**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique**



**Université Dr. Yahia Farès de Médéa**
**Faculté des Sciences et de la Technologie**
**Département de Génie des Procédés et Environnement**

**Mémoire de projet de fin d'études**
**Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés**
**Option : pollution chimique et gestion environnementale**

# Thème

# DECONTAMINATION DES EAUX CONTENANT DES COLORANTS PAR ELECTROCOAGULATION

**Proposé et dirigé par :**

**Dr. BENAISSA FAIZA**

**Réaliser par :**

**BELKACEMI HABIBA**

**GHERIBI DALILA**

**Promotion : 2015/ 2016**

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطبيق تقنية كهروكيميائية لعلاج والتخلص من الصبغة العضوية الواردة في المياه أو على الأقل تقليل تركيزها في المحلول النهائي. لتحقيق هذا الهدف، اخترنا الصبغة المستخدمة هي الكريستال البنفسجي (صبغة موجبة ) لإعداد نموذج النفايات السائلة و عملية التخثير الكهربائي. كتقنية المعالجة في وجود أقطاب الألومنيوم . وقد تم اختيار عدة معايير تجريبية لدراسة تأثير: زمن المعالجة ، درجة الحموضة ، تركيز كلوريد الصوديوم، كثافة التيار، التركيز الإبتدائي للمحلول ,المسافة بين الأقطاب وطبيعة الأقطاب على مردود إزالة صبغة الكريستال البنفسجي وتحديد الشروط المثلى لهذه العملية.عملية التخثير الكهربائي مكنت من تحقيق مردودية تصل إلى93.70% في ظل الظروف المثلى التالية : زمن المعالجة = 30 د،درجة الحموضة = 4 ، تركيز كلوريد الصوديوم = 2.5 غرام/لتر،كثافة التيار 80 ميلي أمبير/سم$^2$ ، التركيز الابتدائي للمحلول =10 ملغ/لتر المسافة بين الأقطاب= 1سم ، استهلاك الطاقة 101.25 كيلووات ساعي/ م$^3$ .وقد أظهرت دراسة مقارنة لأربعة أنواع مختلفة من الأقطاب الكهربائية , (Al/Al,Al/Fer, Fer/Al et Fer/Fer)كفاءة إزالة جيدة في نفس ظروف التشغيل. كما أظهر توصيف الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه ( FTIR ) لمحلول الكريستال البنفسجي قبل وبعد العلاج خفض جيد لحدة القمم المميزة للملون مما يدل على فعالية العلاج بواسطة تقنية التخثير الكهربائي.



**الكلمات المفتاحية**: صبغ عضوي ،معالجة، كريستال البنفسجي ،التخثير الكهربائي.



## Résumé

L'objectif de ce travail est l'application d'une technique électrochimique pour le traitement et l'élimination d'un colorant organique présent dans une eau ou au moins de réduire sa concentration dans la solution finale. Pour aboutir à cet objectif, notre choix s'est basé sur le cristal violet (colorant cationique) pour préparer un effluent modèle et l''électrocoagulation comme technique de traitement en présence d'électrodes d'aluminium. L'effet des différents paramètres opératoires (la densité de courant, le pH initial, la concentration de NaCl, le temps d'électrolyse , la distance entre les électrodes et la nature des électrodes) sur le rendement de décoloration de cristal violet a montré un bon rendement d'élimination qui atteint 93.70% dans les conditions optimales suivantes : temps de contact =30min, pH= 4, [NaCl] = 2.5 g/l, i =80 mA/cm², [colorant] = 10 mg/L, une distance de 1cm. Dans ces conditions la consommation énergétique était de 101.25 Kwh/m$^3$. L'étude comparative des quatre types de combinaison d'électrodes (Al/Al, Al/Fer, Fer/Al et Fer/Fer) a montré des taux de décoloration très satisfaisante aux mêmes conditions opératoires. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) des solutions de cristal violet avant et après traitement a montré une bonne réduction d'intensité des pics caractéristiques du colorant ce qui montre une bonne efficacité de traitement par le procédé d'électrocoagulation.



**Mots clés:** colorant organique, décoloration, cristal violet, électrocoagulation.

## Abstract

The objective of this work is the application of an electrochemical technique for the treatment and elimination of an organic dye contained in water or reduce its concentration in the final solution.

To achieve this goal, our choice was based on crystal violet (cationic dye) to prepare a model effluent and electrocoagulation as treatment technique in the presence of aluminum electrodes. The effect of various operating parameters (current density, initial pH, NaCl concentration, electrolysis time, distance between the electrodes and the nature of the electrodes) on the crystal violet discoloration rate showed good removal efficiency which reached 93.70% under the following optimum conditions: contact time = 30 minutes, pH = 4, [NaCl] = 2.5 g / L, i = 80 mA / cm² [dye] = 10 mg / l, distance between the electrodes =1cm. Under these conditions the energy consumption was 101.25 Kwh / $m^3$. The comparative study of four types of electrodes combination (Al/Al, Al/Fer, Fer/Al et Fer/Fer) showed very satisfactory discoloration rate on the same operating conditions. Characterization by infrared spectroscopy Fourier transform (FTIR ) of the crystal violet solutions before and after treatment showed good reduction in intensity of the characteristic peaks of the dye which shows good efficacy for the treatment by this process .



**Keywords:** organic dye, discoloration , crystal violet, electrocoagulation.

## Remerciement

Tout d'abord on rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du M^me^. Benaissa faiza

Nous tenons à remercier vivement M^me^. Benaissa faiza, maître de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui a accepté de nos encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et a qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant au cours de notre recherche et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.

Nous tenons à remercier vivement M^me^ : Zouambia yamina maitre de conférences à l'université de Médéa d'avoir accepté de présider ce jury, et Mme : Kermet said hadjira, Maitre de Conférences à l'Université Médéa, d'avoir pris le temps d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions tous les membres de laboratoire de chimie 02, chimie 05 et laboratoire d'analyses du Hall technologique.

Nous remercions également tous les enseignants de l'université de Dr. Yahia Fares et spécialement les enseignants du département de Génie des procédés et environnement qui ont participé à notre formation.

Nous adressons les plus chaleureux remerciements et toute gratitude à toutes nos amies d'Environnement.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin, à La réalisation de ce modeste travail.

# Dédicace

***À la fin de ma formation, je tiens à dédier ce modeste travail :***

***Aux prunelles de mes yeux : Mes chers parents.***

***À  mes sœurs et à mon frère qui m'ont toujours soutenu.***

***À celui qui m'a soutenu tout au long de ce projet : mon mari bachir***

***À ma promotrice Mme. Benaissa faiza.***

***À mon binôme gheribi dalila.***

***À toute ma famille.***

***À mes très chères amies.***

***À tous mes collègues surtout de la classe Environnement,***

***et à tous mes collègues de ma promotion.***

***À tous ceux et celles que j'aime.***

***« habiba »***

# Dédicace

***Je dédie ce modeste travail :***

***Aux prunelles de mes yeux, et la lumière de mes jours, la source de mes efforts, et la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur mes chers parents que j'adore, Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études.***

***À mes sœurs surtout ma petite sœur Selma et à mon frère Mohamed, qui m'ont toujours soutenu.***

***À celui qui m'a soutenu tout au long de ce projet : mon mari othmane***

***Également à ma promotrice M$^{me}$. Benaissa faiza qui m'a appris tous les savoirs durant ma formation pratique***

***À tous les membres de ma famille qui m'ont aidé et m'ont encouragé afin que je réalise ce projet, sans oublier mon binôme : habiba***

***À tous mes collègues surtout de la classe Environnement,***

***et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.***

***« dalila »***

# SOMMAIRE

**RESEME**

**REMERCIEMENTS**

**DEDICACE**

**SOMMAIRE**

**LISTE D'ABREVIATION**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRODUCTION GENERALE**….……...……**1**

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS**

I.1.Introduction……..….**3**

I.2 Origine des colorants……...…….**3**

I.3.Généralités sur les colorants …...…….....**4**

I.4. Définition……...…….....**4**

I.5.Classifications des colorants…..……..…….**5**

I.5.1. Classification chimique….....**5**

I.5.2. Classification tinctoriale…….……..……..……..**8**

I.6. Propriétés physico – chimiques des colorants…….……...**11**

I.7.Utilisation des colorants dans l'industrie …….……**12**

I.8.Toxicité des colorants…….……....**12**

I.9. Impacts environnementaux ……..……**13**

I.9. 1. Dangers évidents ……..……..… …....**13**

I.9.2. Dangers à long terme …….…….....**14**

I.9.3. Impacts sur la santé humaine…….……...….....**15**

I.10. Méthodes de traitement des colorants …….……..**16**

I.10.1. Méthodes physiques…….……**16**

I.10.1.1. Adsorption ……. **16**

I.10.1.2. Filtration sur membrane…….…….….**16**

I.10.2. Méthodes physico-chimique……...……..**17**

I.10.2.1. Coagulation /floculation ……..**17**

I.10.3. Méthodes chimiques, L'oxydation avancée…….…….. …….**17**

I.10.4. Méthodes biologiques …….…….….….**18**

I.10.4.1. Méthodes microbiologiques …….……...….**18**

I.10.4.2. Méthodes enzymatiques …….……**18**

I.10.5 . Méthodes électrochimiques …….……**19**

I.10.5.1. Electrolyse ……...……...……..**19**

I.10.5.2. Électrochloration…….……....….**19**

I.10.5.3. Électrocoagulation ……...…...…**19**

I.11. Conclusion ……...…….…..**21**

## CHAPITRE II : LE PROCEDE D'ELECRTOCOAGULATION

II.I. Introduction……...…..……..**22**

II.2. Définition et historique du procédé d'électrocoagulation……..…..….**22**

II.2.1. Définition……..……**22**

II. 2.2. Historique …….....**23**

II.3. Principe d'électrocoagulation ……..…**25**

II.4. Paramètres fondamentaux de procédé …….....…**28**

II.5. Principale loi régissant l'électrocoagulation ……...……**29**

II.5.1. La seconde loi de Faraday ……...**29**

II.5.2. Energie consommée……...…**29**

II.6. Application d'électrocoagulation……..……**30**

II.7. Exemple d'application et mise en œuvre du procédé……...……...**30**

II.8.Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation……...……**31**

II.9.Conclusion……...……...…..…**33**

**PARTIE EXPERIMENTALE**

**CHAPITRE III: MATERIELS ET METHODES**

III.1.Introduction……..……..……...**34**

III.2.Objectif……..……..**34**

III.3. Matériels et produits ……..……**35**

III.3.1.Matériels……..……..……**35**

III.3.2. Produits chimiques……...……..……**35**

III.4. Préparation des solutions :……..……**36**

III.5.Dispositif expérimental ……..…….....**37**

III. 6 Procédure expérimentale d'électrocoagulation……..……...……..**37**

III. 7.Méthode d'analyse ……...……..…….....**38**

III.7.1.La pesée des produits utilisés……...……...……**38**

III.7.2. pH métrie ……**38**

III.7.3. La conductivité électrique ……..……**38**

III.7.4. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible……..**38**

III.7.5. L'intensité de courant et Voltage ……..……**40**

III.7.6.Analyse par FTIR……...…….……..…..…**40**

III.7.6.1.Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentalement...**40**

III.7.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage……**41**

**CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. Introduction…….……..…….…**44**

IV.2. Evolution du pH en cours de l'électrocoagulation …….……..**44**

IV.3. l'évolution de la conductivité à différents temps……**45**

IV.4. L'effet des paramètres opératoires sur le procédé d'EC…….……**46**

IV.4.1. Effet de temps d'électrocoagulation…….……..….**46**

IV.4.2. Effet de pH initial ……...……....**47**

IV.4.3. Effet de la concentration d'électrolyte, NaCl …….....**48**

IV.4.4. Effet de la densité de courant ……...**50**

IV.4.5. Effet de la concentration initiale du colorant.……..…...**51**

IV.4.6. Effet de la distance entre les électrodes ……**52**

IV.4.7. Effet de la nature d'électrodes ……..……....**53**

IV.5. Récapitulation des conditions optimales pour la décoloration de cristal violet par électrocoagulation……..**54**

IV.6. Observations physiques …….…….....….....**55**

IV.7. Consommation d'énergie…….....……..…**57**

IV.8. Caractérisation par FTIR ……...**60**

IV.9. Conclusion…….……**62**

**CONCLUSION GENERALE…….……..……63**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

# LISTE DES FIGURES

**Figure. I.1 :** Structure générale d'un colorant azoïque……..**3**

**Figure. I.2 :** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques……..…….**4**

**Figure. I.3 :** Structure du colorant triphénylméthane……**4**

**Figure. I.4 :** structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)……..5

**Figure. I.5 :** Structure moléculaire d'un colorant xanthène…….**5**

**Figure. I.6 :** structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre…….**5**

**Figure. I.7 :** Structure moléculaire d'un colorant nitrosé……**6**

**Figure. I.8 :** les groupes réactifs du colorant réactif……....**7**

**Figure. I.9 :** Comportement du colorant direct en présence des fibres……...**7**

**Figure. I.10 :** Structure moléculaire d'un colorant de cuve……**8**

**Figure. I.11 :** Structure moléculaire d'un colorant à mordants……...**9**

**Figure. I.12 :** Les dangers des rejets de textiles…….**11**

**Figure. I.13 :** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances Toxiques dans un cours d'eau……..**13**

**Figure. II.1:** Schéma du principe de l'électrocoagulation……...**23**

**Figure. II.2:** Les différents modes de connections électriques pour une cellule D'électrocoagulation et les circuits électriques associés…….……**29**

**Figure. III.1 :** Photographie du dispositif expérimental d'électrocoagulation……....**35**

**Figure. III.2 :** Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240……..**38**

**Figure .III .3:** Spectrophotomètre FTIR-8400……**39**

**Figure. III.4:** Spectre UV/Visible du Cristal violet (0.002 M, pH= 6. 8)……..**40**

**Figure. III.05 :** les déférentes concentrations de cristal violet pour la courbe d'étalonnage…….**41**

**Figure. III.06 :** courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration de cristal violet……...**41**

**Figure. IV.1 :**L'évolution du pH à différents temps……..……..**44**

**Figure. IV .2 :**L'évolution de la conductivité à différents temps……....**45**

**Figure. IV.3 :** Effet du temps de traitement sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]=20 mg/l, i=64mA/$cm^2$,[NaCl]= 2 g/l, pH initial =8,6)…..……....**46**

**Figure. IV.4:** Effet de pH initial sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]=20mg/l, t=30 min, i=64 mA/$cm^2$,[NaCl]=2g/l)……..**47**

**Figure. IV.5 :** Effet de la quantité d'NaCl sur le rendement de décoloration de cristal violet. ([Cristal violet]= 20 mg/l, t =30 min, i =64 mA/$cm^2$, pH initial =4)…….. **48**

**Figure. IV.6 :** Effet de la densité de courant sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]= 20 mg/l, t =30 min, [NaCl]= 2.5 g/l, pH initial =4)…**49**

**Figure. IV.7 :** Effet de la concentration de colorant sur le rendement de décoloration de cristal violet (pH initial= 4, i=80m A/$cm^2$ , [NaCl]= 2.5 g/l, t= 30min)…….....**50**

**Figure. IV.8 :** Effet de la distance interélectrodes sur le rendement de décoloration (pH initial=4, i=80 mA/$cm^2$,[NaCl]=2.5 g/l, t=30 min,[Cristal violet]=10mg/l)…… **51**

**Figure .IV.9 :** Effet de la nature d'électrode sur le rendement de décoloration du cristal violet……..……**52**

**Figure. IV.10 :** Aspect des solutions de cristal violet avant et après traitement par électrocoagulation aux conditions optimales…….....**54**

**Figure .IV.11 :** Variation de l'énergie consommée avec le temps d'électrolyse et la densité de courant… ….....**55**

**Figure IV.12 :** Spectre FTIR de la solution de cristal violet avant le traitement…….....**59**

**Figure IV.13** : Spectre FTIR de la solution de cristal violet après le traitement (Al-Al)…….**59**

**Figure IV.14 :** Spectre FTIR de la solution de cristal violet après le traitement. (Fer-Fer)……..…..**60**

# LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante …… **2**

**Tableau I. 2:** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et inconvénients et inconvénients……...**20**

**Tableau III.1 :** Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet …….....**34**

**Tableau III.2.** Absorbance à 588 nm en fonction de la concentration de cristal violet…….....**40**

# Liste d'abréviations

| | | |
|---|---|---|
| A | Absorbance | - |
| Ce | Concentration d'un effluent | mg/l |
| COT | Carbone organique total | - |
| DBO | Demande biochimique en oxygène | mg/L |
| DCO | Demande chimique en oxygène | mg/L |
| E | Energie consommée | ($KWh/m^3$) |
| EC | Electrocoagulation | - |
| i | Densité de courant | $mA/cm^2$ |
| I | Intensité électrique | A |
| F | Constante de Faraday | 96485,3 $C.mol^{-1}$ |
| l | Litre | - |
| mg | Milligramme | - |
| min | Minute | - |
| mA | Mili-ampère | - |
| mS | Mili- siemens | - |
| M | Masse molaire de l'ion | $g.mol^{-1}$ |
| mth | Masse théorique | mg |
| *Q* | Quantité | - |
| R | Rendement | (%) |
| KWh | Kilowatt heure | - |
| S | Surface | $Cm^2$ |
| t | Temps | min |
| U | Tension d'électrolyse | volt |
| V | Volume | $m^3$ |
| $m_f$ | masse finale après la filtration | mg |
| $m_i$ | masse initiale avant la filtration | - |
| Z | Nombre d'électrons | - |
| λ | Longueur d'onde | nm |
| $\lambda_{max}$ | Longueur d'onde qui correspond a l'absorbance maximale | nm |
| $M_{exp}$ | Masse expérimentalement formée | g |
| $M_{the}$ | Masse théorique donnée par la loi de Faraday | g |

# INTRODUCTION GENERALE

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité ces vingt dernières années.

