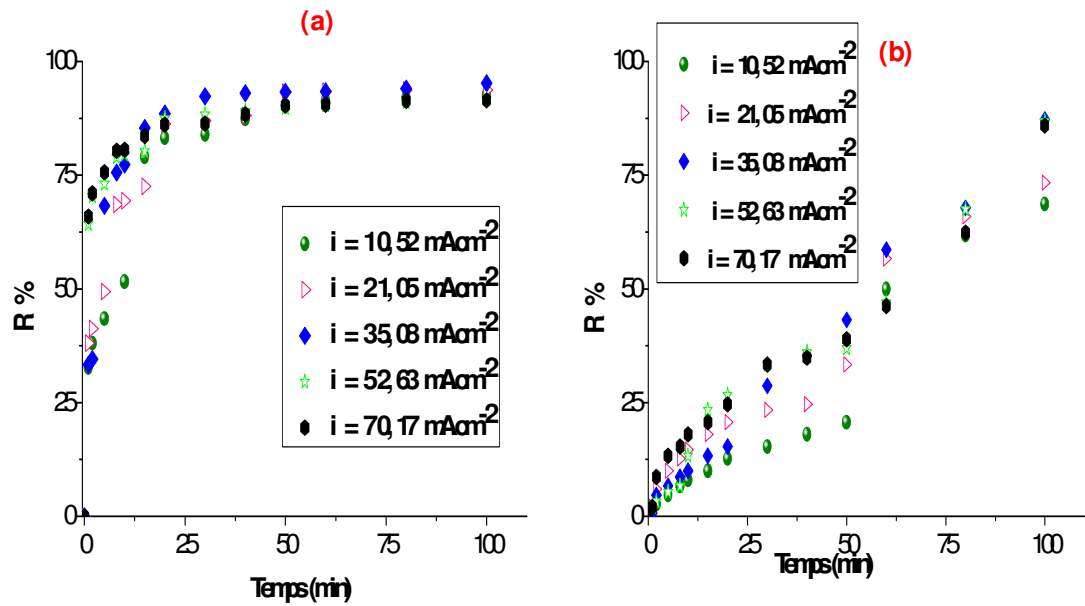


Figure 3.3 : Effet de la densité de courant (i) sur le rendement d'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

A la lecture de cette figure, nous constatons que l'allure des courbes présente un comportement similaire. Il apparaît que l'application des valeurs de densité de courant ascendante améliore le taux de décoloration c'est-à-dire plus la densité de courant est élevée et plus cette réduction est rapide jusqu'à une valeur optimale. Ceci corrobore les résultats obtenus par d'autres équipes des recherches [159].

Pour mieux visualiser le comportement des deux électrodes choisis, nous traçons les histogrammes ci-dessous.

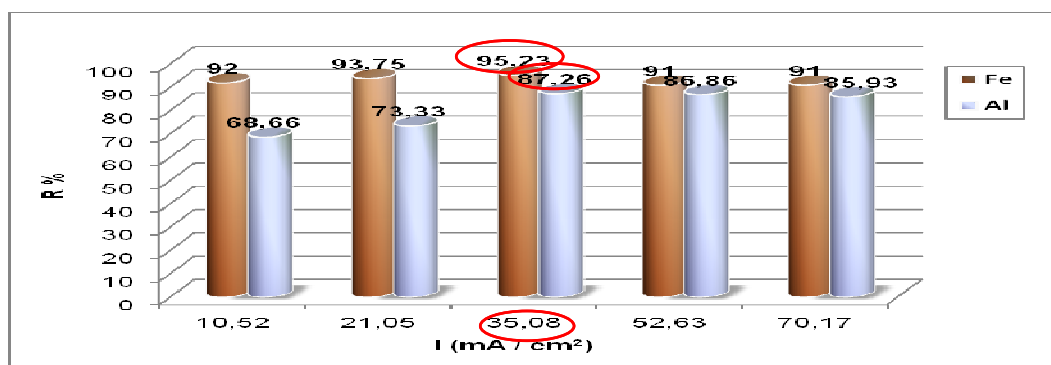


Figure 3.4 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de densité de courant à $t=100 \text{ min}$, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.

Pour une durée de traitement de 60 min en utilisant l'électrode en fer des taux de décoloration de BM atteint les 95,23% sous une intensité de 1 A correspond à 35,08 mA .cm⁻². Au-delà de cette valeur critique le taux de décoloration diminue. Donc travailler à des densités de courant élevées (52,63 mA .cm⁻² et 70,17 mA .cm⁻² correspondent à des intensités du courant de 1,5 A et 2 A), peut engendrer d'autres réactions secondaires telle que l'oxydation directe de polluant ou la formation d'oxygène au voisinage de l'anode, cette dernière joue un rôle négatif dans l'efficacité de l'électrocoagulation. Réciproquement, une densité de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction d'après les travaux de la référence [39], elle conduit à une consommation élevée de l'énergie par l'effet de joule. Il serait donc intéressant de travailler à des densités de courant peu élevées. De point de vue consommation : soit en terme de consommation d'énergie ou en consommation des électrodes ; les meilleures conditions correspondent à une densité peu élevée de courant et un temps d'électrolyse important [11].

Pour les électrodes en aluminium, au bout d'un temps réactionnel de 80 min le rendement de décoloration atteint les 87,26% à une densité de 35,08 mA .cm⁻². Cependant nous avons remarqué une légère diminution des rendements 86% et 85% pour des densités de courant égales à 52,63 mA .cm⁻² et 70,17 mA .cm⁻² respectivement.

Nous choisissons la densité de courant de 35,08 mA .cm⁻² comme valeur optimale pour les deux types d'électrodes pour la suite de notre travail.

3.1.3 Effet de type d'électrolyte

Il a été prouvé que l'addition d'électrolytes au milieu réactionnel lors de l'électrocoagulation permet d'augmenter la conductivité de la solution réduisant la consommation de courant [65].

Pour établir l'effet du type d'électrolyte utilisé dans la cinétique d'électrocoagulation, différents sels ont été utilisés à savoir : Na₂SO₄, KCl, K₂SO₄, CaCl₂, CaSO₄. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures 3.5, 3.6.

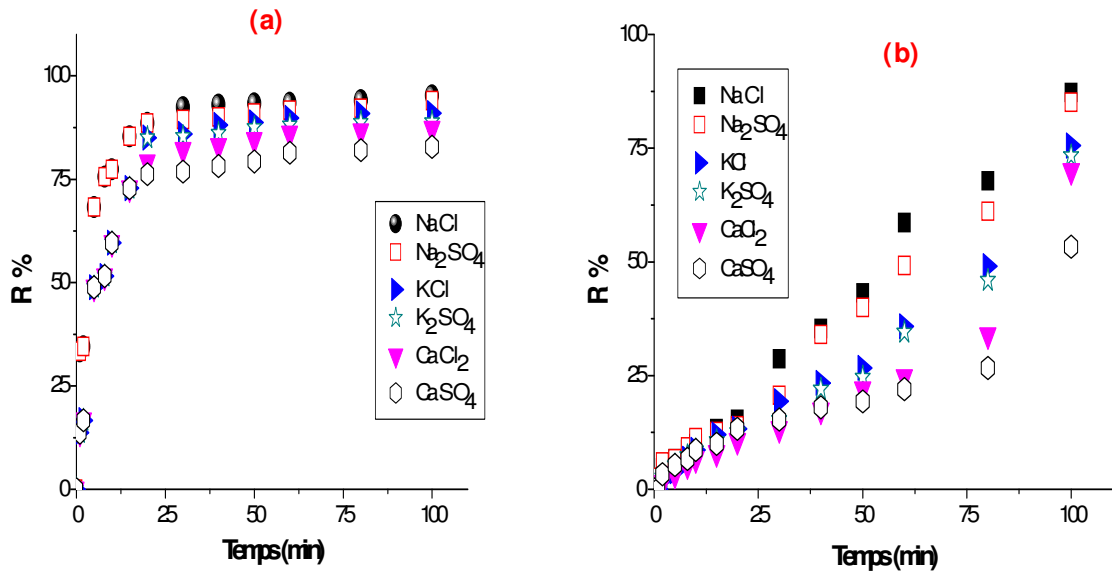


Figure 3.5 : Effet de type d'électrolyte sur le rendement d'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{électrolyte}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

A la lumière de ces résultats nous observons que l'allure des courbes est identique pour les différents types de sels utilisés d'après des figures (3.5, 3.6) et que les rendements d'élimination de BM les plus élevés pour les deux types d'électrodes est celle avec NaCl avec des rendements de ($R = 95,23\%$) pour le fer et ($R = 87\%$) pour l'aluminium.

Dans l'histogramme suivant, nous avons comparé à une concentration (de 2 g.L^{-1}) l'efficacité des deux électrodes utilisés en fonction de la nature d'électrolyte à une concentration de 2 g.L^{-1} .

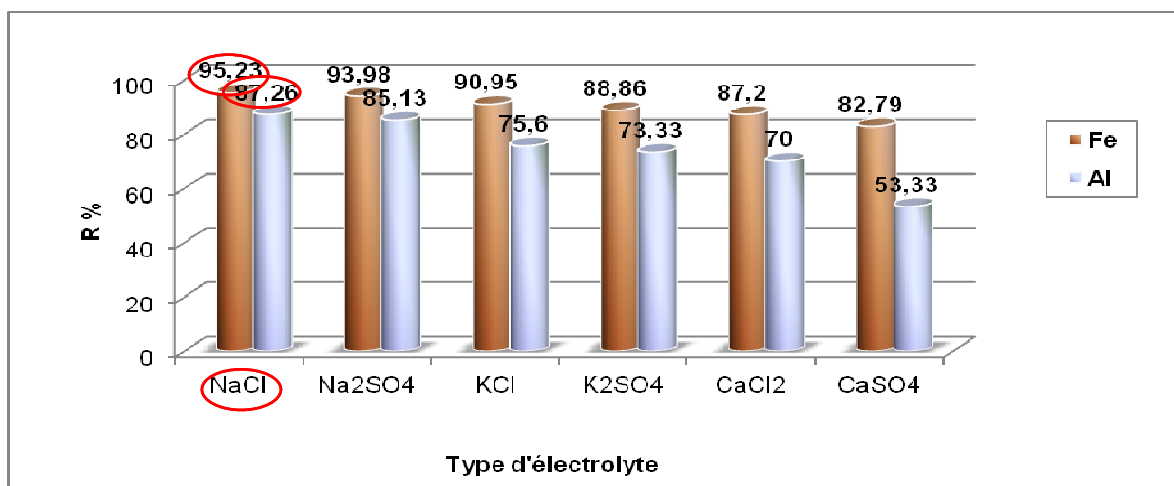


Figure 3.6 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de type d'électrolyte à $t = 100 \text{ min}$ $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{électrolyte}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.

Néanmoins, nous avons observé une efficacité moindre lorsque nous avons utilisé des sels contenant des ions SO_4^{2-} par rapport à celle qui contient des ions Cl^-

- A titre d'exemple dans le cas de l'électrode en fer Na_2SO_4 donne des rendements de décoloration de 94%.
- Par contre pour l'électrode d'aluminium le rendement de décoloration diminue de 87,26% en utilisant le NaCl à 85,13% avec Na_2SO_4 .

Ceci peut être expliqué par le fait que les ions Cl^- est considéré comme des éléments les plus réactifs, ils s'oxydent facilement en solution aqueuse pour donner des formes activées de chlore tels que les ions hypochlorite qui ont un pouvoir oxydant élevé sur les colorants d'où nous ne trouvons pas ces propriétés pour les ions SO_4^{2-} qui sont considérées comme des éléments inertes.

L'abattement de BM le plus faible est enregistré avec l'électrolyte CaCl_2 et CaSO_4 par des pourcentages d'efficacité qui atteignent les (87% et 82%) pour les électrodes en fer et (70% et 53%) pour les électrodes en aluminium, ceci est due au fait que ces électrolytes, ont l'inconvénient de se précipiter sous forme (Ca^{2+} , Cl^- / Ca^{2+} , SO_4^{2-}) qui forment une couche à la surface d'électrode qui cause une diminution de courant, d'où une diminution de l'efficacité de traitement [65].

Nous pouvons conclure que, le chlorure de sodium s'avère le sel le plus efficace pour chaque type d'électrode à une concentration de 2 g.L^{-1} .

3.1.4 Effet de la vitesse d'agitation

Pour établir l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique de décoloration, nous avons effectué une série d'essais avec différentes vitesses d'agitation à savoir : 217 tr.min^{-1} , 450 tr.min^{-1} , 990 tr.min^{-1} .

Le pourcentage d'élimination de BM est présenté en fonction du temps, pour les différentes vitesses, dans la figure (3.7), et les pourcentages d'abattement, après 100 min de traitement, sont présentés en fonction des vitesses d'agitation dans la figure (3.8).

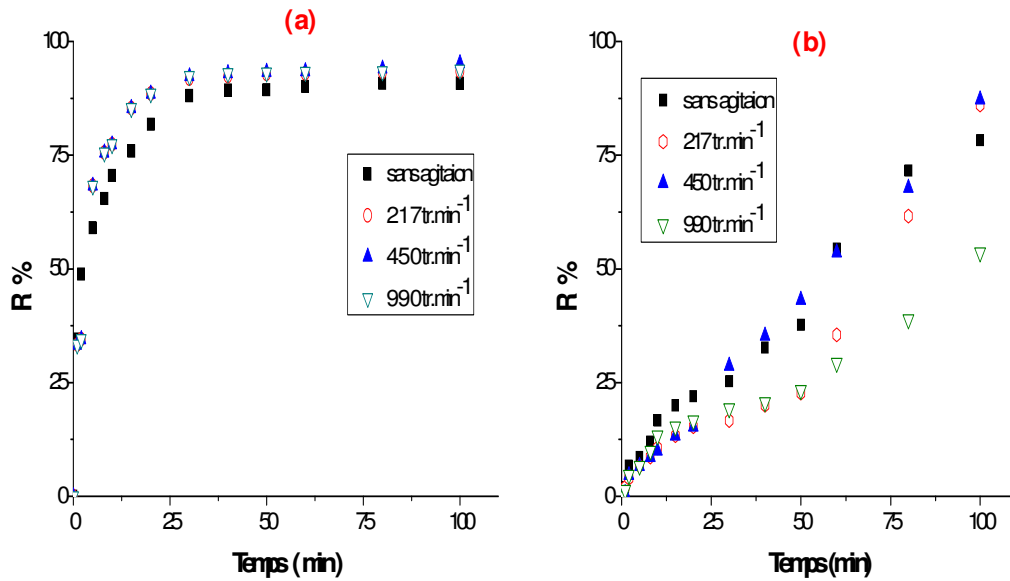


Figure 3.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'élimination de (BM) $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

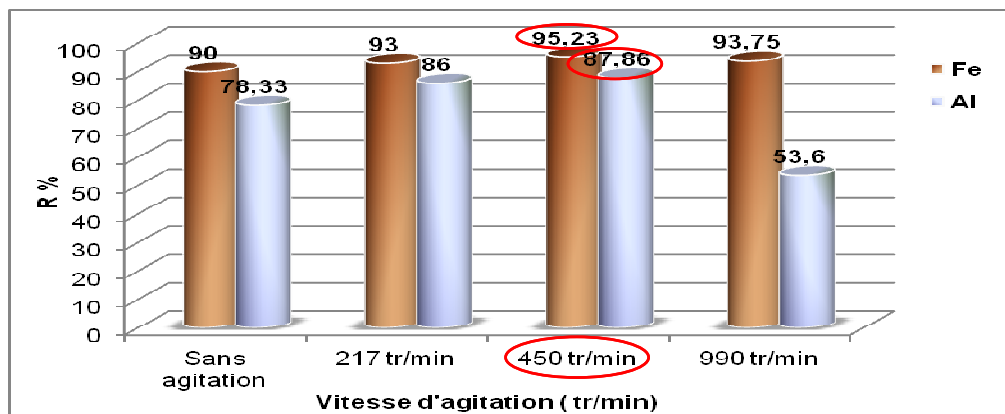


Figure 3.8 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de vitesse d'agitation à $t=100 \text{ min}$ $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.

D'après les deux figures (3.7 et 3.8), nous constatons que la vitesse d'agitation 450 tr.min^{-1} donne les meilleurs rendements de décoloration environ 95,23%. De plus, nous remarquons que :

- ✓ A des vitesses d'agitation compris entre 217 tr.min^{-1} et 450 tr.min^{-1} , une amélioration de la cinétique de décoloration (effet positif).
- ✓ Pour une vitesse plus élevée de 990 tr/min , nous constatons une cinétique moins rapide (effet négatif) traduit par un faible rendement de décoloration de 93,75% et 53,6% pour le fer et l'aluminium respectivement.

