République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département du Génie des procédés et environnement



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

En Génie des Procédés

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation électrochimique des Micropolluants Organiques en Solution Aqueuse

Proposé et dirigé par :

Dr. TIR Mohamed

Etudié par :

Mlle. REBOUH Faiza

Mlle. KERICHE Assia

2015-2016



Remerciement



Tous d'abord, je remercie Allah pour le courage et la volonté qu'il m'a donnée pour achever mon travail,

Au terme de ce travail, je tiens particulièrement à cœur de remercier mon promoteur, ***M. TIR Mohamed*** *pour toute l'attention qu'il a accordée Pour l'encadrement, les conseils, la disponibilité et la patience,*

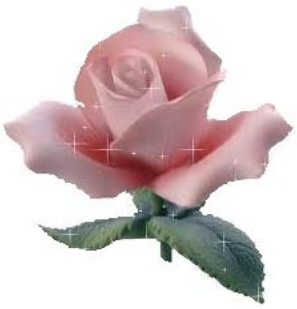
Je remercie pareillement tous les membres du jury qui m'a fait l'honneur d'examiner mon travail.

Je ne saurais également oublier de remercier tous les ingénieurs et les camarades du laboratoire de chimie 3 de hall technologie de l'université de medea pour la bonne humeur et les moments passés ensemble.

Je remercie également ***Mlle H.Kermet-Said*** *pour son aide, et toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenue de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

Je remercie sincèrement tous les enseignants de l'université ***Dr Yahia Fares de Médéa*** *en particulier ceux du génie des procédées qui ont participés à ma formation.*

Merci à toutes et à tous



Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chères parents ***Mohamed*** *et* ***Hadda*** *qui m'ont soutenu avec leurs encouragement à et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.*

A tous les membres de ma famille, surtout :

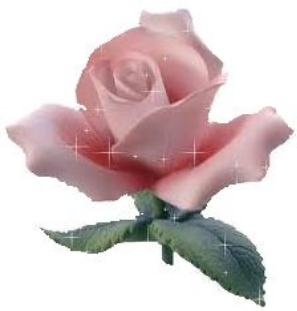
À mes frères ***Rachid,Toufik,Antar,Mourad*** *est leur enfants.*

À mes sœurs ***Warda,Tefaha,Fatima,Barkehem*** *est leur enfants.*

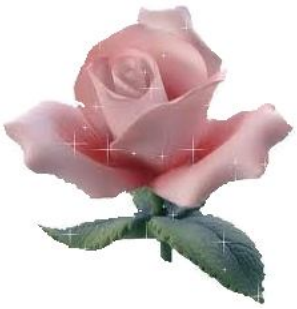
Sans oublier mes amis ***Lwiza, Zineb, Sarah,****…et tous ceux que je ne peux pas citer ici car la liste serait trop longue, un grand merci à* ***Assia*** *pour son aide et aimable assistance.*

A tous mes enseignants et camarades de promotion Génie des procédés.

A tous ceux et celles qui me sont chers.



FAIZA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A ma très chère **Mère (Fatiha)** et à mon cher **Père (Hamoud)** en Gratitude de Leurs dévouements, de leurs soutiens permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation et mon instruction pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes Affectations sans limite.*

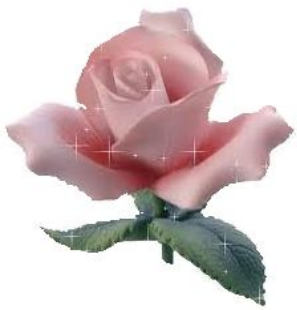
*Ames chers frères, **Khaled (isshak)**, **Abd el nour** et **Seif eddinne**.*

*Amon fiancé **N. Mohamed** et sa famille.*

A tout ma famille sans exception du plus grand au plus petit.

*A mon binôme **Faiza**, A tous mes amis, A tous mes enseignants et camarades de promotion Génie des procédés.*

A tous ceux et celles qui me sont chers.



ASSIA

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLLUTIONS AQUEUSES ET LEUR TRAITEMENT

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante……06

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ANALYTIQUE

Tableau III.1: Propriétés physico- chimique de l'Acide rouge18……...34

Tableau III.2: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale du colorant à λ_{max}=506 nm……39

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.1 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'AR 18 sur les flocs d'hydroxyde de fer…….59

Tableau IV.2 : Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin.. …….63

CHAPITRE I: Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

Figure I.1: synthèse de mauvéine…….....06
Figure I.2: colorants azoïques……..……. 08
Figure I.3: colorant anthraquinonique……...…….08
Figure I.4: colorant indigoïde……08
Figure I.5: colorant xanthène……...……..09
Figure I.6: colorant nitré et nitrosé……09
Figure I.7: colorant phtalocyanine…….……10
Figure I.8: colorant triphénylméthane……..……..10
Figure I.9: colorant développé ou azoïque insoluble…….……11
Figure I.10: colorant de cuve…….12
Figure I.11: colorant direct…….……...13
Figure I.12: colorant à mordant…….13

CHAPITRE II : L'ÉLECTROCOAGULATION

Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation…….....23
Figure II.2: Connexion mono polaire en parallèle..……..…….26
Figure II.3: Connexion mono polaire en série……...26
Figure II.4: Connexion bipolaire…….....27

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ANALYTIQUE

Figure III.1: Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire…….35
Figure III.2: Spectre d'absorption UV/Visible d'acide rouge 18……..38
Figure III.3 : Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour le colorant azoïques Acide rouge18…….....39

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure IV.1: Evolution du pH de la solution d'AR18 au cours du traitement par EC,
C_0 = 50 mg /l, I = 0,3A, V = 500 ml, C_{NaCl} = 2g/l…….....42
Figure IV.2 : Evolution de la tension (DDP) au cours du traitement de la solution d'AR 18

par EC, C_0 = 50 mg /l, I = 0,3 A, V = 500 ml, C_{NaCl} = 2g/l……....42

Figure IV.3 : Effet du pH initial sur la concentration de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, I = 0, 3 A, C_{NaCl} = 2 g/l…….....43

Figure IV.4: Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de la solution traitée d'AR18 par EC, C_0 = 50 mg/l, I = 0, 3 A, C_{NaCl} = 2g/l…….....44

Figure IV.5 : Effet de l'intensité de courant sur la concentration de la solution traitée d'AR18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 2 g/l…….……...45

Figure IV.6 : Effet de l'intensité de courant sur le rendement de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, C_{NaCl} = 2g/l……..….46

Figure IV.7 :Évolution de l'énergie consommée au cours de l'électrocoagulation de l'AR 18,C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, C_{NaCl} = 2g/l……...47

Figure IV. 8 : Effet de la concentration de l'électrolyte (NaCl) sur la concentration de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, I=0,4 A……48

Figure IV.9 : Effet de la concentration de l'électrolyte (NaCl) sur le rendement de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, I = 0,4 A……..…..49

Figure IV.10:Évolution de l'énergie consommée au cours de l'électrocoagulation de l'AR 18,C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, I = 0,4 A……..…..50

Figure IV.11: Effet de la concentration initiale du colorant sur la concentration de la solution traitée par EC, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I=0,4A……...51

Figure IV. 12 : Effet de la concentration initiale de l'AR 18 sur le rendement de la solution traitée par EC, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I= 0,4 A…….52

Figure IV.13: Effet de la température sur la concentration de la solution d'AR 18 traitée par EC. C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I= 0,4A……...…..53

Figure IV.14: Effet de la température sur le rendement de la solution d'AR 18 traitée par EC. C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I = 0,4A…….……...54

Figure IV.15: Spectre UV-Visible de la dégradation de l'AR 18 par électrocoagulation ; C_0 = 100 mg/l, I = 0,4 A, pH= 6-7, C_{NaCl} =1g/l ,T = 22°C…… …….….55

Figure IV .16 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes valeurs de pH, C_0=50 mg/l, I= 0,4A, C_{NaCl} =1g/l……56

Figure IV.17 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes intensités de courant, C_0 =50mg/l, pH=6-7, C_{NaCl} =1g/l……..56

FigureIV.18: Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes concentrations de NaCl, C_0=50mg/l, pH=6-7, I=0,4A……....57

Figure IV.19 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes concentrations de colorant, pH=6-7, I=0,4A, C_{NaCl} =1g/l……..57

Figure IV.20 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes températures, C_0=50 mg/l, pH= 6-7, I=0,4A, C_{NaCl} =1g/l……..58

Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption de Langmuir…….……61

Figure IV.22 : Isotherme d'adsorption de Freundlich……62

Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption de Temkin……62

Liste D’abréviation

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO : Demande biologique en oxygène.

COT : Carbone organique total.

MES : Matières en suspensions.

TDS : Taux de solides dissous.

TAC : Taux alcalimétrique complet. Les métaux lourds,

ABS : Coloration liée à l’absorbance de l’effluent.

SPD : Sous produits de chloration.

THM : Trihalométhanes.

NaCl : Chlorure de sodium.

NaOH : hydroxyde de sodium.

HCl : acide chlorhydrique.

HNO_3 : Acide nitrique.

EC : électrocoagulation.

AR18 : Acide red 18.

$Fe(OH)_2$: Hydroxyde de fer.

RD : rendement de décoloration.

UV : ultra violet visible.

DDP : déférence de potentiel.

.

ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو تطبيق التقنيات الكهروكيميائية من اجل المعالجة والقضاء على ملوثات مجهرية على شكل صبغة موجودة في الماء أو على الأقل الحد من تركيزها في المحلول النهائي. لتحقيق هذا الهدف اخترنا عملية التخثير الكهربائي أحاديه القطب لمعالجه صبغ ازوكى (الحمض الاحمر18) وقد تم اختيار عدة عوامل تجريبية لمعرفه تأثيرها على مردود ازاله لون الصبغ. . اضهرت النتائج المحصل عليه فعاليه طريقه التخثير الكهربائي في ازاله لون الصبغ بنسبه 98% في الظروف المثالية التالية ([colorant] = 50mg/L, I =0,4 A, pH= 6-7, [NaCl] =1g/L , T= 22°C, t 30 min)

وجد من هذه الدراسة ا ن ا ليه الادمصاص يمكن ان توصف بمعادله لنكمور و اللتي تعطي افضل اتفاق مع نتائج التجارب مقارنه مع معادلتي فرند لج و تمكين

الكلمات المفتاحية : الاصبغة الازوكية ،المعالجة، التخثير الكهربائي النمذجة ، الادمصاص

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'application d'une technique électrochimique pour le traitement et l'élimination d'un micropolluant qui est un colorant présenté dans une eau ou au moins de réduire sa concentration dans la solution finale.

Pour aboutir à cet objectif, le procédé d'électrocoagulation en mode mono-polaire a été appliqué pour traiter un colorant azoïque, l'acide red 18. Plusieurs paramètres opératoires ont été choisis pour étudier leurs l'influence sur l'efficacité de traitement).

Sous les conditions optimales obtenues : I= 0,4 A, pH= 6-7, [NaCl] =1g/L, [colorant] = 50 mg/L, T=22°C et 30 min de traitement, le procédé d'électrocoagulation permet d'atteindre des rendements de dégradation de l'ordre de 98%.

Le mécanisme d'électrocoagulation a été modélisé en utilisant des modèles cinétiques. Il a été observé, que le processus d'électrocoagulation suit une cinétique de pseudo-second ordre et que le modèle d'adsorption isotherme de Langmuir s'adapte mieux avec les données expérimentales que les modèles de Freundlich et Temkin.

Mots clés: Colorant Azoïque, Traitement, Électrocoagulation, Modélisation, Isotherme d'adsorption

Abstract

The objective of this work is the application of an electrochemical technique for the treatment and the elimination of a micro -pollutant a dye which is presented in water or at least reduces its concentration in the final solution

To achieve this goal, electrocoagulation process in monopolar mode has been applied to treat an azo dye acid red 18.

Several process parameters were chosen to study their influence on the effectiveness of treatment. At the optimum conditions: I = 0, 4 A, pH = 6-7, [NaCl] = 1g / L, [colorant] = 50 mg/L, T = 22° C and 20 min of treatment time, high color removal 98 % was obtained.

The electro-coagulation mechanism has been modelled using isotherm and kinetics models. It has been observed from the present analysis that the electrocoagulation process follows pseudo-second-order kinetics. The Freundlich isotherm model simulations match satisfactorily with the experimental observations.

Key words: Azo dye, Treatment, Electrocoagulation, Modeling, Adsorption isotherms

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE…….....1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLLUTIONS AQUEUSES ET LEUR TRAITEMENT

I.1. La pollution de l'eau…….....3

I.1.1.Introduction……...3

I.1.2. Définition ……3

I.1.3. Origines de La pollution de l'eau…….....3

I.1.4. Les différents types de Pollution.……..…..4

I.1.4.1. Pollution physique ……..…….4

I.1.4.2. Pollution chimique……...…4

I.1.4.3. Pollution biologique ……4

I.2. Effluents textiles ……4

I.2.1. Définition des colorants……...……5

I.2.2. Classification des colorants ……7

- ❖ Origine naturelle……7
- ❖ Origine synthétique ……..7

I.2.2.1. Classification chimique…….…7

I.2.2.1.1. Les colorants azoïques ……..7

I.2.2.1. 2. Les colorants anthraquinoniques……...8

I.2.2.1.3. Les colorants indigoïdes……8

I.2.2.1.4. Les colorants xanthène……...…9

I.2.2.1.5. Les colorants nitrés et nitrosés…….…..9

I.2.2.1.6. Les phtalocyanines……9

I.2.2.1.7. Les colorants triphénylméthanes……..…10

I.2.2.2.Classification tinctoriale……..…10

I.2.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques……..…11

I.2.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques ……11

I.2.2.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles……11

I.2.2.2.4. Les colorants de cuve……..12

I.2.2.2.5. Les colorants réactifs……...12

I.2.2.2.6. Les colorants directs……12

I.2.2.2.7. Les colorants à mordant……..…13

I.2.2.2.8. Les colorants dispersés……13

I.2.3. Application des colorants…….……13

I.2.4. L'impact des rejets textiles sur l'environnement …….14

I.2.4.1. Les dangers à cour terme ……...14

- ❖ Eutrophisation…….14
- ❖ Sous-oxygénation…… ……...15
- ❖ Couleur-turbidité, odeur …….15

I.2.4.2. Les dangers à long terme ……...15

- ❖ La persistance …… 15
- ❖ Bioaccumulation…….…15
- ❖ Toxicité sur la santé humaine ……16

I.3. Méthodes de traitement des effluents aqueux …….16

I.3.1. Méthodes physiques …….17

- ❖ Adsorption ……...17
- ❖ Filtration sur membrane …….17
- ❖ Coagulation – floculation…….... 17

I.3.2. Méthodes chimiques…….....18

I.3.3. Méthodes biologiques……19

- Méthodes microbiologiques……19
- Méthodes enzymatiques……..19

I.3.4. Méthodes électrochimiques……...19

- Électroflottation……..19
- Electrocoagulation……..19
- Electrofloculation……20

I.4. Conclusion ……...20

CHAPITRE II : L'ÉLECTROCOAGULATION

II.1. Introduction……21

II.2. Historique du procédé électrocoagulation……...21

II.3. Principes de l'électrocoagulation……22

II.4. Réactions aux électrodes……24

II.5. différents types d'électrodes et connexions électriques……..25

II.5.1. Electrodes mono-polaires ……25

- Connexion en parallèle ……...25
- Connexion en série……..26

II.5.2. Électrodes bipolaires……27

II.6. Différents modes de réacteur d'électrocoagulation……27

II.7. Principales lois de l'électrolyse……...28

II.7.1. Loi de Faraday……28

II.7.2. L'énergie consommée……..28

II.8. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation……...29

- Avantage……29
- Inconvénients……..…30

II.9. Cinétique d'électrocoagulation……31

II.9.1 Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)……...31

II.9.2 Modèle de pseudo- deuxième ordre…….32

II.10. Conclusion ……..32

CHAPITRE III : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ANALYTIQUE

III.1. Introduction……32

III.2. Objectif……...33

III.3. Matériels et produits ……..….33

III.3.1. Matériels……..33

III.3.2. Produits utilisés ……..34

III.4. Dispositif expérimental …….35

III.5. Mode opératoire ……36

III.6. Méthode d'analyse ……36

III.6.1. pH mètre ……36

III.6.2. la conductivité électrique ……...36

III.6.3. Principe de la spectroscopie UV-visible…….36

III.6.4. Préparation des solutions aqueuses des colorants……...37

III.6.5. Détermination de la longueur d'onde maximale ……37

III.6.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage, ABS = f(c)……...38

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction……41

IV.2. Evolution du pH et la tension appliquée (DDP) au cours de traitement des solutions d'acide rouge 18 par électrocoagulation…….41

IV.3. Effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'EC…….43

IV.3.1. Effet du pH…….43

IV.3.2. Effets de l'intensité de courant …….....44

IV.3.3. Effets de l'électrolyte, NaCl ……..47

IV.3.4. Effets de la concentration initiale de l'AR 18……50

IV. 3.5. Effet du temps de traitement …….....52

IV.3.6. Effets de la température …….53

IV.4. Etude spectroscopique UV-Visible de l'AR 18…….54

IV.5. Cinétique de dégradation de l'AR 18 par électrocoagulation ……..…….55

IV.6. Etude des isothermes d'adsorptions…….……60

IV.6.1. Isotherme de Langmuir……...60

IV.6.2. Isotherme de Freundlich…….....60

IV.6.3. Isotherme de Temkin…….....……..60

CONCLUSION G GENERALE……...…..64

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction générale

L‘industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont caractérisé par une forte coloration, une grande quantité de matières en suspension et par une demande chimique en oxygène (DCO) trop élevée. Ces effluents peuvent contenir des produits chimiques qui affectent la santé humaine et les écosystèmes naturels. Bien que les colorants ne constitue qu'une petite partie du volume total des déchets de décharge de l'industrie de textiles, mais à cause de la stabilité chimique de ces polluants, ils ne sont pas facilement éliminés par des méthodes traditionnelles telles que la floculation, la précipitation, l'osmose inverse, l'adsorption etc.

Les colorants azoïques constituent la plus grande classe de colorants synthétiques et sont principalement utilisés dans les industries de textiles, agroalimentaires, pharmaceutiques, peintures, plastiques et cosmétique. La structure chimique des colorants azoïques est notamment caractérisée par la présence d'un groupement azoïque (–N=N-) reliant des cycles aromatiques. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement classiques et sont très résistant à la biodégradation. En outre, ces colorants sont très stables à l'irradiation de la lumière ultraviolette et visible. Ainsi, la dégradation des effluents textile est une préoccupation environnementale majeure qui reste à résoudre. Au cours de ces dernières années, plusieurs techniques de traitement ont été abordées, parmi elles se trouvent l'électrocoagulation qui a été considérée comme une méthode plus efficace dans le traitement des eaux usées contenant des polluants toxiques.