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces effluents sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradable et leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. De ce fait, une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, et qui contribuerait à lutter contre la pollution s'impose.

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement, l'Algérie fait des efforts considérables, en promulguant des lois qui contraindraient les industriels en fonction de leur activité à s'équiper d'unités de traitement des eaux pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissement.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, plusieurs techniques de traitement ont été abordées, parmi elles se trouvent les techniques électrochimiques qui ont été développées ces deux dernières décennies. Elles font intervenir plusieurs procédés parmi eux le procédé d'électrocoagulation.

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 décolorer, voire éliminer totalement ces polluants organiques.

Ce travail de recherche a eu pour but d'étudier l'élimination et la décoloration d'un colorant en solution aqueuse par électrocoagulation. Le Cristal violet, colorant cationique, est pris comme molécule modèle dans ce travail. Pour ce faire, notre projet s'articule en quatre chapitres.

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les colorants, la pollution et les différentes techniques de leur traitement.
- ✓ Le deuxième chapitre, détaillera le procédé d'électrocoagulation : son principe, ces avantages et ces inconvénients et ces applications dans le traitement de divers types d'effluents.
- ✓ Le troisième chapitre est fondé sur la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- ✓ Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la décoloration du Cristal violet par électrocoagulation en mode mono-polaire dans un réacteur de laboratoire fonctionnant en mode discontinu. L'influence des différents paramètres expérimentaux (la densité de courant, du pH de la solution, la quantité de sel, la concentration en colorant et la nature des électrodes) sur le rendement d'élimination du colorant sera étudiée, suivie par une étude de consommation énergétique. Une caractérisation par structurale par infrarouge des solutions traitées sera évaluée.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

## I.1. Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [1]**.**

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en oeuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que: l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles…), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation/coagulation et la biodégradation.

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie.

## I.2. Origine des colorants

Tous les colorants sont issus de cinq matières premières fondamentales, benzène, toluène, Xylène, naphtalène et anthracène, initialement, toutes extraites de la houille. Les progrès technologiques actuels permettent de les synthétiser, en majorité, à partir du pétrole [2]. A partir de ces matières premières, sont fabriqués des produits intermédiaires en nombre très élevé. De ces derniers sont extraits, en outre des colorants, des pigments pour textiles, des Peintures et des encres, des matières plastiques, des produits pharmaceutiques et Photographiques. Pour les usages textiles, on dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3], sous 40000 dénominations

commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre. Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (Nuance, application, solidité), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales [4].

## I .3.Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [5]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [6]. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre D'entre eux est mutagène et cancérogène [7].

## I.4. Définition

Un colorant est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur, ce sont des groupements chromophores (tableau I.1), et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements auxochromes (ce sont des groupements salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates) [8].

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

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|---|
| Azo (-N=N-) | Amine primaire (-NH2) |
| Nitroso (-N=O) | Amine secondaire (-NHR) |
| Carbonyl (=C=O) | Amine tertiaire (-NR2) |
| Vinyl (-CH=CH-) | Hydroxyl (-OH) |
| Nitro (-NO2) | Alkoxyl (-OR) |
| Sulphure (>C=S) | Donneurs d'électrons (-Cl) |

## I.5. Classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

### I.5. 1. Classification chimique

La classification des colorants est fondée sur la constitution chimique des molécules, et des Groupes chromophores qu'elles contiennent; ainsi on distingue:

- **Les colorants azoïques**

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (figure I.1)

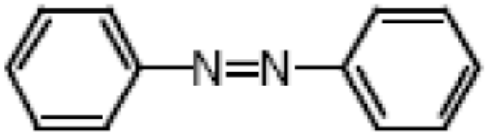



**Figure. I.1** : Structure générale d'un colorant azoïque.

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [9 ,10]. Les colorants azoïques se répartissent 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 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [10]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [11].

- **Les colorants anthraquinoniques**

Sont d'un point de vue commercial, 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 amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorant présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux

agents chimiques .La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>**C=O**) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (figure I.2).

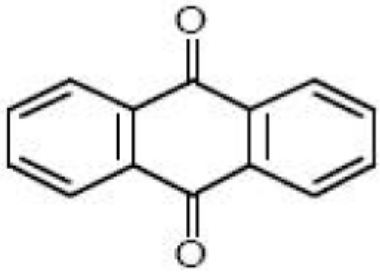


**Figure. I.2** : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinoniques

- **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne Classe de colorants synthétiques.car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée (figure I.3).

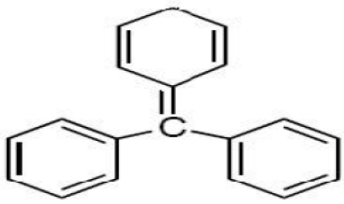


**Figure I.3:** Structure du colorant triphénylméthane

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes (figure I.4) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [12].

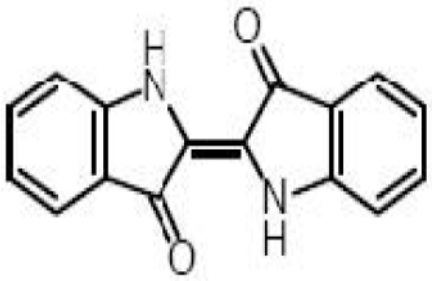



**Figure I.4** : Structure de l'indigo2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

- **Les colorants xanthènes**

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés 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 (figure I.5). [13,14]

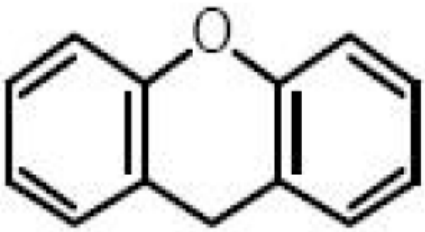



**Figure I.5** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

- **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines 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.6). [15]**.**

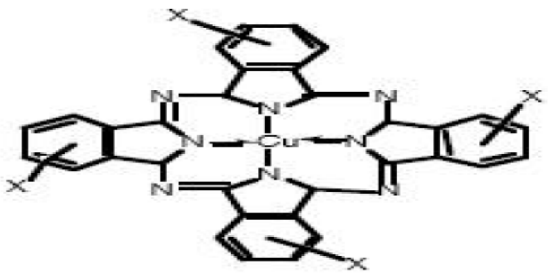



**Figure I.6** : Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants 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.7).

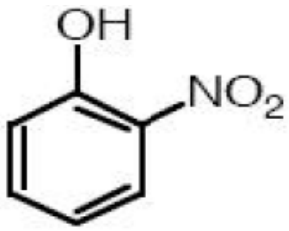



**Figure I.7** : Structure moléculaire d'un colorant nitrosé

**I.5. 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 Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome [16].

- **Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation sur la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore, et une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction:

- Soit avec les groupes hydroxyles de la cellulose.
- Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide.

Voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [17]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [18] .Ces colorants ont les structures illustrées sur la figure suivante :

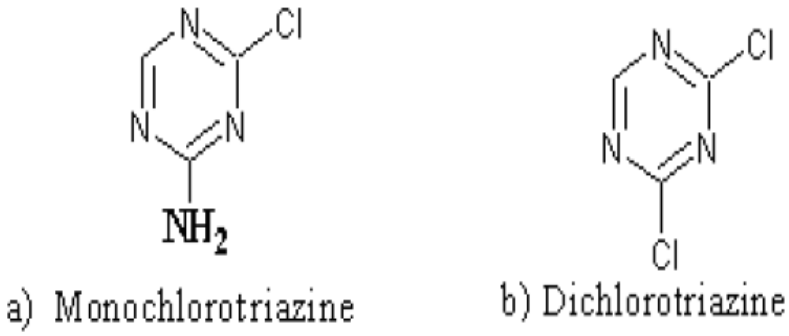



**Figure I.8** : les groupes réactifs du colorant réactif

- **Colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-$SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché (figure I.9) [18].

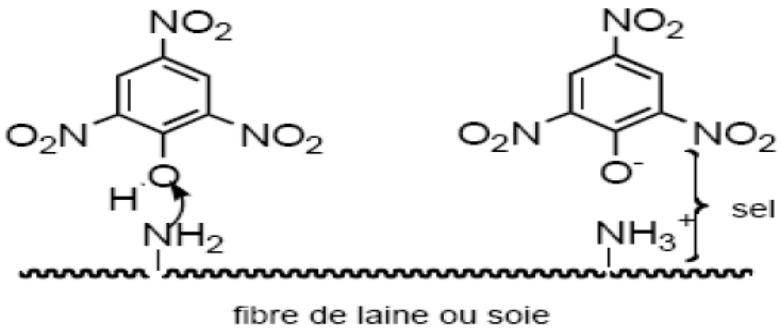



**Figure I.9:** Comportement du colorant direct en présence des fibres.

- **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 [19].

- **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.

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, 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.

- **Colorants de cuve**

L'expression "cuve" a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la Caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale (figure I.10).

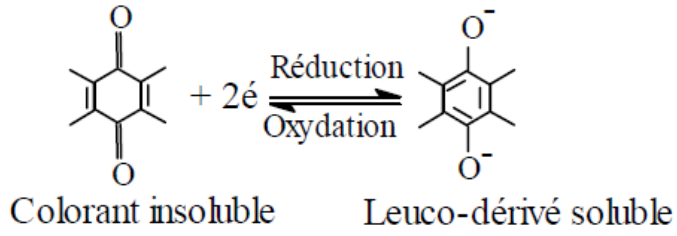



**Figure. I.10** : Structure moléculaire d'un colorant de cuve

Ils ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre. Mais contrairement à ce dernier, ils sont de constitution bien définie.

- **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.11).

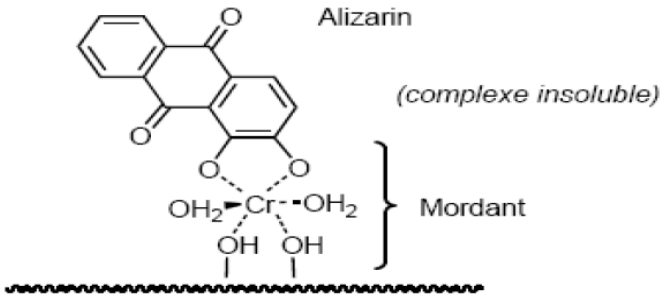



**Figure. I.11** : Structure moléculaire d'un colorant à mordants

- **Colorants au soufre**

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés, ou de phénols, en présence de soufre ou de Sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ils sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste piégée dans la fibre.

- **Colorants d'oxydation**

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec certaines bases aromatiques, Suivie d'oxydation. Le noir d'aniline est le plus important.

## I.6. Propriétés physicochimiques des colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués:

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique.
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [20]

### I.7. Utilisation des colorants dans l'industrie

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ❖ Dans l'industrie textile, fourrure, cuir.
- ❖ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- ❖ Dans l'industrie du bâtiment, peintures et matériaux de construction.
- ❖ Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- ❖ Dans l'industrie des cosmétiques (colorants capillaires).
- ❖ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires), telle que la production des Glaces, en effet 83% des glaces contiennent des colorants, naturels ou de synthèse confondus.
- ❖ Dans l'imprimerie (encre, papier);
- ❖ Dans divers industries (carburants et huiles).

### I.8. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer ! Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo

**(N=N-)**. La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alankochez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnel [21].

## I.9. Impacts environnementaux

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. La figure I.12 illustre les différents dangers des rejets textiles.

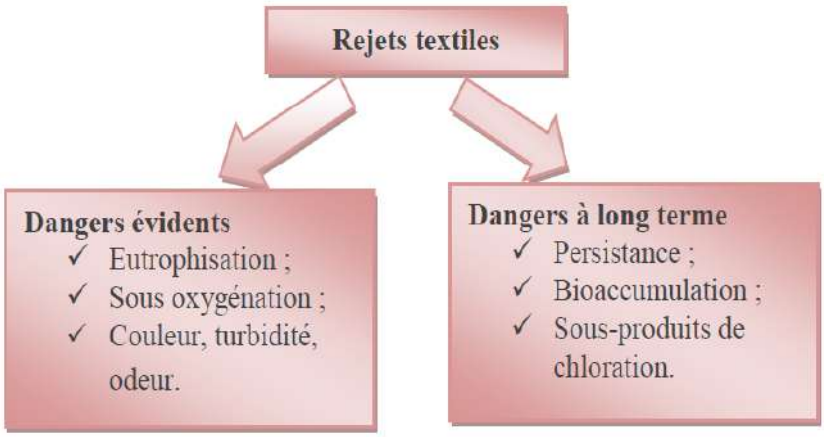



**Figure. I.12**. Les dangers des rejets de textiles

### I.9.1. Dangers évidents

- **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes sur les colorants qui libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Par leur présence en quantité trop importante, ils peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leurs proliférations anarchiques et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **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

bactérienne d'oxygène. Manahan [22] 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 goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [20] 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 colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### I.9.2. Dangers à long terme

- **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés difficiles à épurer par dégradations biologiques naturelles [23]. 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.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **Bio-accumulation**

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, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

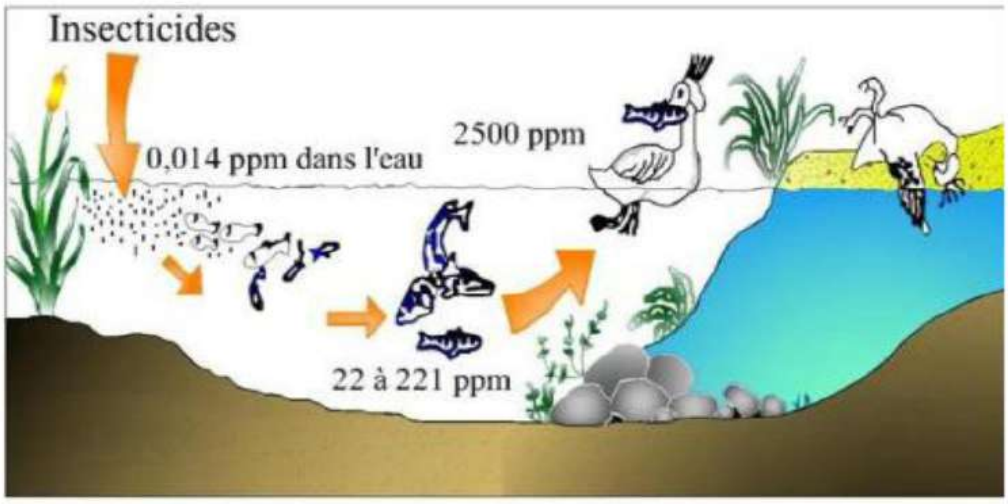



**Figure I.13.** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau.

- **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [21]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

- **Sous-produits de chloration (SPC)**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L.les SPC sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [24.25]. Telles que: L'augmentation de la DBO5 et la DCO, diminuant la capacité de ré aération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse.

### I.9.3. Impacts sur la santé humaine

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 sont aptes à provoquer des effets nocifs et dangereux sur la santé humaine. Par exemple :

- ✓ Les colorants aminés peuvent causer des irritations de la peau
- ✓ 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 quelquefois 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.
- ✓ D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.
- ✓ L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivsre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer.

## I.10. Méthodes de traitement des colorants

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.10.1. Méthodes physiques

#### I.10.1.1. 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 .

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 [26].

#### I.10.1.2. 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 » [20].
Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [20].

### I.10.2. Méthodes physico-chimique

#### I.10.2.1. Coagulation /floculation

- **Coagulation**

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leur charge électrique. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé coagulant. Les coagulants les plus employée dans la pratique se limitent au: sulfate d'aluminium, polychlorure d'aluminium, chlorure ferrique, sulfate de fer et sulfate ferrique.

Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [27,28].

- **Floculation**

La floculation est l'agrégation déchargées par transport et mise en contacte les une avec les autre, elle conduit a la formation des flocs, capables d'être retenus dans une phase ultérieur du traitement de l'eau. On peut distinguer les floculant par leur nature (minéral ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique), parmi les floculants, on peut citer : les floculants minéraux et les floculants organiques.