La déstabilisation des colloïdes par les coagulants nécessite le contact entre les deux. Ce contact est assuré par une bonne homogénéisation du mélange réactionnel, ce qui explique l'effet positif de l'agitation. De plus, étant donné qu'un des mécanismes de la coagulation floculation fonctionne par le piégeage des solides afin de les isoler de la phase liquide, la promotion du cisaillement des floes formés pourrait entraver ce processus d'enlèvement, c'est l'effet négatif de l'agitation [10,165]

3.1.5 Effet du pH

Le pH est l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [10, 162, 163]. Ce facteur peut nous renseigner la forme des coagulants ainsi que le colorant utilisé.

Dans notre cas, l'influence du pH initial sur la décoloration est illustrée par les figures (3.9, 3.10). Dans cette partie nous avons fait varier le pH dans une gamme allant de 2 à 12 tous en maintenant les autres facteurs constants :

*La concentration initiale du colorant : 15 mg.L^{-1} .

*La densité de courant : $35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$.

*Le type d'électrodes (fer ou aluminium).

*Le nombre d'électrodes **2** (EC monopolaire).

*La distance inter- électrodes : 2cm.

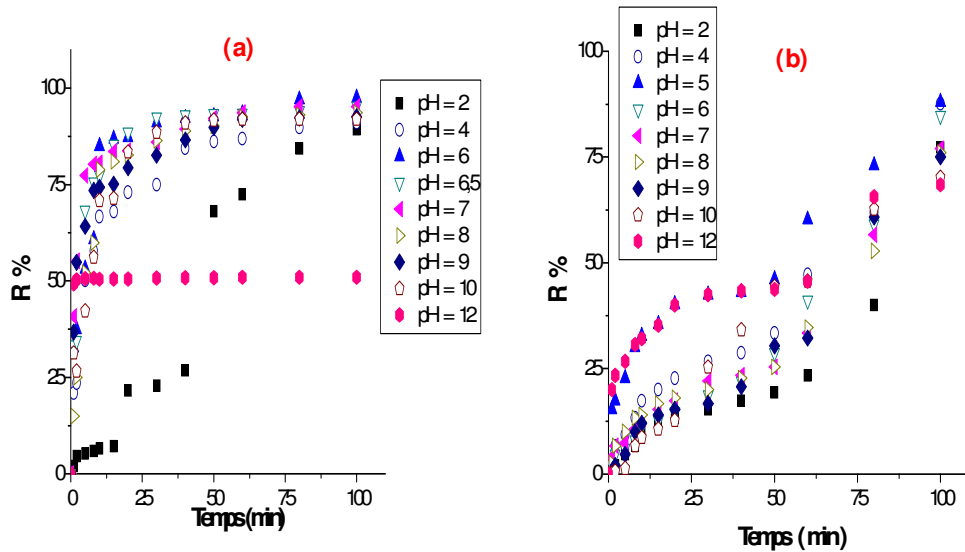


Figure 3.9 : Effet du pH sur le rendement d'élimination de BM, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{\text{ie}} = 2 \text{ cm}$ (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium

D'après ces graphiques, il apparait que les taux d'éliminations sont influencés par le pH de solution selon la nature du matériau utilisé.

Dans le cas d'électrode en fer

A la lecture de la figure 3.9, nous constatons que plus de 98% de d'abattement est obtenue à $\text{pH} = 6$. Plusieurs auteurs ont enregistré des pourcentages aussi élevés avec les électrodes en fer dans des gammes de pH semblables entre 8-5 ou entre 6-9 selon le colorant utilisé [105,168]. Nous pouvons conclure qu'à ces pH, la majorité des complexes de fer (coagulants) sont formés et ce sont les pH optima pour l'électrocoagulation dans ce cas [29]. D'après le diagramme de spéciation (diagramme de Pourbaix) cité dans la partie théorique.

Aux pH acides, les protons dans la solution sont réduits en H_2 à la cathode et la même proportion des ions hydroxydes ne peut pas être formée ; de même, lorsque le pH est augmenté à partir de 8, le taux des ions hydroxydes augmente. Par conséquent, quelques ions hydroxydes sont probablement oxydés à l'anode et cette action aussi empêcherait la production de la même proportion des ions ferriques ; ainsi la décoloration diminue.

Le fer ferreux est sous la forme Fe^{2+} dans les milieux acides et conserve un caractère prédominant jusqu'à une valeur de $\text{pH}=9$. Les complexes FeOH^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ apparaissent dans les milieux alcalins. Le fer (II) précipite sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ dans les milieux alcalins. Le fer ferrique est, quant à lui, sous la forme Fe^{3+} dans les milieux très acides ($0 < \text{pH} < 2$) et devient rapidement minoritaire au profit des complexes hydroxylés.

Dans le cas d'électrode en Al

Dans le cas de l'EC par l'électrode en Aluminium le taux le plus élevé de décoloration est observé à $\text{pH} = 5$ avec des pourcentages de 87 %. L'alcalinisation du milieu est apparemment défavorable dans le cas de traitement par aluminium, les ions d'aluminium générés électro-chimiquement peuvent former des complexes hydroxy monomériques ou polymériques selon le pH du milieu, et ces complexes ont tendance à polymériser entre le $\text{pH} = 4$ et le $\text{pH} = 7$. Donc à pH basique, une partie non négligeable des ions Al^{3+} produits par dissolution anodique devienne sous la forme de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ composé qui ne peut réagir efficacement avec les particules colloïdales chargées négativement. De plus, un pH très basique peut modifier les charges électrostatiques à la surface des particules colloïdales et empêcher leur déstabilisation lors de l'EC, alors qu'un pH initial légèrement acide semble favoriser la coagulation des particules colloïdales. Par ailleurs, les structures cristallines chimiques des hydroxydes métalliques générés à pH légèrement acide et à pH basique sont probablement différentes et peuvent influencer l'efficacité épuratoire du traitement par EC.

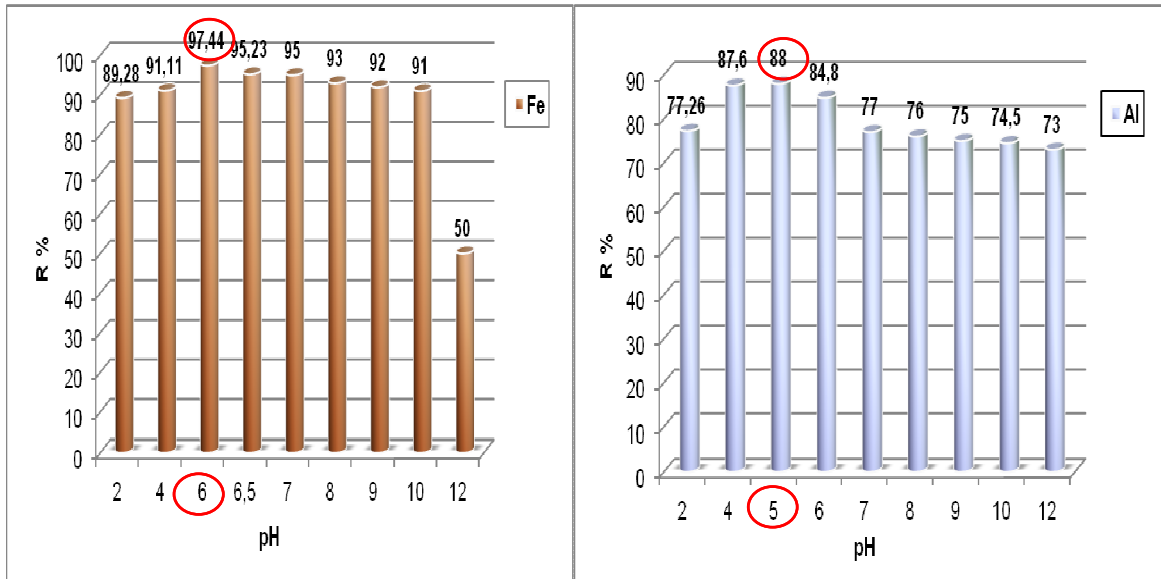


Figure 3.10 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de pH à $t=100$ min, $C_i= 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$

Donc nous pouvons conclure que :

Pour un pH faible d'environ 2-3, les espèces cationiques monomères Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ sont prédominantes par contre lorsque le pH est compris entre 4 et 9, les Al^{3+} et le OH^- produits par les électrodes réagissent pour former différentes oligomériques telles que $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{15}(\text{OH})_{34}^{5+}$, pour transformer finalement en un composé amorphe insoluble dans l'eau $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ via une cinétique de polymérisation / précipitation complexe

A $\text{pH} > 10$, la concentration de l'espèce anionique monomérique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ augmente au détriment de la formation $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. De plus, la cathode pourrait être chimiquement attaquée par les ions OH^- générés hydrogène H_2 .

3.1.6 Effet de la concentration en colorant

L'objectif de cette partie, est d'étudier l'influence de la concentration initiale de colorant sur l'EC. Nous voulons prévoir le comportement de notre procédé à des faibles et fortes charges. Pour ce faire, tous les autres paramètres, autre que la concentration initiale, ont été fixés à savoir, la densité de courant de $35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$ la salinité en NaCl est de 2 g.L^{-1} , le pH de la solution, alors que nous faisons varier la concentration initiale de 15 à 200 mg.L^{-1} pour les deux types d'électrode utilisés.

Le suivi de l'évolution de la concentration de colorant en fonction du temps d'EC pour les différentes concentrations initiales est représenté sur les figures 3.11, 3.12.

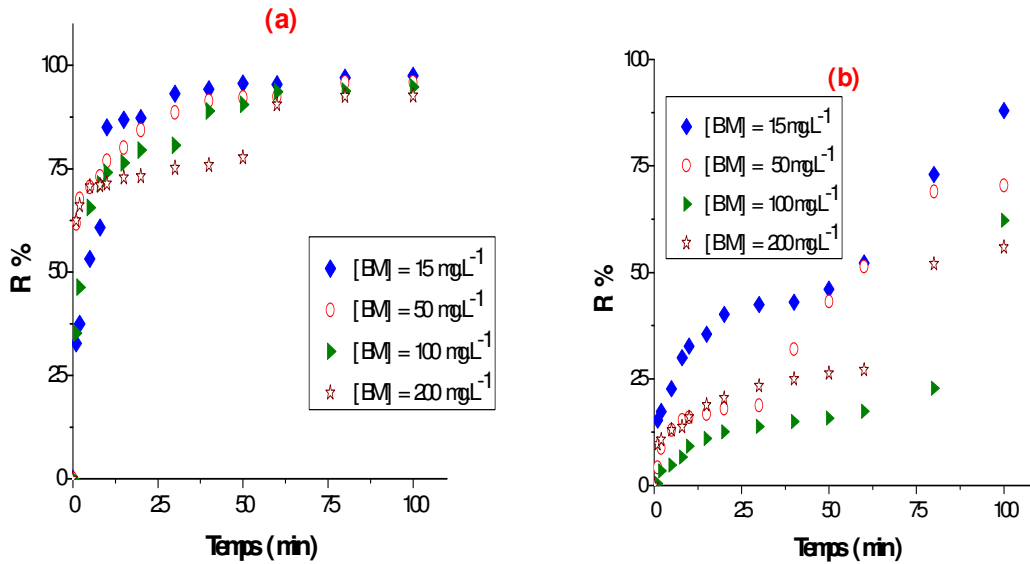


Figure 3.11 : Effet de la concentration en colorant le sur rendement d'élimination de BM , $i = 35,08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, pH_i de solution, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

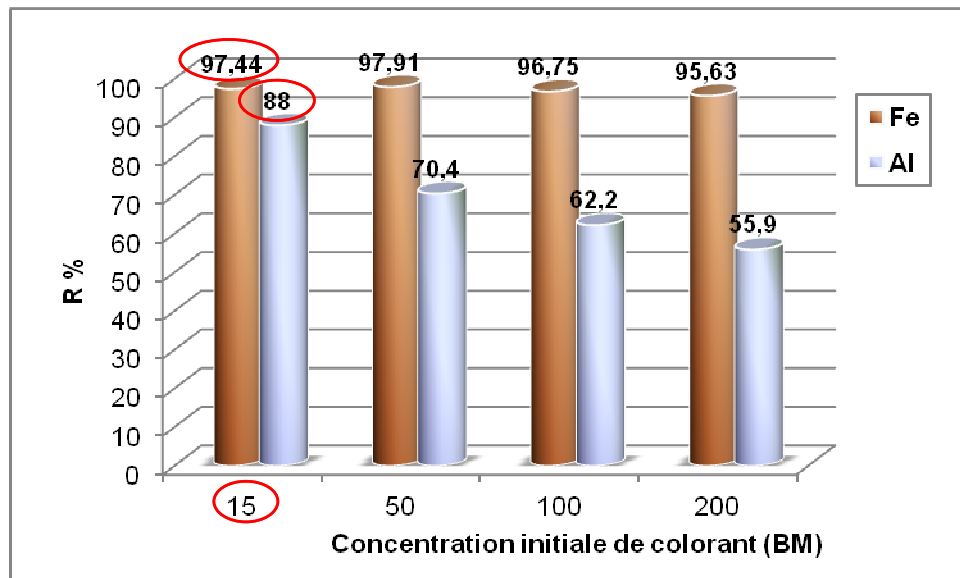


Figure 3.12 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de concentration initiale de colorant à $t=100 \text{ min}$, $i = 35,08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, pH_i de solution, $N_{\text{électrode}} = 2$, $d_{ie} = 2 \text{ cm}$.

Les différentes concentrations en colorant donnent des cinétiques qui évoluent de manière assez semblable, l'allure de ces courbes est similaire pour les différentes teneurs en colorant. Le rendement de décoloration est d'autant plus important que la concentration est faible.

Donc, une meilleure décoloration est obtenue à des faibles concentrations de 15 mg.L⁻¹ et 50 mg.L⁻¹ pour le fer et 15 mg.L⁻¹ pour l'aluminium pour des pourcentages d'élimination respectivement :

- 97,44 % pour 15 mg.L⁻¹ à 80 min.
- 97,91 % pour 50 mg.L⁻¹ à 80 min.
- 88 % pour 15 mg.L⁻¹ à 100 min.

Pour des concentrations élevées en colorant, nous avons obtenus :

- 95 % pour 100 mg.L⁻¹ et 200 mg.L⁻¹ avec les électrodes en fer.
- 62% pour 100 mg.L⁻¹, 55,9 % pour 200 mg.L⁻¹ avec les électrodes en aluminium.

Nous pouvons conclure que plus la concentration initiale est petite, plus l'efficacité de décoloration est meilleure.

Cette diminution d'abattement de décoloration est due fort probablement à la formation insuffisante des complexes d'hydroxydes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de colorant présent à des concentrations élevées.

Pour la suite des essais nous maintiendrons la concentration à 15 mg.L⁻¹.

3.1.7 Effet de la distance inter-électrode

La distance inter-électrode est l'un des paramètres les plus déterminants intervenant lors du traitement par la technique d'électrocoagulation et même dans tout procédé électrochimique. Ce paramètre influe directement sur la chute ohmique dans l'électrolyse car celle-ci augmente avec la distance inter-électrode (IR).

Pour une densité donnée, cette chute ohmique peut être réduite soit en rapprochant les électrodes ou en augmentant la conductivité de la solution [72] ; par suite, on réduit d'avantage la consommation énergétique (la différence de potentiel E_{App} diminue) [11].

Pour étudier, l'influence de la distance inter-électrode sur l'efficacité de l'élimination, nous l'avons varié de 1 à 5 cm et nous avons fixé les autres paramètres à savoir : la densité de courant, la concentration initiale en colorant et

le pH, les valeurs de la distance inter-électrode ont été choisies pour des raisons pratiques. En effet, des distances inférieures à 1 cm sont difficiles à réaliser à l'échelle industrielle et aussi pour éviter les courts-circuits. Nous avons tracé la courbe donnant le pourcentage de décoloration en fonction de temps pour différentes distances inter-électrodes. Les résultats sont donnés sur les figures 3.13, 3.14.