Cette technique électrochimique qui est plus prometteuse, sera donc appelée à jouer un rôle important dans le processus de décontamination des eaux, en fournissant un moyen très efficace de dégrader totalement les polluants organique.

L'électrocoagulation est une technique électrolytique dérivée de la coagulation chimique classique. Elle permet d'éliminer les polluants dissous grâce à la production insitu de flocs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodiques d'électrodes solubles d'aluminium ou de fer.

Ce travail a eu pour but d'étudier la cinétique de dégradation électrolytique et l'adsorption d'un colorant azoïques sur des flocs d'hydroxydes de fer en solution aqueuse. L'acid red 18, colorant agroalimentaire, est pris comme molécule modèle dans ce travail.

Dans cette étude, l'influence de plusieurs paramètres opératoires (l'intensité de courant, le pH initiale de la solution, la température du milieu, la concentration du colorant, la concentration de l'électrolyse (NaCl)) sur la cinétique de dégradation de l'AR 18 a été évalué.

Ce travail est structuré en quatre chapitres : Le premier chapitre de ce mémoire sera dédié à une étude bibliographique portant sur les colorants et effets de nuisance et sa présence dans l'eau, et les techniques de traitement des eaux colorées.

Le deuxième chapitre sera consacré au procédé d'électrocoagulation et ces applications. Nous porterons aussi les mécanismes et les réactions impliquées dans cette technologie et les différents avantages et inconvénients de ce procédé.

Le chapitre trois sera consacré à la description du matériel, le mode opératoire utilisé ainsi que les méthodes d'analyses.

Le quatrième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. A l'issue de ce travail sera destiné à l'optimisation des différents paramètres opératoires.

Enfin, Nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

I.1. La pollution de l'eau

I.1.1. Introduction

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirecte altérant les modalités de répartitions des flux d'énergie, des niveaux de radiations, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau et autres produits biologiques.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elles a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques. Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être inorganiques ou Organiques, certains sont facilement dégradable chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques et dans ces conditions, il est nécessaire de rechercher un mode de traitement adapté, c'est le cas de nombreux polluants organiques constitués de poly cycles substitués par des groupements chlorés, sulfonés et nitrés.

I.1.2. Définition

La pollution est définie par Le Nouveau Petit Robert comme étant la « dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie.

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer [1].

I.1.3. Origines de La pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole [2].

- Origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- Origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc.
- Origine agricole et industrielle, comme par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures et des résidus de traitement métallurgique.

I.1.4. Les différents types de Pollution

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories:

I.1.4.1. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (présence de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accident nucléaires) [3].

I.1.4.2. Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

I.1.4.3. Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons) [4].

I.2. Effluents textiles

Les effluents textiles qui proviennent des diverses étapes du procédé de fabrication textile, renferment une quantité de polluants très diversifiée et d'une grande complexité chimique. En effet, des produits auxiliaires sont utilisés aux différentes étapes du nettoyage, du blanchiment, de la teinture et de l'ennoblissement de la fibre. La plupart des matières dont sont chargées les eaux résiduaires sont biodégradables. Il est néanmoins possible que certains

composés parvenant dans des cours d'eau entraînent lors de leur dégradation une baisse du taux d'oxygène en dessous du seuil requis et déclenchent un processus de putréfaction de l'eau. L'ennoblissement textile utilise aussi toute une série de composés qui ne sont pas directement biodégradables.

Les différents types de polluants des effluents textiles sont représentés par :

- Les matières décantables,
- Les métaux lourds,
- Les hydrocarbures,
- Les composés organon-halogénés,
- Les composés tensioactifs /détergents,
- Les colorants,

En plus des produits polluants, les effluents textiles peuvent être l'objet de deux types de nuisance : une élévation de la température de l'eau (la température maximum autorisée est de 35°C) et un pH entre 6 et 9 prescrit pour les eaux sortant des stations d'épuration correspondantes [5].

I.2.1. Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le tableau I.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante.

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Groupements chromophores	*Groupements auxochromes*
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxy (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Croupes donneurs d'électrons

Le premier colorant synthétique utilisé résulte d'une expérience faite par PERKIN dans son extrême jeunesse (il avait 18 ans). Tirant argument d'une similitude de formule brute entre l'allyltoluidine et la quinine, PERKIN tente en 1856 d'oxyder l'allyltoluidine impure dont il dispose et obtient la mauvéine. Il se rend rapidement compte que c'est en réalité l'aniline qu'il a oxydé, et la mauvéine est le premier «colorant d'aniline» utilisé dans l'industrie textile [6].

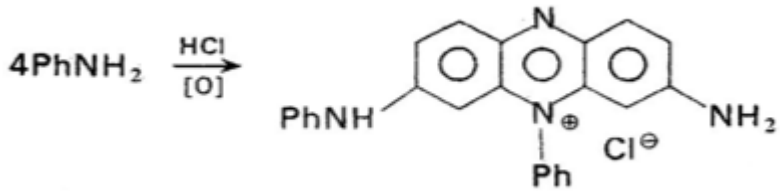


Figure I.1: synthèse de mauvéine

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères:

a) résistance à l'abrasion,

b) stabilité photo-lytique des couleurs,

c) résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes [7].

I.2.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [8]:

- **Origine naturelle :**

a) Végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,…

b) animale : cochenille, kernès, pourpre,…

c) minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite, …..

- **Origine synthétique :**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structures chimiques et leur méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques etc.)

I.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [9].

I.2.2.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques, les biasazoïques et les polyazoïque [10].

Les colorants azoïques se répartissement en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdures durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [11].

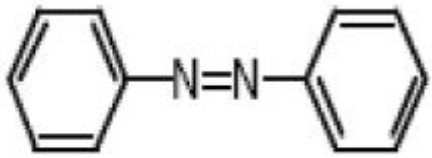


Figure I.2: Colorants azoïques

I.2.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

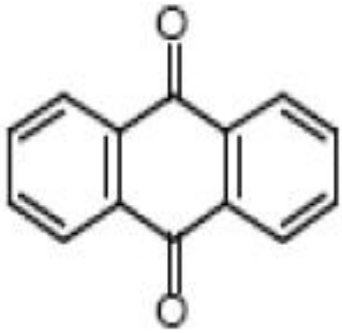


Figure I.3: Colorant anthraquinonique

I.2.2.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales.

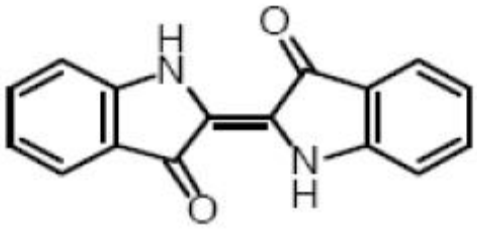


Figure I.4: Colorant indigoïde

I.2.2.1.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

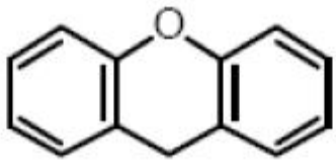


Figure I.5: Colorant xanthène

I.2.2.1.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

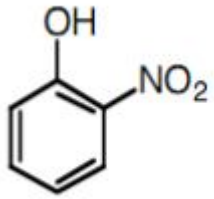


Figure I.6: Colorant nitré et nitrosé

I.2.2.1.6. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

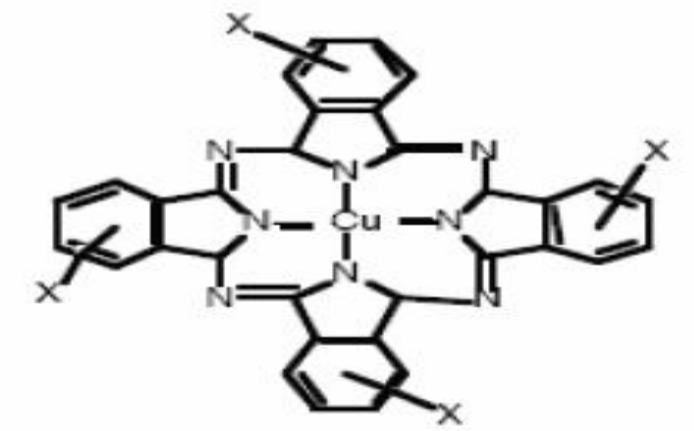


Figure I.7: Colorant phtalocyanine

I.2.2.1.7. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [5].

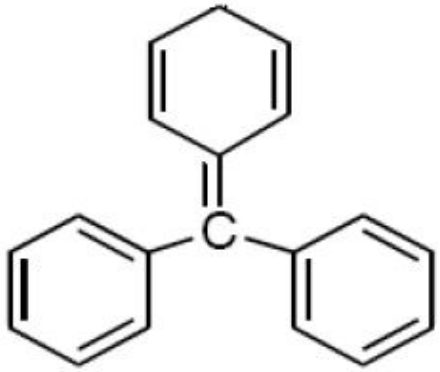


Figure I.8: Colorant triphénylméthane

*I.2.2.2.*Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la

nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Walls ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.2.2.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

I.2.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.2.2.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



Figure I.9: Colorant développé ou azoïque insoluble

I.2.2.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

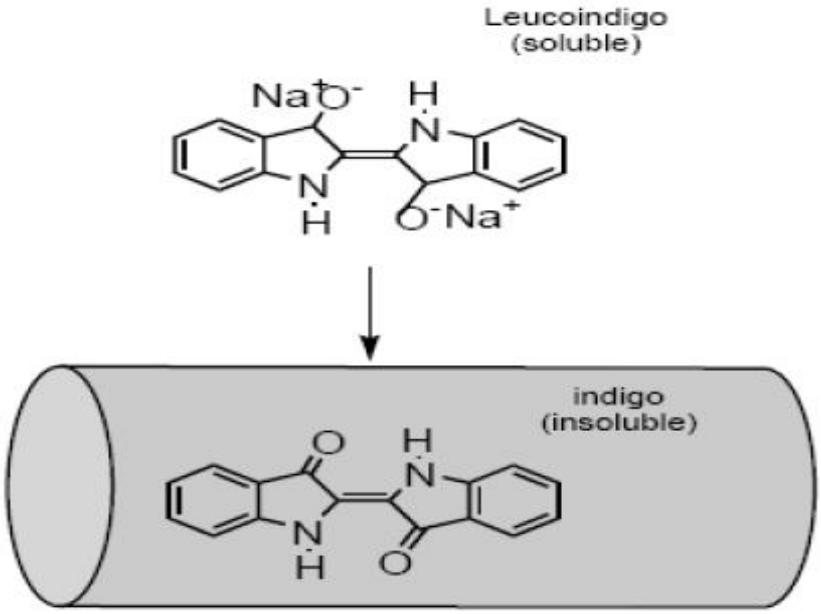


Figure I.10: Colorant de cuve

I.2.2.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.2.2.2.6. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

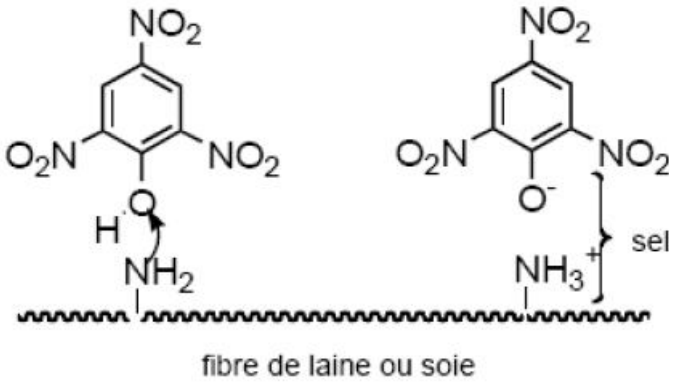


Figure I.11: Colorant direct

I.2.2.2.7. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

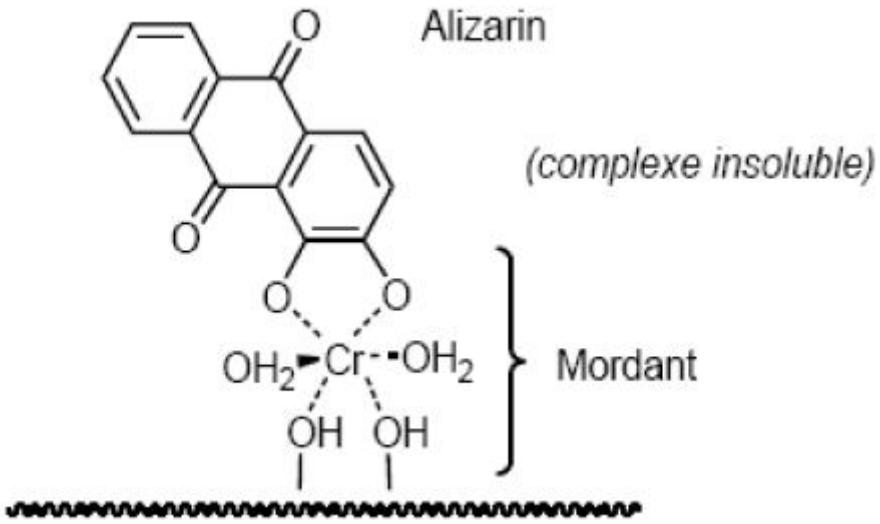


Figure I.12: Colorant à mordant

I.2.2.2.8. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [9].

I.2.3. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques unes essentielles [12]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques;
- Teinture du cuir et des fourrures;
- Teinture du papier et du parchemin;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments;
- Colorants pour l'impression des papiers peints;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires;
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques.

I.2.4. L'impact des rejets textiles sur l'environnement

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [13,14].

I.2.4.1. Les dangers à cour terme

Il est nécessaire de traiter les effluents textiles car ils présentent des dangers à court terme

- **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable .leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes de cours d'eau et des eaux stagnante [15].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. Exemple : la fuchsine, en

concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues. Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions [12].

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactériennes d'oxygène estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur-turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais gouts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration anormales ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/l. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmissions de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [15].

I.2.4.2. Les dangers à long terme

Les effluant textiles présentent des dangers à long termes :

- **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- Les substituant halogènes augmente plus la persistance dans les colorants que les groupements alkyles.
- la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

- **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette

substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaine alimentaire, compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que la concentration initiales dans l'eau [9].

- **Toxicité sur la santé humaine**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produit d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Sous produits de chloration (SPD): le chlore utilisé pour éliminer microorganismes pathogène réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de µg/l. les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [15].

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [16]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [17]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de hépatomes chez l'homme [18].

I.3. Méthodes de traitement des effluents aqueux

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdus par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer comme

déjà cité auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

I.3.1. Méthodes physiques

- **Adsorption**

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. La sélection d'un adsorbant est basé sur quelques caractéristiques tel que : l'affinité aux colorant, la capacité d'adsorption et la possibilité de régénérer l'adsorbant.

Cependant, même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement n'est pas applicable pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [19].

Ainsi, l'application de cette technique a été limitée à cause des problèmes de production de boues et de couts très élevé de régénération d'adsorbant [20].

- **Filtration sur membrane:**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [19].

- **Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculats chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [21]. Les coagulants inorganiques donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne

peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [19].

I.3.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est sauvant appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2: représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;

- O_2: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;

- H_2O_2: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;

- O_3: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [15].

I.3.3. Méthodes biologiques

- **Méthodes microbiologiques**

Basé sur les microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène). Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2 et de H_2O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit .Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène) [22].

Cependant, il convient de signaler que cette procédure de traitement est lente et inefficace en présence de quelques substances toxiques. Ainsi, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à l'attaque microbienne [21].

- **Méthodes enzymatiques**

Un grand nombre d'enzymes de différentes plantes (racines de radis, navet, pomme de terre, courgette, grain de soja, etc.…) et des microorganismes ont été signalés à jouer un rôle important dans une série d'applications de traitement des déchets. Parce que, contrairement aux catalyseurs chimiques, les catalyses enzymatiques ont montrés leurs mérites pour convertir des structures chimiques complexes dans des conditions douces sur l'environnement et avec une grande efficacité. Les enzymes peuvent aussi agir sur certains polluants récalcitrants pour les éliminer par précipitation ou les transformer aux autres produits. Ils peuvent également modifier les propriétés d'un effluent donné pour le rendre plus acceptable au traitement [23].

I.3.4. Méthodes électrochimiques

- **Électroflottation**

L'électroflottation est une technologie de séparation, qui emploie les bulles de gaz produites par électrolyse de l'eau, pour éliminer les particules colloïdales d'une suspension aqueuse. L'electroflottation produit une séparation analogue à l'aéroflottation.

- **Électrocoagulation**

L'électrocoagulation est une technique utilisée pour séparer des ions et des particules colloïdales des eaux résiduaires. Cette technique électrolytique est basée sur la génération des

ions métalliques $Fe^{2+,}$ provenant de la dissolution des anodes .Ces ions sont captés par les particules colloïdales, en neutralisant leur charge et en favorisant la coagulation.

L'électrocoagulation peut s'adresser à toutes les industries générant de la pollution d'ordre minérale ou organique pour les quelles, la séparation des matières polluantes est difficile à effectuer d'une manière classiques.

L'électrocoagulation trouve son utilisation en plusieurs applications industrielles, élimination des métaux lourds et des eaux résiduaires d'industrie de textiles [24].

- **Électrofloculation**

L'électrofloculation est une variante de l'électrocoagulation, elle présente le même principe, au cours du processus, la dissolution anodique et la production de cations (Fe^{2+}) jouant le rôle de coagulant, en rassemblant des particules colloïdales sous forme de flocs. Les bulles de gaz qui sont produites par électrolyse de l'eau vont entrainer les flocs formés à la surface du réacteur [3].

I.4. Conclusion

L'eau résiduaire contient différents composés comme les colorants. Ces colorants ont un effet sur l'environnement de façon générale, c'est pour cette raison qu'il faut minimiser leur concentration dans l'eau avant d'être rejeté .Dans le chapitre suivant on va entamer le procédé électrochimique d'électrocoagulation utilisé pour le traitement des rejets liquides colorés.

Chapitre II

Processus d’électrocoagulation

II.1. Introduction

Dans le domaine industriel, une attention particulière a été portée aux industries en développant la recherche pour l'identification des méthodes économiques de traitement de leurs rejets colorés et répondre aux normes exigées. Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit à offrir une meilleure connaissance du traitement des rejets liquides colorés par une méthode électrochimique « ELECTROCOAGULATION », une solution révèle moins chère et plus efficace pour le traitement de ces rejets.

Le traitement électrochimique prenne de plus en plus leur place dans le traitement des eaux usées chargées en polluants organique puisqu'ils sont considérés comme ayant un bon potentiel d'assainissement et l'aspect moins polluant de l'électricité est encore plus intéressant. En fait, la technique électrochimique prenne de l'intérêt parce que les techniques classiques sont parfois limitées pour traiter différent composés plus réfractaires ou bio-résistants.

II.2. Historique du procédé électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande - Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter l'eau de mer par électrolyse En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930) en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique, se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petites tailles, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes.

Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les

phosphates par la technique d'électrocoagulation. En 1974 Back et ses collègues emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, Strokach, évoque divers électro-coagulateurs, permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle 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 réalise un travail conséquent 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[25].

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90. Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants.

Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi – conducteurs…). L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants :

DCO : Demande chimique en oxygène, DBO : Demande biologique en oxygène, COT : Carbone organique total, MES : Matières en suspensions, TDS : Taux de solides dissous, TAC : Taux alcalimétrique complet, Les métaux lourds, ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent [26].

II.3. Principes de l'électrocoagulation

Le principe de l'électrocoagulation consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse (figure II.1), les ions susceptibles de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution d'anodes solubles sous l'action d'un courant afin d'éliminer la pollution.

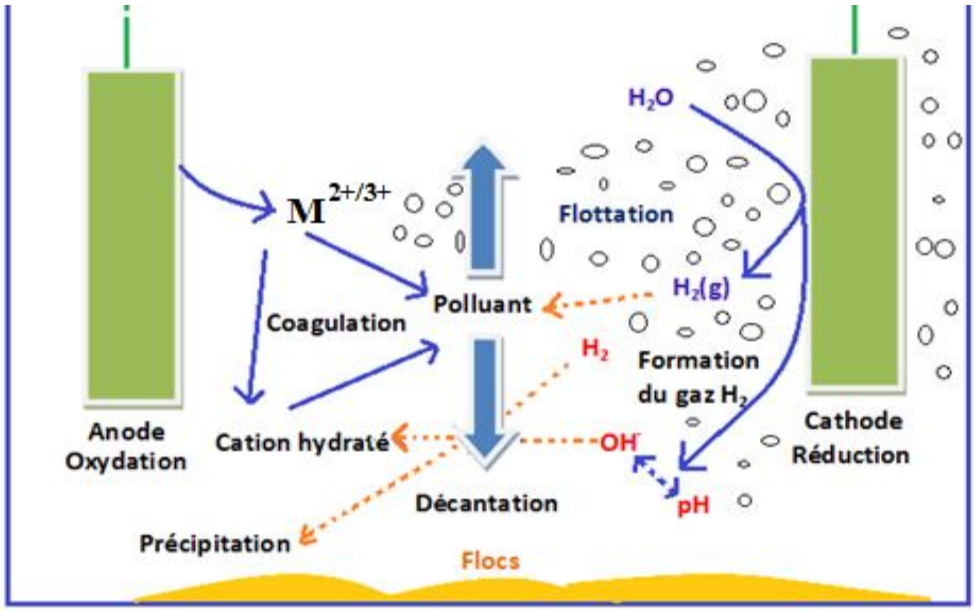


Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation [27].

L'électrocoagulation est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation : [26].

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

Les cations issus de l'anode réagissent systématiquement avec l'eau pour donner des complexes hydroxylés polymérisés solubles suivant le pH du milieu. Ces espèces jouent le rôle de coagulant permettant tout d'abord la déstabilisation des particules colloïdales à éliminer par compression de la double couche électrochimique, puis la floculation ou l'agrégation en flocs de celles-ci. Les flocs formés pourront être transportés par le gaz formé lors de l'électrolyse par électroflottation.

La dissolution d'électrodes de fer conduit à la formation d'ions Fe^{2+} donnant ensuite un hydroxyde $Fe(OH)_2$

A la cathode les réactions sont les mêmes avec l'électrode d'aluminium et l'électrode de fer.

La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation et ce processus résume comme suit:

- La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.
- La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la Cassure des émulsions.
- L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs.

II.4. Réactions aux électrodes

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 nos travaux.

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances. Les réactions électrochimiques peuvent être résumées comme suit :

A l'anode **:**

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

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^- \qquad \text{(II- 1)}$$

L'aluminium se dissout suivant la réaction :

$$AL \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \qquad \text{(II-2)}$$

Du fait du potentiel standard très négatif du couple Al/Al^{3+}, l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions tels que les chlorures.

$$2Al + 3H_2O \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2 \qquad \text{(II-3)}$$

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

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(II-4)}$$

Les ions ferreux précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissout dans l'eau [26].

$$2Fe^{+2} + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^{-} \quad \text{(II-5)}$$

A la cathode:

On a réduction et va passer de l'état ionique à l'état solide [28] :

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \quad \text{(II-6)}$$

Réduction de l'eau selon la réaction suivante :

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} + H_2 \quad \text{(II-7)}$$

Electrolyse de l'eau selon la forme suivante [9] :

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \quad \text{(II-8)}$$

II.5. différents types d'électrodes et connexions électriques

II.5.1. Electrodes mono-polaires

Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série.

- **Connexion en parallèle**

La figure (II -2) montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposée en parallèle.

La cellule d'EC consiste, essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles » .l'anode minimise de la passivation de la cathode : les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des même matériaux que l'anode de matières différentes.

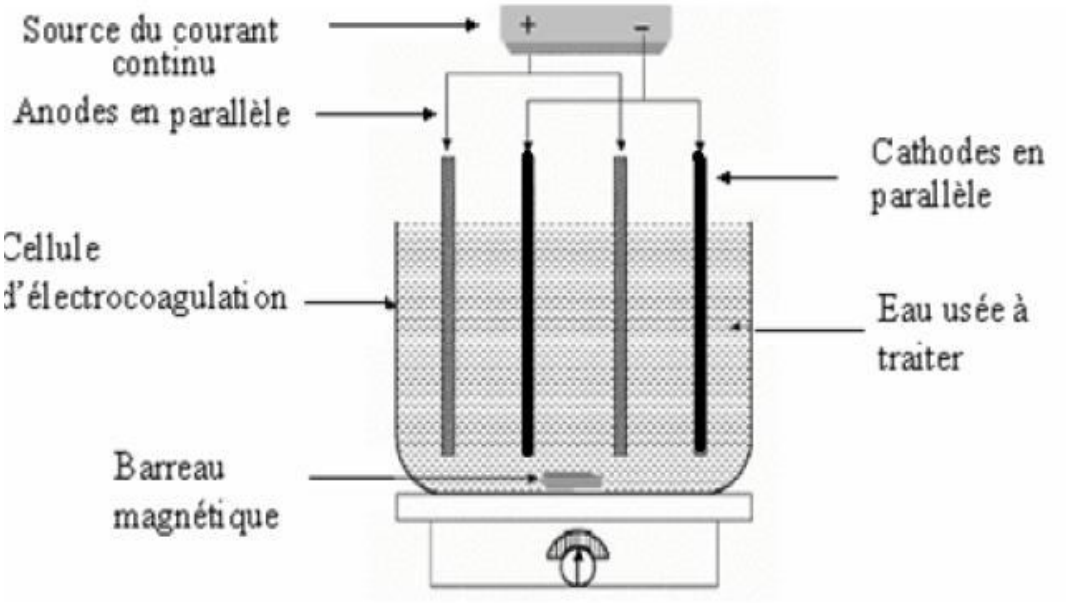


Figure II.2*:* Connexion mono polaire en parallèle.

❖ **Connexion en série**

Comme le montre la figure (*II-3*) chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre. Et n'a donc pas d'interconnexion avec les électrodes mono-polaires en série est similaire du point de vie électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

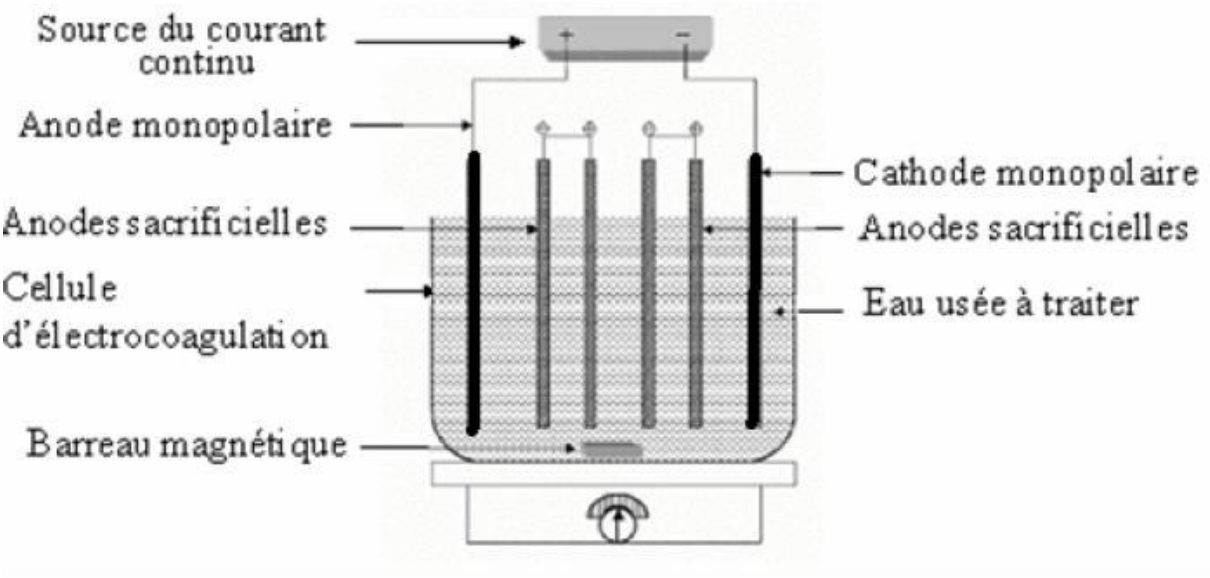


Figure II.3 : Connexion mono polaire en série

Dans un montage en série une même intensité de courant travers toutes les électrodes, la tension (différance de potentiel) nécessaire sera plus importante, puisque les résistances s'additionnement .il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faible et des tensions plus élevées [29].

II.5.*2.* Électrodes bipolaires

Seules les deux électrodes mono-polaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la figure (*II-4*) Cette arrangement permet une installation plus simple, qui facilité la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes mono polaire les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en face chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au coté parallèle qui lui est adjacent les électrodes sacrificielles sont alors dite électrodes bipolaires.

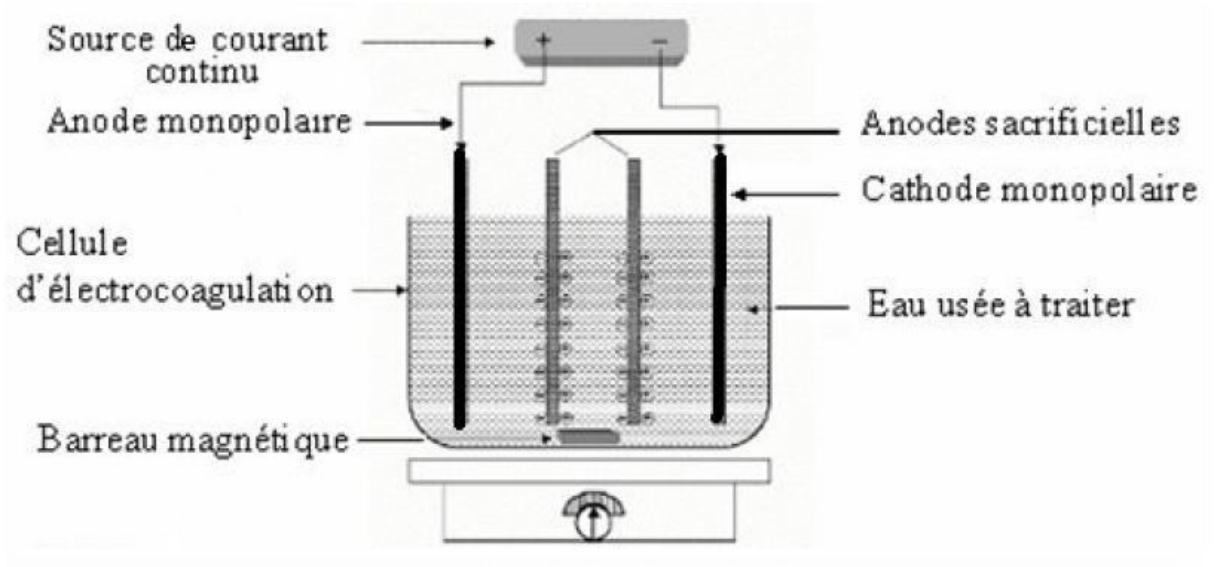


Figure II.4: Connexion bipolaire [12].

II.6. Différents modes de réacteur d'électrocoagulation:

- Le système Batch : Consiste en un réacteur fonctionnant en système discontinu, c'est-à-dire en un système dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin de l'opération. Il est utilisé dans les unités industrielles, dans lesquelles le volume à traiter est faible et la charge polluante élevée. L'inconvénient rencontré dans ce cas est la passivation des électrodes induite par précipitation des hydroxydes sur les anodes si la convection est mal assurée [30].

- Le système continu, où l'effluent traité circule dans le réacteur, avec un débit qui peut être ou non constant.
- Le système continu avec recirculation, où l'effluent traité est réintroduit dans le réacteur. Ayant déjà été floculé, il favorise la formation de flocs dans le réacteur. Ce mode est utilisé lorsque les volumes à traiter sont importants.

II.7. Principales lois de l'électrolyse

Le procédé d'électrocoagulation met en œuvre plusieurs types de phénomènes tels que les réactions chimiques inter-ioniques, les réactions électrochimiques d'oxydoréduction, 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-électrodes, 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 de ces lois :

- Loi de Faraday
- Energie consommée et rendements d'électrolyse

II.7.1. Loi de Faraday

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

- A l'anode, l'oxydation du métal,

- A la cathode, la réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I, en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I.t.M}{n.F} \qquad \text{(II-9)}$$

Avec :

m : est la masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : est l'intensité du courant imposé (A).

t : est la durée d'électrolyse (s).

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

F : est la constante de Faraday (96500 $C.mol^{-1}$).

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée [31].

II.7.2. L'énergie consommée

Le calcule énergétique permet de calculer l'énergie électrique à fournir en fonction du volume d'effluent à traiter [32].

L'énergie consommée en kWh/m^3 est donnée par l'équation suivant :

$$E = \frac{U.I.t.}{V} \qquad \textbf{(}\text{II- 10)}$$

E : énergie consommée (kWh/m^3).

U : tension d'électrolyse (volt).

I : intensité de courant d'électrolyse (A).

t : temps d'électrolyse (h).

V : volume de la solution traitée (m^3).

La relation (II-10) en globe l'énergie de dissolution de l'anode et l'énergie de dégagement de gaz [33].

II.8. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

Selon certains auteurs le procédé d'EC présente aussi bien des avantages que des inconvénients comparativement aux procédés physico-chimiques.

- **Avantages**

1. L'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuelle.
2. Le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au gout, claire, sans couleur et inodore.
3. L'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'ya aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalise en aval.

4. Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permettre de réduire le temps et les couts de traitement de ces boues.
5. L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessite des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
6. Les bulles d'air produites peuvent entrainer les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.
7. La technique d'EC peu être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.
8. L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuse pollution et composés dissous tel que la DCO, MES les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
9. L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [31].
10. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
11. La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation et améliorée .ce perfectionnement est du à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu [34].

❖ **Inconvénients**

1. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
2. Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
3. La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.
4. L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions [31].

II.9. Cinétique d'électrocoagulation

Le polluant est généralement adsorbé à la surface de flocs formé par voie électrochimique, après deux processus consécutifs distincts [35]:

a) un processus électrochimique à travers lequel les flocs métallique sont formés;

b) un processus physico-chimique, par lequel les polluant sont adsorbé sur la surface des flocs.

L'élimination des polluants est similaire à l'adsorption classique et la consommation des électrodes peut être estimée par la loi de Faraday. Les flocs métalliques formés pièges les polluants présents dans la solution par un mécanisme d'adsorption:

L'élimination de polluants peut être modélisée par des phénomènes d'adsorption et la quantité de polluants adsorbée est donnée par la relation suivante.

$$q_t = (C_0 - C_t)\frac{V}{m} \quad \textbf{(}\text{II-11)}$$

Avec: q_t est la quantité de colorant adsorbée par gramme de support (mg/g), V est le volume de la solution (l), m est la masse de l'électrode dissoute (g); C_0 et C_t sont la concentration initiale et la concentration de colorant à l' instant, t en mg/l.

II.9.1 Modèle de pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren, basé sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo-premier-ordre est représenté par la relation suivante [35] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \textbf{(}\text{II-12)}$$

Avec K_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse d'adsorption, q_t et q_e sont les quantités adsorbées à l'instant t et à l'équilibre (mg/g), respectivement.

Après intégration entre 0 et un instant t donné, il vient:

$$Ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad \textbf{(}\text{II-13)}$$

Après réarrangement on obtient :

$$Ln\ (q_e - q_t) = Ln\, q_e - K_1 t \qquad \textbf{(}\text{II-14})$$

II.9.2 Modèle de pseudo- deuxième ordre

La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante [35] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(}\text{II-15})$$

Avec : K_2 est la constante de vitesse de l'équation de pseudo-second ordre (g/mg/min).

L'intégration conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \textbf{(}\text{II-16})$$

II.10. Conclusion

Le procédé d'électrocoagulation est une méthode basée sur le principe des anodes solubles, il est généré par des facteurs qui influent sur le taux de la décoloration. Ce procédé adapté pour le traitement des rejets liquides colorés qui sont une source dramatique de pollution, et qui peuvent nuire considérablement la nappe phréatique. C'est pourquoi, il est indispensable de procéder à un traitement des eaux colorées avant de leur rejetées par le procédé cité auparavant, et se qu'on va entamer dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Protocole Expérimental et Méthodes Analytiques

III.1. Introduction

Le procédé classique de coagulation floculation est souvent utilisé dans le traitement des effluents de textile, avec un succès relatif en effet rarement une décoloration complète est obtenue. D'autre part ce procédé classique génère des masses non négligeables de boues qui posent un problème de gestion de déchets.

Cette étude porte sur l'application de l'électrocoagulation (EC) comme une technique de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Cette technique présent l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimique, équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduis et production dune faible quantité de boue. Les bulles de gaze produite durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vert le haut de la solution ou il est plus facilement concentré, collecté puis éliminé.

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que la méthode expérimentale et analytique, pour éliminer un colorant azoïque d'une solution aqueuse.

III.2. Objectif

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un colorant azoïque (AR 18) en solution aqueuse. La production in situ d'agent coagulent (Fe^{2+} /Fe^{3+}) obtenu par dissolution anodique lors de l'électrolyse devrait permettre d'éliminer principalement la pollution organique tout en favorisant la décoloration de la solution aqueuse de l'AR 18. Lors de ces essais, l'impact de différents paramètres expérimentaux sur le système sont évalués (l'intensité de courant, le pH initiale de la solution, la température du milieu, la concentration initiale du colorant, la concentration de l'électrolyse (NaCl). Par la suite une étude sur la cinétique d'adsorption est effectuée.