### I.10.3. Méthodes d'oxydation avancée

Elle est parmi les procédés actuels utilisés, ces méthodes conduisent à la minéralisation du colorant et/ou à la formation de sous produits pouvant êtres toxiques. Les méthodes d'oxydation les plus souvent cités pour ce type de traitement sont :

**1.** POA basés sur la photolyse (UV, UV/$H_2O_2$).

**2.** POA basés sur l'ozonation ($O_3$, $O_3$/UV, O3/$H_2O_2$, $O_3$/$H_2O_2$/UV).

**3.** PO basés sur la réaction de Fenton ($Fe^{2+}$/$H_2O_2$, $Fe^{2+}$/$H_2O^2$/UV, $Fe^{3+/}H_2O_2$/UV, électro Fenton).

**4.** POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs ($TiO_2$/UV).

L'ozonation a montré son efficacité grâce a sa grande réactivité via les colorants azoïques. Cependant, sa courte durée de vie, son inefficacité sur les colorants dispersés et le cout élevé d'ozone limite l'application de cette technique [26].

La photolyse, est la technique d'oxydation la plus efficace, principalement grâce au grand rendement de décoloration obtenu (plus de 95%), et la réduction de volume de boue produit. Toutefois, cette technique n'est pas suffisamment efficace pour des fortes concentrations en colorant ainsi pour les colorants dispersés et à mordant. Aussi, elle conduite a la formation des produits indésirables et la consommation d'UV d'UV augmente le cout de cette processus [26,29].

### I.10.4. Méthodes biologiques

#### I.10.4.1. 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) [30].

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 [31].

#### I.10.4.2. 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 [32].

### I.10.5. Méthodes électrochimiques

#### I.10.5.1. Electrolyse

- **Principe de base et définition**

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est Suffisante, les réactions suivantes se produisent aux interfaces électrolyte- électrodes [33]:

- **à l'anode** : oxydation avec émission d'électrons

$$A^- \rightarrow A + e^-$$

- **à la cathode** : réduction avec capture d'électrons

$$C^+ + e^- \rightarrow C$$

#### I.10.5.2. Électrochloration

L'électrochloration est une technique qui permet la production in situ d'une solution diluée d'hypochlorite de sodium à partir d'une solution de chlorure de sodium (eau de mer ou saumure).La formation d'hypochlorite à partir de chlorure peut se résumer suivant la réaction globale [33]:

$$2NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + Na\,Cl + H_2$$

#### I.10.5.3. Électrocoagulation

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

- création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent [34].
- La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des flocs [35].

Le tableau I.3, présente les différentes technologies de dépollution des effluents textiles

**Tableau I. 2:** Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles, avantages et inconvénients [36].

| Technologie | Exemples | Avantages | Inconvénients |
|---|---|---|---|
| **Coagulation/ Floculation** | Chaux, $FeCl_3$, polyélectrolyte | -Equipement simple.<br>-Décoloration relativement rapide.<br>-Réduction significative de la DCO. | -Formation de boues.<br>-Adjonction de produits chimiques nécessaires.<br>-fonctionnement onéreux<br>-coagulants non réutilisables.<br>-Réduction spécifique de la couleur. |
| **Filtration Sur membranes** | Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration | -Utilisation simple et rapide.<br>-Pas d'addition de produits chimiques.<br>-Faible consommation énergétique.<br>-Réduction de la couleur | -Investissement important.<br>-Encrassement rapide des membranes.<br>-Pré et post traitement Nécessaires. |
| **Adsorption** | Charbon activé, Silice, | -Réduction efficace de la couleur.<br>-Technologie simple.<br>-Faible cout d'utilisation Pour certains adsorbants | -Investissement et cout de fonctionnement élevés<br>-Lent et limité en volume<br>-Régénération des adsorbants.<br>-Formation de boue |
| **Oxydation chimique** | Ozone<br>Réactifs de Fenton<br>Chloration | -Traitement de gros volumes.<br>-Diminution nette de la Chloration.<br>-Décoloration rapide et efficace.<br>-Opération simple.<br>-oxydant puissant | - Investissement et cout de fonctionnement très élevés.<br>-Efficacité limitée pour certains colorants.<br>-Produits d'oxydation inconnus.<br>-Cout élevé.<br>-Produits d'oxydation inconnus. |
| **Réduction Chimique** | Réduction Chimique | -Décoloration efficace des azoïques. | -Formation d'amines aromatiques.<br>-Dégradation incomplète. |
| **Procédés biologiques** | Aérobie<br>Anaérobie | -la biodégradation partielle ou complète des colorants<br>- cette technique est Adapté à un grand nombre de polluants organiques.<br>-Décolore la plupart des Colorants par un mécanisme de réduction | -Spécifique à certains colorants.<br>-Décoloration variable.<br>-Besoins énergétiques Importants.<br>-Produits de dégradation Inconnus.<br>-Beaucoup de produits toxiques non dégradés.<br>-Nécessite de grands réservoirs d'aération. |

## I.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants (historique, leur classification, toxicité, et méthodes de traitement etc.…). Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (chimique, papeterie, revêtement, et plus particulièrement le secteur textile). Les rejets industriels chargés en colorants posent des problèmes majeurs dans la dégradation de l'environnement et la santé humaine. De ce fait leurs traitement est d'une importance cruciale, et le choix de procédés approprié de traitement reste toujours d'une importance majeure.

## 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 exigée. Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit à offrir une meilleure connaissance du traitement des rejets liquides colorés par une méthode électrochimique « l'électrocoagulation », une solution révèle moins chère et plus efficace pour le traitement de ces rejets.

## II. 2.Définition et historique du procédé d'électrocoagulation

### II.2.1.Définition

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

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

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

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ionique présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produis par dissolution électrochimique de l'ordre sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Vander wals prédominent causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc : Le floc forme suite à coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [23]

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

**1.** Création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent [34].

**2.** La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des flocs [35].

### II.2.2.Historique

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande - Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium.

En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930) en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

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.

En 1947 Bonilla, se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petite taille, 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 agroalimentaires.

En 1975, Strokach en URSS, 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 [36].

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 [37]:

- 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

## II. 3. Principe d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ($Fe^{2+}$,$Fe^{3+}$,$Al^{3+}$) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent .Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).La figure suivante présente le principe du procédé d'électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium.

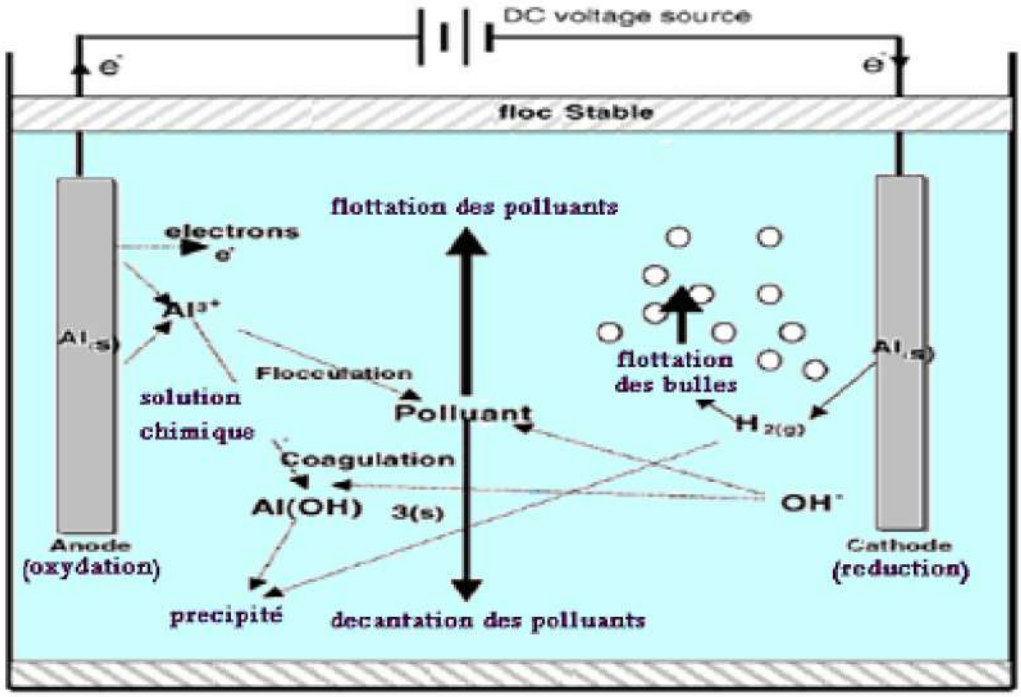



**Figure II.1**: Schéma du principe de l'électrocoagulation

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.
Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [38].

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en Aluminium) sont [39] :

- **A l'anode :**

- On a oxydation, le métal va passée de l'état ionique selon la réaction :

$$MS \rightarrow M_{aq}^{n+} + ne^-$$

- L'aluminium se dissout suivant la réaction [40,41, 42] :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

- La formation de l'hydrogène :

$$2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3e^-$$

Catonné (1996) précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau :

$$2H_2O \leftrightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$$

Le fer après oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer $(OH)_n$ avec n = 2 ou 3 [40].

La dissolution du fer conduit à la formation de fer ferreux $Fe^{2+}$ se fait à travers la réaction suivante :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$2\ Fe^{2+} + 12O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-$$

- **A la cathode** :

- On a réduction et le métal va passer de l'état ionique à l'état solide.

$$M_{aq}^{n+} + ne^- \rightarrow MS$$

- La réduction de l'eau :

$$H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^-$$

La production d'ions $OH^-$ sur la face cathodique provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH [36] :

$$2Al + 6H_2O + 2OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 3H_2(g)$$

L'ensemble des ions $Al^{3+}$ générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement :

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est $Al^{3+}$, tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux $Fe^{2+}$, qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques $Fe^{3+}$ [43 , 44 ,45] .

Pour des électrodes en fer, les réactions sont les suivantes :

**Anode:** $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2\ O_2 + 2e^-$

**Cathode:** $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxyles. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques **[**46] .On peuvent distinguer:

- Les mono complexes tel que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$.
- Les poly complexes tel que $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$.
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, $Al_2O_3$.

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de flocs facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électro-chimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre. En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous forme de bulles, estimées à un diamètre

d'environ 10 à 100µm [47], et contribue fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [48].

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons:

- **Par décantation** [49, 50].
- **Par flottation** [43,47].

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même. Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas.

## II.4. Paramètres fondamentaux de procédé

La performance du processus d'électrochimique est liée à plusieurs paramètres dont les plus importants sont [24] :

### a) pH de la solution à traiter

Il y a nécessité de neutraliser le pH de la solution à traiter de manière à favoriser la formation d'hydroxyde de fer ou d'aluminium pour un meilleur taux.

### b) Conductivité

Pour diminuer la chute ohmique et donc la consommation énergétique, on peut agir sur la conductivité de la solution à traiter.

### c) Densité de courant

Pour amorcer le procédé électrochimique et pour avoir une quantité suffisante en coagulant dans la solution à traiter, il faut une densité de courant bien déterminée.

**d) Espace entre électrodes**

Pour limiter les chutes ohmiques et les consommations de courant, il faut que l'espace entre les deux électrodes soit faible (1à 2 cm).

**e) Temps d'électrolyse**

L'accroissement du temps augmente la qualité du filtrat et la filtration des flocs. Il y a donc un optimum à trouver pour avoir une meilleure séparation.

## II.5. Principale loi régissant l'électrocoagulation

### II.5.1. La seconde loi de Faraday

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis [51,52, 53].

La seconde loi de Faraday est utilisée pour déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse et à un courant I [54].

$$m_{th} = \frac{I.t}{Z.FV} M \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

$m_{th}$: masse théoriquement dissoute en *g*

M : masse molaire de l'ion considéré en $g.mol^{-1}$

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

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A

t : durée d'électrolyse en s

F : constante de Faraday = 96485,3 $C.mol^{-1}$

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

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (R anode) :

$$R_{anode} = \frac{M_{exp}}{M_{the}} \times 100 \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

$M_{exp}$ : Masse expérimentalement formée (g)

$M_{the}$ : Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)

### II.5.2. Energie consommée

L'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon l'équation suivante :

$$E = \frac{U.I.t}{V} \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :

E : énergie consommée (KW.h/$m^3$).

U : tension d'électrolyse (volt).

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

t : temps d'électrolyse (h).

V : volume de la solution traitée (m3).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques. Lors de traitements électriques, le terme RI donne en général les plus grandes déperditions énergétiques. Cette énergie perdue est dissipée par effet Joule et chauffe la solution.

## II.6.Application d'électrocoagulation

L'électrocoagulation a largement été appliquée avec succès pour :

1. Le traitement d'effluents de natures diverses.
2. L'élimination des nitrates et des phosphates [23]. Et de phosphates [41]. Retrouvés dans les eaux de surface et de sol.
3. L'élimination des ions fluorures dans les eaux.
4. Le traitement des eaux polluait par les rejets dine d'une industrie de raffinage mécanique et clinique caractérisée par une tenter élevée en matière en suspension, une DCO supérieure a 500 mg/L, une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L.
5. Le traitement de solutions colorées pour différent substance telles que le bleu de méthylène et la jaune éosine [28].

6. L'électrocoagulation à été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsable de la couleur sombre, de la phytotoxicite …etc.

## II.7. Exemple d'application et mise en oeuvre du procédé

Les procédés d'EC, largement utilisés dans le domaine des traitements des eaux, ont montré leur flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluants. Dans la majorité des procédés d'EC destinés à des applications industrielles ou à des installations de faible et moyenne échelles, les électrodes se présentent sous diverses formes géométriques; plaques planes parallèles, cylindres, sphères en lit fixe, ou sous forme de système rotatif.

La simplicité de manipulation et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences sur l'électrocoagulation plus aisée. Divers modes de connexions sont étudiés :

- Connexion mono polaire en série [55]. mono polaire en parallèle
- Connexion bipolaire en série [56].
- Connexion mono polaire en parallèle [57].

Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.

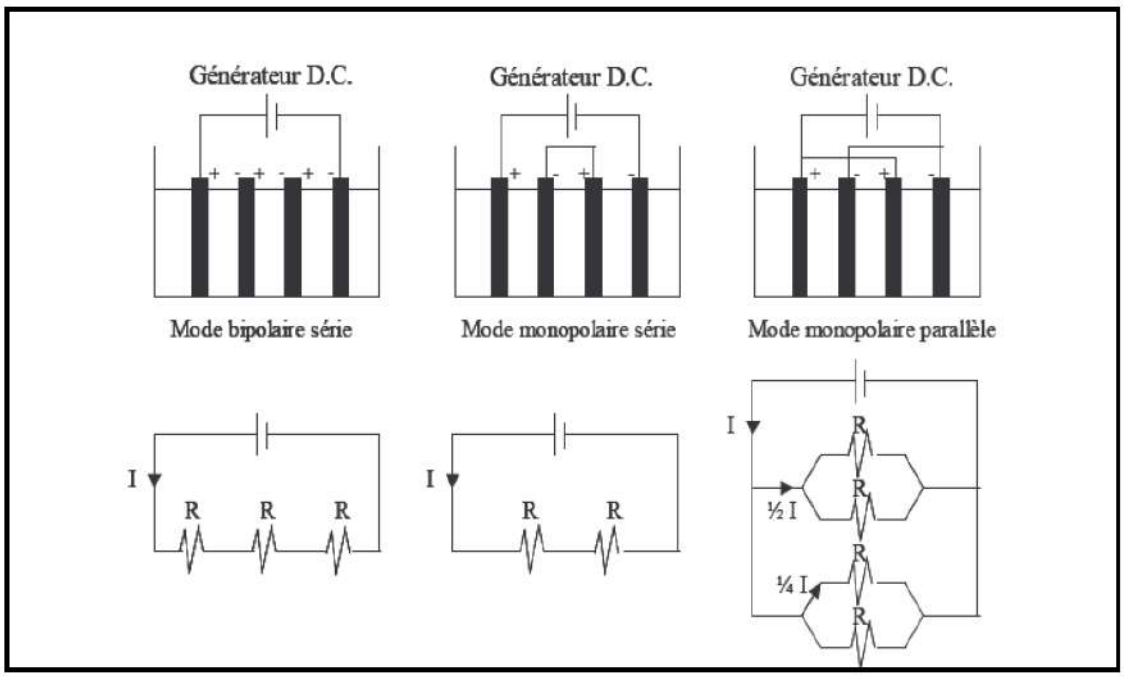



**Figure II.2:** Les différents modes de connections électriques pour une cellule d'électrocoagulation et les circuits électriques associés.

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que, pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent. En mode en série l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes).

## II.8. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'électrocoagulation avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le Chlorure ferrique $FeCl_3$. Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques: même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité d'électrocoagulation sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval.
- 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.
- Elimination des fins colloïdes, ce qui permet d'obtenir des meilleures performances sur l'abattement de la DCO (demande chimique en oxygène).
- Le champ électrique entre les électrodes conduit à la destruction de certaines souches de bactéries.
- Cout de traitement réduit.