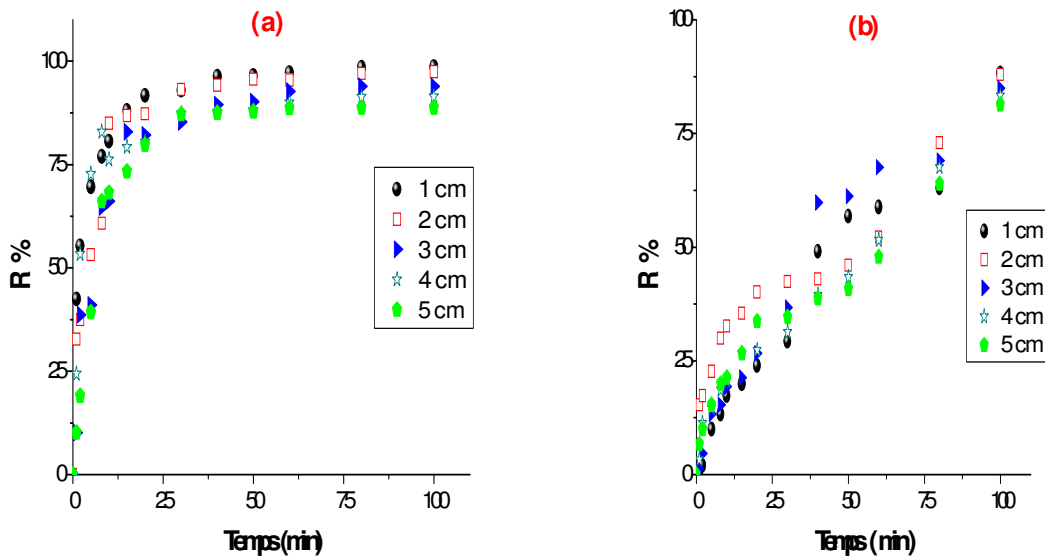


Figure 3.13 : Effet de la distance inter-électrode sur le rendement d'élimination de BM en fonction du temps, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 2$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

Il apparaît clairement que des distances supérieures à la distance inter-électrode de 1 cm engendrèrent des variations négatives dans les cinétiques de décoloration, il y a ralentissement dans celle-ci mais aussi une diminution du taux maximal de décoloration.

Au bout de 80 min, il y a une diminution de 98,69% à 88,75% pour les électrodes en fer de 1 cm à 5 cm. Nous avons noté que les mêmes observations ont été enregistrées pour les électrodes en aluminium où une réduction de 88,33% est atteinte en 80 min de traitement avec une distance de 1 cm séparant l'anode et la cathode, de plus les taux de décoloration de l'ordre de 81% sont enregistrés avec une distance de 5 cm.

Daneshvar et al [99] avancent l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la distance inter-électrode, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes.

Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit de 1 cm entre l'anode et la cathode.

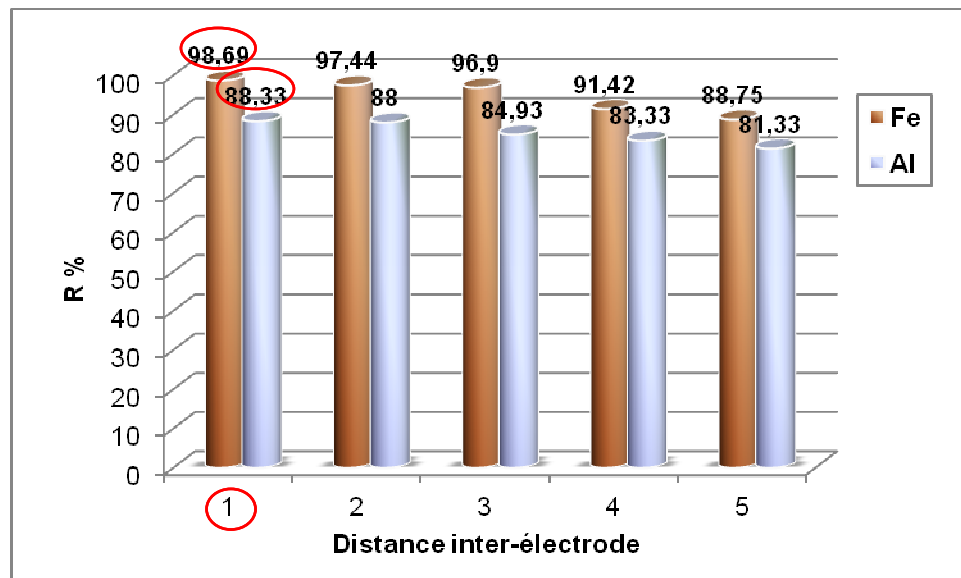


Figure 3.14 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de la distance inter-électrode à $t = 100$ min $C_i = 15$ mg.L⁻¹, $i = 35,08$ mA .cm⁻², $[NaCl] = 2$ g.L⁻¹, $N_{\text{électrode}} = 2$.

Cette valeur de distance inter-électrode sera maintenue dans la suite de notre travail. Une valeur de 1 cm est celle qui est généralement recommandée par plusieurs auteurs [59, 123, 164, 165].

3.1.8 Effet de configuration d'électrodes

Il existe plusieurs modes de connexion électrique comme nous l'avons souligné au chapitre (1). Dans cette partie de notre mémoire, nous avons travaillé avec les trois modes de connexion. Après l'optimisation des paramètres les plus importants influençant le bon fonctionnement de l'EC en mode monopolaire (deux électrodes seulement), nous avons retenu les optima des différentes conditions opératoires précédemment étudiées et nous avons essayé, dans le même axe, d'améliorer d'avantage l'efficacité du traitement par une augmentation du nombre d'électrodes

sacrificielles en connectant celles-ci trois modes monopolaires : en série , en parallèle et bipolaire.

Les figures 3.15, 3.16 présentent l'influence du mode de connexion sur l'abattement de décoloration pour évaluer l'effet de ce paramètre, nous avons fait varier le nombre d'électrodes de 2 à 4 et nous avons maintenu les autres paramètres constants :

- Electrode en Aluminium et en fer.
- Distance inter-électrode : 1 cm.
- $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$.
- Densité du courant : $35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$.
- pH = 6 pour le fer et pH = 5 pour l'aluminium.

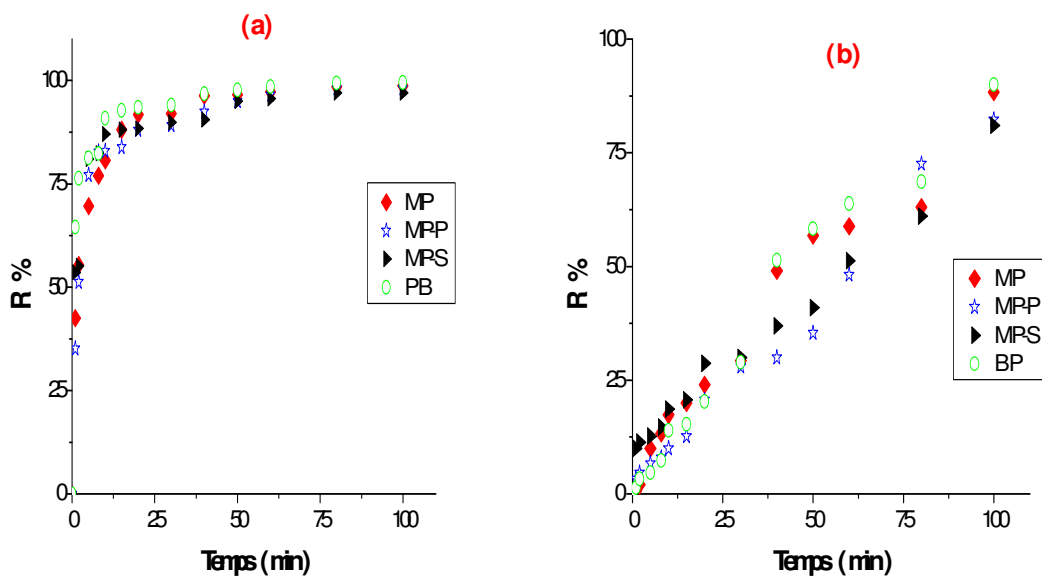


Figure 3.15 : Effet de configuration d'électrodes sur le rendement l'élimination de BM, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

A la lumière des courbes ci-dessus, nous remarquons, un abattement de décoloration plus rapide et plus prononcé dès le début de la réaction pour un nombre de plaques égal à quatre, un rendement de 90% et de 92% atteint au bout de 15 min pour les deux modes de connexion monopolaire en série et monopolaire en parallèle respectivement. En revanche, en mode bipolaire 10 min suffira pour arriver à un rendement de 90% en utilisant les électrodes en fer. Les

mêmes remarques sont observées en travaillant avec les électrodes en aluminium mais avec des efficacités moins élevées et un temps d'électrolyse plus long.

A titre d'exemple nous constatons que :

- La configuration monopolaire en série et en parallèle, à un temps de 60 min permet de diminuer la concentration de BM à 68% et 60% respectivement.
- La configuration bipolaire permet d'avoir des taux d'abattement dépassant les 62 % au bout de 50 min.

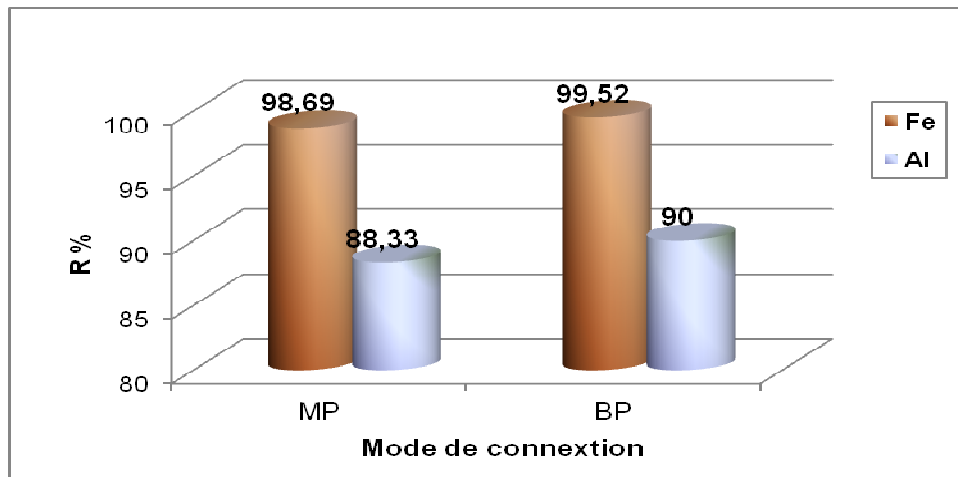


Figure 3.16 : Evolution du taux de d'élimination de BM en fonction de configuration d'électrodes à $t = 90$ min, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

Au regard de la figure 3.15, nous voyons clairement que l'augmentation de nombre d'électrode causant l'augmentation de la surface d'électrodes et la diminution du temps réactionnel de décoloration. Pour l'électrode en fer pour la configuration MP (à deux électrodes), nous avons atteint les 90% au bout de 20min, par contre, pour la configuration BP (à 4 électrodes), les 90% sont atteints seulement en 10 minutes.

Nous pouvons conclure dans cette étude qu'un arrangement bipolaire donne un meilleur rendement de décoloration pour les deux électrodes en fer et en aluminium avec des efficacités de l'ordre de 99,52% et de 90 % respectivement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par certains auteurs [166, 161, 167]. Par contre, d'autres auteurs [31, 168] préfèrent l'arrangement monopolaire en série car il est plus efficace que l'arrangement monopolaire en parallèle.

Dans nos prochaines expériences, on garde la configuration bipolaire et ceci dans le but de réduire la consommation électrique.

3.1.9 Effet de la géométrie de réacteur

Dans le but d'évaluer le rôle effectué par la géométrie du réacteur lors de traitement d'électrocoagulation, nous avons des expériences en gardant tous les autres paramètres constants à savoir la teneur en sel, l'intensité du courant, le pH; de solution, la concentration initiale de colorant, la distance inter-électrode et la configuration des électrodes. Dans ce contexte, nous avons utilisé deux géométrie de réacteurs l'un est cylindrique et l'autre est rectangulaire. Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage de décoloration en fonction de temps t pour chaque type de réacteur et chaque type d'électrode.

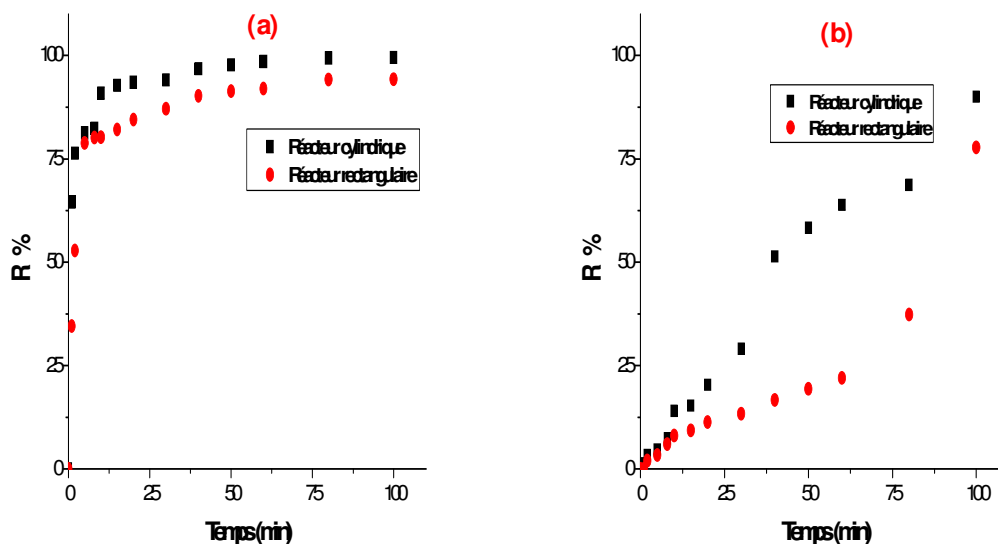


Figure 3.17 : Effet de la géométrie de réacteur sur l'élimination de (BM), $C_i = 15 \text{ mg.l}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 4$, configuration bipolaire, (a) électrode en fer, (b) électrode en aluminium.

La figure 3.17 montre une efficacité supérieure de décoloration dans le réacteur cylindrique par rapport au réacteur rectangulaire après une durée d'EC de 100 minutes.

Dans un réacteur cylindrique et durant un temps d'EC de 10 min, nous avons observé une décoloration de 90% en utilisant des électrodes en fer. Cependant,

l'efficacité devient faible de l'ordre de 80% en travaillant avec un réacteur rectangulaire dans les mêmes conditions que celles employées avec le réacteur cylindrique. Les mêmes observations sont constatées par rapport à l'électrode d'aluminium mais avec des taux d'abattement plus faibles.

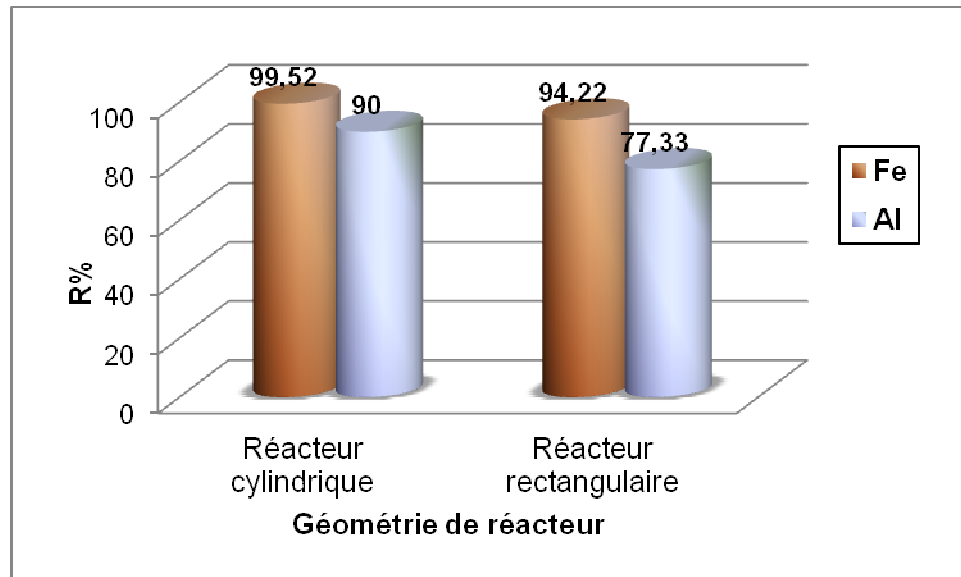


Figure 3.18 : Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de la géométrie de réacteur à $t = 90 \text{ min}$, $C_i = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, $i = 35,08 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[\text{NaCl}] = 2 \text{ g.L}^{-1}$, $N_{\text{électrode}} = 4$, configuration bipolaire.

A titre comparatif et au regard de ces histogrammes nous constatons que cette tendance est probablement due à l'agitation du liquide et la dispersion des hydroxydes métalliques produits lors d'EC qui est relativement faible, comparée au réacteur cylindrique.

Avant d'entamer la deuxième partie relative au test d'adsorption du BM sur la boue produite lors d'EC, il est nécessaire de caractériser cette poudre produite. Une série d'analyse est effectuée à savoir IR/TF, MEB, DRX,.....