III.3. Matériels et produits

III.3.1. Matériels

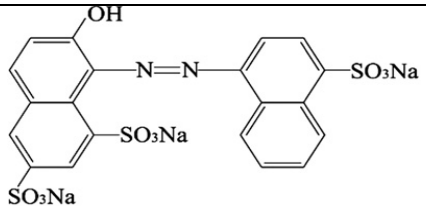
1- Générateur de courant continu (PEAK TECH SWICHING MODE POWER SUPPLY)
2- pH mètre (HANNA instruments).
3- Condictimétre.
4- Agitateur magnétique, plaque chauffante.
5- Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMDZU).
6- Des électrodes en fer de dimensions (15x1.6cm).
7- Des fils électriques de connexion.

8- Verreries diverse (fioles jaugé, pipette, bécher, éprouvette …..).
9- Balance électronique.

III.3.2. Produits utilisés

1- Colorant : le colorant utilisé dans ce travail est le Rouge Cochenille, est un colorant alimentaire azoïque synthétique qui est régulièrement utilisé dans une variété de produits alimentaires courants, tels que les boissons, les bonbons, produits laitiers et les produits de boulangerie. Ce colorant est aussi appelé le C.I Acide rouge18, (E-124, C.I. 16255) [36]. Les propriétés physico-chimiques de ce colorant sont données dans le (tableau III.1)
2- Chlorure de sodium (NaCl).
3- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1M).
4- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 0,1M).
5- Acide nitrique (HNO_3).

Tableau III.1: Propriétés physico- chimique de l'Acide rouge18.

Synonymes	Rouge Cochenille, Ponceau 4R, Acid red 18 (AR 18)
Formule moléculaire	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$
Masse molaire	604,5 g/mol
Structure chimique	
Apparence	Poudre rouge foncé
λ max	506

III.4. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour le procédé d'électrocoagulation est un réacteur cylindrique en pyrex de 800 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions

à traiter. Ce réacteur comprend deux électrodes en fer, placées au bas de la cellule et qui sont branchées à un générateur de courant électrique continu. Les électrodes utilisées sont des plaques rectangulaires en fer d'une dimension de 15 cm de longueur, 1,6 cm de largeur et 0,2 cm d'épaisseur. La longueur immergé dans la solution est 5cm, Ce la correspond à une surface d'électrode de travaille de 8 cm^2. Les électrodes ont été préalablement traitées avec un papier corrosif au niveau de leur surface, pour éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer (le dispositif montrée en figure III.1).

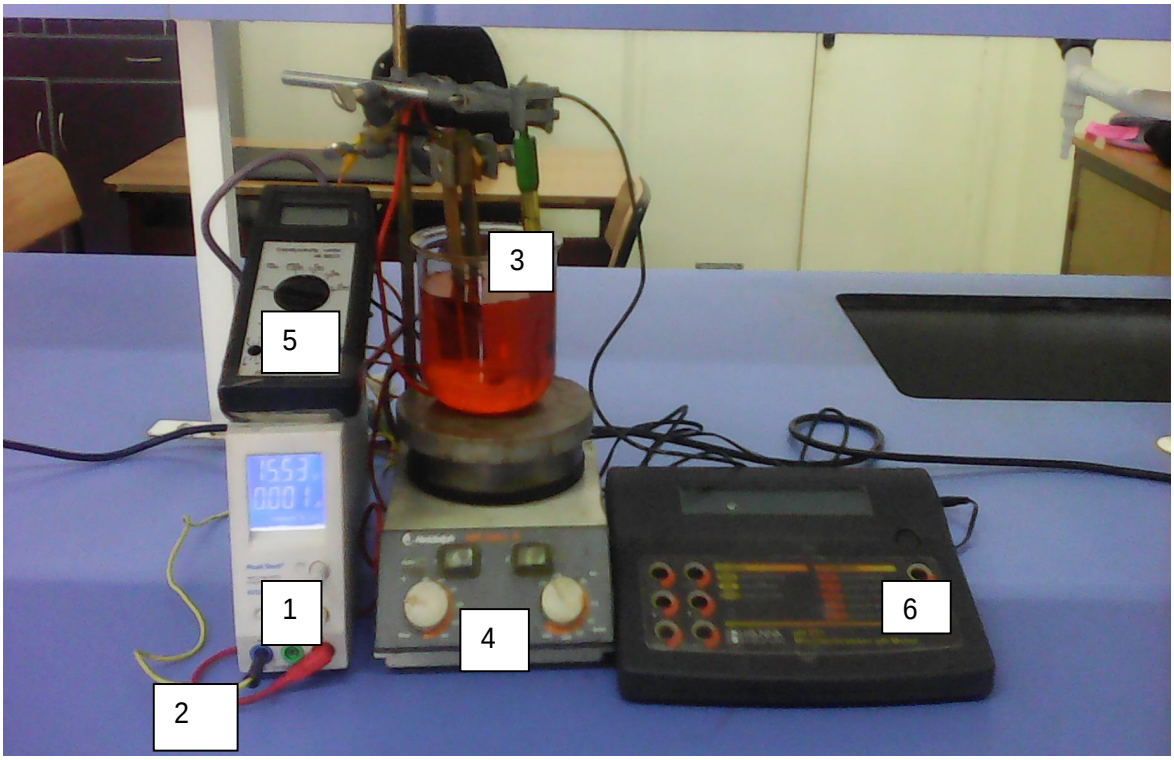


Figure III.1: Dispositif expérimental d'électrocoagulation en mode mono-polaire

1- Générateur de courant continu, 2- fils électrique, 3- électrodes en fer, 4- Plaque chauffante, 5- Condictimétre, 6- pH mètre.

III.5. Mode opératoire

Le réacteur d'électrocoagulation est rempli avec 500 ml d'une solution d'acide rouge 18 à traiter et ceci dans les conditions opératoire choisies. La conductivité de la solution est ajustée avec l'ajout de chlorure de sodium (NaCl). Les différentes valeurs du pH sont mesurées avec un pH-mètre de type HANNA instruments ; elles sont obtenues par ajustement de la solution

à l'aide d'une solution de NaOH 0,1M ou de HCl 0,1M. Toutes les expériences ont été effectuées à 22°C.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 200 $tr.min^{-1}$. Les échantillons ont été prélevés manuellement par des pipettes pasteur à des intervalles de temps régulier.

L'étude de l'influence d'un paramètre opératoire est effectuée en fixant les autres paramètres et en faisant varier le paramètre étudié. Pour chaque valeur de ce dernier nous suivons l'évolution de la concentration d'acide rouge 18 en fonction du temps.

III.6. Méthode d'analyse

III.6.1. pH mètre

Les mesures du pH des différentes solutions du colorant, ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type (HANNA instrument). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4 et7 et 10.

III.6.2. la conductivité électrique

Les mesures de conductivités sont réalisées à l'aide d'un conductimètre INOLAB, WTW (SNR-00060011, Germany). La gamme de mesures s'étend de 0 à 9,99 S.m-1. Le conductimètre est étalonné avec deux solutions étalons de 0,141 S.m-1 et 1,288 S.m-1.

III.6.3. Principe de la spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée [32]. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

Les différents échantillons de rouge cochenille (Acide rouge 18) prélevés au cours du traitement par électrocoagulation ont été analysés par un spectrophotomètre (UV-MINI 1240/SHIMDZU) à une longueur d'onde égale à 506 nm, correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer Lambert. Cette loi permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration.

$$A_{(\lambda)} = Log\frac{I}{I_0} = \varepsilon_{(\lambda)} C L \quad \text{(III-1)}$$

Avec :

$A_{(\lambda)}$: Absorbance.

$\varepsilon_{(\lambda)}$: Coefficient d'extinction molaire [$mol^{-1}.L.cm^{-1}$].

L : épaisseur de la cellule optique [cm].

I_0 : Rayonnement incident.

I : Rayonnement émergent.

C : Concentration de la solution (mg/l).

III.6.4. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique.

La méthode d'analyse utilisée dans notre étude est la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la décoloration. La méthode spectrophotométriques nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relient l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

III.6.5. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des solutions colorées par électrocoagulation, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de ce colorant c'est-à-dire la détermination de λ_{max} pour la quelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration. La mesure de l'absorbance maximale, λ_{max} a été faite avec solution de mère de concertation 100 mg/l. En effectuant un balayage de 200 nm jusqu'à 800 nm et on trouve λ_{max}= 506 nm (figure III.2)

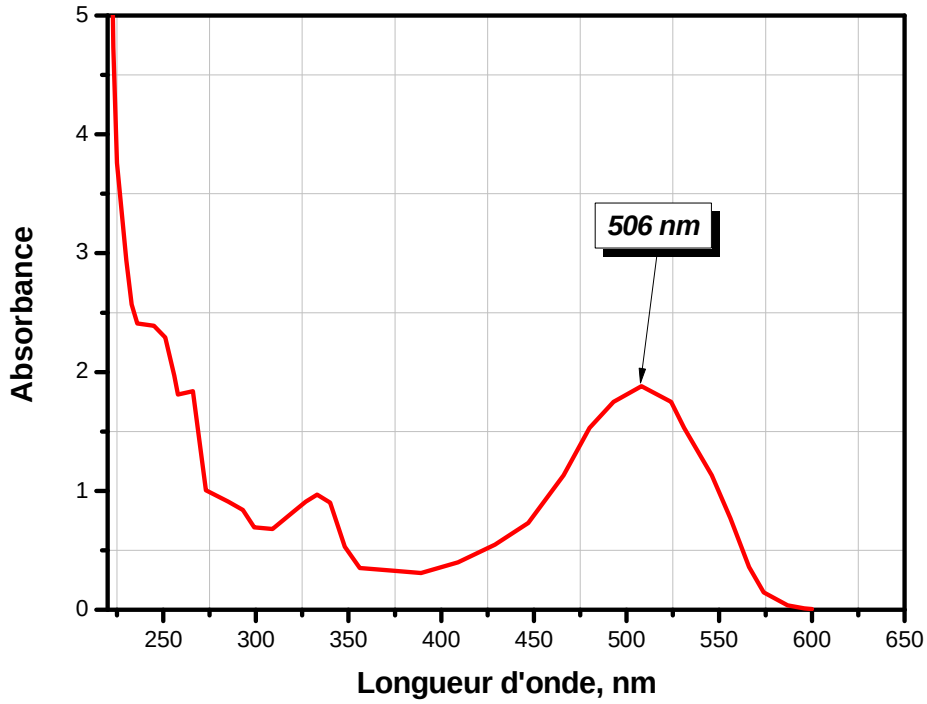


Figure III.2: Spectre d'absorption UV/Visible d'acide rouge 18, 100 mg/L à pH= 6,7

La figure III.2 montre le spectre d'absorption UV/ Visible d'une solution d'AR 18 (100 mg/L). On y observe deux bandes d'absorption dans l'UV sur 247 nm et 334 nm. D'autre part, la bande visible, qui est la plus intense est située à 506 nm. Cette dernière est responsable de la coloration rouge qui caractérise l'AR 18 à cette valeur de pH naturel.

III.6.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage, ABS = f(c)

Les solutions aqueuses du colorant Acide rouge 18 étudié, ont été préparées par dissolution respective de sa poudre dans de l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (Tableau III.2). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de Beer Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

La courbe d'étalonnage pour le colorant Acide rouge18 est représentée sur la (figure III.3)

Tableau III.2 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale du colorant à λ_{max}=506 nm

C (mg/l)	5	10	15	20	25	30	40	50
ABS	0,015	0,026	0,041	0,055	0,074	0,092	0,13	0,15

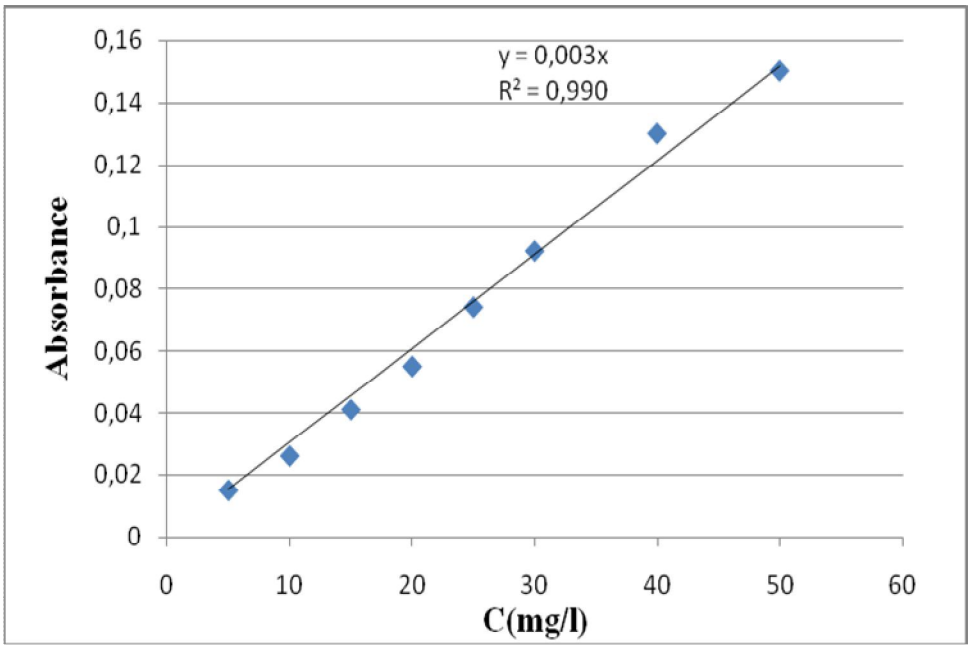


Figure III.3: Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour le colorant azoïques Acide rouge18.

Les résultats montrent que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau lumineux incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Pour des concentrations comprises entre 5et 50 mg/l la courbe est sous forme d'une ligne droite ce qui confirme la limite d'utilisation d'UV-visible.

Ces résultats sont exploités ainsi pour déterminer le coefficient d'extinction spécifique afin de calculer les concentrations de la solution de l'Acide rouge 18.

Le rendement de décoloration des solutions à traiter est calculé par l'équation suivante :

$$RD\ (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \qquad \text{(III-2)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C: Concentration final en mg/l.

RD : le rendement de décoloration en (%).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié le rendement d'élimination d'un colorant azoïque, l'acide rouge 18 par le la technique d'électrocoagulation. Ce procédé électrochimique fait intervenir de nombreux phénomènes physiques et chimiques pour dégrader efficacement les polluants organiques.

Dans une première partie, nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires telle que : l'intensité de courant, le pH initial de la solution, la quantité de sel, le temps de l'électrocoagulation et la température du milieu réactionnel sur l'efficacité d'élimination d'une solution aqueuse d'acide rouge 18.

Dans une seconde partie, nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation de la solution traitée par électrocoagulation.

IV.2. Evolution du pH et la tension appliquée (DDP) au cours de traitement des solutions d'acide rouge 18 par électrocoagulation

Une des différences qui existent entre le processus d'électrocoagulation et le traitement physico-chimique concerne l'impact du pH. L'emploi de sels ferriques et ferreux donne souvent de meilleurs résultats. On explique ce phénomène par la réaction du fer avec les nombreux ions OH^- [37].

La figure (IV.1) montre l'évolution du pH au cours du traitement des solutions de l'acide rouge 18 de concentration initiale de 50 mg/l avec des électrodes de fer, une intensité de courant de 0,3 A et une quantité de NaCl de 2g/l.

Nous avons suivi l'évolution de pH et la tension appliquée (DDP) entre les bornes de la cellule d'électrocoagulation dans le traitement d'une solution d'Acide rouge 18. L'évolution du pH en fonction du temps de décoloration est présentée sur la figure VI.1.

On constate que le pH augmente au cours de traitement de l'acide rouge 18, initialement il était de 6,3, après 10 minutes il devient 11,81, puis il continue à augmenter jusqu'a qu'il atteint une valeur de 12,07. L'augmentation du pH pendant l'opération de décoloration est du à la formation des ions (OH^-) par la réduction d'eau au niveau de la cathode selon la réaction suivante:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \qquad \text{(IV-1)}$$

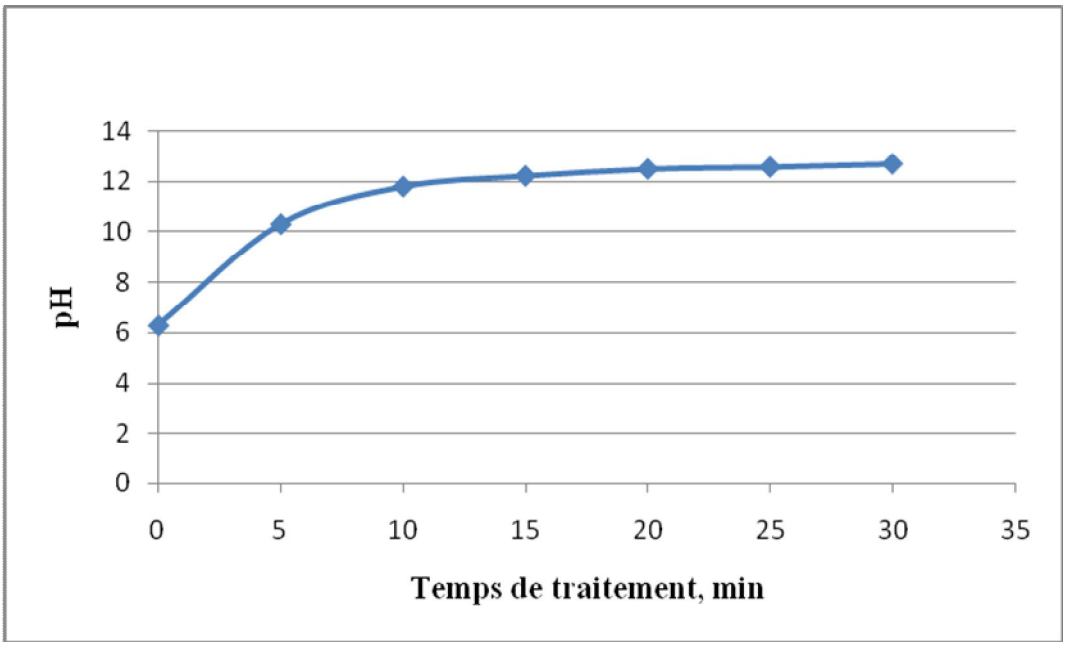


Figure IV.1: Evolution du pH de la solution d'AR18 au cours du traitement de la solution d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg /l, I = 0,3A, V = 500 ml, C_{NaCl} = 2g/l.