Les inconvénients majeurs de L'électrocoagulation concernent principalement :

- la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité.
- la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire.

- Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides.
- La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé.
- La présence de certains ions tels que les chlorures
- une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tarte au niveau de la cathode.

## II.9.Conclusion

L'électrocoagulation est un procédé basé sur le principe des anodes solubles, il est généré par plusieurs facteurs qui influencent son efficacité de traitement. Ce procédé est largement utilisé pour le traitement des rejets liquides colorés qui sont une source importante de pollution, et qui peuvent nuire considérablement la nappe phréatique. C'est pourquoi, il est indispensable de procéder au traitement des eaux colorées avant de les rejetées.

## 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.

Dans notre travail nous avons utilisé l'électrocoagulation (EC) comme une technique de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Cette technique présente l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimiques et qui nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduit et produit une faible quantité de boue (floc) comparée aux traitements classiques.

## III.2. Objectif

L'objectif de ce travail est de traiter une solution synthétique, d'un colorant organique par électrocoagulation, c'est une technique simple et efficace qui réduit la pollution et le volume des boues (flocs) formées.

Cette étude passe dans un premier temps par la mise en point de procédé d'électrocoagulation, pour effectuer la décoloration, en représentant les matériels utilisés et la méthode suivie afin de réaliser ce procédé.

La deuxième partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres opératoires à savoir : le pH de la solution, la densité de courant, le temps de traitement, la concentration de colorant, la quantité d'additif (NaCl) la distance entre les électrodes et la nature d'électrodes sur l'efficacité de décoloration de Cristal violet.

En dernier lieu, nous terminons par une caractérisation des différentes solutions traitées provenant du procédé d'électrocoagulation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

## III.3. Matériels et méthode

### III.3.1. Matériels

1- Un générateur de courant électrique de marque « PEAKTECH SWITCH MOD PAWER SUPPLY REPLACE FUSE WITH SAME » (type T2AL250V ».

2- Des électrodes en aluminium et en fer de dimension (15cmx3cm).

3- Des fils électriques de connexion.

4- Spectrophotomètre UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).

5- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).

6- Agitateur électrique (MR 3001K /Heidolph).

7- Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher, ….).

### III.3.2. Produits chimiques

1 - Chlorure de sodium (NaCl).

2- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 0.5N).

3- Solution d'acide chlorhydrique (HCl 0.5N).

4- Colorant : le Cristal violet (colorant cationique).

- **Le Cristal violet** : Le violet de méthyle est un terme qui englobe trois composés qui diffèrent par le nombre de groupes méthyle fixés au groupe fonctionnel amine. Ils sont tous solubles dans l'eau, l'éthanol, le diéthylène glycol et le dipropylène glycol, on distingue deux type de cristal violet :

  - **Le violet de méthyle 2B** :

Le violet de méthyle 2B (nom IUPAC: N- (4- (bis (4- (diméthylamino) phényl) méthylène) cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène) de chlorure de méthanaminium) est une poudre verte, qui est soluble dans l'eau et dans l'éthanol, mais pas dans le xylène. Il apparaît en jaune dans une solution de pH faible (~ 0,15) et il change au violet avec l'augmentation du pH vers 3,2 [58].

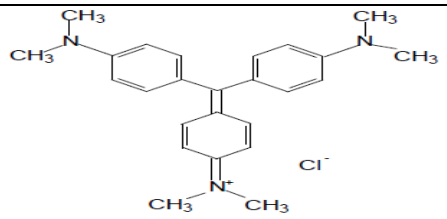
- **Le violet de méthyle 10B** :

Le violet de méthyle 10B possède six groupes méthyle. Il est connu dans la médecine comme violet de gentiane (ou cristal violet ou pyoctanin (e) [59]) est l'ingrédient actif dans une coloration de Gram, utilisé pour classer les bactéries. Il est utilisé comme un indicateur de pH, avec un intervalle compris entre 0 et 1,6. La forme protonée (dans des conditions acides)

est jaune, virant au bleu-violet au dessus des niveaux de 1,6 pH. [60] Le violet de gentiane détruit les cellules et peut être utilisé comme désinfectant. [61] Des composés apparentés au violet de méthyle sont potentiellement cancérigènes.

Le violet de méthyle 10B inhibe également la croissance de nombreuses bactéries Gram-positives, à l'exception des streptocoques. Lorsqu'elle est utilisée conjointement avec de l'acide nalidixique (qui détruit les bactéries Gram-négatives), il peut être utilisé pour isoler la bactérie streptocoque pour le diagnostic d'une infection. Le tableau III récapitule l'ensemble des propriétés physico-chimiques de ce colorant.

**Tableau III.1.** Caractéristiques physico-chimiques de Cristal violet

| **Formule brute** | **$C_{25}H_{30}ClN_3$** |
|---|---|
| **Structure chimique** |  |
| **Dénomination chimique** | Chlorure d'hexaméthylpararosanilinium |
| **Masse molaire** | 408 $g.mol^{-1}$ |
| **$\lambda_{Max}$** | 590nm |
| **Apparence** | Poudre vert foncé ou cristaux |
| **Solubilité dans l'eau** | Elevée |
| **Utilité** | - Textile<br>-Colorant en bactériologie |

## III.4. Préparation des solutions de cristal violet pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de cristal violet (violet de gentiane) (20 mg/l) a été préparée par dissolution de 0.02g de poudre de cristal violet dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du colorant a été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 10mg/l à 100 mg/l.

### III.5. Dispositif expérimental

L'étude de la décoloration de la solution colorée de Cristal violet par le processus d'électrocoagulation, ainsi que l'influence de différents paramètres opératoires a été réalisée en batch en utilisent le dispositif expérimental montré sur la figure III.1. Ce montage d'électrocoagulation (EC) consiste en un réacteur cylindrique en Pyrex de 250 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. Ce réacteur comprend deux électrodes en aluminium et en fer, situées au fond de la cellule à une profondeur de 5cm et qui sont connectées à un générateur de courant électrique continu. Les électrodes utilisées sont des plaques rectangulaires en aluminium d'une dimension de 15cm de longueur, 3 cm de largeur et de 1mm d'épaisseur.



**Figure III.1.** Photographie du dispositif expérimental d'électrocoagulation.

### III.6. Procédure expérimentale d'électrocoagulation

Cette procédure ainsi présentée est appliqué pour tous les essais de traitement :

- Mettre 200 ml de solution colorée à température ambiante dans le bécher.
- Ajouter une quantité de chlorure de sodium (NaCl) préalablement pesés, puis mettre la solution sous agitation à 200 tours par minute pendant toute la durée de l'essai.

- Ajouter une quantité déterminée d'acide chlorhydrique (HCl), 1N ou de soude (NaOH), 0.5N diluée à l'aide d'une pipette pour atteindre le pH désiré entre 2 et 12.
- Appliquer d'une intensité de courant constante entre 0.5 et 2.5 A de cinq à trente minutes.
- Arrêter le courant puis laisser l'échantillon se décanter pendant une durée de temps.
- Commencer la filtration après avoir retiré la boue avec une spatule.
- La solution finale est utilisée pour différentes analyses. Le récipient en verre est nettoyé avant un nouvel essai.
- Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai suivant le protocole décrit par Pretorius [63]. Les électrodes en aluminium sont retirées pour être rincées avec l'eau puis Nettoyées par un détergent، afin d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface.

## III. 7. Méthodes d'analyse

### III.7.1. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance (DENVER INSTRUMENT).La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10 g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 30 °C.

### III.7.2. pH métrie

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (WTW) équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales. Le pH permet de suivre la production des ions $OH^-$ responsables de l'augmentation du pH de solution colorée.

### III.7.3.Conductivité électrique

Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide d'un conductimètre (HANNA : Hi 8633). La gamme de mesures s'étend de 0 à 9,99 S.m-1. Le conductimètre est étalonné avec deux solutions étalons.

### III.7.4. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = Log\frac{I_0}{I} = \varepsilon C L \qquad \text{(III.1)}$$

Avec:

**A** : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

**L** : Epaisseur de la cellule optique.

**C** : La concentration du soluté.

**$I_0$** : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

**I** : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

**L'efficacité de décoloration R(%) est donnée par la relation suivante :**

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

Avec:

**$C_0$ :** La concentration initiale de la solution.

**C :** La concentration finale de la solution.

**R :** le rendement de décoloration.

Il est à noter que le spectrophotomètre utilisé est de modèle « UVmini-1240 » de la marque SHIMADZU, figure III.2.




**Figure III.2** . Spectrophotomètre SHIMADZU, UVmini-1240

### III.6.5. L'intensité de courant et voltage

Les mesures de l'ampérage et du voltage ont été assurées par des multimètres digitaux type (PEAKTECH 3335).

### III.7.6.Analyse par FTIR

La Caractérisation des solutions traitées provenant du procédé d'électrocoagulation a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

**Spectrophotomètre FTIR-8400** : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre 400 $cm^{-1}$et 4000 $cm^{-1}$, de type (SHIMADZU- Japon). **(Figure III .3).**




**Figure III .3**. Spectrophotomètre FTIR-8400

### III.7.6.1. Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentalement

Avant d'effectuer les études de traitement des colorants par électrocoagulation, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de colorant c'est-à-dire la détermination de $\lambda_{max}$ pour la quelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Pour déterminer $\lambda_{max}$ de colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, et ce pour une longueur d'onde variée entre 200 nm et 800nm, les résultats obtenus sont représentées sur la figure III.4. La longueur d'onde maximale d'absorption est obtenue à 588 nm pour le cristal violet.

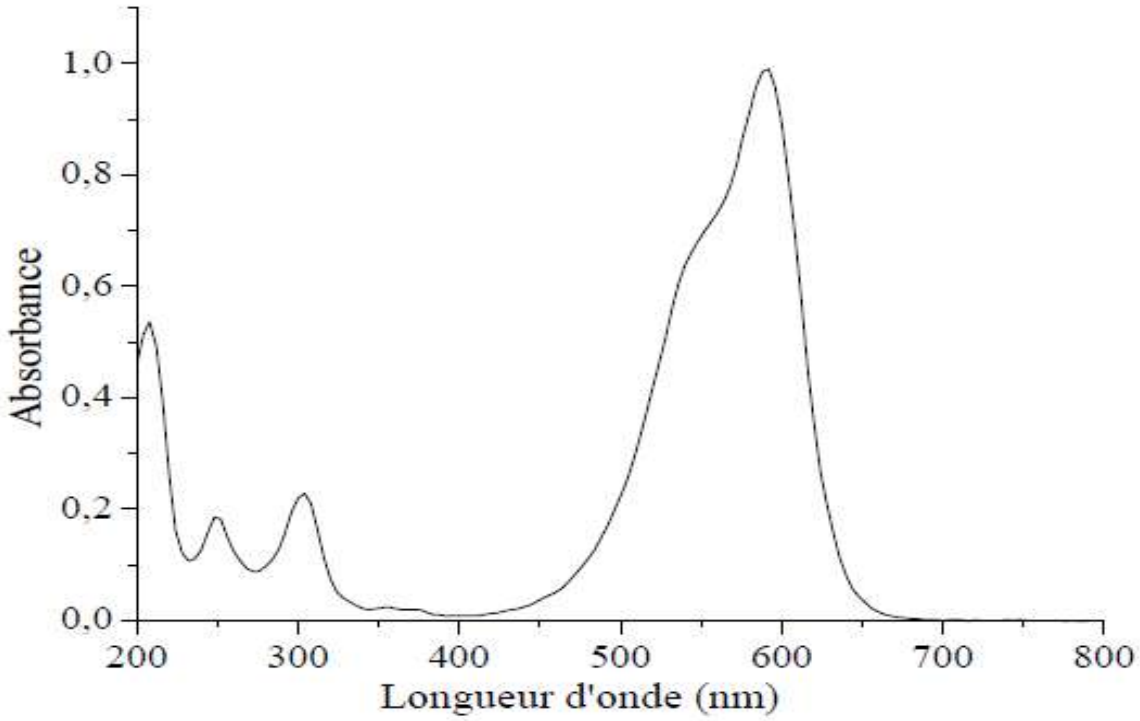



**Figure III.4.** Spectre UV/Visible du Cristal violet (0.002 M, pH= 6. 8)

### III.7.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A fin d'établir la courbe d'étalonnage, une solution de cristal violet de concentration 100 mg/la été préparée. Cette solution est considérée comme solution mère. Puis à partir de cette solution on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations.

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. La longueur d'onde utilisée est de 588 nm pour le cristal violet. Les résultats obtenus sont montrés sur le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Absorbance à 588 nm en fonction de la concentration de cristal violet.

| **[cristal violet], mg/l** | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **$ABS_{588nm}$** | 0.408 | 0.756 | 1.324 | 2.012 | 2.673 | 2.988 |



**Figure III.5.** Les différentes concentrations de cristal violet pour établir la courbe d'étalonnage

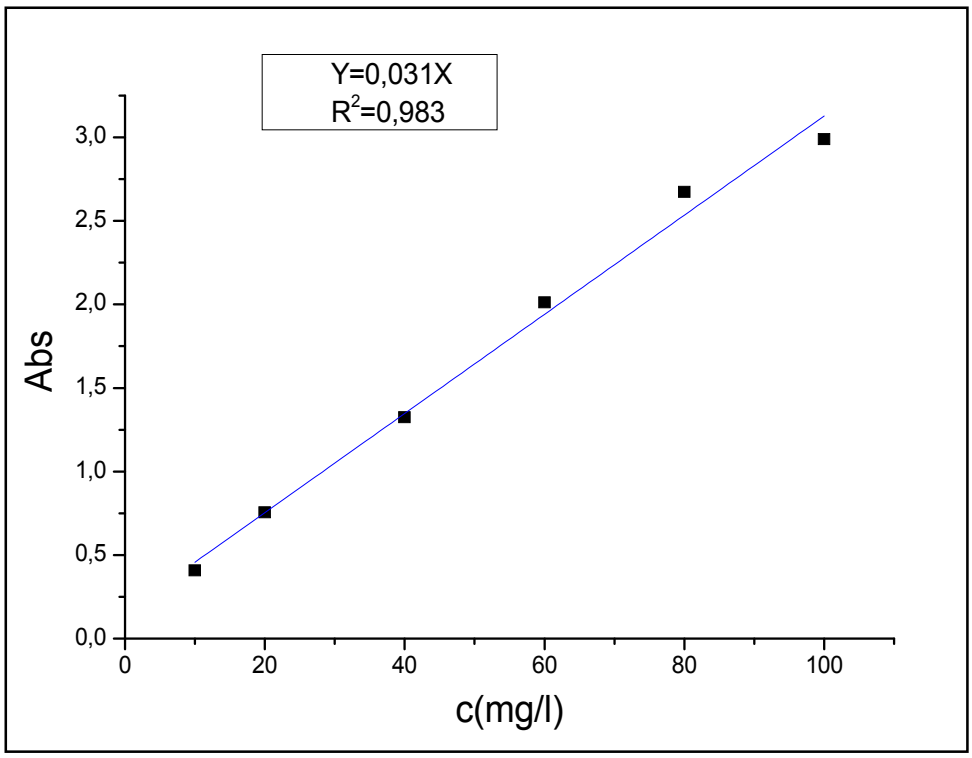



**Figure III. 6.** Courbe d'étalonnage de cristal violet à $\lambda_{max}$.

## IV.1. Introduction

Le procédé d'électrocoagulation est une technique de décoloration des effluents de textile. Ce processus électrochimique est lié aux différents paramètres qui influent sur l'efficacité de ce dernier. L'objectif de la présente étude est de montrer l'avantage de l'utilisation d'électrocoagulation dans le traitement des effluents de textile. Ce chapitre rassemble tous les résultats des expériences menées avec les électrodes de l'aluminium et de fer sur une eau polluée par un colorant qui est le cristal violet. Nous avons étudié premièrement l'effet de pH et de conductivité durant le traitement, après l'effet des différents paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation afin de dépolluer les solutions colorées. Pour cela, on a évalué les effets de :

- La durée de traitement.
- Le pH initial de la solution à traiter.
- La concentration en électrolyte (NaCl).
- La densité de courant.
- La concentration initiale de la solution colorée.
- La distance entre les électrodes.
- La nature d'électrodes.

## IV.2. Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation

La figure IV.1 montre l'évolution du pH au cours du traitement électrochimique des solutions de cristal violet en présence d'électrodes d'aluminium et ce pour une concentration initiale en cristal violet de 20 mg/l, une densité de courant de 64 $mA/cm^2$ et une quantité d'électrolyte de 2 g/l.