3.2 Caractérisation de la poudre à base de fer et d'aluminium (boues)

Pour connaître la composition et la structure des boues produites lors d'EC, aux conditions optimales, susceptibles de nous fournir des informations sur les mécanismes fondamentaux de l'élimination de colorant cationique bleu de méthylène par électrocoagulation, nous avons procédé à diverses analyses par

microscope électronique à balayage (MEB) , diffraction à rayon X (DRX), spectrométrie de fluorescence par rayon X, spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), pH_{pzc} .

3.2.1 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de fournir rapidement des informations sur la morphologie surfacique de l'objet solide.

Des images MEB pour la poudre de fer et d'aluminium sont représentées sur les figures suivantes :

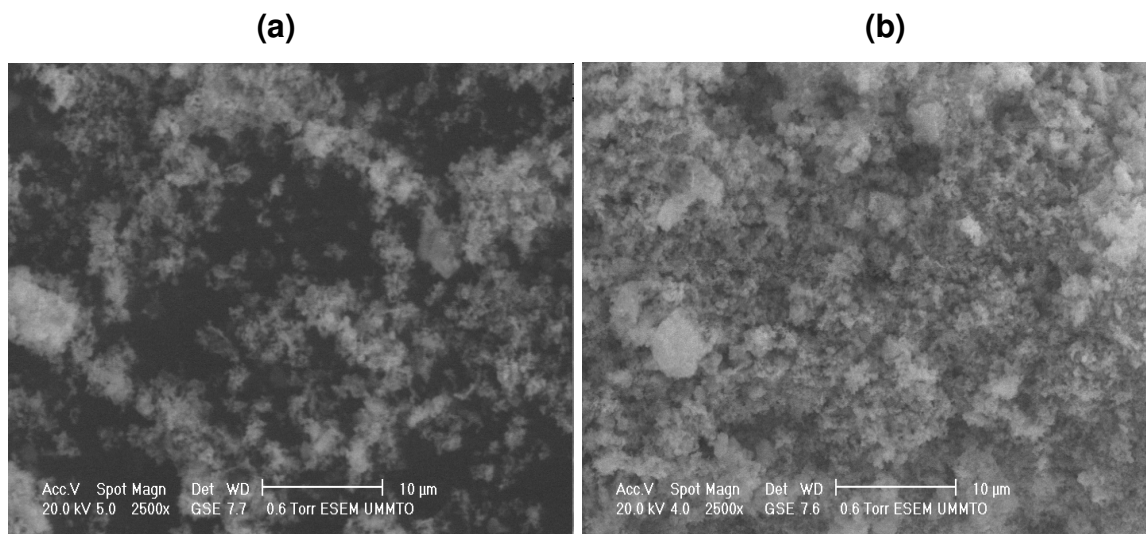


Figure 3.19 : Image MEB des boues générées par électrocoagulation dans les conditions optimales $[\text{BM}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i = 6$ utilisant des électrodes en fer (a) Fe seul (b) Fe+ BM.

La caractérisation au MEB a été utilisée notamment pour examiner la morphologie des échantillons étudiés. A travers cette analyse nous avons constaté que, les électrodes de fer en absence de colorant produisent des floccs d'une structure qui n'est pas bien définie et non régulière. De plus nous avons observé des agrégats qui sont bien dispersés. Les mêmes observations sont observées pour les floccs produits en présence du colorant (Fe + BM) sauf qu'ils se caractérisent par des agglomérats condensés d'une structure opaque, reflétant ainsi l'existence de l'hydroxyde de fer et les molécules de colorant sous forme précipitée.

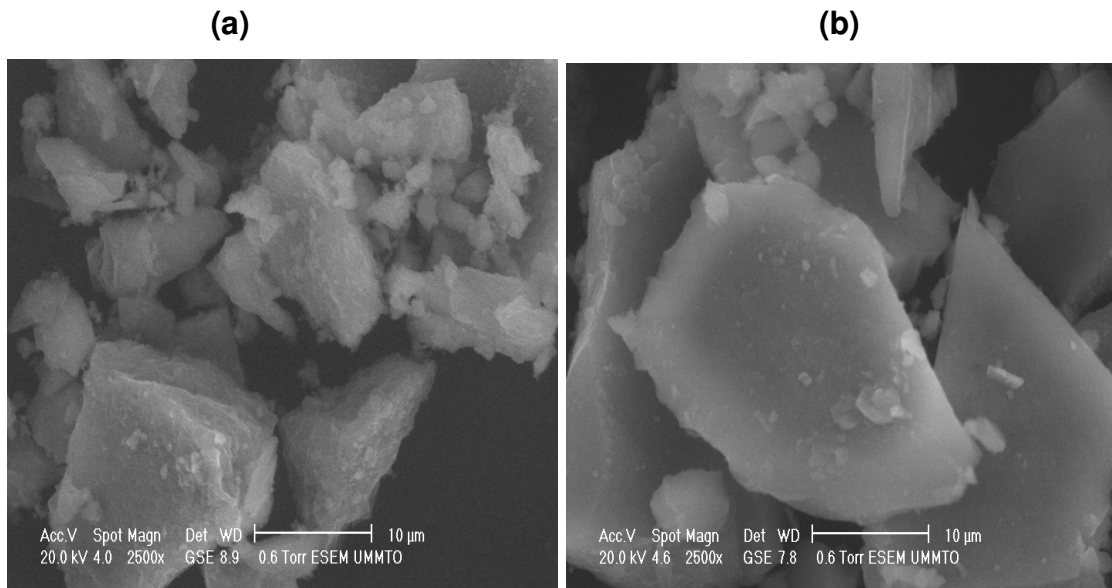


Figure 3.20 : Image MEB des boues générées par électrocoagulation dans les conditions optimales $[BM]= 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i= 5$ utilisant des électrodes en Aluminium: (a) Al seul (b) Al+ BM.

Pour la poudre produite dans le cas de l'électrode d'aluminium, les images de MEB montre une structure grumeleuse (sous forme de morceaux) d'une taille moyenne de plusieurs micromètres. Ces observations sont consacrées pour les floccs générés par les électrodes d'aluminium en présence du colorant (Al + BM), ce qui confirme que la majorité d'hydroxydes d'aluminium a été couverte par ces molécules de colorant.

3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des poudres (boues) à base de fer et d'aluminium à été effectué par la technique de diffraction des rayons X.

Cette technique a pour but de vérifier la présence de structures cristallines. Les résultats obtenus sont donné sous forme des figures (3.21, 3.22) et les tableaux 3.1et 3.2 présentent les structures cristallines dominantes trouvées dans les composés produits au cours d'électrocoagulation.

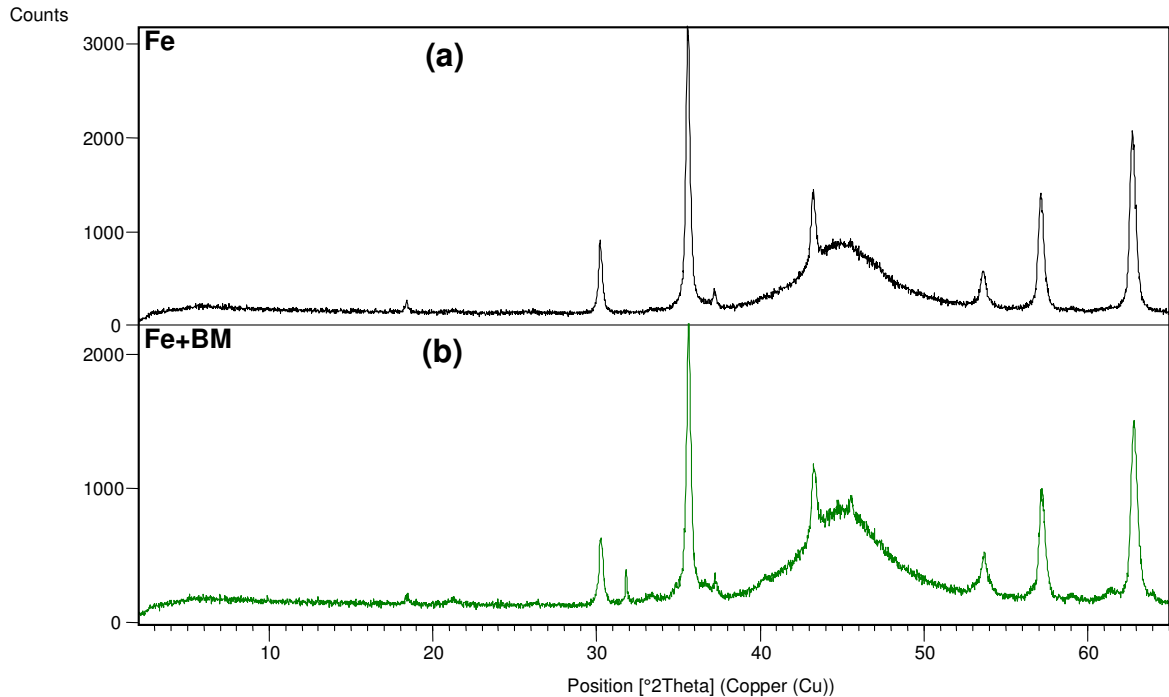


Figure 3.21 : superposition des spectres de DRX des composés à base de fer produites par électrocoagulation dans les conditions optimales $[BM]= 15 \text{ mg.L}^{-1}$, densité du courant = 35.08 mA.cm^{-2} , temps d'électrolyse = 100 min, $\text{pH}_i= 6$ (a) Fe seul (b) Fe + BM.

Tableau 3.1 : composition des structures à base de fer.

Composé	Phase majeure	Phase en trace
Fe seul	Magnétite	Goethite
Fe + BM	Magnetite Goethite Halite	-

Le spectre de la figure 3.21 montre que l'échantillon de fer seul se compose de magnétite comme phase unique et la goethite en trace. Ces spectres montrent qu'il s'agit d'un produit bien cristallisé.

Les pics additionnels observés dans le spectre de l'échantillon (BM + Fe) peuvent attribuer à la formation de NaCl et la goethite

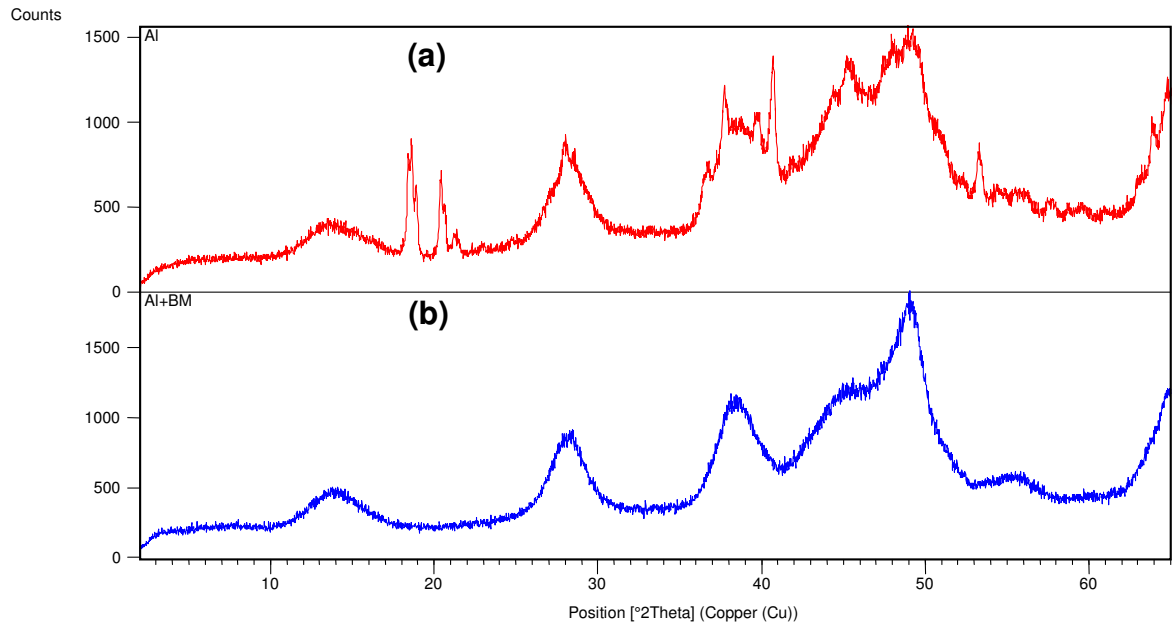


Figure 3.22 : superposition des spectres de DRX des composés à base d'aluminium produits par électrocoagulation dans les conditions optimales [BM]= 15 mg.L⁻¹, densité du courant = 35.08 mA.cm⁻², temps d'électrolyse = 100 min, pH_i= 5 (a) Al seul (b) Al + BM.

Tableau 3.2 : composition des structures à base d'aluminium.

Composé	Phase majeure	Phase en trace
Al seul	Bayerite Nordstrandite	-
Al + BM	Diaspore	-

Le diffractogramme d'aluminium seul (Al seul) et aluminium + bleu de méthylène (Al + BM) révèle :

- Dans l'échantillon d'Al seul nous avons observé la présence de Al(OH)₃ sous deux structures différentes : bayerite et nordstrandite.
- La disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines attribuées particulièrement au bayerite et nordstrandite .
- La présence des molécules de colorant dans la solution précisément à la surface de l'hydroxyde métallique provoque un changement dans le diagramme DRX par rapport à ceux enregistrés pour l'hydroxyde

d'aluminium seul, ce qui reflète une forte interaction des ions de colorant avec la surface d'hydroxyde.

3.2.3 Analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence par rayon X

Des analyses élémentaires de la composition des produits à base de fer et d'aluminium ont été effectuées, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3.3).

Tableau 3.3 composition élémentaire des composés générés par EC en utilisant des électrodes en fer et en aluminium.

composé	Eléments	Massique (%)
Fe seul	Fe	99,471
	Cl	0.320
	Mn	0.209
Fe + BM	Fe	98.029
	Cl	1.476
	Na	0.339
	S	0.156
Al seul	Al	85.111
	Cl	8.543
	Si	2.942
	Cu	1.430
	Fe	0.980
	Mn	0.507
	Ti	0.487

L'examen de ces résultats montre une diminution de la teneur de fer qui passe de 99,47 % pour Fe seul à 98,09 % pour Fe + BM.

L'augmentation de pourcentage de Cl passe de 0.320 à 1.476 ceci est due à l'ajout de NaCl à la solution comme électrolyte plus les ions Cl⁻ libérés lors de l'hydrolyse de bleu de méthylène.

L'apparition de Na et S pour le produit Fe + BM confirme la formation d'un complexe de colorant avec l'hydroxyde de fer.

Pour l'aluminium seul, il est bien clair que la présence de plusieurs éléments à l'état de trace (Si, Cu, Fe, Mn, Ti) signifie qu'il y a des impuretés.

3.2.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Les spectres infrarouges des boues produites par électrocoagulation en employant des électrodes de fer sans et en présence du colorant (BM) sont représentés sur la figure 3.23.