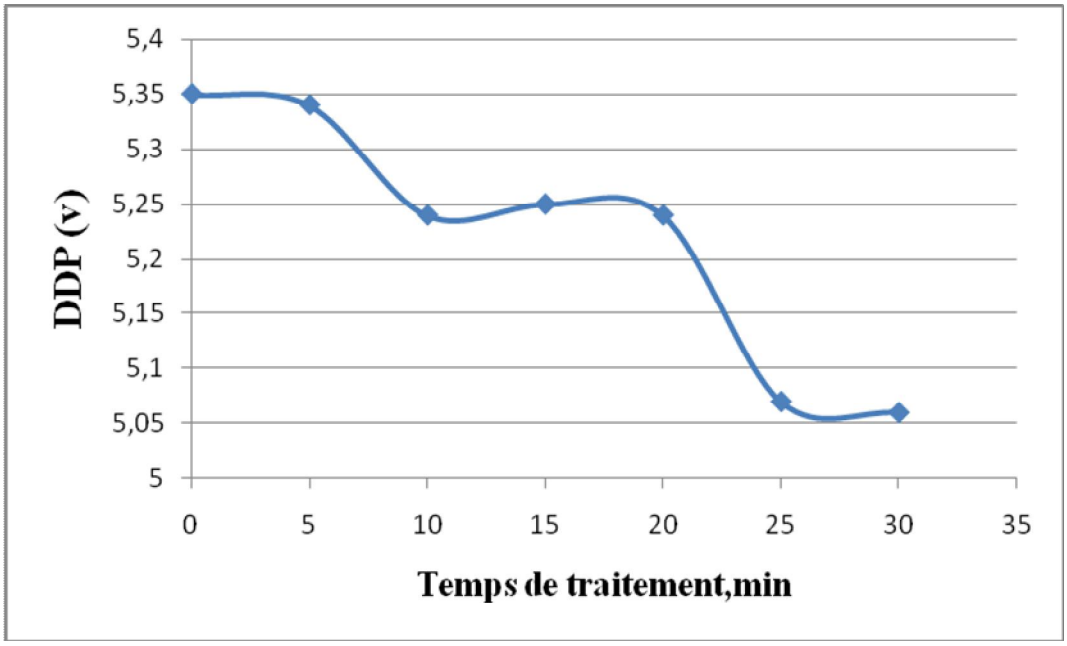


Figure IV.2 : Evolution de la tension (DDP) au cours du traitement de la solution d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg /l, I = 0,3 A, V = 500 ml, C_{NaCl} = 2g/l.

À la lecture de la figure IV-2, nous observons que la tension électrique diminue progressivement au cours de l'opération d'électrocoagulation. Cette légère variation de la tension électrique de 5,35 Volts au début de l'opération de traitement à 5,06 Volts après 30 minutes de traitement, est due changement de la résistance de la solution traitée**.**

IV.3. Effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'EC

IV.3.1. Effet du pH

Il a été établi que le pH est l'un des facteurs les plus significatifs affectant les performances du processus d'électrocoagulation [38]. Pour vérifier l'effet du pH initial sur le rendement d'élimination de polluant, une série d'expériences ont été effectuées avec des solutions d'acide rouge 18 de concentration 50 mg /l à quatre valeurs de pH initial à savoir : 3, 5, 7 et 10. Ce pH a été ajusté avant le début de l'expérience de l'électrocoagulation avec des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique (NaOH 0,1M, HCl 0,1M).

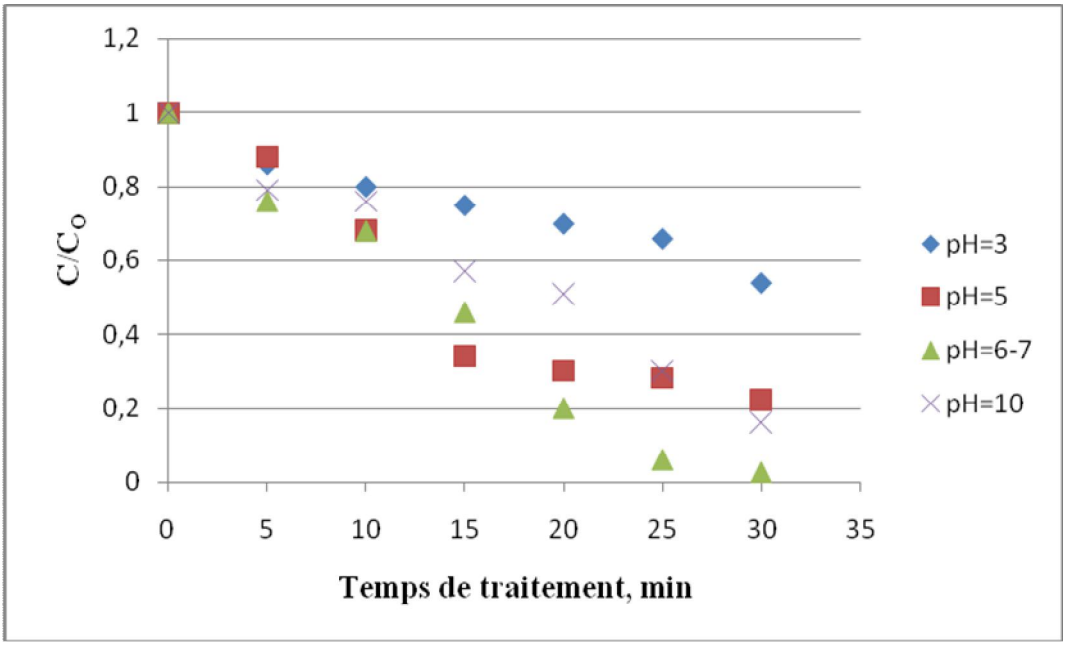


Figure IV. 3 : Effet du pH initial sur la concentration de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, I = 0, 3 A, C_{NaCl} = 2 g/l.

Les résultats obtenus montrent que la concentration de la solution d'acide rouge 18 varie en fonction du pH du milieu. Toutefois, un meilleur résultat est obtenu pour un pH = 6- 7 où un rapport de concentration minimale 0,026 à partir d'une solution de concentration initiale de

50 mg/l au bout de 30 min de traitement. Ce pH est considéré le pH optimal choisi. Il semblait que la valeur du pH optimal peut varier de 5-7. Les flocs $Fe(OH)_n(s)$ formé au cours de l'électrocoagulation reste dans la solution comme une suspension gélatineuse à 3 < pH<11, ce qui peut éliminer les polluants des eaux usées soit par complexation ou par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation [22].

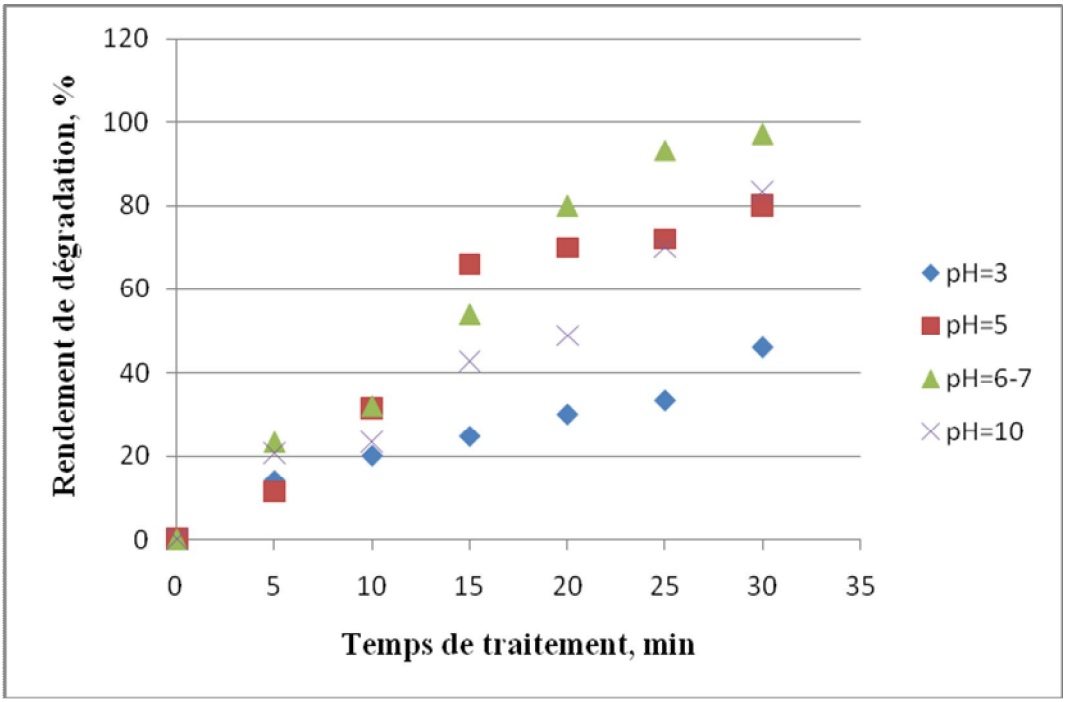


Figure I V.4. Effet du pH initial sur le rendement d'élimination de la solution traitée d'AR18 par EC, C_0 = 50 mg/l, I = 0, 3 A, C_{NaCl} = 2g/l.

La figure (IV.4) représente l'effet du pH initial sur le rendement d'élimination des solutions d'acide rouge 18 avec des pH varie de 3 à 10. A la lecture de la figure (IV.4), les résultats obtenus montrent que la meilleure décoloration de Acide rouge 18 est observée à pH 6-7 (R= 97, 34%) et à partir de cette valeur le taux de décoloration diminue progressivement dans les zones de pH acide et basique. Ce qui traduit que le phénomène de décoloration de la solution d'Acide rouge 18 est idéal au pH = 6-7

Dans le cas d'une solution neutre les électrons peuvent toujours réagir avec des ions H^+ à la cathode et former de l'hydrogène gazeux. La solution sera alors plus riche en cations Fe^{2+} (qui sont très solubles à pH neutre) et en ions OH^-. A un pH plus élevé les ions H_3O^+ sont beaucoup plus rares et la formation d'hydrogène gazeux à la cathode suite à la rencontre de ceux-ci a moins de chances de se produire.

IV.3.2. Effets de l'intensité de courant

L'intensité de courant est connue comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [21].

Dans notre cas, l'influence de l'intensité de courant sur la concentration de la solution est illustrée sur la figure (IV.5) pour un pH 6-7, une quantité de NaCl de 2g/l et des intensités de courants variant de 0,1 à 0,6 A.

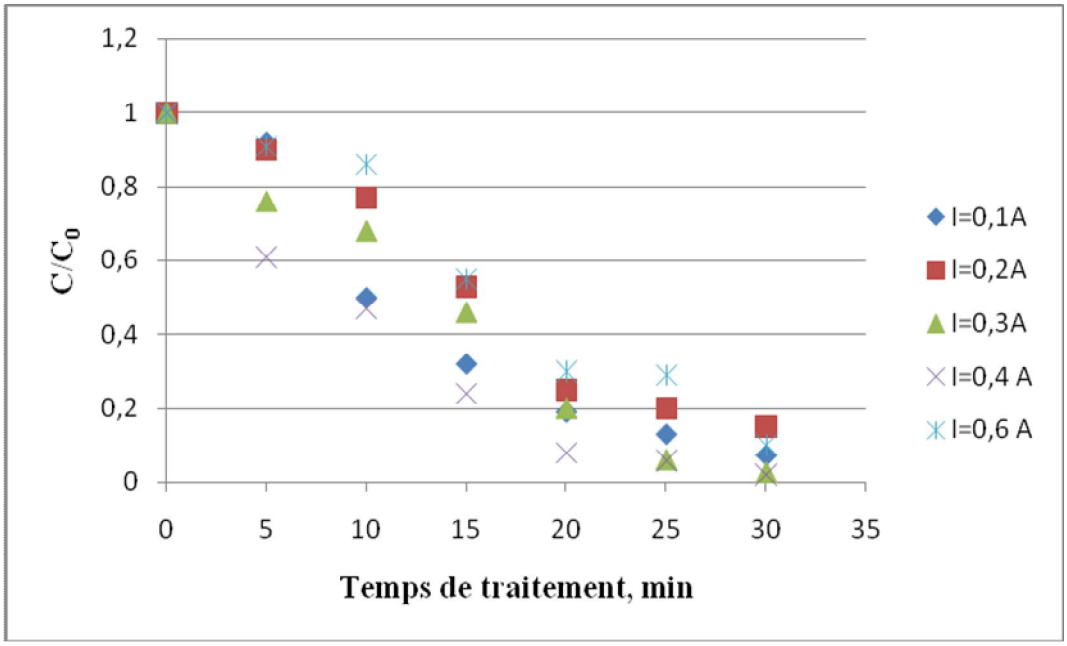


Figure IV. 5 : Effet de l'intensité de courant sur la concentration de la solution traitée d'AR18 par EC. C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 2 g/l.

.

Selon la figure IV.5, Il apparaît que la concentration de l'acide rouge 18 diminue régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante**.** Ce comportement peut être est dû à la dégradation de la solution colorée. Il faut noter qu'un rapport de concentration minimale 0,02 de la solution d'Acide rouge 18 est atteint pour une intensité de courant de 0,4 A au bout de 30 minutes d'électrolyse.des intensités de courant plus élevées ont permis un traitement plus rapide de la solution. Ceci est attribué au fait qu'une forte intensité de courant produira une quantité significative d'oxyde de fer, ayant pour résultat une plus grande quantité de précipité pour éliminer les polluants.

En outre, l'augmentation de l'intensité du courant aux électrodes provoque l'augmentation de la quantité de coagulant formée et favorise le dégagement des bulles de gaz au niveau de la

cathode. Ces bulles de gaz, facilite l'élimination des flocs formés par le phénomène de flottation.

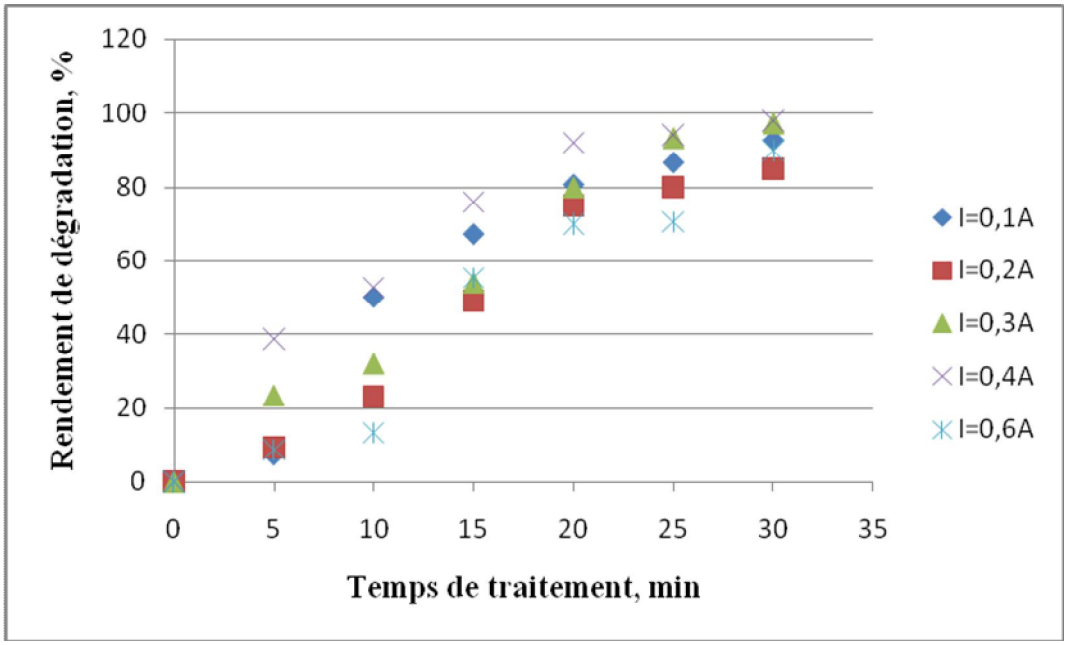


Figure IV.6. Effet de l'intensité de courant sur le rendement de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, C_{NaCl} = 2g/l.

La figure IV.6 représente les résultats expérimentaux de variation des rendements d'élimination des polluants, en fonction de temps pour la solution colorée d'acide rouge 18. Nous remarquons que l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps, les meilleurs résultats sont obtenus pour une intensité de courant 0,4 A, correspondant à un rendement de décoloration de 98 %.

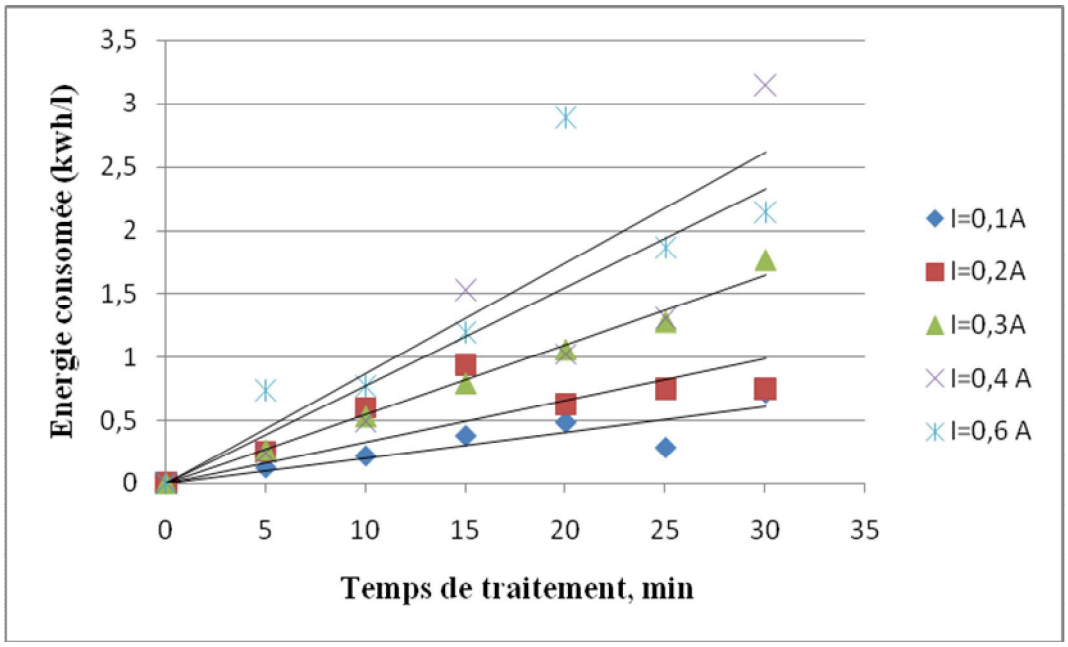


Figure IV.7. Évolution de l'énergie consommée au cours de l'électrocoagulation de l'AR 18 C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, C_{NaCl} = 2g/l.

D'après la figure VI.7, l'augmentation de l'intensité du courant provoque une augmentation de l'énergie consommée au cours du processus d'électrocoagulation d'AR 18.

Selon nos expériences, une densité de courant autour de 0,4 A semble être suffisante pour une meilleure floculation électrolytique et par conséquent un maximum d'élimination de polluants.

IV.3.3. Effets de la de l'électrolyte, NaCl

Le sel est habituellement utilisé pour augmenter la conductivité de l'eau ou des eaux usées à traiter. L'addition de NaCl comme support électrolyte, conduirait également à la diminution de la consommation d'énergie en raison de l'augmentation de la conductivité. En outre, le chlore produit par voie électrochimique a été trouvée efficace pour la désinfection de l'eau [39].

Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la concentration d'électrolytes sur la dégradation de composés organiques. L'étude s'est portée sur un électrolyte fort complètement dissocié en ions une fois dissous dans l'eau, le chlorure de sodium (NaCl). L'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium est connue pour réduire le potentiel entre les électrodes à une intensité de courant constante. L'augmentation de l'intensité de courant est

accompagnée par une augmentation de la conductivité électrique de la solution qui serait due aux ions hydroxydes (OH^-) libérés pendant le processus d'électrocoagulation. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures, permet d'éviter la précipitation du carbonate de calcium contenu dans une eau calcaire, qui pourrait former une couche d'isolant sur la surface des électrodes et augmenter ainsi la résistance de la cellule électrochimique [3]. Les ions chlorures peuvent également être oxydés pour donner des formes activées de chlore, tels que les anions hypochlorites qui ont un pouvoir oxydant élevé. Le mécanisme de formation de ces derniers est le suivant :

$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^- \qquad \text{(IV.1)}$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl^- + ClO^- + 2H^+ \qquad \text{(IV.2)}$$

De plus, il est important de connaître l'effet de la présence de NaCl sur l'efficacité de traitement. La conductivité devrait s'accroître lorsque la concentration de NaCl dans l'eau augmente.

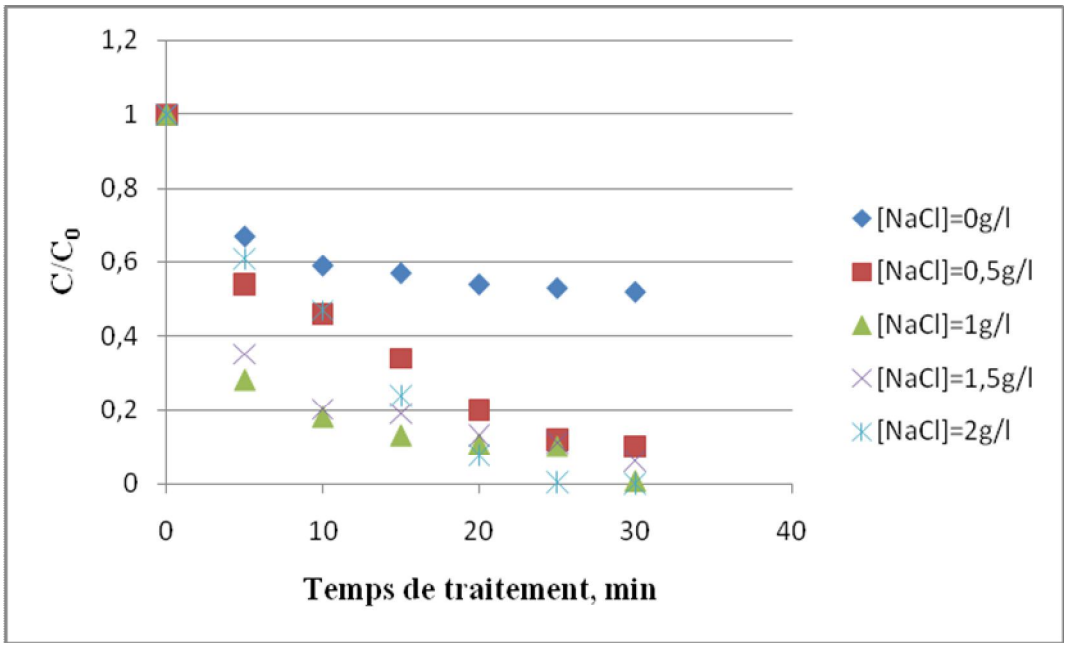


Figure IV. 8 : Effet de la concentration de l'électrolyte (NaCl) sur la concentration de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, I=0,4 A.

Dans notre cas, l'influence de la concentration de NaCl sur la variation de la concentration de solution traitée est illustrée sur la figure (IV.8).

D'après les résultats expérimentaux montrés sur la figure (IV.8), on remarque que la concentration de la solution de l'acide rouge 18 varie en fonction de la quantité de NaCl.

On a une diminution progressive de la concentration du soluté dans la solution finale jusqu'à atteindre une rapport de concentration 0,006 pour une quantité de NaCl égale de 1g/l pendant 30 minutes de traitement.

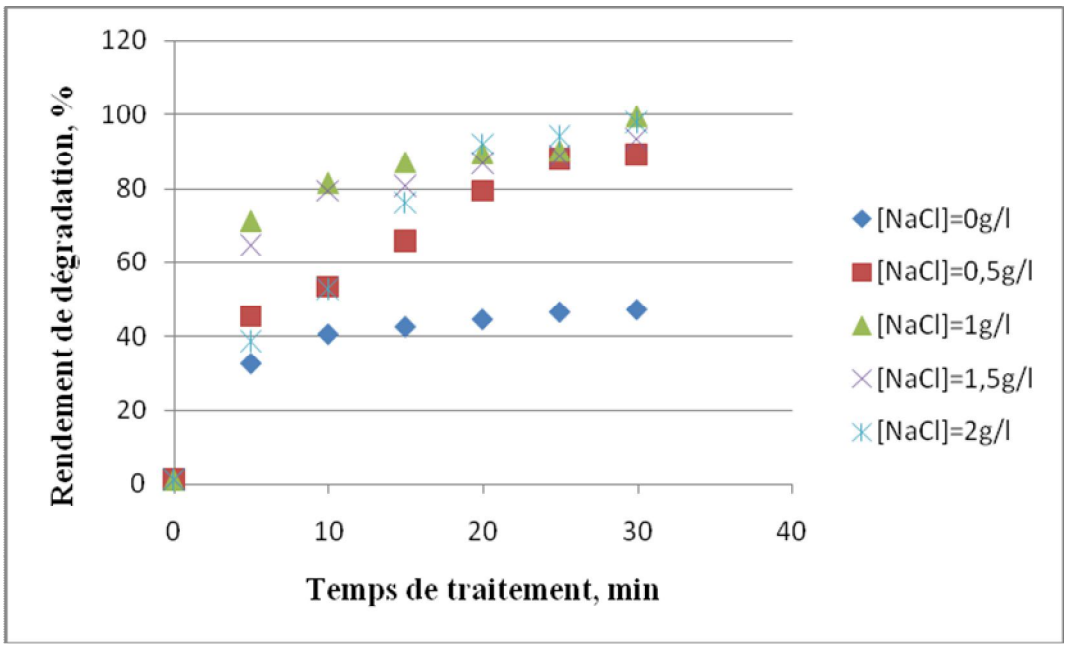


Figure IV.9. Effet de la concentration de l'électrolyte (NaCl) sur le rendement de la solution traitée d'AR 18 par EC, C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, I = 0,4 A.

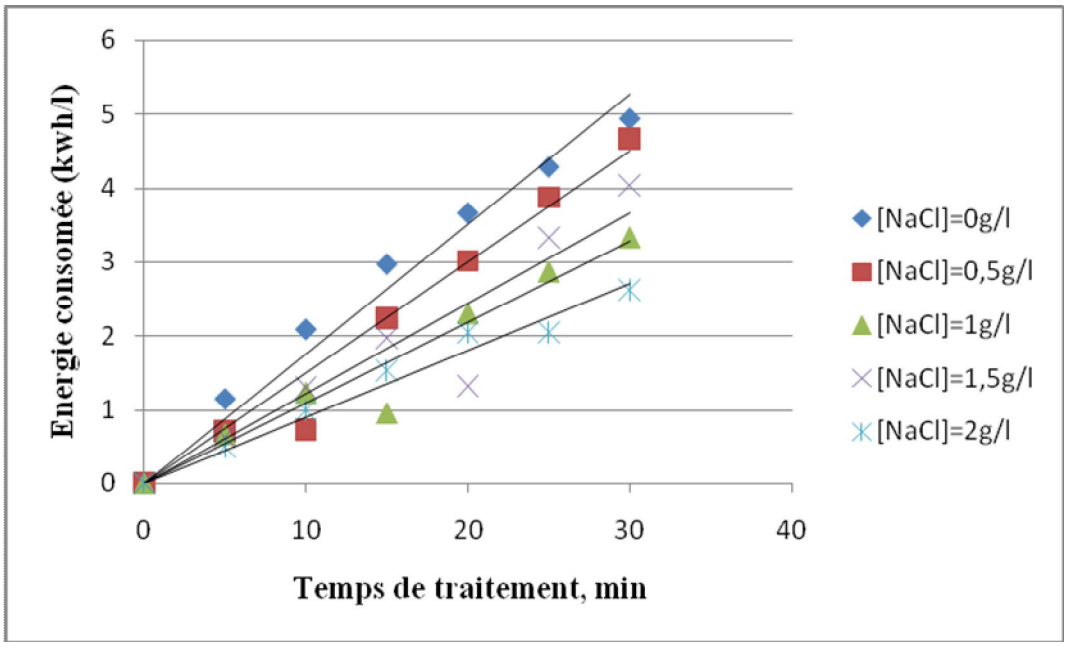


Figure IV.10. Évolution de l'énergie consommée au cours de l'électrocoagulation de l'AR 18 C_0 = 50 mg/l, pH= 6-7, I = 0,4 A.

L'influence de la quantité de NaCl sur le rendement des solutions d'AR 18 traitées est illustrée sur la figure (IV.9).

La variation de la quantité de NaCl de 0 à 2 g/l (Figure IV.9), révèle que le taux de la décoloration de l'acide rouge 18 augmente avec l'augmentation de la quantité de(NaCl) jusqu'à atteindre une valeur maximale (R= 99,34%). Par contre, l'énergie consommée diminue avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte (Figure IV.10). On considère l'énergie consommée au cours de traitement de l'AR 8 par électrocoagulation comme un facteur économique, donc la valeur de 1g/l de NaCl est choisie comme une quantité optimale pour décolorer notre solution AR 18.

IV. 3.4. Effets de la concentration initiale de l'AR 18

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composées, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [28].

Pour une concentration élevée en polluant, la vitesse de dégradation atteint un maximum.

Pour bien comprendre l'opération de décoloration des solutions d'AR 18 par le procédé d'électrocoagulation, on a étudié l'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité d'élimination. Pour cela, une série d'expériences ont été effectuées avec différentes concentration d'AR 18, sous les conditions opératoires suivantes : intensité de courant électrique 0,4 A, pH 6-7, concentration de NaCl 1g/l et la température du milieu réactionnel 22°C.

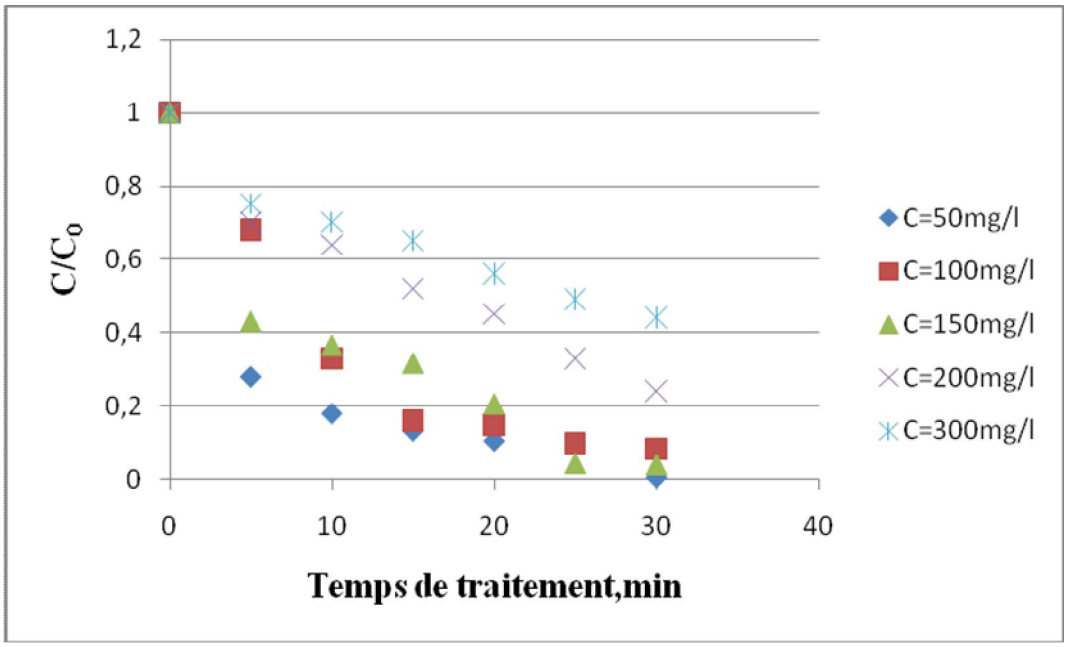


Figure IV. 11 : Effet de la concentration initiale du colorant sur la concentration de la solution traitée par EC, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I=0,4A.

L'influence de la concentration initiale du colorant sur la concentration de la solution traitée est illustrée sur la figure (IV.11) Selon cette figure, il apparaît que la concentration de l'acide rouge 18 diminue régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante. Cette diminution de la concentration initiale de l'AR 18 est plus importante pour des solutions colorées de 50, 100 et 150 mg/l que les solutions d'AR 18 plus concentrées de 200 et 300 mg/l. Ce comportement peut être est dû au nombre insuffisant de complexes d'hydroxyde de fer formés dans la solution colorée. Il faut noter qu'un rapport de concentration minimale 0,106 de la solution d'AR 18 est atteint pour une intensité de courant de 0,4 A au bout de 20 minutes d'électrolyse pour des solutions d'AR 18 de faibles concentration (50 mg/l).

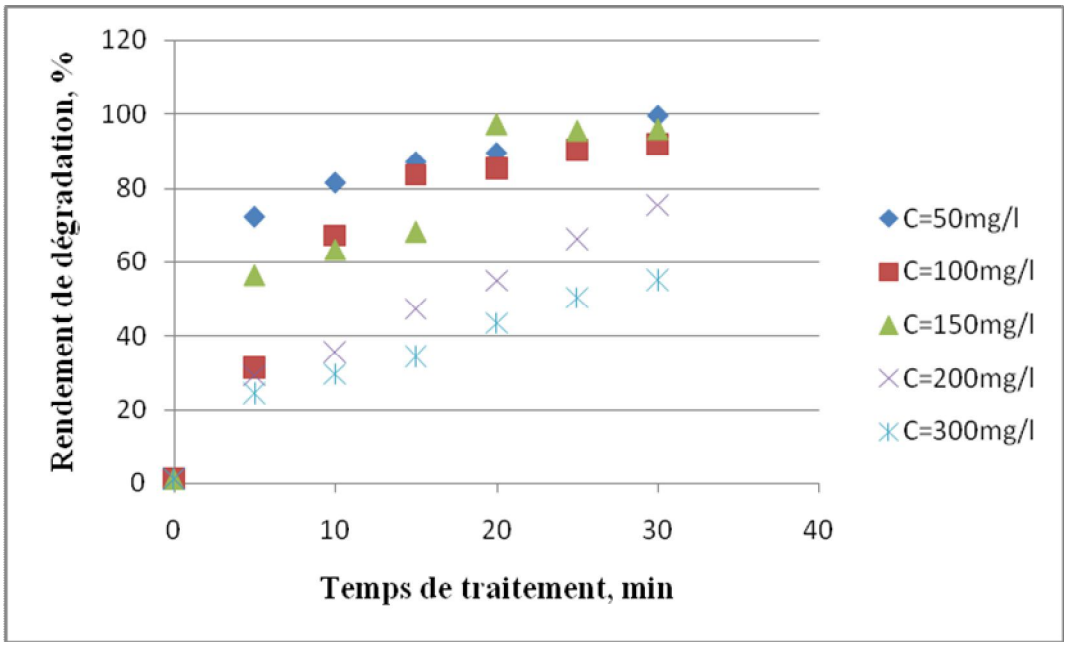


Figure IV. 12 : Effet de la concentration initiale de l'AR 18 sur le rendement de la solution traitée par EC, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I= 0,4 A.

La figure IV.12 représente les résultats expérimentaux des rendements d'élimination, en fonction de temps pour la solution colorée d'acide rouge18. Nous remarquons l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps et les meilleurs résultats sont obtenue pour la concentration de 50 mg/l, correspondant à un rendement de décoloration de 99,34 %.

Les résultats obtenues reflètent que Le rendement de décoloration est moins important pour les fortes concentrations en AR 18.

IV. 3.5. Effet du temps de traitement

Le temps de traitement affecte également l'efficacité des processus électrochimiques. Le temps d'Électrolyse détermine le taux de production d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans la solution à traitée.

Figue. IV.12 montre l'effet du temps de traitement sur le rendement de dégradation de l'AR 18 de concentration de 50 à 300 mg/l et dans les conditions opératoires suivantes: pH initial de 6-7, intensité de courant de 0,4 A, concentration de NaCl 1g/l et la température de 22 ° C. Il est clair selon la figure IV.12 que le rendement de dégradation augmente avec l'augmentation du temps d'électrolyse de 5 à 30 minutes. Le meilleur rendement est obtenu après 30 minutes de traitement.

D après l'étude qu'elle a été réalisé sur l'effet des paramètres opératoires sur la dégradation de la solution d'acide rouge 18 par l'électrocoagulation, on récapitule les conditions optimates qui permet d'obtenir un meilleur taux de dégradation. (pH initial de 6-7, intensité de courant de 0,4 A, concentration de NaCl 1g/l et la température de 22° et la concentration initiale de l'AR 18 de 50mg/l).

IV.3.6. Effets de la température :

La température de l'effluent peut entraîner la variation du potentiel de réduction du processus électrolytique ainsi que la variation des constantes de solubilité des précipités métallique. Etant donné que, les valeurs des potentiels standards de réduction et les constantes de solubilité sont établies à 25°C, la plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température oscillant de 20 à 25°C [38].