A partir de cette figure, on constate que le pH augmente au cours de traitement, le pH initial des solutions était de 6.8 et après 5 minutes de traitement il devient 8.02, puis il continue à augmenter jusqu'a qu'il atteint une valeur de 9.15 après 30 minutes de traitement. L'augmentation du pH pendant l'opération de la décoloration est du à la formation des ions ($OH^-$) par la réduction d'eau au niveau de la cathode selon la réaction suivante :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$

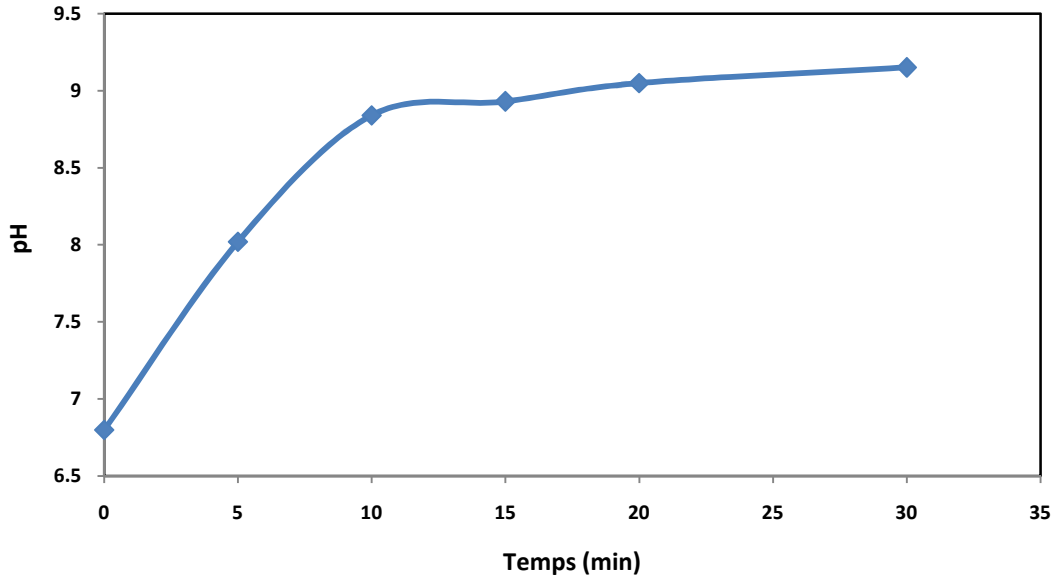



**Figure IV.1 .**L'évolution du pH de cristal violet à différents temps de traitement.

Le pH des solutions traitées subit des augmentations jusqu'à un pH basique. Vik et al [52] a attribué cette augmentation à l'évolution d'hydrogène à la cathode. Cependant, Chen [64] a expliqué cette augmentation par le dégagement du $CO_2$ de l'eau usagée dû aux bulles $H_2$. En outre, la dissolution chimique de l'aluminium consomme $H^+$ et provoque l'augmentation du pH.

### IV.3. L'évolution de la conductivité à différents temps

La conductivité électrique est un paramètre très important dans le traitement des différents effluents textiles, pour cela, nous avons étudié l'évolution de conductivité électrique au cours du temps de traitement électrochimique en présence d'électrodes d'aluminium. Pour une concentration initiale de cristal violet de 20 mg/l, une densité de courant de 64 mA/cm$^2$ et une quantité de NaCl de 2 g/l. L'évolution de conductivité durant le temps de traitement est représentée sur la figure IV.2

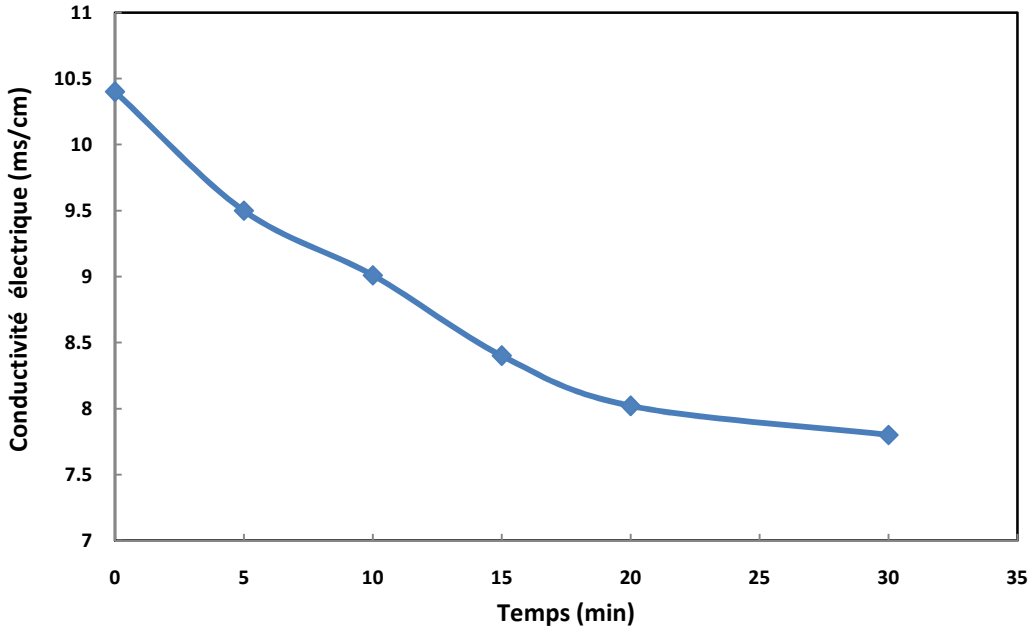



**Figure IV.2 .**L'évolution de la conductivité électrique de cristal violet à différents temps de traitement.

La figure IV.2 montre l'évolution de la conductivité électrique au cours du traitement des solutions de cristal violet en présence d'électrodes d'aluminium. À l'essor de cette figure, on remarque que la conductivité électrique diminue au cours du temps. Initialement elle était de 10 .4 ms/cm, après 30 minutes de traitement elle devient 7.8 ms/cm. Cette diminution est due à la diminution de la concentration d'électrolyte dans le milieu réactionnel. Cela est probablement attribué aux réactions secondaires de NaCl dans le milieu réactionnel et par la suite contribue à la diminution de la conductivité.

## IV.4. L'effet des paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation

Cette étude vise à optimiser et évaluer la capacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un colorant en milieu aqueux. L'effet de plusieurs paramètres opératoires (le temps d'électrocoagulation, la densité de courant, le pH initial, la concentration initiale de colorant, la distance inter-électrode et la nature d'électrode) sur l'efficacité de traitement des différentes solutions colorées en présence d'électrodes d'aluminium a été évalué.

### IV.4.1.Effet de temps d'électrocoagulation

L'étude de l'influence du temps de traitement est d'une importance primordiale. Car c'est un paramètre qui influe sur la performance du procède d'électrocoagulation. Le temps d'électrolyse (t) détermine le taux de production des ions $Fe^{2+}$ ou $Al^{3+}$ suite à la dissolution d'électrodes d'aluminium.

L'influence de temps de traitement sur le rendement de décoloration de la solution colorée est illustrée sur la figure IV.3, pour un pH initial de 6.8, une concentration de NaCl de 2g/l, une concentration initiale de cristal violet de 20 mg/l et une densité de courant de 64 $mA/cm^2$.

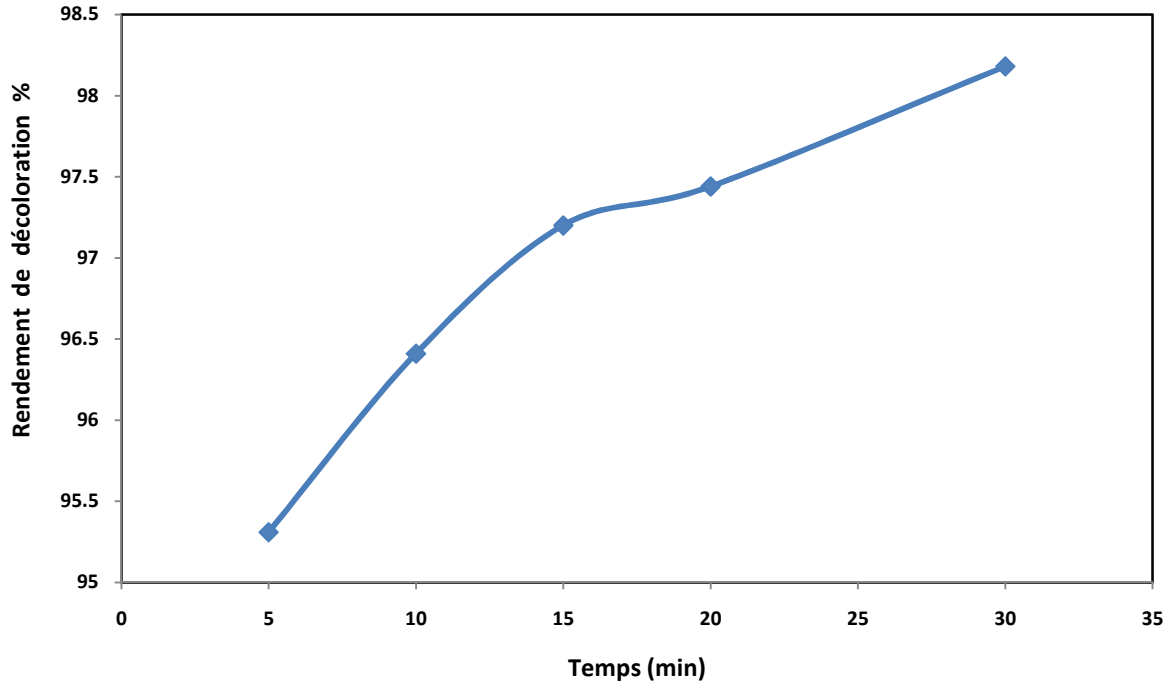



**Figure. IV.3.** Effet du temps de traitement sur le rendement de décoloration de cristal violet. ([Cristal violet]= 20 mg/l, i=64 $mA/cm^2$, [NaCl]= 2 g/l, pH initial=8,6).

D'après les résultats montrés sur la figure IV.3, on constate que le rendement de la décoloration de la solution de cristal violet augmente en fonction de temps jusqu'à qu'il atteint une valeur de 98,18% après une durée de traitement 30 de minutes. L'augmentation du temps d'électrolyse conduit à des ions $Al^{3+}$ libérés dans la solution par l'anode et la formation des nouveaux flocs et par conséquent une bonne élimination du colorant.

### IV.4.2. Effet du pH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation [64, 65,66]. On se propose ici d'étudier l'influence de la valeur du pH sur la décoloration du cristal violet par le procédé d'électrocoagulation.

Le pH initial de la solution colorée est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide hydrochlorique (NaOH 0,5N et HCl 0,5 N).

L'influence du pH initial sur le taux de la décoloration du cristal violet est illustrée sur la figure IV.4 et cela pour une concentration de NaCl de 2g/l, une densité de courant de 64mA/cm$^2$, une concentration initiale de cristal violet de 20mg/l et une durée de traitement de 30 min.

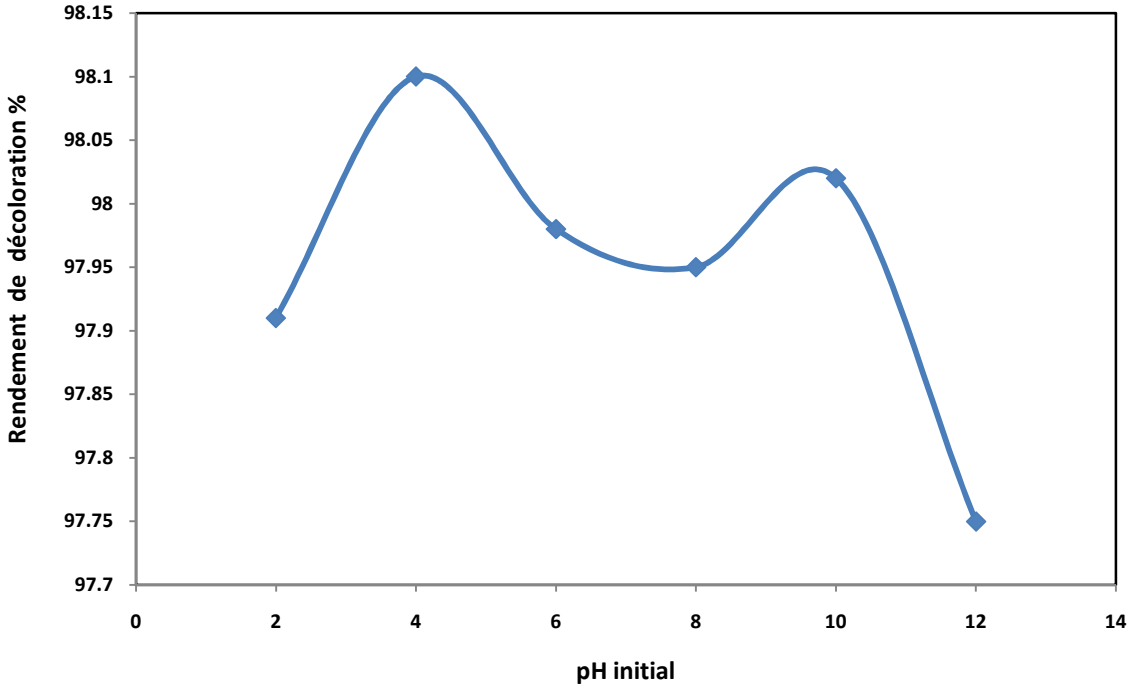



**Figure IV.4.** Effet du pH initial sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]= 20 mg/l, t =30 min, i =64 mA/cm$^2$, [NaCl]=2g/l).

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement de la solution traitée nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 12. A la lecture de la figure IV.4, les résultats obtenus montrent que la meilleure décoloration de cristal violet est observée à pH=4 (R= 98.1%) c'est à dire un pH acide et à partir de cette valeur le taux de décoloration diminue progressivement dans les zones de pH plus acide et basique. Ce qui traduit que le phénomène de décoloration de la solution cationique de cristal violet est idéal au pH = 4.

### IV.4.3. Effet de la concentration d'électrolyte (NaCl)

Il est donc intéressant d'étudier l'effet de la concentration d'électrolyte sur la décoloration de composé organique. 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 densité de courant constante [67].

La consommation Énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes, devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du faite 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 [67]. 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.

L'influence de la quantité de NaCl sur le rendement de la décoloration de cristal violet a était étudié pour une concentration initiale en colorant de 20 mg/l, une densité de courant de 64 mA/cm$^2$, un temps de traitement de 30 min et un pH initial de 4. La concentration de NaCl était variée de 0.5 à 2.5 g/l .

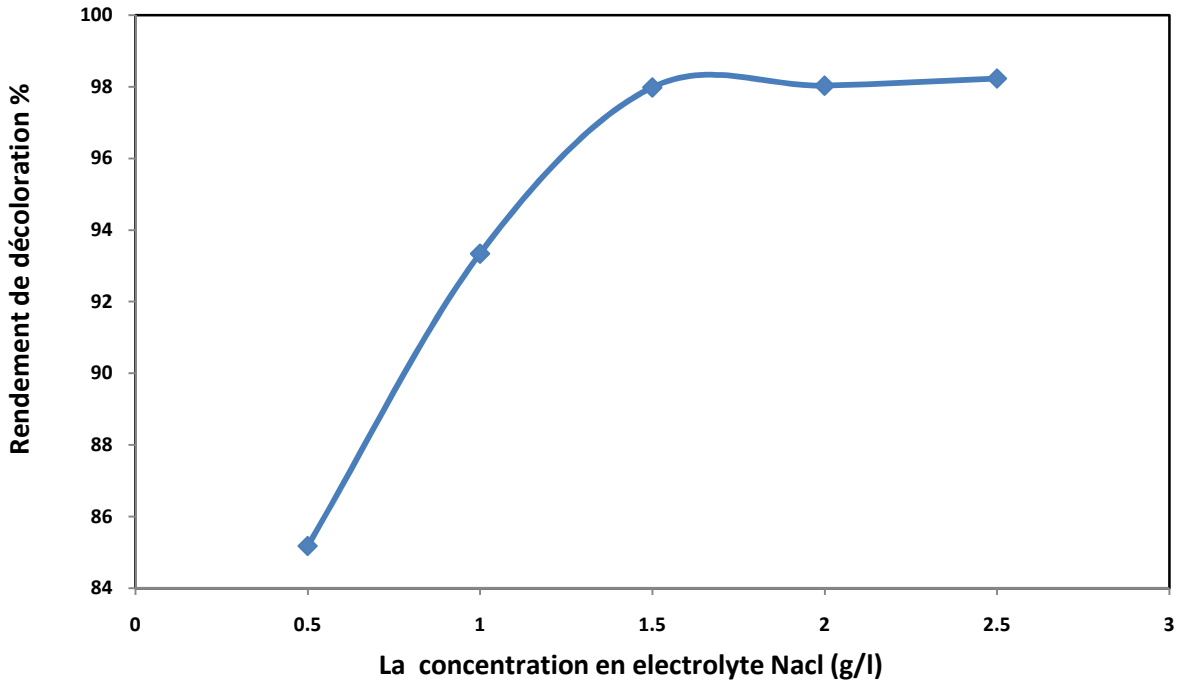



**Figure IV.5.** Effet de la concentration d'électrolyte sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]= 20 mg/l, t =30 min, i =64 mA/cm$^2$, pH initial=4).