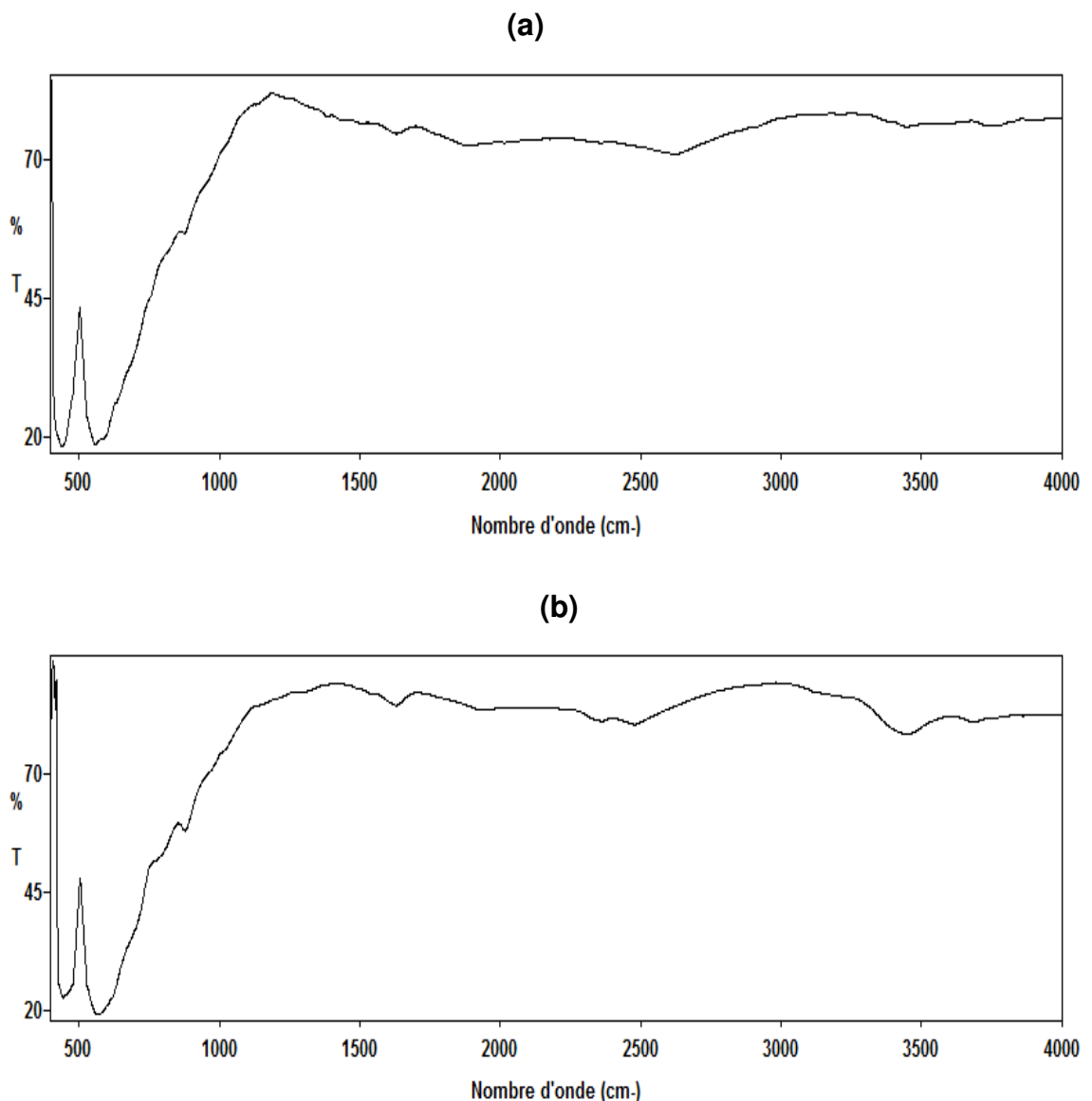


Figure 3.23 : Spectres de FTIR des boues en utilisant des électrodes en fer : (a) Fe seul (b) Fe + BM

Les résultats des analyses des échantillons solides par IR montrent la présence de plusieurs bandes caractéristiques. L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- ✓ Une bande centrée vers 560 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de groupement Fe-O correspondant à la magnétite. En comparaison avec le spectre Fe seul, les observations sont enregistrées en présence du colorant. Des nouveaux pics sont observés à 876 , 1617 et $3445,86\text{ cm}^{-1}$, ils sont attribués aux groupements OH de l'oxyhydroxydes, dans notre cas, c'est la goethite et de l'eau adsorbé respectivement.

On note qu'aucune fonction de colorant BM est apparue dans le spectre (b), ce qui signifie que le BM forme un complexe avec l'hydroxyde de fer, des résultats similaires ont été trouvés par plusieurs auteurs [169].

Dans le même contexte, nous avons réalisé les analyses IF/TIR de l'électrode d'Al, les spectres sont donnés dans la figure 3.24.

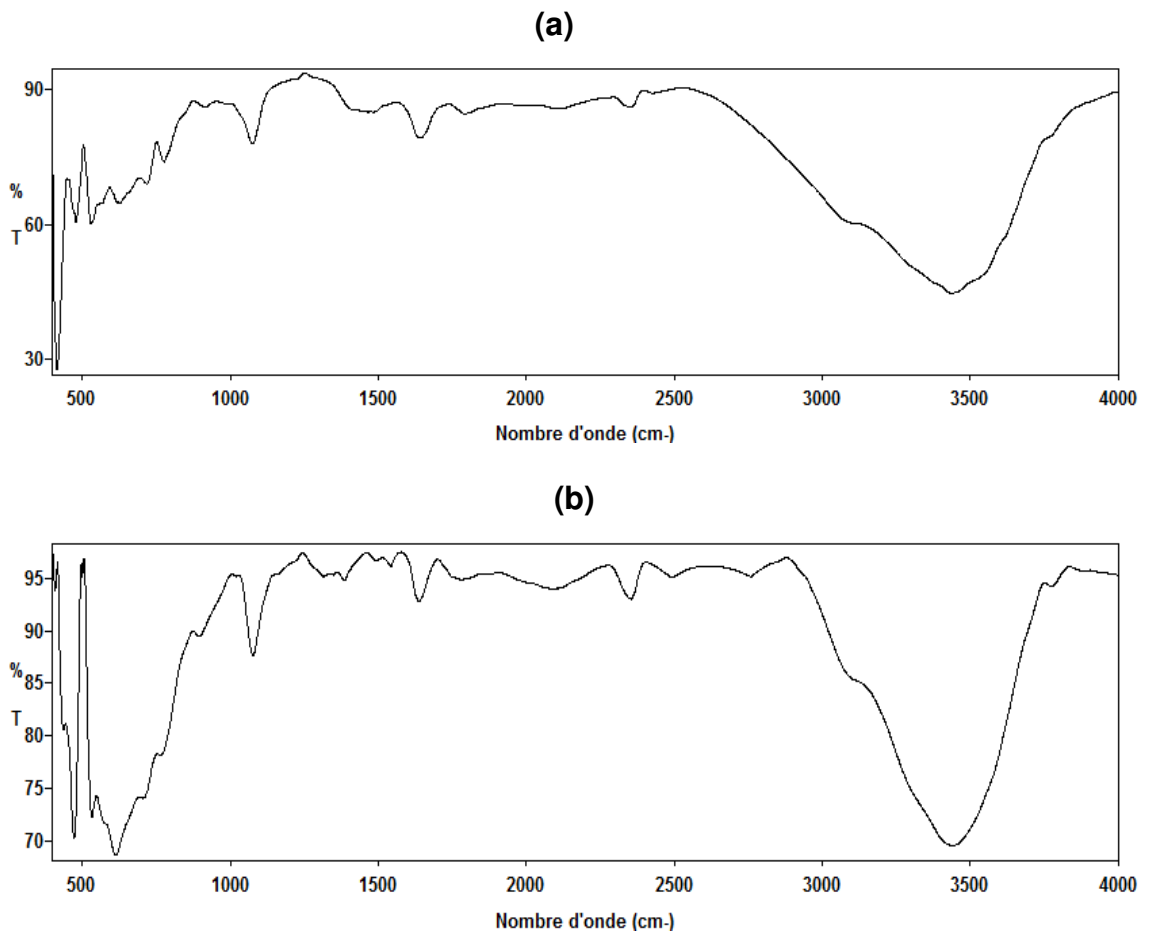


Figure 3.24 : Spectres de FTIR des boues en utilisant des électrodes en aluminium : (a) Al seul (b) Al + BM

Les spectres du précipité formé au cours de l'électrocoagulation en employant des électrodes en aluminium en absence et en présence du colorant sont présentés sur la figure 3.24. Le spectre (a, en absence du colorant) a montré une bande de 3436 cm^{-1} qui correspond probablement à une vibration d'élongation de O-H. Par ailleurs, on trouve une bande large à $1641,38\text{ cm}^{-1}$, qui est attribuée à un groupement hydroxyle et une vibration de déformation de l'eau (O-H).

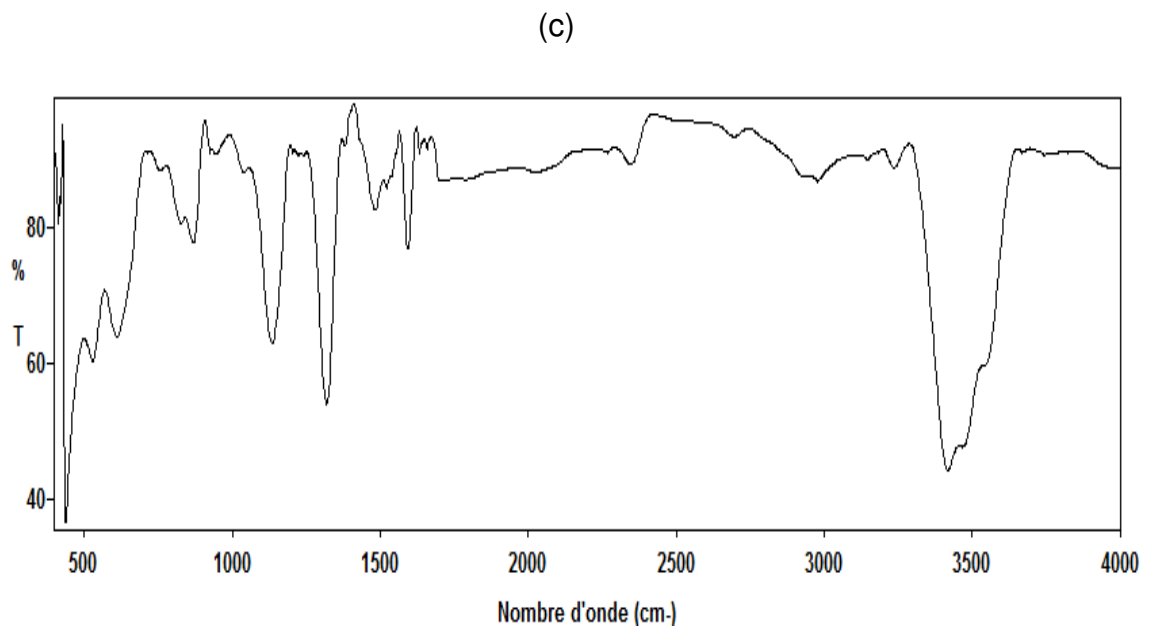


Figure 3.25 : Spectres de FTIR de colorant bleu de méthylène

Deux autres bandes apparaissent à $1270, 1080\text{ cm}^{-1}$, elles représentent les caractéristiques de deux bandes étirées Al-O et Al-O-H respectivement.

L'apparition des pics 1543 cm^{-1} , correspond à la vibration de déformation de N-H, 1388 cm^{-1} , 1781 cm^{-1} .

3.2.5 Détermination pH_{pzc} des composés à base de fer et d'aluminium

La figure 3.26 montre l'évolution de la différence entre le pH final et initial ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH initial de la suspension (pH_i).

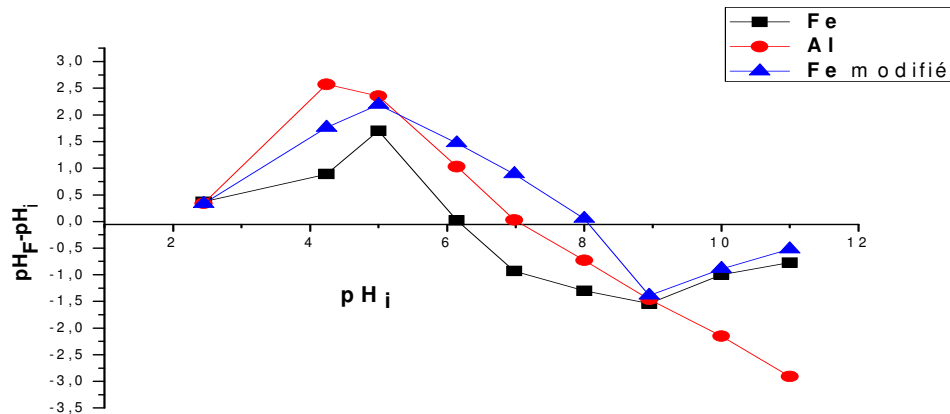


Figure 3.26 : Courbes potentiométriques de deux poudres produites lors d'électrocoagulation et de l'adsorbant utilisé

Le principe de cette méthode consiste, à la fois, de tracer la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ et de déterminer le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses où la différence entre le pH final et initial est nulle ($pH_f - pH_i = 0$).

L'examen de ces courbes donne de façon nette et claire les valeurs du pH_{PZC} qui sont égales à 6,14 et 6,98 pour les deux poudres produites lors d'électrocoagulation en utilisant les électrodes en fer et en aluminium respectivement et 8 pour la poudre de fer modifié.

3.3 Application à adsorption

Dans cette partie nous avons testé les boues produites à base de fer pendant l'EC dans l'adsorption de BM. Lors de procédé d'adsorption nous avons réalisé la cinétique et les isothermes d'adsorption.

3.3.1 Cinétique d'adsorption

Des essais de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (allant de 5 min à 24 h) afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'état de pseudo-équilibre de fixation de BM sur chaque matrice adsorbante utilisée (Fe non modifié) et (Fe modifié).

Les résultats de la cinétique d'adsorption de BM, à pH du milieu, sont présentés dans la figure (3.27). Celle-ci montre des graphes donnant l'évolution de $R\% = f(t)$.

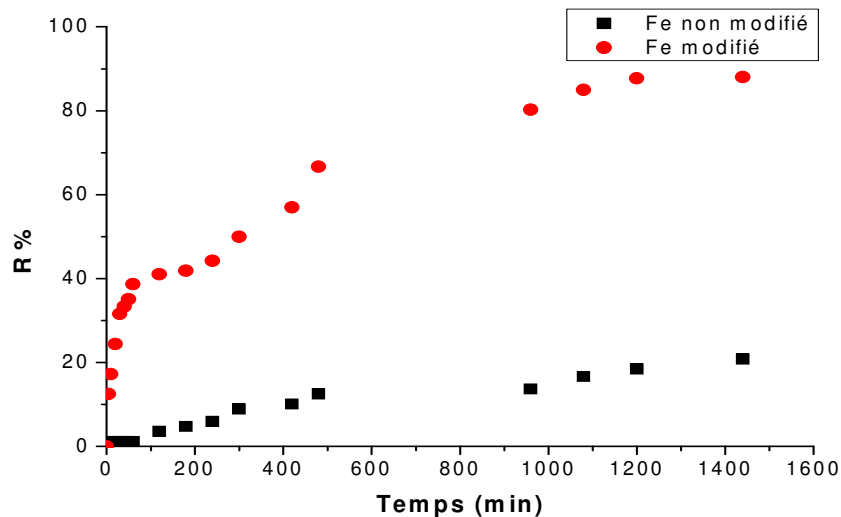


Figure 3.27 : Cinétiques d'adsorption de BM sur les deux produits à base de fer (modifié et non modifié).

Cette courbe montre de façon très claire que le rendement de décoloration augmente au fur et à mesure que le temps s'écoule pour atteindre un état de pseudo-équilibre au bout de 24 h de contact. Ce temps sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests d'adsorption ultérieurs.

A titre comparatif, la modification de fer, a augmenté l'efficacité envers les molécules de BM car ces dernières sont mieux adsorbées sur le fer modifié (efficacité de 88 %), donc nous avons constaté une amélioration de 20% par rapport au fer non modifié. Cela est dû probablement à la différence de structures des solides utilisées.

3.3.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant (BM) sur les deux matrices (fer non modifié et fer modifié) a été modélisée par deux modèles (modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre) en utilisant le logiciel Pro Origin 8.

3.3.1.1.1 Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [170], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation 3.1 suivante :

$$Q = Q_e (1 - e^{-Kt}) \quad (3.1)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg.g^{-1}),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

k : une constante cinétique.

3.3.1.1.2 Modèle pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est développé par Ho et al. [171] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante :

$$Q = \frac{K_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + K_2 \times Q_e \times t} \quad (3.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q: la quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) au temps t,

Q_e : la quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) à l'équilibre

k_2 : une constante cinétique.

Tableau 3.4: Constantes cinétiques d'adsorption des deux adsorbants pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

	Modèle du pseudo-premier ordre		
	Bleu de méthylène		
Adsorbants	K (min^{-1})	Q (mg.g^{-1})	R^2 (%)
Fer non modifié	0,00145	3,291	97
Fer modifié	0,00572	11,53	77,60

	Modèle du pseudo-deuxième ordre		
	Bleu de méthylène		
Adsorbants	K (min^{-1})	Q (mg.g^{-1})	R^2 (%)
Fer non modifié	0,000643	2,831	84
Fer modifié	0,0001	6,97	99,4

Les résultats illustrés dans les tableaux ci-dessus indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du premier ordre était plus proche à

un que ceux du modèle du deuxième ordre pour le fer non modifié. Par contre le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre pour le fer modifié.

3.3.2 Isotherme d'adsorption

Les expériences d'adsorption du BM au pH (3, 6,9) ont été réalisées sur les mêmes produits issus d'EC à base de fer utilisée précédemment.

Les résultats montrant les évolutions de Q (mg.g^{-1}) en fonction $f(C_e)$ sont rassemblés dans les figures 3.28 ci-après.