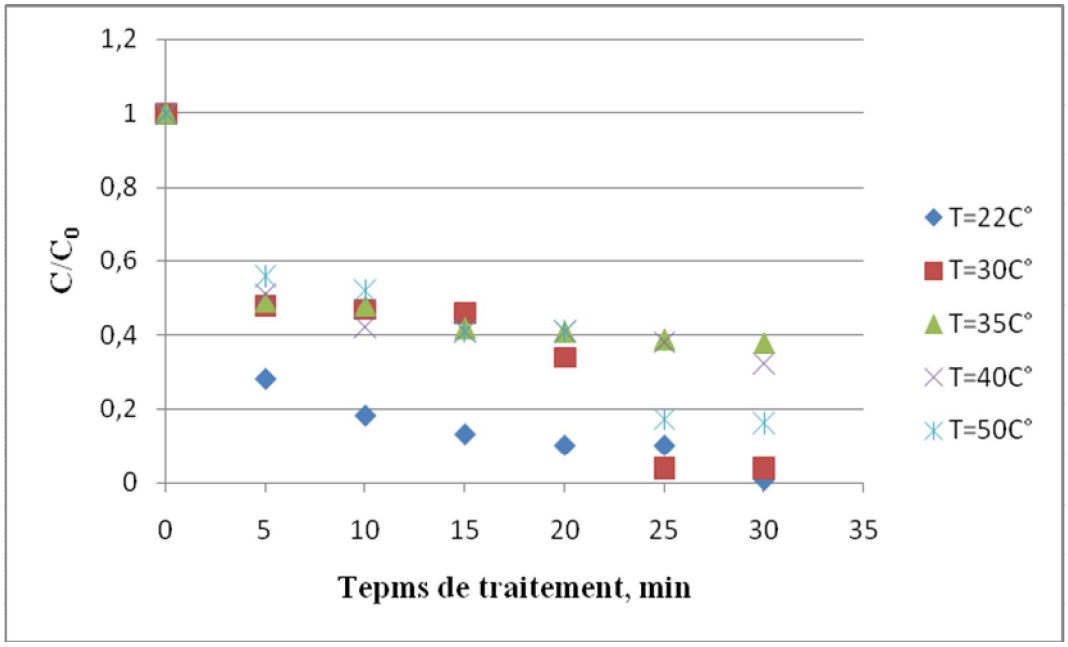


Figure IV.13: Effet de la température sur la concentration de la solution d'AR 18 traitée par EC. C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I= 0,4A.

Le suivi de l'évolution du rapport de concentration d'Acide rouge 18 en fonction du temps est illustré par la figure IV.13.

Selon la figure IV.13, Il apparaît que la concentration de l'acide rouge 18 diminue régulièrement avec le temps jusqu'à atteindre une valeur constante**.** Ce comportement est dû à

la dégradation de la solution colorée. Il faut noter qu'un rapport de concentration minimale 0,006 de la solution d'Acide rouge 18 est atteint pour une température de 22° au bout de 30 minutes d'électrolyse.

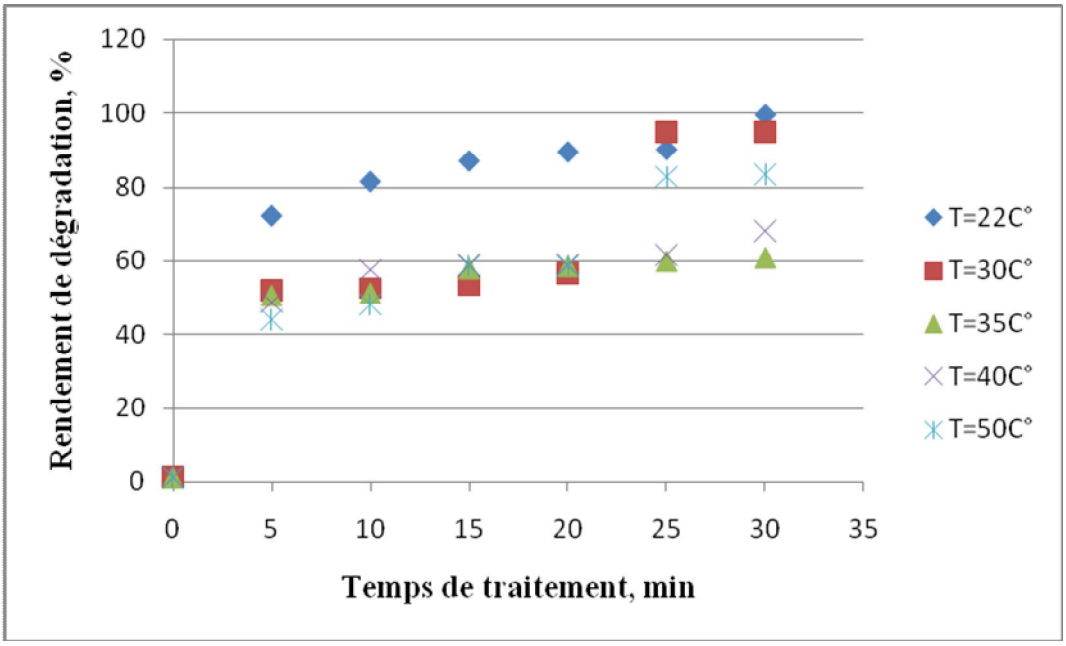


Figure IV.14: Effet de la température sur le rendement de la solution d'AR 18 traitée par EC. C_0 = 50 mg/l, pH = 6-7, C_{NaCl} = 1 g/l. I = 0,4A.

La figure IV.14. présente les résultats expérimentaux de variation des rendements de décoloration, en fonction de temps pour la solution colorée d'acide rouge 18. Nous remarquons l'allure des courbes présente une augmentation de rendement en fonction de temps, les meilleurs résultats sont obtenue pour la température 22°à 30°C, correspondant à un rendement de décoloration de 99,34 %.

Les résultats obtenues reflètent que Le rendement de décoloration est moins important pour les fortes températures du milieu réactionnel.

IV.4. Etude spectroscopique UV-Visible de l'AR 18

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est généralement enregistré à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes.

Les spectres d'absorption au cours de la dégradation de l'AR18 par le procédé d'électrocoagulation sont représentés sur la Figure IV.15.

Les deux bandes dans la région ultra-violette située à environ 240-250 nm et 330-340 nm sont due à la transition π - π*. Ces deux bandes correspondent aux noyaux naphtaléniques attachés au groupe azo –N=N- dans la molécule de l'AR 18.

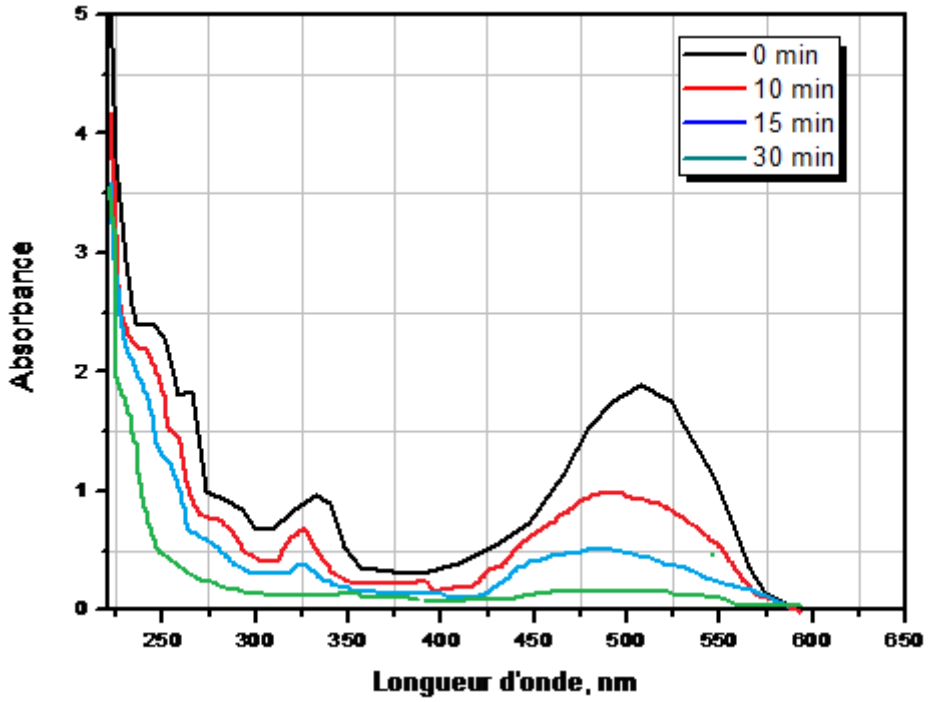


Figure IV.15: Spectre UV-Visible de la dégradation de l'AR 18 par électrocoagulation ; C_0 = 100 mg/l, I = 0,4 A, pH= 6-7,C_{NaCl}= 1g/l ,T = 22°C .

La bande principale dans la région visible est caractérisé par le pic d'absorbance situé à 506 nm qui est peut être due à la transition du groupe azoïque [40].

Ces bandes ont disparu après 30 min de traitement par électrocoagulation et n'a pas montré de nouvelles bandes d'absorption dans la région UV-Visible. Ce spectre UV-Visible a indiqué le clivage du groupe azoïque et la décoloration totale de la solution.

IV.5. Cinétique de dégradation de l'AR 18 par électrocoagulation

Dans cette partie, le modèle pseudo-deuxième ordre a été choisi pour décrire les données expérimentales de dégradation de l'acide rouge 18 par électrocoagulation. Nous avons essayé, une cinétique de deuxième ordre : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$, pour laquelle on doit porter la variation

de $\left[\frac{t}{q_t}\right]$ en fonction du temps de traitement à différentes pH, intensités de courant, concentration de NaCl et concentration de l'AR 18 (Figures IV.16- IV.20).

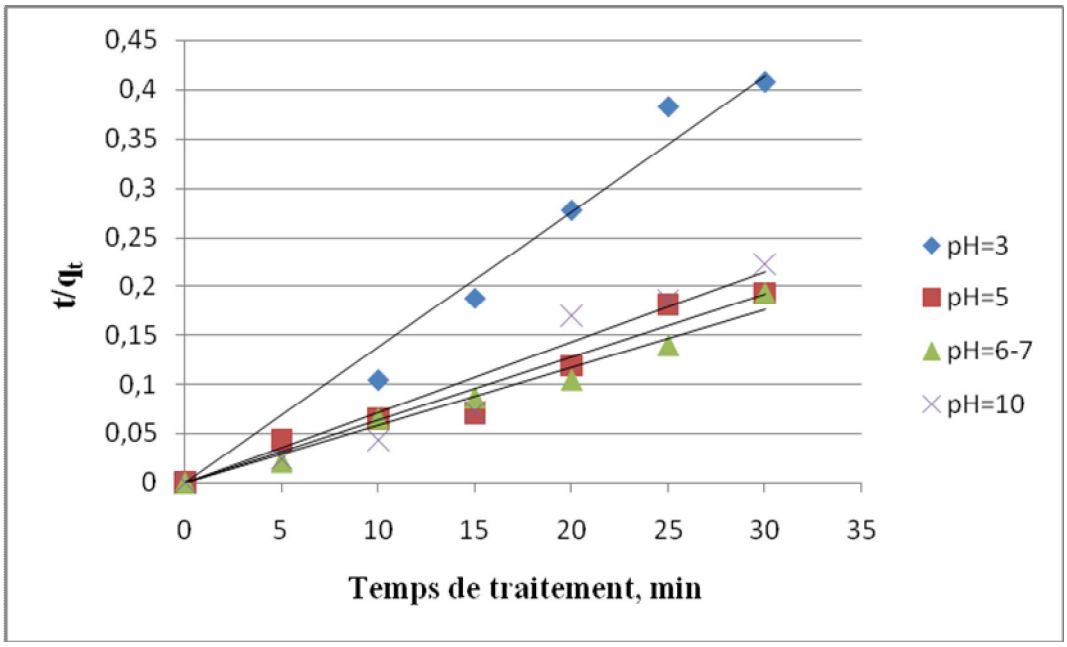


Figure IV .16 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes valeurs de pH, C_0=50 mg/l, I= 0,4A,C_{NaCl}= 1g/l.

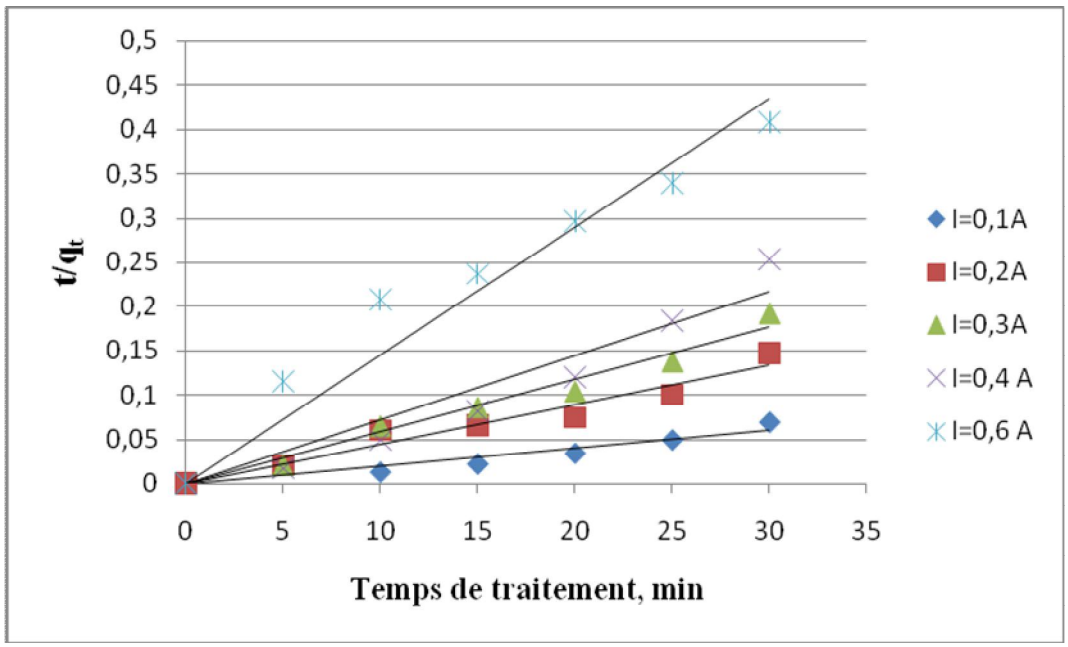


Figure IV.17 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes intensités de courant, C_0 =50mg/l, pH=6-7, C_{NaCl}= 1g/l.

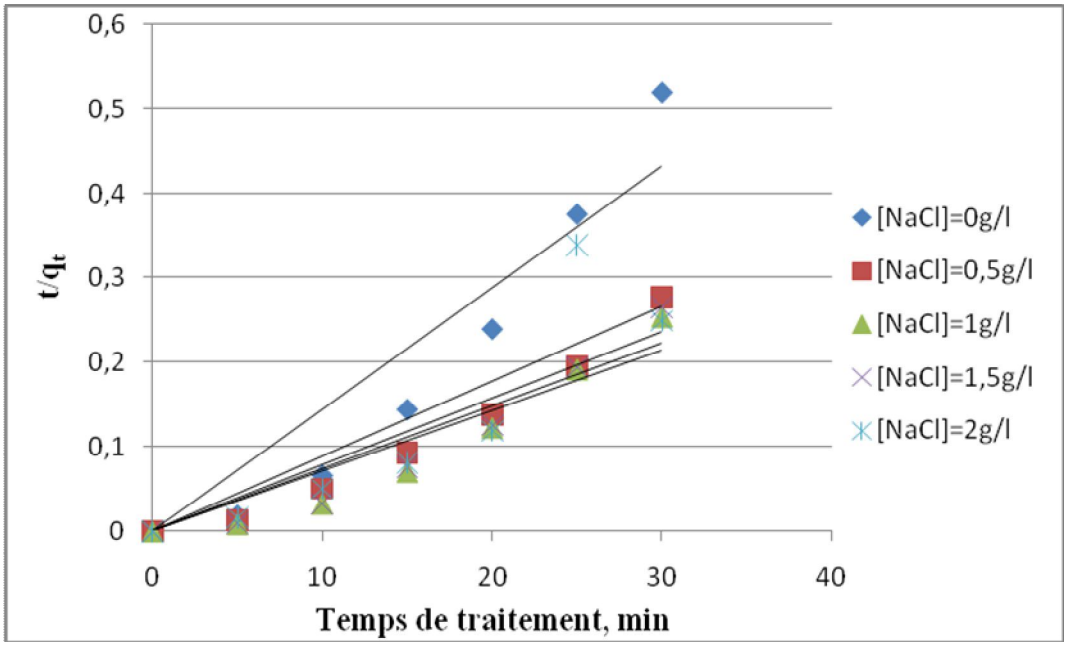


Figure IV.18 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes concentrations de NaCl, C_0=50mg/l, pH=6-7, I=0,4A.

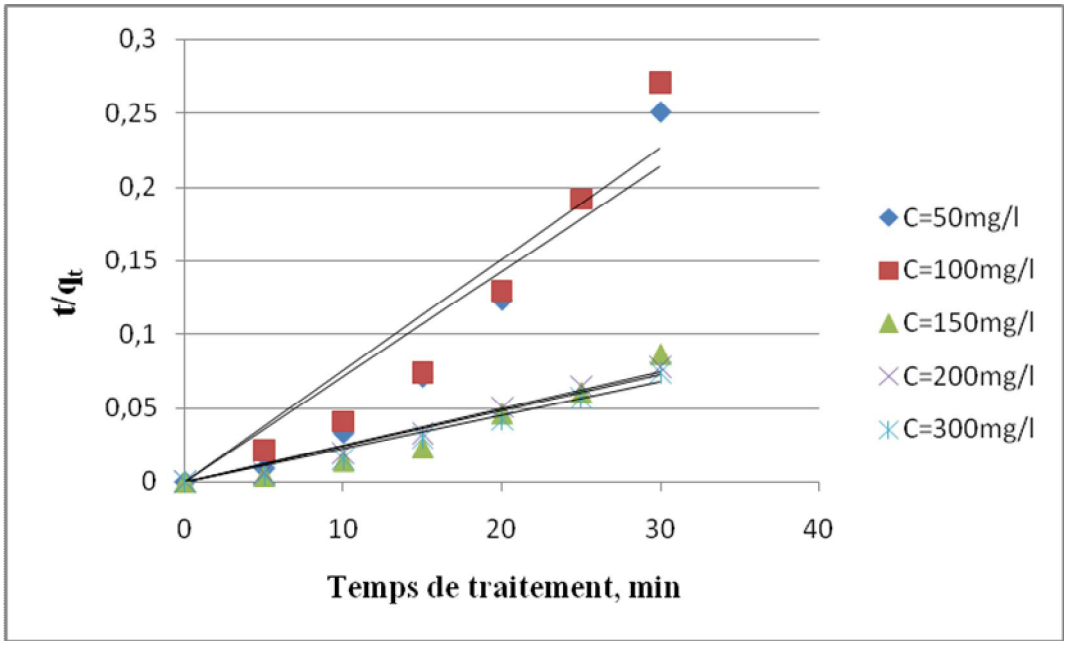


Figure IV.19 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes concentrations initiales de colorant, pH=6-7, I=0,4A, C_{NaCl}= 1g/l.