La figure IV.5, révèle que le taux de décoloration de cristal violet augmente avec l'augmentation de la quantité de NaCl jusqu'à atteindre une valeur maximale de 98.23% qui corresponde à une concentration de 2.5 g/l de NaCl.

Le rendement maximal de décoloration est obtenue pour une concentration d'électrolyte de 2.5g/l de NaCl est une quantité optimale pour décolorer notre solution cationique.

### IV.4.4. Effet de la densité de courant

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc l'avantage de déstabilisation des particules du polluant, par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par l'électrocoagulation.

L'influence de densité de courant sur le rendement de décoloration de cristal violet a était étudié pour une concentration initiale en colorant de 20mg/l, une concentration en électrolyte de 2.5g/l, un temps de traitement de 30 min et un pH initial de 4.

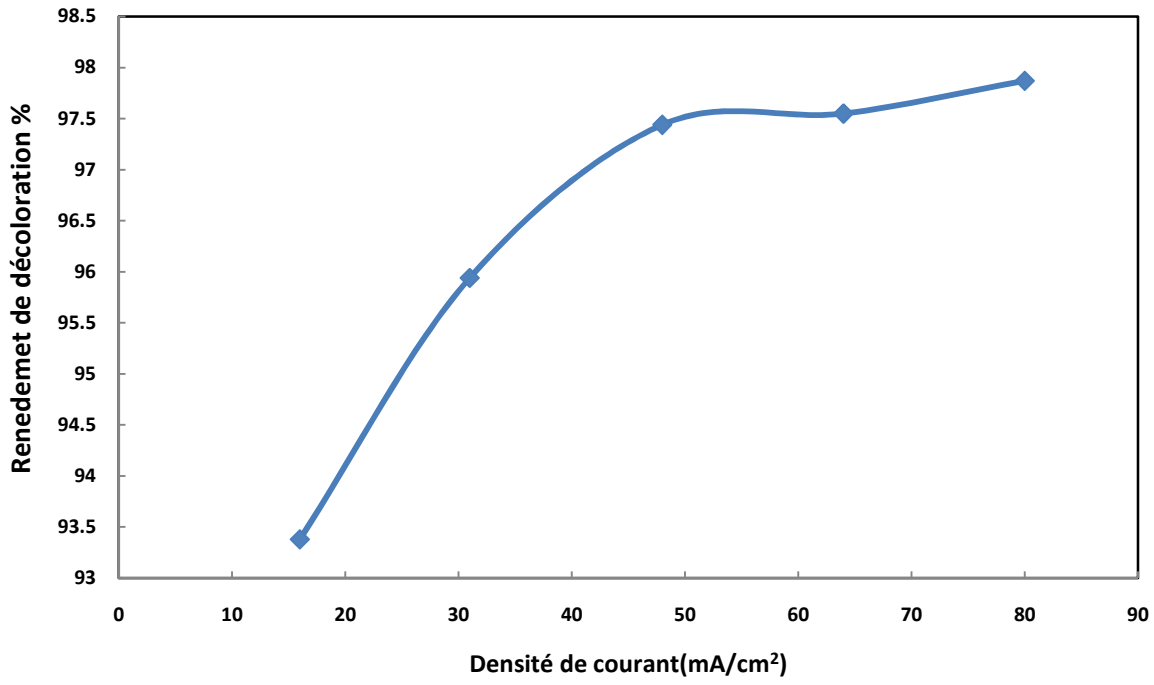



**Figure IV.6.** Effet de la densité de courant sur le rendement de décoloration de cristal violet ([Cristal violet]= 20 mg/l, temps d'électrolyse=30 min, [NaCl]= 2.5 g/l, pH initial= 4)

La figure IV.6 représente les résultats expérimentaux de variation des efficacités de décoloration, en fonction de la densité de courant pour la solution de cristal violet. La variation de la densité de courant révèle que le taux de la décoloration augmente avec l'augmentation de la densité de courant. On remarque que ce dernier se stabilise à partir d'une densité de 80 mA/cm$^2$ et atteint une valeur de 97.87%.

On peut conclure que la densité de courants de 80 mA/cm$^2$correspond au taux maximal de décoloration cristal violet.

### IV. 4.5. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale du colorant est un paramètre critique pour le traitement des colorants car c'est un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de procédé d'électrocoagulation. Pour bien maitriser l'opération de la dépollution, on a examiné l'effet de la concentration initiale du colorant sur ce dernier.

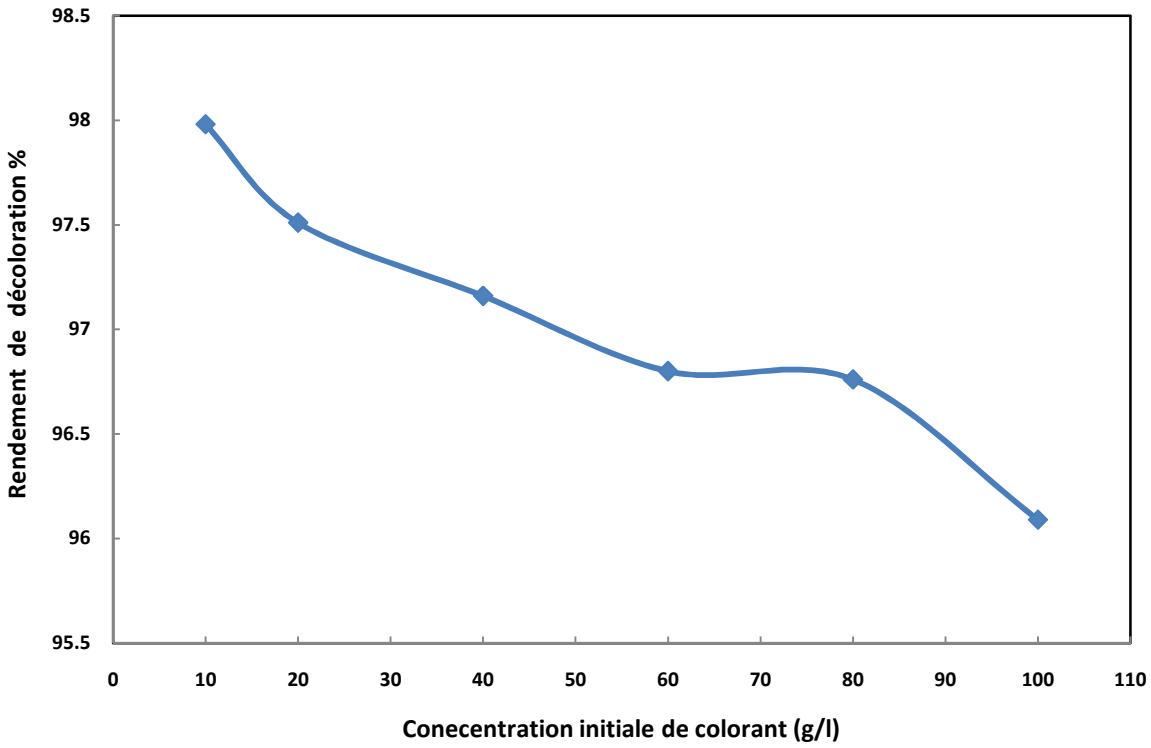



**Figure IV.7.** Effet de la concentration de cristal violet sur le rendement de décoloration (pH= 4, i=80 mA/cm$^2$, [NaCl]= 2.5 g/l, temps d'électrolyse = 30 min).

L'influence de la concentration initiale du colorant sur le rendement est illustrée sur la figure IV.7. Les résultats obtenues reflètent que le rendement de décoloration est moins important pour les fortes concentrations du colorant.

### IV.4.6. Effet de la distance entre les électrodes

La distance entre les électrodes joue un rôle très important dans le procédé d'électrocoagulation, pour améliorer cette opération nous avons étudié l'effet de ce dernier sur Le rendement de décoloration.

Pour étudier l'effet de la distance entre les électrodes sur Le rendement de décoloration, la distance entre les électrodes été variée de 0.5 à 2 cm, la concentration initiale de la solution de cristal violet était ajustée à valeurs de 10 mg/l, pour une densité du courant de 80 mA/cm$^2$ avec une quantité de NaCl égale à 2.5 g/l, et un pH égal à 4. La figure IV.8, présente l'influence de la distance entre les électrodes sur le taux d'élimination.

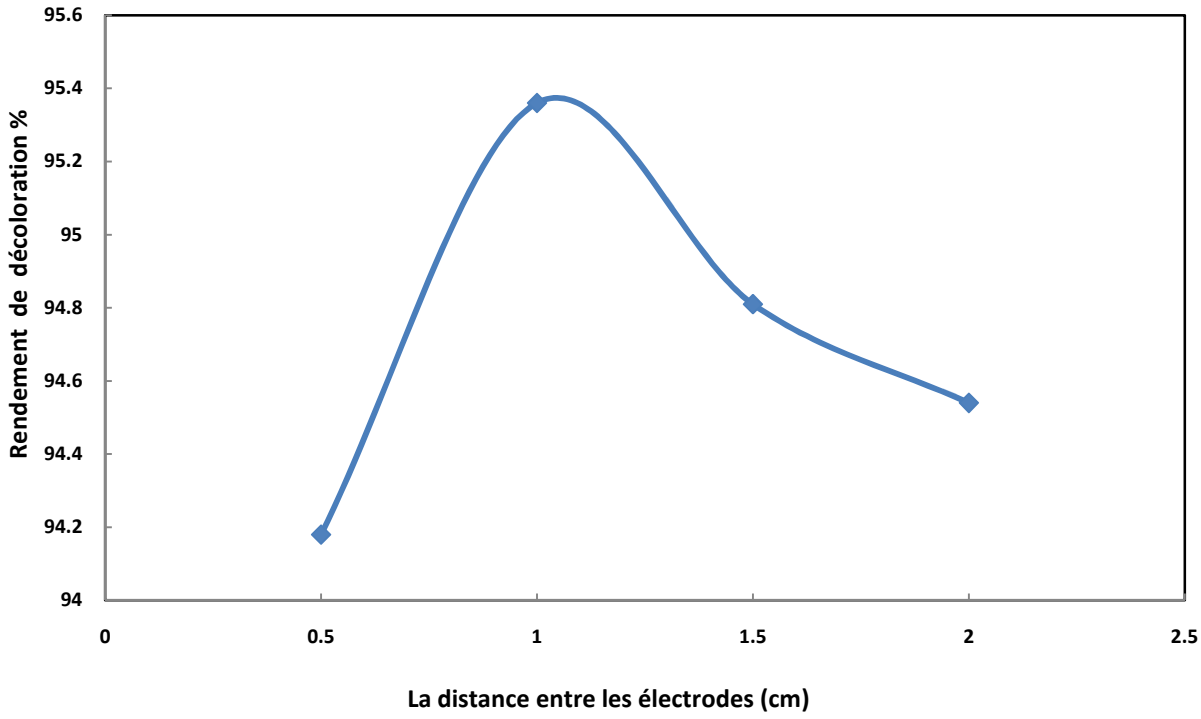



**Figure IV.8 .**Effet de la distance entre les électrodes sur le rendement de décoloration de cristal violet (pH= 4, i=80 mA/cm$^2$, [NaCl]= 2.5 g/l, temps d'électrolyse = 30 min, [colorant]=10 mg/l).

D'après la figure IV.8, on observe la variation de distance inter électrode avec le taux de d'élimination du cristal violet, les résultats obtenus montrent que on a une augmentation de

rendement d'élimination jusqu'à atteindre une valeur maximale de 95.36% pour une distance égale à 1cm à partir de cette valeur taux de d'élimination diminue quand la distance augmente, À partir de ce résultat, nous avons maintenu tout au long de ce processus, la distance inter électrode égale à 1cm comme valeur optimale .

### IV.4.7.Effet de la nature d'électrode

L'effet du matériau d'électrode (Fe, Al) sur l'efficacité de traitement a été étudié dans les conditions optimales précédemment cirées. La Figure IV.9 illustre la comparaison de l'efficacité de traitement de ces deux types d'électrodes. Il est clair que les deux matériaux présentent une bonne efficacité de décoloration et qui peut atteindre un taux de 93.70 % et de 90.90 % et de pour les couples Al/Al et Fer/Fer respectivement, pour les combinaisons Al/Fer et Fer/Al on enregistre des taux de 93.36% et de 92.9 %.

On peut conclure que toutes les combinaisons offre une bonne efficacité de décoloration, la combinaison Al/Al enregistre le taux maximal de décoloration alors que le taux minimal a été enregistré pour le couple Fer/Fer.

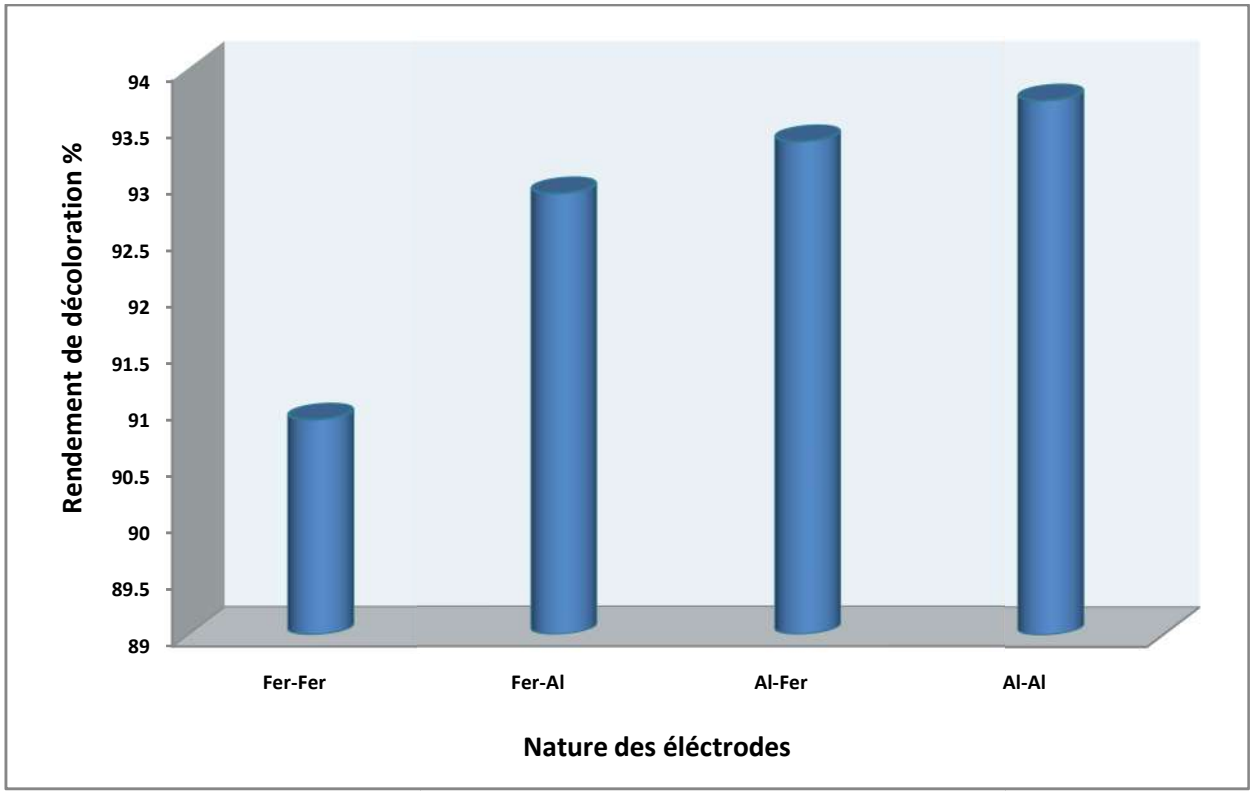



**Figure IV.9.**Effet de la nature d'électrode sur le rendement de décoloration du cristal violet.

Les électrodes d'aluminium est plus efficace que le fer dans une telle opération. En outre, il faut noter que les électrodes en aluminium ont l'avantage de résister à la corrosion et la facilité de nettoyage.

## IV.5. Récapitulation des conditions optimale pour la décoloration de cristal violet par électrocoagulation :

D'après l'étude qu'elle a été faite sur l'effet des paramètres influençant sur la décoloration de cristal violet par l'électrocoagulation, on récapitule les conditions optimales qui permet d'obtenir un meilleur taux de dépollution dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Les conditions optimales pour le traitement de Solution de cristal violet.

| Les paramètres | Solution de Cristal violet |
|---|---|
| **Le temps d'électrocoagulation (min)** | 30 |
| **Le pH initial** | 4 |
| **La concentration de NaCl (g/l)** | 2.5 |
| **La densité du courant ($mA/cm^2$)** | 80 |
| **La concentration initiale (g/ l)** | 10 |
| **La distance inter électrode (cm)** | 1 |
| **Nature d'électrodes** | Electrodes en aluminium(Al) |

## IV.6.Observations physiques

Le traitement par électrocoagulation du cristal violet en présence des différentes natures d'électrodes à savoir (Al/Al, Fer/Al, Al/Fer, Fer/Fer) a permis la clarification des différentes solutions traitées.