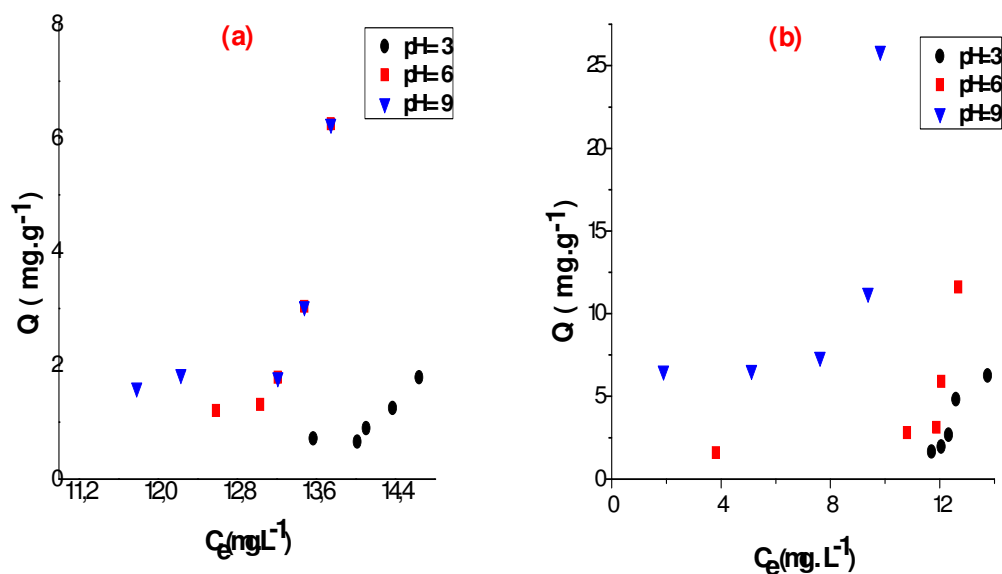


Figure 3.28 : Isothermes d'adsorption du BM sur les deux adsorbants utilisés : (A): Fer non modifié, (B): Fer modifié

Globalement, ces isothermes ressemblent aux courbes de type (S) selon la classification de Giles [172].

Les isothermes d'adsorption montrent que la quantité adsorbée du colorant BM augmente continuellement dans le même sens que la concentration résiduelle.

En milieu basique (pH=9), les quantités adsorbées maximales de BM sont à l'ordre de 25,89 et 6,5 mg.g^{-1} . Celles-ci diminuent lorsque le pH diminue (pH=3), pour atteindre uniquement des valeurs de l'ordre de 6,5 et 1,78 mg.g^{-1} sur les supports (Fer modifié) et (Fer non modifié) respectivement.

L'examen de ces courbes montre que le bleu de méthylène s'adsorbe favorablement en milieu basique (pH = 9) et (pH = 6) qu'en milieu acide (pH =3).

Cette affinité peut être expliquée par la forte force d'interaction électrostatique entre l'adsorbant (boue) (non modifiée et modifiée) qui sont chargées négativement ($pH_{pzc} = 6,14$ et 8) et le colorant positivement ($pH < pK_a = 12$) [173].

En milieu acide ($pH = 3 < pH_{pzc}$) que se soit pour le (Fe non modifié / Fe modifié), l'adsorbant et l'adsorbat sont tous les deux chargés positivement, nous assistons à des interactions répulsives ce qui entraîne des faibles quantités adsorbées.

3.3.2.1 Modélisation des isothermes

Tableau 3.5 : Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM avec le Fer non modifié

		Modèles des isothermes					
		Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		K $mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$	n	R ² %	Q _{max} $mg \cdot g^{-1}$	K $L \cdot mg^{-1}$	R ² %
BM	pH=3	$5 \cdot 10^{-5}$	5,36	86	231	$1,8 \cdot 10^{-2}$	86
	pH=6	$3,8 \cdot 10^{-6}$	5,37	88	1270	$4,2 \cdot 10^{-3}$	49
	pH=9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,96	65	236	$7,6 \cdot 10^{-3}$	59

Tableau 3.6 : Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption du BM avec le Fer modifié

		Modèles des isothermes					
		Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
		K $mg^{1-n} \cdot L^n \cdot g^{-1}$	n	R ² %	Q _{max} $mg \cdot g^{-1}$	K $L \cdot mg^{-1}$	R ² %
BM	pH=3	13,22	1,4	99	14,34	12,53	99
	pH=6	12,06	1,25	99	65	0,38	97
	pH=9	11,31	1,1	99	61,89	0,42	91

Les résultats d'ajustement sont présentés en termes de valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle.

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par le meilleur coefficient de corrélation (R^2), d'une part, et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique, d'autre part.

Globalement, les isothermes sont de type S avec des valeurs de $n > 1$ (paramètre de Freundlich) qui indiquent généralement que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ces conditions, l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie. C'est ainsi que les premières molécules de l'adsorbat fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à travers l'attraction latérale en donnant une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement

3.4 Evaluation technico-économique du procédé d'EC

Afin d'évaluer énergétiquement notre unité d'électrocoagulation, nous avons procédé au début à la détermination de la dissolution des électrodes par le biais de la notion du rendement faradique. Ensuite, nous avons déterminé la consommation de l'énergie et la consommation d'électrode. Enfin, nous avons terminé par le calcul du coût opérationnel.

3.4.1 Rendement faradique

Le rendement faradique (φ) représente le rapport de ce que produit le courant consommé (ΔM_{exp}) et de ce qui devrait être produit (ΔM_{theo}). Dans le cas présent, on le calcul en faisant le rapport de la quantité de métal dissous sur la quantité de métal devront être dissous selon la loi de Faraday (Equ. 3.1) :

$$\Delta M_{\text{theo}} = \frac{MIt_{\text{EC}}}{nF} \quad (3.3)$$

$$\varphi = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{theo}}} \times 100 \quad (3.4)$$

Avec

ΔM_{theo} : masse théoriquement dissoute en g.

M : masse molaire de l'ion considéré en g.mol^{-1} (27 pour Al ; 56 pour Fe).

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A.

t : durée d'électrolyse en s.

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée (+3 pour Al ; +2 pour Fe).

F : constant de faraday= 96485 C.mol^{-1} .

Les histogrammes suivants présentent une comparaison entre les électrodes de fer et d'aluminium dans le sens du rendement faradique (anodique) en mode monopolaire (2 électrodes) et bipolaire (4 électrodes).

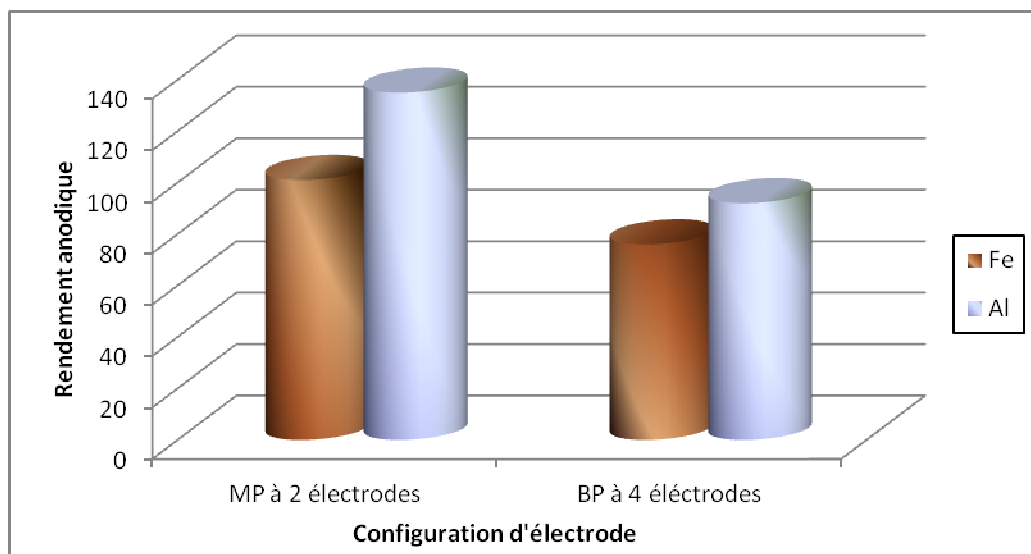


Figure 3.29 : Comparaison entre aluminium (Al) et le Fer (Fe) en le sens du rendement faradique (anodique).

Nous avons un rendement faradique (φ) supérieur à 100% pour les deux électrodes dans le cas monopolaire à deux électrodes. Picard et al.[50] affirme qu'un rendement d'environ 120% attribue à la production d'ions Al^+ . Préalablement, Mammeri et al.[24] attribuent la surdissolution anodique à la corrosion par piquuration suite à la présence des ions chlorures.

Nous remarquons que le fer a un rendement légèrement faible par rapport à l'aluminium et que le mode bipolaire présente pratiquement presque trois quart en comparaison avec le mode monopolaire en temps de performance.

3.4.2 Consommation d'énergie et consommation d'électrode

Le processus d'électrocoagulation, tel que développé dans le cadre de notre étude, est moyennement énergivore. La consommation d'énergie et celle d'électrode ont été calculé à partir des formules suivantes (3.5, 3.6) :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{UIt_{\text{EC}}}{V} \quad (3.5)$$

$$C_{\text{électrode}} = \frac{ItM}{nFV} \quad (3.6)$$

Avec

$C_{\text{énergie}}$: La consommation d'énergie (kWh.m^{-3}).

U : Le voltage dans la cellule en volt (V).

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A.

V : Volume de solution traité en m^3 .

t_{EC} : le temps d'électrocoagulation.

Le calcul de $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{électrode}}$ pour les différentes configurations (MP à 2 électrodes et BP à 4 électrodes) sont motionnées dans le tableau 3.7 ci-après :

Tableau 3.7 : Les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation

Colorant	Fer				Aluminium			
	MP		BP		MP		BP	
BM	$C_{\text{énergie}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{électrode}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{énergie}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{électrode}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{énergie}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{électrode}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{énergie}}$ (kWh/m^3)	$C_{\text{électrode}}$ (kWh/m^3)
	10	19,26	1,66	0,193	16,75	0,621	11,11	0,248

D'après ce tableau, il apparait que lors de l'opération en mode monopolaire, les électrodes en aluminium sont plus énergivores que celles du fer. Ces résultats sont confirmés par Bayramoglu et al [28], qui ont démontré que le fer induit une plus faible consommation d'énergie alors que l'aluminium conduit à une plus faible consommation des électrodes mais plus cher en coût d'utilisation. Pour le mode bipolaire la consommation d'énergie est pratiquement la même pour les deux types d'électrodes, elle est de l'ordre de quelques kWh/m^3 à la fin du traitement.

3.4.3 Coût opérationnel

La consommation d'énergie et la consommation des électrodes sont des paramètres très importants dans le processus d'électrocoagulation, elles sont prises en considération dans le calcul du coût de fonctionnement soit en dinars par litre de solution traité ou dinars par quantité de colorant éliminé. Les autres coûts tels que la main d'œuvre, l'entretien, déshydratation des boues et autres dispositions sont supposées fixes et ne sont pas incluses dans les calculs [121 ; 174].

$$\text{Coût opérationnel} = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{électrode}} \quad (3.5)$$

Où $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{électrode}}$ sont la consommation par quantités de soluté (BM) éliminée ou par m^3 de solution traitée, lesquelles sont obtenues expérimentalement. Les variables a et b sont obtenus du prix du marché Algérien de juillet 2015 et il est comme suit :

-a : Prix de l'énergie électrique 4,17 Da/kWh. m^{-3} .

-b : Prix du matériel de l'électrode 100 Da/Kg pour l'aluminium et 47 Da/Kg pour le fer (Tableau 3.8)

Tableau 3.8 : les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation

Colorant	Coût opérationnel (Da/Kg)			
	Fer		Aluminium	
BM	MP	BP	MP	BP
		945,22	15,71	116,68

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination d'un colorant cationique à l'aide du procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes d'aluminium et de fer, et par la suite de tester les boues produites par l'électrocoagulation dans l'adsorption de bleu de méthylène.

Dans la première étape de notre étude, nous avons appliqué le procédé d'EC pour le traitement d'une solution synthétique préparée à partir d'un colorant qui est le bleu de méthylène.

Au cours de cette première étape, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le taux d'élimination de bleu de méthylène par le procédé d'électrocoagulation. Nous avons déduit que les paramètres tels que : la salinité de la solution, la densité du courant appliqué, le type d'électrolyte, la vitesse d'agitation, le pH initial du milieu, la charge initiale en colorants, la distance inter-électrodes, la configuration d'électrode et la géométrie de réacteur, influençaient l'efficacité du traitement.

Les résultats expérimentaux ont prouvé :

- Qu'une conductivité élevée est favorable pour haute performance du procédé d'électrocoagulation.
- Une densité du courant de $35,08 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ jugée suffisante pour un traitement efficace
- Que les niveaux les plus élevés de décoloration sont à un pH= 6 avec des électrodes en fer et un pH= 5 avec les électrodes en aluminium.
- Que la concentration $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ donne un meilleur rendement de décoloration par rapport aux autres concentrations (100 et $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) .Cette diminution d'abattement de décoloration est due fort probablement à la formation insuffisante des complexes d'hydroxydes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de colorant présent à des concentrations élevées.

- Une distance de 1 cm séparant l'anode et la cathode donne des taux d'abattement intéressants de l'ordre de 98,69% et 88,33% pour les électrodes en fer et en aluminium respectivement.
- L'électrocoagulation en mode bipolaire (4 électrodes) permet de réduire le temps nécessaire pour une bonne élimination par rapport à l'électrocoagulation en mode monopolaire (2 électrodes).
- Le réacteur cylindrique plus performant que le réacteur rectangulaire.

Le précipité formé par l'EC a fait l'objet d'une analyse DRX et une visualisation en microscope électronique à balayage ainsi qu'une analyse par fluorescence par rayon X.

L'étude en DRX des structures a montré la présence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sous deux formes structurales (Nordstrandite, Bayerite) pour la poudre vierge. Mais en présence de BM, nous avons obtenu la forme structurale diaspore. Nous avons également constaté la présence de magnétite pour le Fe seul (en absence de BM) et magnétite et la goethite pour le (Fe+BM). L'analyse des floccs par MEB montre une structure non définie pour le Fe et le (Fe+BM). Par contre dans le cas de l'électrode d'aluminium les images de MEB ont montré une structure grumeleuse. L'analyse élémentaire des produits séchés révèle la formation d'un complexe de colorant avec l'hydroxyde de fer. A partir de spectre infra-rouge, nous avons conclu que les sous produits de l'EC peuvent être des oxydes de fer (Fe-O) dans le cas des électrodes de fer et des oxydes (Al-O) et hydroxydes d'aluminium (Al-O-H) dans le cas des électrodes d'aluminium.

Dans la deuxième étape de notre étude, nous avons testé les poudres produites à base de fer par électrocoagulation en adsorption pour l'élimination de colorant (BM). Les résultats des isothermes montrent que les molécules de BM sont mieux adsorbées sur la matrice (fer modifié) avec des quantités d'adsorption de $25,89 \text{ mg.g}^{-1}$ que sur celle (fer non modifié) qui présente des quantités d'adsorption de l'ordre de $6,5 \text{ mg.g}^{-1}$ en milieu basique (pH = 9) et proche de neutre (pH = 6).

La modélisation des résultats expérimentaux montre que le modèle de Freundlich représente mieux les isothermes d'adsorption de BM pour les deux adsorbants dans toute la gamme de pH étudié.

Au terme de la consommation d'énergie totale « fournie », nous avons une différence claire entre l'aluminium et le fer (16,75 et 10 KWh.m⁻³) dans le cas de mode monopolaire à deux électrodes tandis qu'elle est semblable dans le cas de mode bipolaire à quatre électrodes, de l'ordre de 1,66 KWh.m⁻³ pour les électrodes en fer et environ 11,1 KWh.m⁻³ pour les électrodes en aluminium. Les électrodes en aluminium sont plus énergivores que celles du fer.