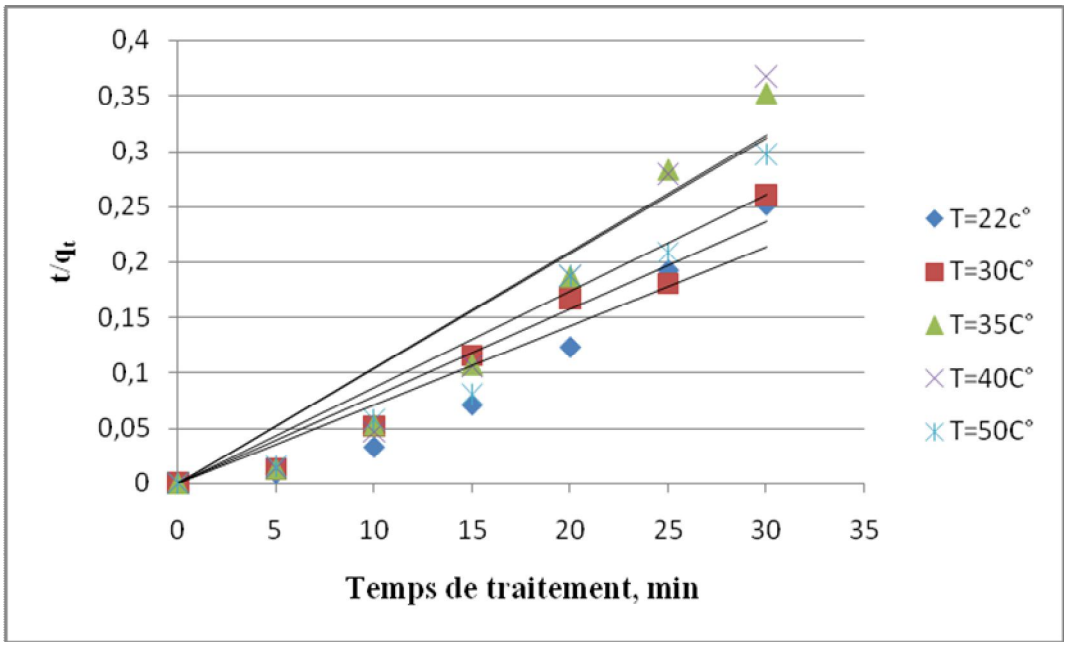


Figure IV.20 : Cinétique de dégradation de l'AR 18 par EC, pour différentes températures, C_0=50 mg/l, pH= 6-7, I=0,4A, C_{NaCl}= 1g/l.

D'après les figures IV.15-IV.20, une bonne linéarité a été constatée, ce qui suggère l'applicabilité d'une cinétique de deuxième ordre, concernant la dégradation du colorant azoïque AR 18.

Les paramètres du modèle pseudo-deuxième-ordre sont résumés dans le tableau IV- 1. Les coefficients de corrélation calculés sont plus près de l'unité. Ces résultats indiquent que le modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre peut être appliqué de manière appropriée à prédire le processus d'adsorption d'AR 18 sur les flocs de l'hydroxyde de fer formés au sein du réacteur de l'électrocoagulation.

Tableau IV.1 : Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'AR 18 sur les flocs d'hydroxyde de fer.

Paramètre	**Pseudo-second ordre**	
	Constante de vitesse, K_2	**Coefficient de corrélation, R^2**
pH initial		
3	0.014	0.974
5	0.005	0.957
7	0.005	0.977
10	0.01	0.936
Intensité de courant, A		
0,1	0.001	0.891
0,2	0.004	0.436
0,3	0.005	0.964
0,4	0.005	0.929
0,6	0.01	0.700
Concentration de NaCl, g/L		
0	0.01	0.894
0,5	0.006	0.934
1	0.006	0.914
1,5	0.005	0.901
2	0.004	0.768
Concentration de l'AR 18, mg/L		
50	0.005	0.902
100	0.001	0.881
150	0.002	0.912
200	0.003	0.97
300	0.002	0.96
Température, °C		
22	0.005	0.902
30	0.009	0.957
35	0.007	0.891
40	0.008	0.906
50	0.01	0.798

IV.6. Etude des isothermes d'adsorptions

Il est supposé que le polluant peut agir comme un ligand se lier à un fer hydraté / Al formé in situ dans le précipité gélatineux. En outre il est tenté de trouver des modèles d'adsorption isothermes pour l'élimination des polluants par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

IV.6.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose qu'une monocouche d'adsorbat est déposée sur la surface homogène d'adsorbant (coagulant). Il est bien connu que l'équation de Langmuir est destinée à une surface homogène. L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + Q_{\max} C_e} \qquad \text{(IV.1)}$$

La linéarisation de l'équation (IV.1) est donnée par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b} + \frac{Q_{\max}}{b} C_e \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec : b est une constante et Q_{max} désigne la capacité d'adsorption maximale

IV.6.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{(IV.3)}$$

Avec K_F et n sont des constantes liées à la capacité d'adsorption maximale et la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre respectivement.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$Lnq_e = LnK_F + \frac{1}{n} LnC_e \qquad \text{(IV.4)}$$

IV.6.3. Isotherme de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur

d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées.

L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique, elle est donnée par la relation :

$$q_e = BLn\,A + BLn\,C_e \qquad \text{(IV.5)}$$

Avec A et B sont des constantes de Temkin et $B = \frac{RT}{b_0}$

On a utilisé trois modèles simples et très utilisés dans la littérature: modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin pour décrire mathématiquement les résultats d'adsorption d'AR 18 par les flocs d'hydroxyde de fer formés. Les Figures IV.21-23 montrent les différentes linéarisations des isothermes d'adsorption du colorant AR 18 par $Fe(OH)_3$.

Les valeurs des constantes des trois modèles ainsi que les coefficients de régression sont présentés dans le Tableau IV.2.

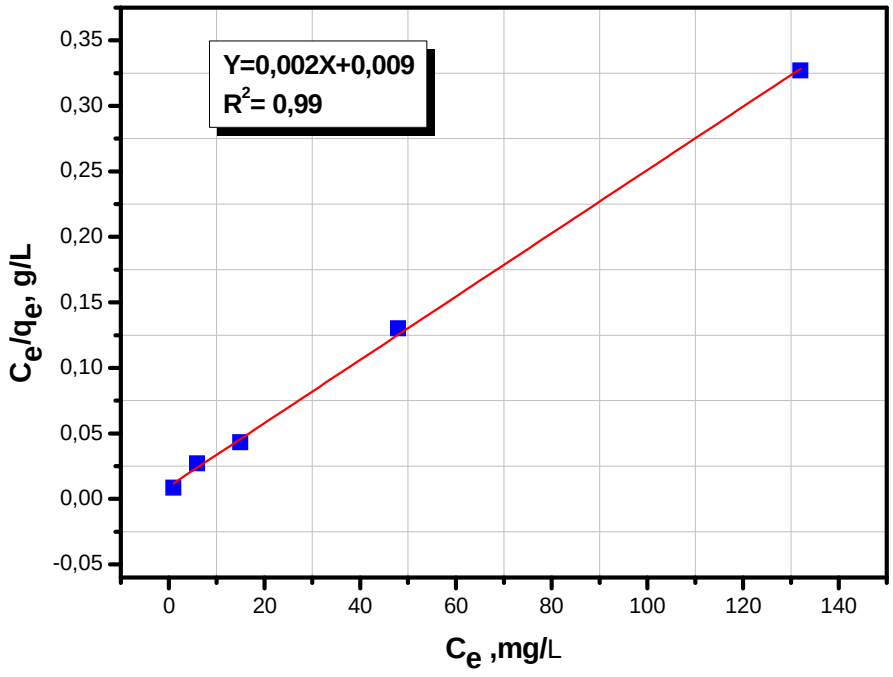


Figure IV.21. Isotherme d'adsorption de Langmuir.

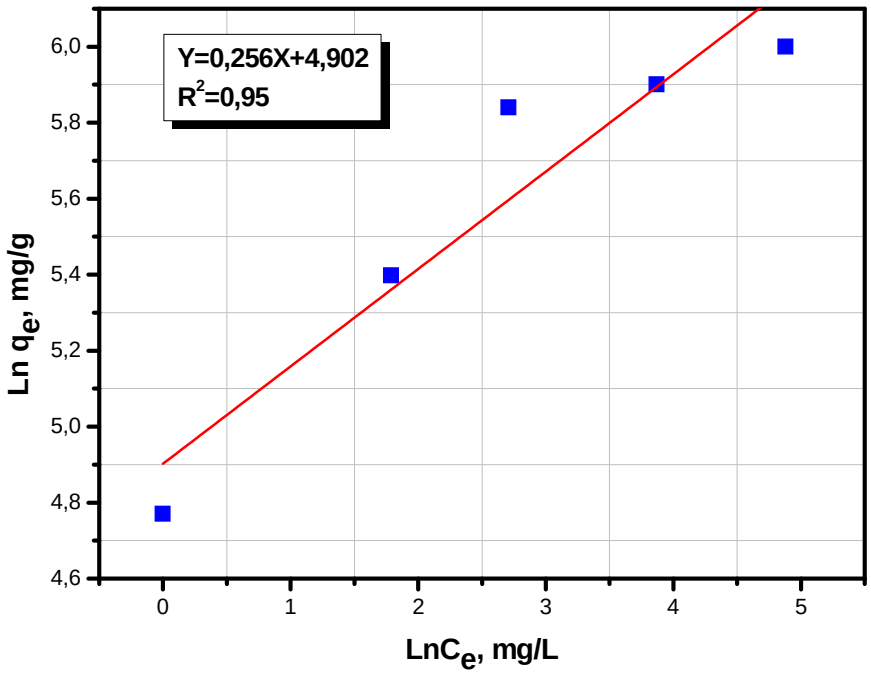


Figure IV.22. Isotherme d'adsorption de Freundlich.

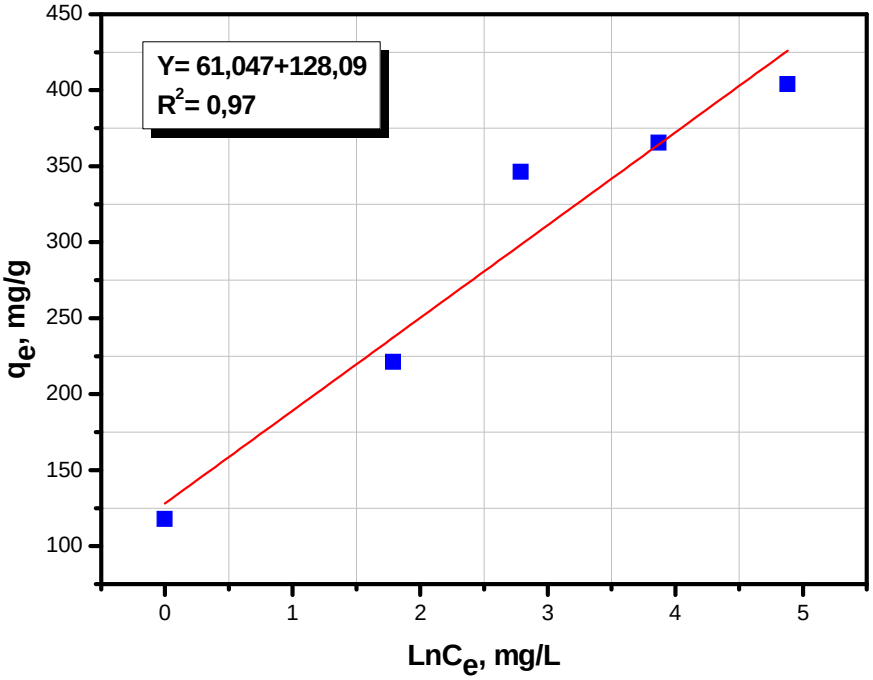


Figure IV.23. Isotherme d'adsorption de Temkin.

Tableau IV.2. Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Isotherme d'adsorption	**R^2**	**Constante**	**Valeur**
Langmuir	0,99	K_L(l/g)	0,222
		q_{max} (mg/g)	500
Freundlich	0,94	K_F (l/g)	134,56
		n	3,9
Temkin	0,97	K_T (l/g)	8,15
		B	61, 047

Selon les valeurs de R^2 obtenues, il se confirme bien que le modèle de l'isotherme de Langmuir (R^2 = 0,99) est plus adéquat que celui de l'isotherme de Temkin (R^2 = 0,97) et l'isotherme de Freundlich (R^2 = 0,94) pour décrire les résultats d'adsorption dans tous les domaines de concentrations étudiées.

Conclusion générale

Dans cette optique, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des colorants azoïques, les pollutions aqueuses et leur traitement et le procédé électrocoagulation.

L'objectif principal de ce travail est l'étude de la dégradation d'un colorant azoïque, l'acide rouge 18 par la technique d'électrocoagulation en mode mono-polaire. Cette technique qui est basé sur la génération in situ des agents coagulant, a été utilisée comme une alternative aux traitements classiques qui se sont avérés peu efficaces. Ce travail a permis également de dévaluer les effets des facteurs opératoires (l'intensité de courant, le pH initiale de la solution, la température du milieu, la concentration du colorant, la concentration de l'électrolyte (NaCl)) sur le rendement d'élimination de l'acide rouge 18.

Afin de situer ce travail dans son contexte, nous avons réalisé dans un premier temps une séries d'essais d'électrocoagulation avec des solutions synthétiques d'acide rouge 18. Ceci nous a permis de déduire les facteurs les plus influents sur le rendement de dégradation et d'optimiser les conditions opératoires.

D'après cette étude on peut tirer les conclusions suivantes:

- Le taux de dégradation de l'AR 18 par EC est influencée par l'intensité de courant appliqué, le pH initial, la concentration de l'électrolyte et la concentration de l'effluent.
- L'électrocoagulation de l'Acide rouge 18 suit une cinétique du pseudo second ordre et la constante de vitesse de réaction est influencée par la densité du courant, le pH initial et de la concentration l'effluent.
- Les isothermes d'adsorption du colorants acide rouge 18 sur les hydroxydes de fer sont convenablement décrites par les équations de Langmuir, Freundlich et de Temkin ; cependant, les résultats obtenus ont démontré que le modèle de Langmuir est mieux adapté.
- L'électrocoagulation est donc une méthode efficace et peut être proposée comme procédé de prétraitement des milieux aqueux chargés par des micropolluants organiques.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser, on peut citer :

- Confirmation de ces résultats obtenus et étude de l'effet de d'autres paramètres expérimentaux sur la cinétique d'adsorption pour d'autres colorants.
- Etude des capacités d'adsorption de d'autres hydroxydes métalliques
- Modélisation des cinétiques d'adsorption à l'aide de modèles simples et disponibles dans la littérature.

[1] www.bretagne.drire.gouv.fr. La pollution de l'eau d'origine industrielle - panorama 2007/2008

[2] A. Ayral. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.

[3] M. Tazeghouine. L'application de l'electroflottation dans le traitement des effluents aqueux contient Ni, Cu et Ag. Mémoire de magister, Université Yahia Fares, Médéa, 2010.

[4] F. Harrlekas. Couplage des procèdes membranaires aux techniques chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie textile. Thèse de doctorat, Université kaddi Ayyad, Maroc, 2008.

[5] A. Benaissa. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.

[6] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6^{e}, 232-235,1974.

[7] L. Zidani. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procèdes d'oxydation avances (Poas). Mémoire de Magister, Universite de Batna, 2009.

[8] M. Lemonnier, M. Viguier, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7^{e}, 104-105,2002.

[9] CH. Djellakh, H. Lekhal Mahmoud. Electro-décoloration d'un colorant azoïque en solution aqueuse: modélisation et optimisation par la méthode des plans d'expériences. Mémoire de Master, Université Yahia Fares, Médéa, 2014.

[10] R. Merouani Djillali. Traitement de colorants azoïque et anthaquinonique par procèdes d'oxydation avance (pos). Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem ,2011.

[11] N. Lamri, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie Photo chimique et par adsorption. Mémoire de magister , l'université Mentouri de Constantine, 2010.

[12] R. Zoubiri, S.chetoui. Décoloration des substances azoïques en solution aqueuse par électrocoagulation en mode mono- polaire. Mémoire de master, Université Dr Yahia Fares, Médéa, 2013.

[13] F. Perineau, J.Molinier, A.Gaset.Waterres, Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels 17 - 559, 1983.

[14] Pagga et Brown, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée éléctro-fenton. Application de la minéralisation des colorants, Thèse de doctorat, 2004.

[15] A. Benosmanée Bengrine. Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentonite. Mémoire de magistère, Université Abou Bekr Belkaid, Telemcen, 2011.

[16] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Koubel, Cancer Res. 39 4412-4417,1979.

[17] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 101-120,1985.

[18] N. Barka .l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photcatalytique sur tio2 supporte. Thèse de doctorat, Université Ibnezohr, Marco, 2008.

[19] R. Perrin, J.P. Scharff. Chimie Industrielle. Tome 2, Edition masson, Paris. 1995.

[20] R. G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar. Bacterial decolorization and dégradation of azo dyes. Journal of the taiwan institute of chemical engineer 42.

[21] G. Crini, P-M. badot .Traitement et épuration des eaux industrielles polluées:

Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presse Universitaire de France comité, 2007.

[22]S.Aliouche .Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes Photochimiques en milieu aqueux .Thèse du magistère, Université Mentouri,

Constantine ,2007.

[23] H. Qayyum. Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes. Rev environ sci biotechnol doi 10.1007/s11157-9184-9, 2009.

[24] M. Tir. Traitement des emulsion d'huile de coupe par floculation-electroflotation et electrofloculation .Mémoire de magister, Université yahia Feres, medea, 2001.

[25] T. Picard.Contribution à l'étude des réaction aux électrode en vue de l'application à l'electrocoagulation, thése de doctorat,université de limoges,2000.

[26] I. Zongo. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat, Université Nancy, France, 2009.

[27] H. Kermet-Said. Couplage des procédés électrochimiques à la photocatalyse ou à l'adsorption pour le traitement des polluants organique. Thèse de doctorat, Université Yahia Fares, Médéa, 2015.

[28] A. Melanie. Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique, Université du Québec, 2007.

[29] N. Oubagha. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.

[30] J.C. CATONNE, Traitements de surface par voie humide. Introduction. Techniques de l'ingénieur M 1428, 1 – 16 pp, 1996.

[31] O. Annane. Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou ,2011.

[32] M. Bennajah. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

[33]M.Yamollah, P.Morkovsky, J.Ag.Gomes, M.Kesmez, J.Parga, D.L.Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. Journal of hazardous materials, 199-210,2004.

[34] A. Chelma, H.F. Longo. Valorisation des sous produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail. Rev .energ. Ren: production et valorization-biomasse, 59-64,2001.

[35] C. Kumaran, B. Subramanian, Modeling electrocoagulation through adsorption kinetics, Journal of modeling and simulation of systems Vol. 1/Iss.2- 124-130, 2010.

[36] Yuan-zhi Song, Electrochemical reduction of C.I. Acid Red 18 on multi-walled carbon nanotubes and its analytical application, Dyes and Pigments 87,39e43,2010.

[37] J. Francois Beaulieu. Electrocoagulation d'un affluent de lait. Projet d'intégration 260-615-SL, 2011.

[38] A. Bachouche .Traitement des eaux usées de la stationde déshuilage de Haoud Berkaoui. Mémoire de Master, Université d'Ouargla, 2013.

[39] G.Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, 38 (1) (2004) 11-41.

[40] M.F. Elahmadi, N. Bensalah, A. Gadri, Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes, Journal of Hazardous Materials 16, 1163-1169, 2009.