Les photos présentées dans la figure IV.10 montrent que les solutions obtenues après le traitement électrochimique par électrocoagulation sont constituées d'un précipité bien déposé au fond des béchers et qui change de couleur selon la nature d'électrodes utilisées et un surnageant incolore très limpide.

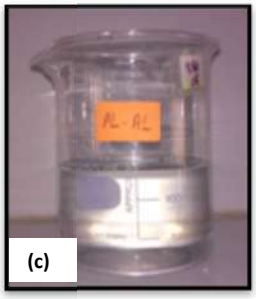
Pour les combinaisons Al/Al et Al/ Fer un précipité blanc est obtenu après décantation au fond des béchers et qui mène par la suite et après filtration à la formation des flocs gris.

- **Electrodes Al-Al**

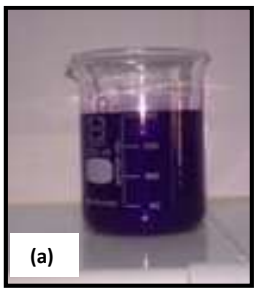






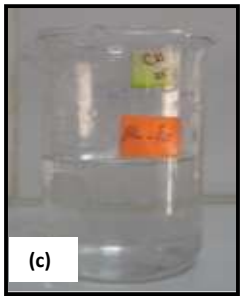



- **Electrodes Al-Fer**



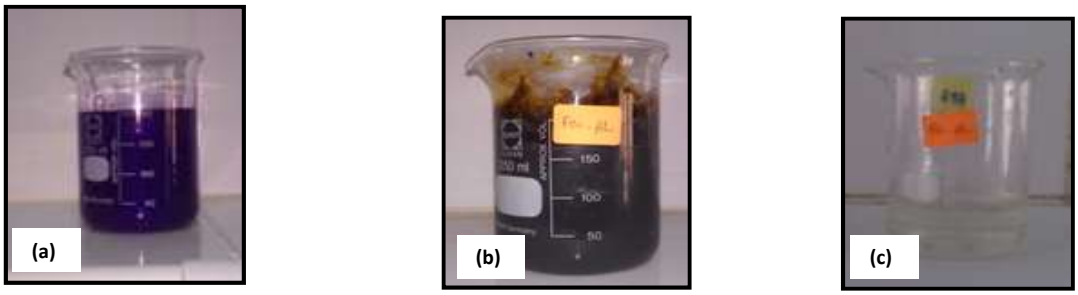






Pour les combinaisons Fer/Al et Fer / Fer une quantité important de la boue qui se décante au fond des béchers est observée ayant une couleur noire et qui forme après filtration un floc marron foncé.

- **Electrodes Fer-Al**




- **Electrodes Fer-Fer**

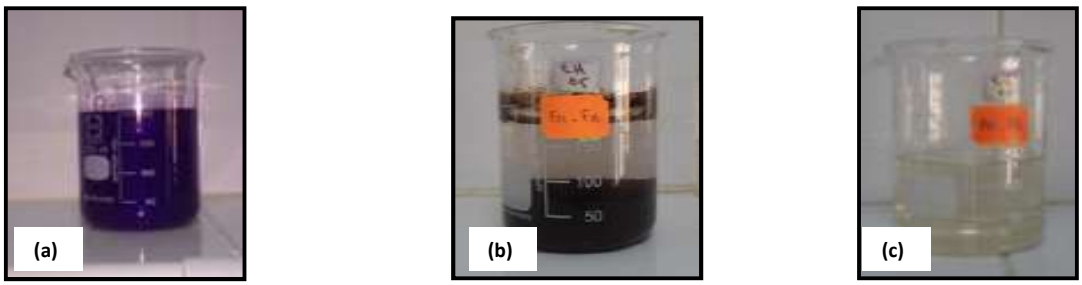



**Figure IV.10.** Aspect des solutions de cristal violet avant et après traitement par électrocoagulation aux conditions optimales (a) solution de cristal violet témoin, (b) solution traitée après décantation, (c) solution traitée après filtration.

## IV.7. Consommation d'énergie

Le Coût de fonctionnement est un paramètre économique très important dans le processus d'électrocoagulation. En plus de la consommation des électrodes d'aluminium dans le processus EC, le coût d'exploitation majeur de l'EC est associé à la consommation d'énergie électrique pendant ce processus. L'énergie électrique (kWh /$m^3$) a été calculée à partir de l'équation suivante [68]:

$$C_{energy} = \frac{U.i.t_{EC}}{V} \qquad \text{(IV.1)}$$

Où U est le potentiel de cellule dans le réacteur(Volt), i est l'intensité de courant (A), $t_{ec}$ est le temps d'électrolyse(h), et V est le volume de la solution ($m^3$) traitée.

Selon l'équation IV.1, la consommation d'énergie pendant l'électrocoagulation des solutions de cristal violet dépend du temps et de l'intensité de courant. La figure IV.11 montre la variation de l'énergie électrique consommée par mètre cube de la solution traitée en fonction du temps d'électrolyse et la densité de courant.

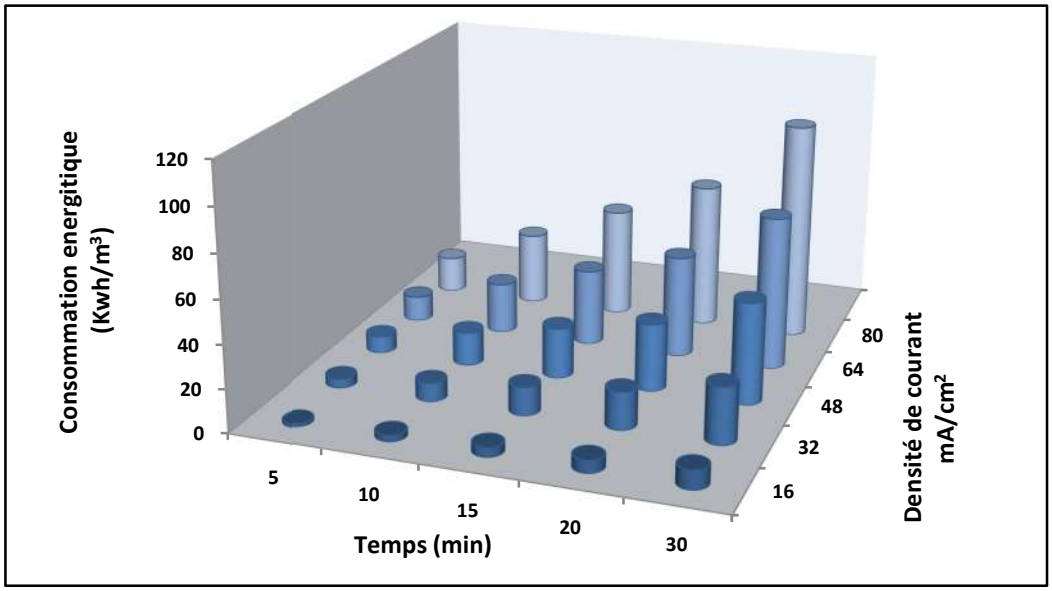



**Figure IV.11.** Evolution de l'énergie consommée avec la densité de courant et le temps d'électrolyse

L'examen la figure montre que lorsque le temps augmente de 5 à 30 minutes pour une densité de courant de 80 $mA/cm^2$, l'énergie augmente de 16.87 à 101.25 kWh / $m^3$. Après 30 min de traitement.

Ainsi, la consommation d'énergie augmente avec la densité de courant et la durée de fonctionnement. Par exemple, pour un temps d'électrolyse de 30 min, le système peut consommer 8.6, 26.35, 47.25, 71.15, et 101.25 $kWh/m^3$, lorsque la densité de courant est de 0.5, 1, 1.5, 2, et 80 $mA/cm^2$, respectivement.

A partir de ces résultats, on peut conclure que la densité de courant de 80 $mA/cm^2$ conduit à un optimum d'énergie consommée par le système avec les meilleurs rendements de la décoloration. La valeur de la consommation d'énergie dans ces conditions optimales (temps d'électrolyse de 30 min et densité de courant de 80$mA/cm^2$) est d'environ 101.25 $kWh/m^3$.

## IV.8. Caractérisation par FTIR

La caractérisation des solutions colorées traitées par le procédé d'électrocoagulation a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) pour les deux types d'électrodes (Fer-Fer, Al-Al), les spectres caractéristiques sont illustrées sur les figures IV.12, IV.13 et IV.14.

Selon les figures (IV.12), (IV.13) et (IV.14), les spectres FTIR montrent des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans le cristal violet :

- à 3433.41, 3392.90 et 3369.75 $cm^{-1}$ on peut observer des bandes de vibration d'élongation des cycles aromatiques.
- La bande d'intensité importante observée vers 1645.33, 1539.25 et 1456.30 $cm^{-1}$ sur les spectres résultent principalement des vibrations d'élongation C=C du cycle benzénique.
- La bande d'intensité forte observée à 1338.64 $cm^{-1}$ correspondant à l'élongation de la liaison C-N (amine aromatique).
- La bande d'intensité variable observée à 1867.16, 1714.77 $cm^{-1}$ correspondant à l'élongation de la liaison C=N.
- à 1645 $cm^{-1}$ : des bandes de vibrations caractéristiques de la liaison C=C (alcène).Ces bandes de vibration sont moyennes pour ce type de matériau.

L'évolution spectrale des deux solutions traitées en présence d'électrodes d'aluminium et de fer respectivement (figures IV.13 et IV.14) montre une diminution de l'intensité des pics correspondant à la coquette de cristal violet brute après le traitement.

- Pour la bande caractéristique des cycles aromatiques située à 3433$cm^{-1}$ on enregistre une diminution de l'absorbance qui enregistre 1.2 pour les électrodes d'aluminium et de 1.3 pour les électrodes de fer après qu'elle était de 2.25 avant traitement, soit une diminution de 1.05 pour (Al/Al) et 0.9 pour (Fer-Fer).
- Pour la bande caractéristique C=C du cycle benzénique située à 1645 $cm^{-1}$on enregistre une diminution de l'absorbance qui atteint 0.85 pour les électrodes d'aluminium et de 0.65 pour les électrodes en fer après qu'elle était de 1.10 avant traitement, soit une diminution de 0.25 pour (Al/Al) et 0.15 pour (Fer-Fer).

À l'issue de ces résultats, on peut conclure l'efficacité d'électrocoagulation pour le traitement des colorants organiques.