Le travail présenté ici a évidemment une durée limitée et est loin de venir à bout des problèmes envisagés. Sa prolongation devrait nous sembler porter sur les points suivants :

- ✓ Des essais complémentaires devraient être effectués en laboratoire mais en mode continu cette fois, afin de déterminer l'efficacité du système dans ce mode opératoire.
- ✓ Faire une étude hydrodynamique de l'électrolyseur.
- ✓ La réalisation à l'échelle pilote est aussi conseillée, afin de tester à long terme la robustesse et l'efficacité du procédé ainsi que la durée de la vie des électrodes.
- ✓ Une étude de possibilité de valorisation des boues d'électrocoagulation. On pense à une séparation des métaux du floc par une dissolution acide de l'ensemble suivi d'une filtration. Il est quand même nécessaire d'étudier les possibilités de valorisation en fonction des métaux impliqués. Un épandage de boues contenant uniquement du fer n'est pas néfaste comparé aux autres métaux
- ✓ Réaliser une étude économique approfondie notamment concernant le coût total de l'opération qui inclura les coûts directs tels que : électricité, matériel nécessaire (électrodes, réactifs chimiques...etc.), réacteur et son dimensionnement...etc., ou indirects tels que la maintenance

REFERECES

1. OMS/UNICEF., " Global Water Supply And Sanitation Assessment Report ". World Health Organisation And United Nations Children's Fund, USA 2011.
2. Bell, J., Buckley, C., " A traitement textile dye in the anaerobic baffled reactor Water ", " Water Sci, Technol, (2003), V 29, 129-134.
3. Bouras, O., " Propriétés adsorbantes d'argiles pontes organophiles synthèse et caractérisation ", Thèse de doctorat, (2003), université de Limoge (Limoge).
4. Pillre, F., Gaey, JF., " Document pour la médecine de travail " (2001), p 85 : 336.
5. Zidane, F., Berrada, B., Lekhlif, B., Lounes, M., Blais, JF., " Performances d'un biofiltre à garnissage plastique pour le traitement d'effluents fortement contaminées en phénol, cadmium et chrome", Journal Environmental Science, V. 5, (2006), 121-129.
6. Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.N., Leclerc, J.P., Yaacoubi, A., Benhammou, A., Nejmeddine, A., " Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater ", Chem. Eng. Process V. 44, (2005), 1421–1426.
7. Carmona, M., Khemis, M., Leclerc J.P., Lopicque, F., " A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique ", Chemical Engineering Science ,(2006),V. 61, 1233-1241
8. Heidmann, I., Calmano, W., " Removel of Cr(VI) from model wastewater by electrocoagulation with Fe electrodes ", Separation and Purification Thecnologie, (2007), V.61, 15-41
9. Bensaid, J., " Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium ", Thèse de Doctorat d'Etat, (2009), Université Mohamed V,(Rabat).
10. Bennajah, B., Gourich, B., Essadki, A.H., Vial, CH., Delmas, H., " Defluridation of Morocco drinking water by electrocoagulation/ electroflotation in an electrochemical external_loop airlift reactor ", Chemical Engineering Journal (2009), V. 148, 122-131.
11. Zongo, I., Maiga, A.H., Wéthé, J., Valentin, G., Leclerc, J.P., Paternotte, G., Lopicque, F., " Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes:Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance ", Journal of Hazardous Materials, (2009), V. 169, 70–76.

12. Persin, F., et Rumeau, M., " Le traitement électrochimique des eaux et des effluents Tribune de l'eau ", (1989), V .42, 45-54.
13. Ricordel, C., Darchen, A., Hadjiev, D., " Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses ", Separation and Purification Technology, (2010), V. 74, 342-347.
14. Balla, W., Essadki, A.H., Gourich, B., Dassa, A., Chenik, H., Azzi, M., " Electrocoagulation/Electroflotation Of Reactive, Disperse And Mixture Dyes In An External-Loop Airlift Reactor ", J. Hazard. Mater, (2010), V. 184, 710–716.
15. El-Ashtoukhy, E.S.Z., Amin, N.K., " Removal Of Acid Green Dye 50 From Wastewater By Anodic Oxidation And Electrocoagulation—A Comparative Study ", Journal Of Hazardous Materials, (2001), V.166 113–119.
16. Phalakornkule, C., Sukkasem, P., Mutchimsattha. C., " Hydrogen Recovery From The Electrocoagulation Treatment Of Dye-Containing Wastewater ", International Journal Of Hydrogen Energy, (2010), V.35, 10934-10943.
17. Kumar, P.R., Sanjeev. C., Kartic, C.K., Mahajan. S.P., " Removal Of Arsenic From Water By Electrocoagulation", Chemosphere,(2004), V.55 1245-1252.
18. Hansen, H.K., Nunez, P., Raboy, D., Schipacasse, I., Grandon, R., " Electrocoagulation In Wastewater Containing Arsenic: Comparing Different Process Designs ", Electrochimica Acta, (2007), V.52, 3464-347.
19. Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., " Detoxification And Discoloration Of Moroccan Olive Oil Mill Wastewater By Electrocoagulation ". Journal Of Hazardous Materials, (2010), V. 174, 807-812.
20. Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., " Detoxification Of Olive Mill Wastewater By Electrocoagulation And Sedimentation Processes ", J. Hazard. Mater,(2007), V.142, 58-67.
21. Ghernaout, D., Mariche, A., Ghernaout, B., Kellil, A., " Electromagnetic treatment-doubled electrocoagulation of humic acid in continuous mode using response surface method for its optimisation and application on two surface waters ", Desalination and Water Treatment, (2010), V.22, 311–329.
22. Ghernaout, D., Ghernaout, B., Boucherit, A., Naceur, M.W., Khelifa, A., Kellil, A., " Study on mechanism of electrocoagulation with iron electrodes in idealized conditions and electrocoagulation of humic acids

- solution in batch using aluminium electrodes ", *Desalination and Water Treatment* , (2009), V.8, 91–99.
23. Ramdani, A., Taleb, S., Benghalem, A., Ghaffour, N., " Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials ", *Materials Desalination*, (2010), V. 250, 408-413.
 24. Mameri, N., Yeddou, A.R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Bariou, B., " Defluoridation Of Septentrional Sahara Water Of North Africa By Electrocoagulation Process Using Bipolar Aluminium Electrode " *Water Res*, (1998), V.32, 1604–1612.
 25. Hu, C.Y., Lo, S.L., Kuan, W.H., Lee, Y.D., " Simulation The Kinetics Of Fluoride Removal By Electrocoagulation (Ec) Process Using Aluminium Electrodes ", *Journal Of Hazardous Materials*, (2007), V.145, 180–185.
 26. Drouiche, N., Aoudj, S., Hecini, M., Ghaffour, N., Lounici, H., Mameri, N., " Study On The Treatment Of Photovoltaic Wastewater Using Electrocoagulation: Fluoride Removal With Aluminium Electrodes— Characteristics Of Products ", *Journal Of Hazardous Materials*, (2009), V.169, 65–69.
 27. Drouiche, N., Ghaffour, N., Lounici, H., Mameri, N., Maallemi, A., Mahmoudi, H., "Electrochemical Treatment Of Chemical Mechanical Polishing Wastewater: Removal Of Fluoride — Sludge Characteristics — Operating Co", *Desalination*, (2008),V. 223, 134–142.
 28. Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O., Sozbir, M., " Operating Cost Analysis Of Electrocoagulation Of Textile Dye Wastewater ", *Separation And Purification Technology*, (2004), V.37, 117-125.
 29. Mollah, M.Y.A., Pathak, S.R., Patil, K.P., Vayuvegula, M., Agrawal, T.S., Gomes, J.A.G., Kesmez, M., Cocke, D.L., " Treatment Of Orange li Azo-Dye By Electrocoagulation (Ec) Technique In A Continuous Flow Cell Using Sacrificial Iron Electrodes ", *Journal Of Hazardous Materials*, (2004), V.109, 165-171.
 30. Proux C., " Enlèvement du phosphore par procédé d'électrocoagulation. Le cas d'une unité de traitement pour résidences isolées ", *Mémoire de maîtrise ès sciences*, (2008), l'Université Laval de QUÉBEC.
 31. Godart, H., " Eaux de distribution Clarification ", *Techniques de l'Ingénieur, traité construction*, (2000), C5199, 1-15.
 32. Liu, R., and Tang, H., " Oxidative discoloration of direct light red F3B dye at natural manganese mineral surface ", *Wat. Res*, (2000), V.34, 4029-4035.

33. Hernández De León, H. R., " Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable ", Thèse de Doctorat, (2006), Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (France).
34. Amirtharajah, A., O'Mella, C. R., " Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation ", Chapitre 4, Water quality and Treatment: a Handbook of community Water Supplies, (1990), 4th edition, 269-365.
35. Tchobanoglous, G., Schroeder, E. D., " Water Quality ", Addison-Wesley Publishing Company, (1987), Reading Massachusetts: 768.
36. Holt, P.K., Barton, G.W., Mitchell, C.A., " The Future For Electrocoagulation As A Localised Water Treatment Technology ". Chemosphere, (2005), V.59, 355-367.
37. Savas Koparal, A., Ogutveren, U.B., " Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation ", Journal of Hazardous Materials, (1989), V.45, 83-94.
38. Szpyrkowicz, L., " Hydrodynamic effects on the performance of electrocoagulation/electro-flotation for the removal of dyes from textile wastewater ", Industrial and Engineering Chemistry Research, (2005), V.44, 7844-7853.
39. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., Cocke, D.L., " Electrocoagulation (EC)-Science and Applications ", Journal Of Hazardous Materials, (2001), V.84, 29-41.
40. Labanowski J., " Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation ", Thèse de Doctorat, (2004), Université de Limoge, (France).
41. Stuart, F.E., " Electronic principal of Water purification ", The new England Wat. Works Assoc., (1946), 60 : 236 – 242.
42. . Harries, J.T., (1909), US Patent n° 93 7210.
43. Youchun, Z., Dunwen, L., You gqi, Z., Jianmin, L., Mei qiang, L., " The study of the electrolysis coagulation process using insoluble anodes for treatment of printing and dyeing wastewater ", Water – heat, (1991), V.6, 227 – 236.
44. Bollina., "Possibilities of the electric coagulator for water treatment", Water and Sewage, (1947), V. 3, 21-25.
45. Lhadi, E.K, El krati, M. A., " Epuration physico – chimique des rejets liquides de l'industrie textile ", L'eau, l'industrie, les nuisances N° 214.

46. Sadek, S., " An electrochemical method for removal of phosphates from waste waters", Federal Water Quality Administration of United States. Dept of Inter, (1970), 673.
47. Foyn. E., " chemical and biological aspects of sewage in inner oslofjord ", Waste disposal en the Marine Environnement, (1963), 279.
48. Beck, E.G., Giannini, AP., Ramirez, E.R., " Electrocoagulation clarifies food wastewater ", Journal of Hazardous Materials, (1974), food technol 28,2, 18 – 22.
49. Strokach, P.E., Stipe henko, V.A., Bilaya, V.P., " A Study of waters purification in an electrolyser with an aluminium anode ", Electrochemistry in Industrial Processing and Biology, (1975), V.4, 39-46.
50. Picard, T., " Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation ", Thèse de doctorat, (2000), universités de Limoges, (France).
51. Naomi, P., Barkle, Y., Clifton, P., Tracie W., " Emerging Technology Summary Environmental Protection Agency ". Thèse de doctorat (2000).
52. Ibanez, J.G., Singh, M.M., Szafran, Z., " Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment. Part 4. Color removal of sinutai led wastewater by electrocoagulation. electroflotation ", Journal of chemical Education (1998), V.34, 1040.1048
53. Deffontaines, S., Foures, M., " Tmivel px (2001) Recents Progrès en génie des procédés. " Wat. Res., V.15, N 86.
54. Picard, T., Peuillade, G., Mazet, M., and Vanderstan dam, C., " Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes ", J.Environ. Mont, (2002), V.2, 77- 80.
55. Xueming, C., Guohua, C., Po lock, Y., " Separation of pollutants from restaurant waste water by electrocoagulation " , Chemosphere, (1999), V.5, 65 – 76.
56. Zodi, S., Louvet, J.N., Michon, C., Potier, O., Pons, M.N., Lopicque, F., Leclerc, J.P., " Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of nonbiodegradable organic pollution and arsenic ", Separation and Purification Technology, (2011), V. 81, 62-68.
57. Martinez, F " Tratamiento de aguas residuales industriales mediante electrocoagulación y coagulación convencional. ", Memoria al grado de doctor en ingeniera química ., (2007), p258.

58. Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., " A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation ", *Colloids Surface*, (2002), V. 221, 248-223.
59. Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B., Kim, S., " Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process ", *Desalination*, (2002), V. 150, 165–175.
60. Rai, D., Sass, B.M., Moore, D.A., " Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide ", *Inorganic Chemistry*, (1987), V. 26, 345–349.
61. Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S., " Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with Multiple Electrodes: Bipolar and Monopolar Configurations ", *J.Hazard.Mater.*, (2007), V. 141, 653-661.
62. Irdemez, S., Demircioglu, N., Yildiz, Y.S., Bingül, Z., " The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes ", *Separation and Purification Technology*, (2006), V. 52, 218- 223.
63. Poon, C.P.C., " Electroflotation for groundwater decontamination ", *J.Hazard.Mater.*, (1997), V.55, 159-170.
64. Eary, L.E., Rai, D., " Chromate removal from aqueous waste by reduction with ferrous iron ", *Environ. Sci. Technol*, (1988), V.22, 241-248.
65. Chen, G., " Electrochemical technologies in wastewater treatment ", *Separation and Purification Technology*, (2004), V.38, 41-11.
66. Kobya, M., Taner, O.C. et Bayramoglu, M., " Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes ", *Journal of Hazardous Materials*, (2003), V. 100, 163–178.
67. Chairungsi N, K., Jompatong, P., , Suebasakwong, W., Sengpracha, W., Phutdawong, D., Buddhasukhq, w., " Electrocoagulation of quinone pigments.", *Molecules*, (2006), V. 11, 514-522.
68. Vik, E.A., Carlson, D.A., Eikum, A.S., Gjessing, E.T., " Electrocoagulation of potable water ", *Water Research*, (1984), V. 18, 1355-1360.
69. Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., Mitchell, C.A., " Electrocoagulation as a wastewater treatment ", *The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event*, (1999), V.67, 23-26.

70. Garrote, I., Bao, M., Castro, P., Bao M.J., " Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process," Water Research., (1995), V. 29, 2605-2608.
71. Jordao, C.P., Pereira, J.L., Jham, G.N., " Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the state of Minas Gerais, Brazil ", The Science of the Total Environment, (1997), V.207, 1.11.
72. Kobya, M., demirbas, E., Can, O. T., Bayramoglu, M., " Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation ", Journal of Hazardous materials, (2006), V.132, 183-188.
73. Yu, M.J., Koo, J.S., Myung, G.N., Cho, Y.K., Cho, Y.M., " Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal ", Science and Technology, (2005), 51, 231-239.
74. Grotured, O., Smoczynski L., " Phosphorus removal from water by means of electrolysis ", Water Research., (1986), V,20, 667-669.
75. Barkley N.O., Farrell, C., Williams, T., " EPA Emerging summary – Electropure alternating CUITent electrocoagulation ", Document EP, Environmental Protection Agency, OH, Cincinnati, A/540/S-93/504.
76. Sakakibara, y., Nakajima, H., " Phosphate removal and recovery by a novel electrolytic process ", Water Science and Technology, (1995), V. 46(11-12), 147-152.
77. Pouet, M.F., Grasmick, A., " Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation ", Water Science and Technology, (1995), V. 31, 275-283.
78. Pretorius, W., Johannes, W.G., Lempert, G.G., " Electrolytic iron flocculant with a bipolar electrode in series arrangement ", . Water South Africa, (1991), V.17, 133-138.
79. Bayramoglu, M., Kobya, M., Eyvaz, M., Senturk, E., " Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater ", Sep. Purif. Technol, (2006),V.51, 404-408.
80. Golder, A. K., Samanta, A. N., Ray, S., " Removal of chromium by electrocoagulation with multiple electrodes : Bipolar and monopolar configurations ", Journal Hazardous Materials, (2006), V. 653-661.
81. Ayhan, I., Şengil, özacar, M., " Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes ", J. Hazard. Mater., (2006), V. 137, 1197-1205.

82. Chen, X., Chen, G., Yue, P. L., " Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation ", *Sep. Purif. Technol.*, (2000), V. 19, 65-76.
83. Farias, A., " La clarification du jus de pomme par électroflottation ", *Mémoire de maître ès sciences.*, (1999), Université Laval.
84. Pouet, M.F., Grasmick, A., " Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation ", *Water Science and Technology.*, (1995), V. 31 (3-4), 275-283.
85. Chen, X., Chen, G., Yue, P.L., Brizard, Y., Lahitte, C., " Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation ", *Chem. Eng. Sci.*, (2002), V. 57, 2449–2455.
86. Bard, A.J., Faulkner, L.R., " Electrochimie, principe, méthodes et applications ", Masson edition, (1983), 78595, 2-225.
87. Mouedhen, G., Feki, M., De Petris Wery, M., Ayedi, H. F., " Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process ", *J. Hazard. Mater.*, (2007),.....
88. Moreno, H.A., Cocke, D.L., Gomes, J.A.G., Morkovsky, P., Parga, J.R., Peterson, E., Garcia, C., " Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes ", *ECS Transactions.*, (2007),V.6, 1-15.
89. Solak, M., Kihç, M., Yazici, H., Sencan, A., " Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems ", *Journal of Hazardous Materials.*, (2009), V. 172, 345-352.
90. Bensadok, K., Benammar, S., Lopicque, F., Nezzal, G., " Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes ", *Journal of Hazardous Materials*, (2008), V. 152, 423 – 430.
91. Yilmaz, A., Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M., Keskinler, B., " The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method ", *Journal of Hazardous Materials*, (2005), V. B125, 160-165.
92. Can, O.T., Koby, M., Demiebas, E., Bayramoglu, M., " Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation ", *Chemosphere.*, (2006), V. 62, 181-187.
93. Ogutveren, U.B., Gonen, N., Koparal, S., " Removal of dye stuffs from wastewater: electrocoagulation of Acilan Blau using soluble anode ", *J. Environ. Sci. Health.*, (1992), V. A27 (5), 1237–1247.

94. Lin, S.H., Peng, C., " Treatment of textile wastewater by electrochemical method ", *Water Res.*, (2000), V. 28 (2), 277–282.
95. Debillemont, P., " Eaux résidaires: Traitements biologique et physicochimique " *Récents Progrés en Génie des Procédés*, (1996), V. 10, 129-136
96. Vlyssides, A.G., Israilides, C.J., " Electrochemical oxidation of a textile dye and finishing wastewater using a Pt/Ti electrode " *J. Environ. Sci. Health*, (2001) , A33 (5), 847-862.
97. Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., Daniele, S., De Faveri, M.D., " Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes ", *Ind. Eng Chem Res.*,(2005),V.39, 3241-3248.
98. Gurses, A., Yalcin, M., Dogar, C., " Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables ", *Waste Manage.*, (2002), V.22(5), 491–499.
99. Daneshvar, N., Ashassi-Sorkhabi, H., Tizpar, A., " Decolorization of Orange II by electrocoagulation method ", *Sep. Purif. Technol.*, (2008), 31 (2), 153-162.
100. Fernandes, A., Morao, A., Magrinho, M., Lopes, A., Goncalves., " Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7", *Dyes Pigm.*, (2004), V. 61 (3), 287- 296.
101. Fan, L., Yang, F., Yang, W., " Performance of the decolorization of an Azo dye with bipolar packed bed cell ", *Sep. Purif. Technol.*, (2007), V.34, 89–96.
102. Golder, A.K., Hridaya, N., Samanta, A.N., Ray, S., " Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes ", *J. Hazard. Mater.*,(2005), V. 127, 134-140.
103. Yang, C.L., McGarrahan, J., " Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization ", *J. Hazard. Mater*, (2005), V. B127 (1-3), 40-47.
104. Wang, B., Kong, W., Ma, H., " Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode ", *Journal of Hazardous Materials.*, (2007), V.B 146, 295–301.
105. Daneshvar, N., Khataee, A.R., Amani Ghadim, A.R., Rasoulifard, M.H., " Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC) ", *Journal of Hazardous Materials*, (2007), V. 148 (3), 566-572.
106. Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, Ch., Markaoui, M., "Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous

- electrocoagulation process ", Chemical Engineering Journal., (2009, b), V. 149, 207-214.
107. Essadki, A.H., Bennajah, M., Gourich, B., Vial, Ch., Azzi, M., Delmas, H., " Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor- Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study "Chem. Eng. Proc., (2007), In press.
 108. Aoudj, S., Khelifa, A., Drouiche, N., Hecini, M., Hamitouche, H. " Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry ", Chem. Eng. Process., (2010), V. 49 (11), 1176-1182.
 109. Martinez-Huitle, C.A., dos Santos, E.V., Medeiros de Araújo, D., Panizza, M., " Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent, Journal of Electroanalytical ", Chemistry Volume., (2012), 674, 103-107.
 110. Jung, K.W., Hwang, M.J., Park, D.S., Ahn, K.H., "Combining fluidized metal-impregnated granular activated carbon in three-dimensional electrocoagulation system: Feasibility and optimization test of color and COD removal from real cotton textile wastewater ", Separation and Purification Technology., (2015), V. 146, 154–167.
 111. Heidmann, I., Calmano, W., " Removal Of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) And Cr(VI) Present In Aqueous Solutions By Aluminium Electrocoagulation ", Journal Of Hazardous Materials.,(2008), V. 152, 934–941.
 112. Escobar, C., Soto-Salazar, C., Toral, M.I., " Optimisation Of The Electrocoagulation Process For The Removal Of Copper, Lead And Cadmium In Natural Waters And Simulated Wastewater ", Journal Of Environmental Management., (2006), V. 81, 384-391.
 113. Kurt, U., Apaydin, O. M. et Gonullu, T., "Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process", Journal of Hazardous Materials., (2007), V.143, pp.33–40.
 114. Parama Kalyanin, K.S., Balasubramanian, N., Srinivasakannan, C., " Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation ", Chemical Engineering Journal., (2009), V.151, . 97–104.
 115. Adhoum, N., Monser, L., Bellakhal, N., Belgaied, J.-E., " Treatment of electroplating wastewater containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by electrocoagulation ", J. Hazard. Mater., (2004 B), V. 112, 16, 207–213.
 116. Inan, H., Dimoglo, A., Simsek, H., Karpuzcu, M., " Olive Oil Mill Wastewater Treatment By Means Of Electrocoagulation ", Separation And Purification Technology., (2004), V. 36, 23-31.

117. Inan, H., Dimoglo, A., Simsek, H., Karpuzcu, M., " Olive Oil Mill Wastewater Treatment By Means Of Electrocoagulation ", Separation And Purification Technology., (2004), V. 36, 23-31.
118. Tezcan, U., Ugur, S., Koparal, A.S., Bakir Ogutvreren, U., " Electrocoagulation Of Olive Mill Wastewaters ", Separation And Purification Technology., (2006), V. 52, 136-141.
119. Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S., " Detoxification Of Olive Mill Wastewater By Electrocoagulation And Sedimentation Processes ", J. Hazard. Mat., (2007), V.142, 58-67.
120. Zuo, Q., Chen, X., Li, W., Chen, G., " Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water ", Journal of Hazardous Materials., (2008) V. 159, 452-457.
121. Ghosh, D., Medhi, C.R., Purkait, M.K., " Treatment Of Fluoride Containing Drinking Water By Electrocoagulation Using Monopolar And Bipolar Electrode Connections ", Chemosphere., (2008), V.73, 1393-1400.
122. Camilleri, C., " Les techniques de flottation- Application à l'épuration des eaux usées industrielles et urbaines et à la préparation des eaux potables ", Tribune Cebedeau., (1980), V. 33, 497-505.
123. Chen, L., Sheng, L., Lin, L., " Electrocoagulation Of Chemical Mechanical Polishing (Cmp) Wastewater From Semiconductor Fabrication ", Chemical Engineering Journal.,(2003), V. 95 , 205-211.
124. Chou, W.L., Wang, C.T, Hung, K.Y., " Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processe ", Journal of Hazardous Materials., (2009), V. 167, 467-474.
125. Ugurlu, M., Gurses, A., Dogar, C., Yalcin, M., " The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation", Journal of Environment Management, (2007), V.22, 52–61.
126. Shafaei, A., Rezayee, M., Arami, M., Nikazar, M., " Removal of Mn⁺² ions from synthetic wastewater by electroagulation process ". Desalination., (2010) V. 9959, 1-6.
127. Kobya, M., Demirbas, E., Dedeli, A., Sensoy, M.T., " Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes ", Journal of Hazardous Materials., (2010), V. 173, 326-334.
128. Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Moosazadeh, M., " Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrode for removing hardness from drinking water ", Desalination., (2010), V. 255, 67-71.

129. Labanowski, J., Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., " Study Of Organic Matter During Coagulation And Electrocoagulation Processes: Application To A Stabilized Landfill Leachate ", *Journal of Hazardous Materials.*,(2010), V. 179, 166-172.
130. Kongjao, S., Damronglerd, S., Hunsom, M., " Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants in tannery wastewater by using electrocoagulation technique ", *Korean journal of chemical engineering.*, (2008), V. 25, 703–709.
131. Mahesh, S., Prasad, B., Mall, I.D., Mishra, I.M., " Electrochemical degradation of pulp and paper mill waste water. Part 1. COD and color removal ", *Ind. Eng. Chemical Resource.*, (2006), V. 45, 2830–2839.
132. Ben Mansour, L., Ksentini, I., Elleuch, B., " Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation ", *Desalination.*, (2007), V. 208 , 34–41.
133. Zaied, M., Bellakhal, N., " Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry ", *Journal of Hazardous Materials.*, (2009), V. B 163, 995–1000.
134. Xu, X., Zhu, X., " Treatment of refractory oily wastewater by electrocoagulation process ", *Chemosphere*, (2004), V.56, 889-894.
135. Canizares, P., Martinez, F., Carmona, M., Lobato, J., Rodrigo, M.A., " Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes ", *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, (2007), V. 44, 8171-8177.
136. Abuzaid, N.S., Bukhari, A.A., Al-Hamouz, Z.M., " Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation ", *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.*, (1998), V. 33, 1341-1358..
137. Khemis, M., Leclerc, J.P., Tanguy, G., Valentin, G., Lopicque, F., " Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model ", *Chem. Eng. Sci.*, (2006), V. 61, 3602–3609.
138. Fajardo , A.S., Rodrigues, R.F., Martins, R.C., Castro, L.M., Quinta-Ferreira, R.M., " Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode ", *Chemical Engineering Journal.*, (2015), V. 275, 331–341.
139. Evangelos Gatsios et John N Hahladakis et Evangelos Gidarakos., " Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of real industrial wastewater from toxic metals ", *Journal of Environmental Management* V., 154 (2015) 117–127.

140. SavasKoparal, A., Ogutveren, U.B., " Removal of nitrate from water by electro reduction and electrocoagulation ", Journal of Hazardous Materials., (2002),V.36, 83-94.
141. Jumpatong, K., Phutdhawong, W., Buddhasukh, D., " Dechlorophyllation by Electrocoagulation ", Geoderma, (2006), V.116, 156-162.
142. Assein, M., " utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique ", thèse de Maitre és Science., (2007), université du Québec.
143. Vandevenne, L., " Procédé de traitement des emulsions uses d'huile soluble, la technique de l'eau de l'assainissement ", (1978), 27-45.
144. Dechow, F.J., " *Separation and purification techniques in biotechnology* ", Noyes Publications, (1989).
145. Ruthven, D. M., " Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids ", Molecular Sieves., (2008),V. 7, 1–43.
146. Edeline, F.L., " l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux ", (1998), Ed Cebedoc Sprl,Liège.
147. Masschelein, W.J., " Processus unitaires du traitement de l'eau potable ", (1998), Ed Cebedoc Sprl,Liège
148. Ubago-perez, R., Carrasco-Marin, F., Fairen Jimenez, D., Moreno-Castilla, C., " Granular C.and monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones " Microporous and Mesoporous Materials., (2006), V. 92 , 64-70.
149. Tchobanoglous, G., Burton, F., Stensel, H.D., " Wastewater Engineering : Treatment and reuse Metcalf ", J Eddy Inc.fourth edition., (2002).
150. Adamson, A.W.," Physical Chemistry of surface ", 2nd ed Interscience, (1960), New York.
151. Ramiesh, A., Lee, D.j., Wong, J.w., " Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy meals and from wastewater with low-cost adsorbent ", Journal of colloid and Interface Science., (2005), V. 291, 588-592.
152. Cooney, D.C., « Adsorption design for wastewater treatment », Ed. by Lewis Publishers, 190 (1999).
153. Freundlich, H., Kapillarchemie, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909).

154. Langmuir, I., " The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum ", J. American Chemical Society., (1918), V.40,1361-1403
155. Zidane, F., Drogui, P., Lekhlif, B., Bensaid, J., Blais, J.F., Belcadi, S., EL Kacemi, K., " Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation ", Journal of Hazardous Material., (2007), V. 154,1-11.
156. Zidane, F., Rhazzar A., Blais, J.F., Ayoubi, K., Bensaid, J., EL Basri S., KABA, N., Fakhreddine, Q., Lekhlif., B., " Contribution à la dépollution des eaux usées de textile par électrocoagulation et par adsorption sur des composés à base de fer et d'aluminium ", Int. J. Biol. Chem. Sci., (2011),V. 5(4), 1727-1745.
157. Zidane , F., Kaba, N., Bensaid, J., Rhazzar, A., El basri, S., Blais, J.F., Drogui., P., " Treatment the effluents by adsorption-coagulation with compounds of iron and aluminum prepared by indirect electrocoagulation ", J. Mater. Environ. Sci, (2014), In press, 2028-2508.
158. A.K., Kushwaha, Neha Gupta, M.C., " Chattopadhyaya Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota ", Journal of Saudi Chemical Society., (2011), in press
159. Mameri, N., Halet, F., Drouiche, M., Grib, H., Lounici, H., Pauss, A., Piron, D., Belhocine, D., " Treatement of olive mill washing water by ultrafiltration "., The Can. J. Chem. Eng., (2000), V. 78 (3), 590- 595.
160. Can, O.T., Bayramoglu, M., Kobya, M., " Decolorization Of Reactive Dye Solutions By Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes ", Industrial and Engineering Chemistry Research., (2003), V.42, 3391-3396.
161. Bayramoglu, M., Eyvaz, M., Kobya, M., " Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation : economical evaluation ", Chem. Eng. J., Vol. , (2007),V. 128, 155–161.
162. Ghernaout, D., Naceur, M.W., Ghernaout, B., " A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation" Desalination and Water Treatment., (2011), V. 28, 287–320.
163. Ghernaout, D., Ghernaout, B., " On the controversial effect of sodium sulphate as supporting electrolyte on electrocoagulation process: A review ", Desalination and Water Treatment.,(2011), V.27 , 243.254.
164. Emamjomeh, M.M., Sivakumar, M ., " An Empirical Model For Defluoridation By Batch Monopolar Electrocoagulation/Flotation (Ecf) Process ", Journal Of Hazardous Materials., (2006), V. B 131, 118-125.

165. Aoudjehane, M., Chafou, A., Kellil, A., Aurelle, Y., " Treatment of cutting oil emulsion by EC with iron electrodes ", *Water.Qual.Res.J.Can.*, (2010), V. 45(4), 499-508.
166. Kobya, M., Bayramoglu, M., Ayvaz, M., " Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections ", *Journal of Hazardous Materials.*, (2007),V. 148, 311-318.
167. Asselin, M., Drogui, P., Kaur Brar, S., Benmoussa, S., Blais J.F., " Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process ", *Journal of Hazardous Materials*, (2008), V.151, 446–455.
168. Daneshvar N., Ashassi Sorkhabi H., 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.*, (2004),V. B 112 , 55-62.
169. Sengil, A., Ozacar, M., " The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes ", *J. Hazard. Mater.*, (2009), V. 161, 1369–1376.
170. Lagergren, S., " Zur theorie der sogenannten adsorption gefoester stoffe. *Kunlinga Svenska Vetenskapsakademiens*", *Handlingar.*, (1898), V. 24, 1–39.
171. Ho, Y.S., McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat ", *Can. J. Chemical. Eng.*, (1998),V.76, 822–826.
172. Giles, C.H., Smith, D., Easton, A., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical" *J.Colloid. Int. Sci.*, (1974), V. 47, 755-765.
173. Alberto, C., Almeida, P., Machado, C., Debacher, N.A.," Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco an alternative adsorbent for color removal ",*Progr Colloid Polym Sci.*, (2004),V.128, 278-282.
174. Drouiche, N., Ghaffour, N., Lounici, H., Mameri, N., Maallemi, A., Mahmoudi, H., " Electrochemical Treatment Of Chemical Mechanical Polishing Wastewater: Removal Of Fluoride — Sludge Characteristics — Operating Cost ", *Desalination.*, (2008), V. 223, 134–142.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

UV	: Ultra-violet
BM	: bleu de méthylène
URSS	: Union des républiques socialistes soviétiques
MES	: matière en suspension
CD	: courant direct
CA	: courant alternatif
DCO	: demande chimique en oxygène
DBO ₅	: demande biologique en oxygène au bout de 5 jours.
EF	: électroflottation
PAC	: chlorure de polyaluminium
C _i	: concentration initiale
d _{ie}	: distance inter-électrode
N _{électrode}	: nombre d'électrode
Å	: angström
µm	: micromètre
mV	: millivolt
ppm	: partie par million (mg.L ⁻¹)
min	: minute
mA	: milliampère
mg	: milligramme
cm ²	: centimètre carré
m ²	: mètre carré
S	: siemens
kWh	: kilowatt heure
h	: heure
cps.min ⁻¹	: coups par minutes

APPENDICE. B COURBE D'ETALONNAGE