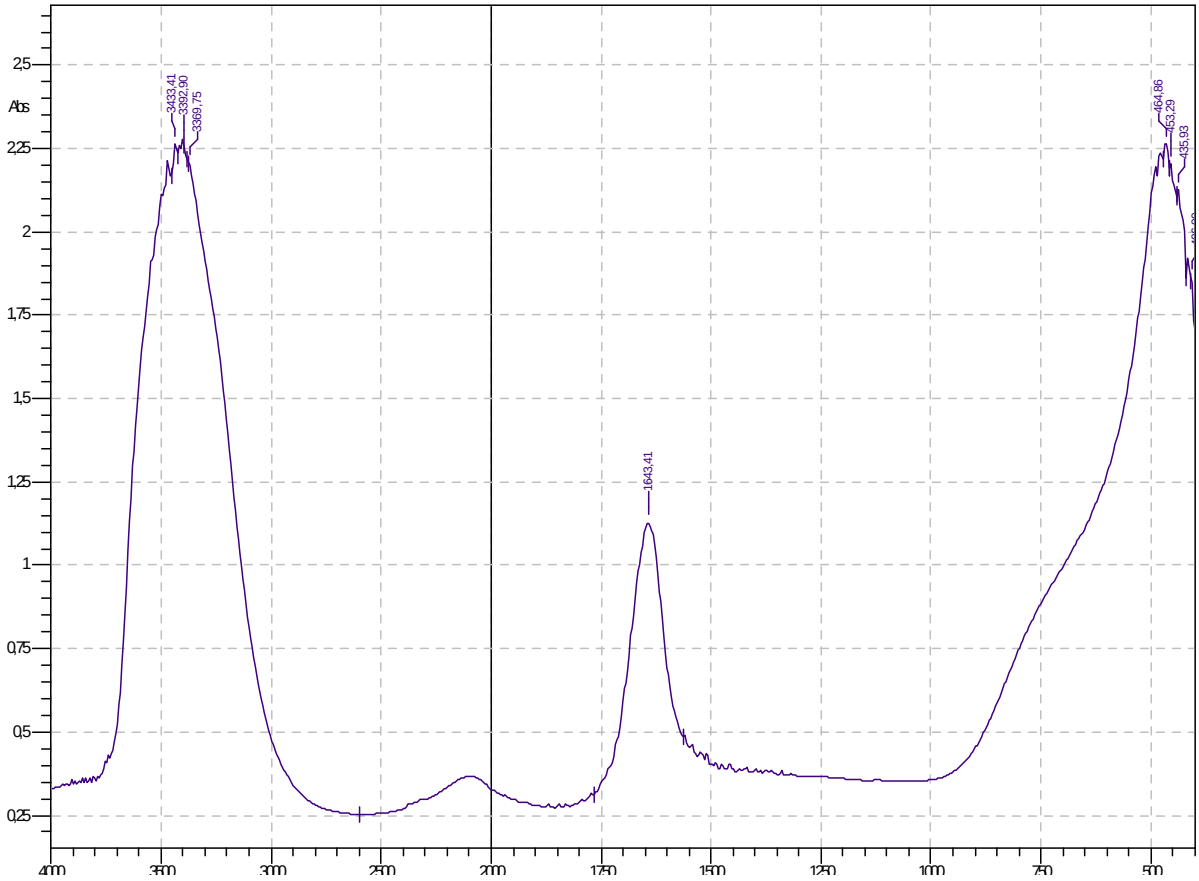



**Figure IV.12.** Spectre FTIR de la solution de cristal violet avant le traitement.

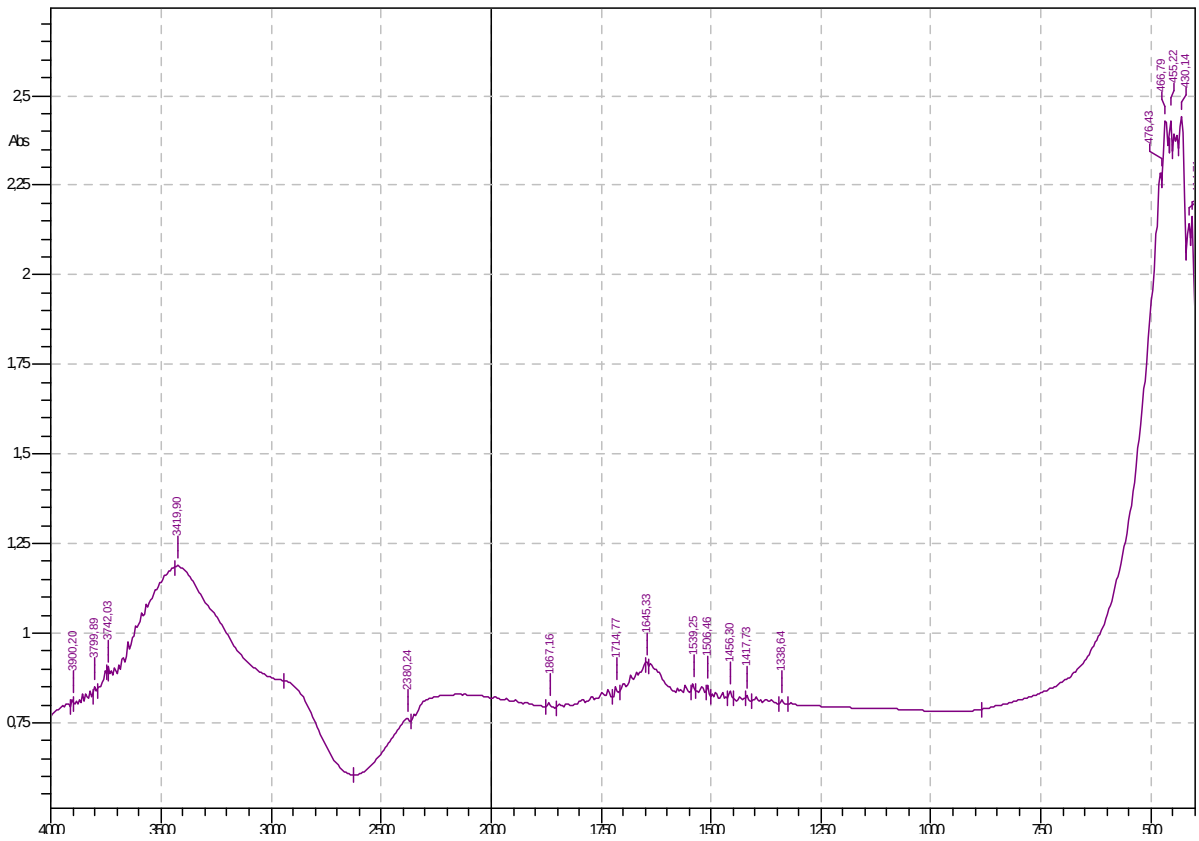



**Figure IV.13.** Spectre FTIR de la solution de cristal violet après le traitement. (Al-Al)

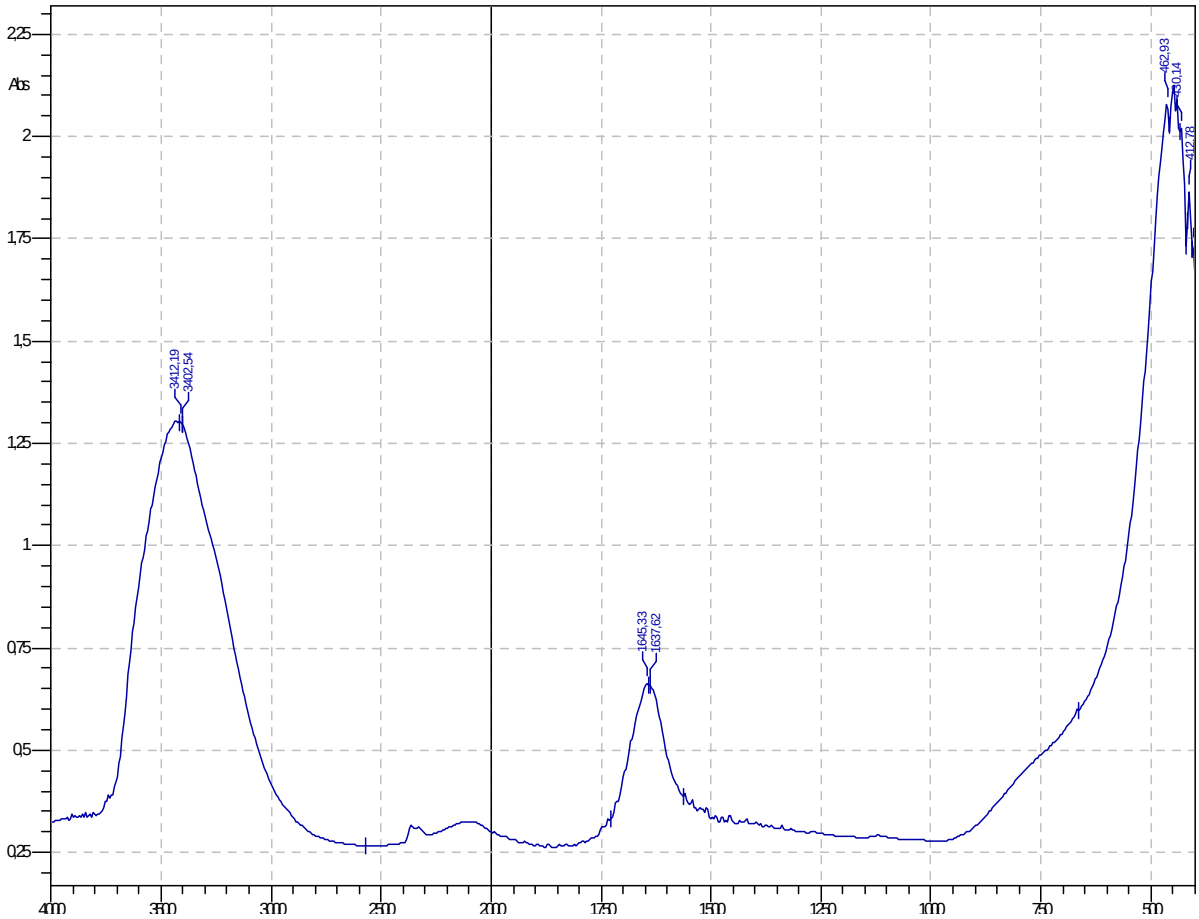



**Figure IV.14 .** Spectre FTIR de la solution de cristal violet après le traitement. (Fer-Fer)

## IV.9. Conclusion :

L'électrocoagulation est un procédé efficace pour éliminer des colorants organiques contenus dans les rejets aqueux.

L'objectif de ce chapitre était de réduire la concentration d'un colorant en milieu aqueux par une méthode électrochimique qui est l'électrocoagulation, en tenant compte des conditions opératoires et économiques.

Le traitement des solutions de cristal violet par électrocoagulation en présence d'électrodes solubles d'aluminium a montré un bon rendement de décoloration estimé à 93.70% aux conditions optimales suivantes : une densité de courant de 80 mA/cm$^2$,une durée de fonctionnement de 30 min, une concentration initiale de colorant de 10 mg/l, une concentration en électrolyte de 2.5g/l, un pH initial de 4 et une distance inter-électrodes de 1cm. La consommation d'énergie estimée dans ces conditions était de 101.25 Kwh/m$^3$.

L’étude comparative des quatre types de combinaison d’électrodes a montré des taux de décoloration très satisfaisante aux mêmes conditions opératoires, le taux maximale a été observé pour le couple Al/Al (93.70%) suivi par le couple Al/Fer (93.36%) puis le couple Fer/Al (92.90%) et enfin le couple Fer/Fer avec un taux minimal de 90.90%.

La caractérisation FTIR des solutions traitées de cristal violet en présence d’électrodes d’aluminium et du fer a montré une bonne réduction d’intensité des pics caractéristiques du crisal violet, ce qui montre l’efficacité de traitement par électrocoagulation dans l’élimination des colorants.

À travers cette étude, il a été montré qu’il est donc possible d’utiliser avec succès cette technique pour décolorer une eau contenant des matières organiques (colorants).

# CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires industrielles, a eu pour objectif d'étudier le traitement des solutions colorées de cristal violet (colorant cationique) par électrocoagulation d'une part et d'optimiser les différents paramètres opératoires et économiques d'autre part.

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soient des plaques d'aluminium ou de fer. Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds, colorants, matières organiques et colloïdes. L'avantage par rapport à la coagulation-floculation chimique est que les flocs sont plus compacts et par conséquent les boues produites sont en quantité plus faible. L'électrocoagulation est souvent réalisée dans un réacteur agité, et la récupération des boues (flocs) est souvent faite après arrêt de l'électrolyse.

Dans la première étape de ce travail, nous avons testé l'effet de différents paramètres opératoires sur le processus de décoloration de la solution colorée (densité de courant, pH de la solution, concentration initiale de la solution, concentration de l'électrolyte, temps de traitement, la distance entre les électrode et la nature d'électrodes).

Le traitement de la solution colorée en présence d'électrodes solubles d'aluminium a montré un bon rendement de décoloration aux conditions optimales de fonctionnement suivantes : une densité de courant de 80 $mA/cm^2$, une durée de fonctionnement de 30 min et une concentration initiale de colorant de 10mg/l, la concentration de l'électrolyte de 2,5g/l, un pH initial de 4 et une distance entre les électrodes de 1cm).

L'effet de la nature d'électrodes sur l'efficacité d'élimination du colorant a été étudié, les résultats obtenus ont montré des bons rendements de décoloration pour les différents types de combinaison, les résultats expérimentaux ont révélé que les plus grands rendements de décoloration atteignaient respectivement 93.70%, 93.36% 92.9% et 90.90% pour les électrodes Al/Al, Al/Fer, Fer/Al et Fer/Fer respectivement et ce dans les mêmes conditions optimales.

L’étude économique basée sur l’estimation de la consommation énergétique a révélé une consommation de l’ordre de 101.25KW/$m^3$ pour les électrodes d’aluminium.

Dans la seconde étape, La caractérisation FTIR des solutions traitées de cristal violet en présence d’électrodes d’aluminium et du fer a montré une bonne réduction d’intensité des pics caractéristiques du crisal violet, ce qui montre l’efficacité de traitement par électrocoagulation dans l’élimination des colorants.

Les résultats obtenus ont montré d'une part, que les colorants organiques prouvent être éliminé par le procédé d’électrocoagulation pour une large gamme de concentration en substrat avec des bonnes efficacités de décoloration et qui dépassent les 90%.

Le procédé d’électrocoagulation semble être très fiable pour le traitement des colorants organiques par sa facilité d’emploi et sa flexibilité et ne nécessitant pas beaucoup de moyens. Néanmoins un approfondissement du traitement d’autre type de colorant organique et des effluents textiles réels est nécessaire si on souhaite leur application en milieu industriel.

# Références Bibliographiques

[1] **A. Zille,** Laccase Réactions for Textile Applications, thèse de doctorat, université de Minho, Italie, **(2005).**

[2] **G. Simonet,** Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Généralités sur les colorants et appareils de teinture, Edition Industrie Textile, **(1982).**

[3] Colour Index revcised, the society of dyers and colourists, third edition, **(1975).**

[4] **J.J. Donzé,** colorants textiles, traité chimie organique, technique de l'ingénieur, K 350(1), V (K2), **1988.**

[5] **J.A. Moore**, Chimie organique moderne, travaux pratiques, MASSON, **(1975).**

[6] **K. Mehdjoubi, M.Belmimouni,** Essais d'élimination d'un colorant basique en Solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Université de Tlemcen, **(2010).**

[7] **F. Ramade,** Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Editions science International, Paris, 110, **(2000).**

[8] **L. Zidani**, Etude de la dégradation de quatre Colorants azoïques par Photo-catalyse comparaison avec d'autres procèdes d'oxydation Avances, thèse du magistère, Université de Batna, **(2007).**

[9] **M. Capon, V. Courilleu, C. Vallete**, Chimie des Couleurs et des Odeurs, Culture et technique, **Nantes**, **(1999).**

[10] **U. Pagga, D. Brown,** The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere, 15 (4), 479-491 **(1986).**

[11] **M. Flamdrin-Bletty,** Technologie et Chimie des Textiles, Edition Cépaduès, **(1976).**

[12] **N. Lamri**, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, **(2010).**

[13] **A. Colin,** Chimie organique, Tome 2, éditions paris, **(1970).**

[14] **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, Cancer Res. 39. 4412-4417 **(1979).**

[15] **M. Stolte, M. Vieth,** Acta Endosc, 31 (2)125–130 **(2001).**

[16] **W. Lemikchi**, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzo, **(2012).**

[17] **N. Rosenberg, X. Rousselin**, Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Document pour le médecin de travail, 34, 111-114 **(1988)**

[18] **M. Hedyatullah**, Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, **(1976)**

[19] **B. Benguella,** Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, thèse de Doctorat de l'université de Tlemcen Juin, **(2009).**

[20] **N. BARKA** , L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse de doctorat, université IBNE ZOHR, Maroc **(2008).**

[21] **S.E. Manahan**, Environmental chemistry, lewir publisher, , Edition (6), USA,( **1994)**.

**[22] D. Kornbrust, T. Barfknecht**, Environ. Mutagen, ( 7) 101-120. **(1985).**

[23] **O. Yahiaoui., H. Lounici., N. Abdi., N. Drouiche., N. Ghaffour., A. Pauss., N. Maneri**, treatment of olive mill wastewater by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochimical reactor processes, chen .eng. Process, **(2010).**

[24] **R. Ganesh**, Fate of azo dye, un sludges. Th. Chim: Virginia polye chimic institute and state university, p. 193. **(1992).**

[25] **M.A. Brown, S.C. Dovito**, Critical review un Environ. Sc.Techn. 12 (3) 405-414 **(1993).**

[26] **R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar,** Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, Journal of the Taiwan, Institute of Chemical Engineer 42.

[27] **C. Anselme, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, MC graw.Hill, New York, (1996) P.401-**(1087).**

[28] **S. Barclay, C. Buckley**, waste minimisation guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, university of Natal durban, South Africa, for the South African. water Research commission, 1**(2000).**

[29] **E. Forgacs**, **T. Cserhati, G.Oros,** Removal of synthetic dyes from waste waters, environment International, 30, 953– 971, **(2004).**

[30] **S. Aliouche,** étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse du magistère, université Mentouri, Constantine, **(2007).**

[31] **G.Crini**, P-M.Badot , Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presse Universitaire de Franch Comité, 138–157 **(2011).**

[32] **H. Qayyum,** Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes, Rev .Environ .Sci. Biotechnol,**(2009).**

[33] **A. Aguilar Ibarra**, Les peuplements de poissons comme outil pour la gestion de la qualité environnementale du réseau hydrographique de la Garonne, Thèse de Doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **(2004).**

[34] **S.Achour, N. Guesbaya**, Coagulation –floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances humiques, Larhyss Journal, (4**)**153-168 **(2005).**

[35] **S. R. Wickramasinghe, B. Han, J. Zimbron**, Arsenic removal by coagulation and

filtration: comparison of ground waters from the United States and Banglades. Desalination, (169)231-244 **(2004).**

[36] **T. Picard**, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, universités de Limoges, **(2000).**

[37] **M .BENNAJAH**, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift, thèse de doctorat, universités de Toulouse, **(2007).**

[38] **M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu**, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, J. Hazard. Mater, (100) 163–178**(2003).**

[39**] J.G. Ibanez, M.M. Singh & Z. Szafran**, Colour removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflotation. J. Chem. Educ., 75(8) 1040-1041, **(1998).**

[40] **DEPA** (Danish Environmental protection agency survey of azo-colorants), toxicity and fate of ozo dyes, Demmarak, **(2000).**

[41] **C. Bewer, P. Jacques, A. Kalt**, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO2, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (140)87-92 **(2001).**

[42] **A. Benosman**, Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-Bentomite, Thèse de magistère, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen**.année**

[43] **A. Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, E.Peterson**, Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep. Purif. Technol, 204-211 **(2007).**

[44] **K. Muthukumar, M. Velan**, Volumetric mass transfer coefficients in an internal loop airlift reactor with low-density particles, J. Chem. Tech. Biotech, 81, 667-673 **(2006).**

[45] **S. Irdemez, Y. S. Yildiz, V**. Tosunoglu, Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminm plate electrodes, Sep. Purif. Technol., 52, 394-401**(2006).**

[46] **A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bülent**, The investigation of arameters affecting boron removal by electrocoagulation method, J. Hazard. Mater, (17) 160-165 **(2005).**

[47] **A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M.Azzi, H. Delmas,** Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, Chem. Eng. Proc, In press April **(2007).**

[48**] M. K. Peter, M. Argyrios, M.A. Bergougnou, Y. T. Jun, and Q. Ye**, Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and expanded gas–liquid separator, Chem. Eng. Jou, (121) 17-26 **(2006).**

[49] **C. Y. Hu, S. L. Lo, W. H. Kuan**, Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes. J. Hazard. Mater, In press **(2007).**

[50] **Y. S. Yldiz, A. S. Koporal, B. Keskinler**, Effect of initial pH and supporting electrolyte onthe treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, Chemical Engineering Journal, In press **(2007).**

[51] **R. Ganesh**, Fate of azo dye, un sludges. Th. Chim: Virginia polye chimic institute and state university, p. 193**(1992).**

[52] **E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum & E.T. Gjessing,** Electrocoagulation of potable water, Wat. Res, 18(11) 1355-1360 **(1984).**

[53] **W.A. Prétorius, W.G. Johannes & G.G. Lempert,** Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement, Water. Sa, 17(2) 133-138 **(1991).**

[54] **S.Rubach & I.F. Saur,** Onshore testing of produced water by electroflocculation, Filtr. Sep, 34(8) 877-882 **(1997).**

[55] **M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar**, An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, Journal of Hazardous Materials, B(131 )118–125 (2006).

[56] **M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk**, Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, Sep. Purif. Technol, (51) 404-408 **(2006).**

[57] **A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray**, Removal of chronium by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations, Journal Hazardous Materials, 653-661 **(2006).**

[58] **I. Ayhan Şengil, O. Mahmut**, Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes, J. Hazard. Mater,(137)1197-1205 **(2006).**

[59] **R. W. Sabnis,** Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications, John Wiley and Sons, 309–… **(2011).**

[60] **Gorgas, J. S. Ferdinand,** Pyoctanin – Methyl-Violet – Pyoctanine, Chestofbooks.com, Archived from the original on 2011-03-15. Retrieved **(2011).**

[61] Kristallviolett – ein pH-Indikator Archived June 9, at the Wayback Machine **(2011).**

[62] WHO Model Lists of Essential Medicines, March **(2007).**

[63] **J. Singthonga, S-W.Cuib, S.Ningsanonda, H-D. Goff**, Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krues MaNoy (Cissam pelospareira) pectin, Carbohydrate polymers,( 58) 391-400 **(2004).**

[64] G**. Chen**, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Sep. Purif. Technol, 38( 1) 11-41 **(2004).**

[65] **N. Daneshvar, H. Ashassi-Sorkhabi, M.B. Kasiri**, Decolorization of dye solution Containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections, J. Hazard. Mater. B (112) 55-62 **(2004).**

[66] **M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya,** Treatment of the textile wastewater by Electrocoagulation: economical evaluation, Chem. Eng. J, (128) 155–161**(2007).**

[67] **O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu,** Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, (62) 181–187 **(2006).**

[68] **M. Tir,** Traitement des émulsions d'huile de coupe par floculation –électroflottation et électrofloculation, Mémoire de Magister, Université de Médéa, Algérie, **(2001).**