الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. YAHIA FARES Médéa

Faculté de technologie

Département de génie des procédés et Environnement



Mémoire de Fin d'études

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés de l'environnement

Option : Génie des procédés et environnement

THEME

Elimination des polluants organiques par procédé électrochimique « électrocoagulation »

Proposé et dirigé par :

- *Dr. KERMETASAID .H*

Réalisé et présenté par :

- *M^{elle}. GASMI Nassima*
- *M^{me}. KHALDI Meriem*

Promotion: 2017/ 2018

Remerciements

Nos grands remerciements s'adressent à ALLAH le tous puissant qui nous' a donné la

Patience et le courage pour accomplir ce travail.

Nous remercions très vivement notre promotrice Dr. Kermet Said Hadjira pour avoir accepté de diriger ce travail malgré ses multiples responsabilités. Sa bonne volonté et ses conseils

Pratiques nous ont beaucoup inspirés.

Nous adressons encore nos remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de

Juger ce travail

Nous tenons à remercier toute l'équipe du hall technologique de l'université Yahia Fares de

Médéa qui nous a aidées avec tous les moyens disponibles pour réaliser ce projet.

Nous remercions, toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A M on père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici. J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises. J'espère que j'ai pu réaliser l'un de vos rêves en suivant mes études.

A mon très chers frères S mail et Ameur pour ses conseils, son soutien et son encouragement durant toute ma vie.

A mes chères soeurs Aicha , F atma, F ouzia, Y asmine, Amel et ma petite sœur K anza

A notre adorables enfants : I nes, R ahaf,Adem, N esrin, N our Al I man.

Amon mari M ohamed et sa famille surtouts H anane.

Amon belle amie N assima

E t avec toute la joie je le dédie à tous mes collègues de génie des procédés de la promotion 2017.

M eriem

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents, Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour D ont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

J 'espère que j'ai pu réaliser l'un de vos rêves en suivant mes études.

A mon très chers frères Miloud, Mohamed, Hakim et Mostapha pour ses conseils, son soutien et son encouragement durant toute ma vie.

A mes chères soeurs Fatima et Khadidja

A notre adorables enfants : Meriem, Loay,Ayman, Imane et Adem

A mon belles amies Nesrin, Fatiha, Rym, Hada et Khadidja

E t avec toute la joie je le dédie à tous mes collègues de génie des procédés de la promotion 2017.

Nassima

Listes des tableaux

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante…….	03
Tableau II .1 : Estimation de fixation de différents colorants aux fibres textiles……	14
Tableau II.2 : Comparaison des différents procédés de dépollution……	16
Tableau III.1 : Les propriétés physico–chimique de fuchsine (acide et base)……..	27
Tableau III.2 : Les réactifs utilisés au cours de travail……..	28
Tableau III.3 : Matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs	36
Tableau III.4 : Les Facteurs et leurs niveaux pour l'EC……	37
Tableau IV.1: L'absorbance de différentes solutions à Différentes concentration de fuchsine acide……	40
Tableau IV.2 : L'absorbance de différentes solutions à Différentes concentration de fuchsine basique……	40
Tableau IV.3 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fuchsine basique)……..	48
Tableau IV.4: Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fuchsine acide) ……	48
Tableau IV.5 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA) ……	49
Tableau IV.6 : Coefficients estimés pour la fuchsine acide……	51
Tableau IV .7 : Coefficients estimés pour la fuchsine basique……..	51
Tableau IV.8 : Listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (fuchsine acide)……..	57
Tableau IV.9: Listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (fuchsine basique)……	58

Listes des figures

Figure I.1 : Exemple de colorant Azoïque…….....	04
Figure I.2 : Exemple de colorant anthraquinonique……	05
Figure I.3 : Exemple de colorant triphénylméthane……	05
Figure I.4 : Exemple de colorant xanthènes……	06
Figure I.5 : Exemple de colorant nitré …….....	06
Figure I.6 : Exemple de colorant indigoïdes…….....	06
Figure I.7 : Exemple de colorant phtalocyanines……..	07
Figure I.8 : Formation du colorant azoïque sur la fibre…….	08
Figure I.9 : Colorant de Cuve …….....	08
Figure I.10: Comportement du colorant direct en présence des fibres…….	09
Figure I.11: Comportement du colorant à mordant en présence du textile……..	10
Figure II.1: Principe du procédé d'électrocoagulation……..	20
Figure III.1 : La fuchsine (acide et base) …….....	27
Figure III.2 : Générateur de courant…….....	30
Figure III.3 : Appareil de mesure du poids…….....	30
Figure III.4 : Méthode de mesure du pH de chaque solution…….	31
Figure III.5 : Spectrophotomètre UV-Visible…….	32
Figure III.6 : Dispositif expérimental de l'électrocoagulation……..	33
Figure III.7 : Points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs…….	36
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage de la fuchsine acide à λ max = 536 nm…….	41
Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique à λ max=545nm……	41
Figure IV.3 : Effet de la densité de courant sur la décoloration de fuchsine acide…….	42
Figure IV.4 : Effet de la densité de courant sur la décoloration de fuchsine basique …….	43
Figure IV.5 : Effet du pH initial sur le taux de décoloration de la fuchsine acide……	44
Figure IV.6 : Effet du pH initial sur le taux de décoloration de la fuchsine basique……..	45
Figure IV.7 : Effet de la concentration sur la décoloration de fuchsine acide……..	46
Figure IV.8 : Effet de la concentration sur la décoloration de fuchsine basique……	47
Figure IV.9 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fuchsine acide)……	50

Figure IV.10 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fuchsine basique) …….	50
Figure IV.11 : Effets des facteurs sur le taux de décoloration de la fuchsine acide…….	52
Figure IV.12 : Effets des facteurs sur le taux de décoloration de la fuchsine basique…….	53
Figure IV.13: Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de décoloration de : (a)fuchsine acide ; (b) fuchsine basique……	54
Figure IV. 14: Effet du pH et de la concentration du colorant sur le taux de décoloration de :(a) fuchsine acide ; (b) fuchsine basique ……	54
Figure IV.15 : Effet de la densité de courant et la concentration du colorant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide (a) et basique (b) ……..	55

Les abréviations et les symboles

Abréviation	Signification	Unité
ANOVA	Analyse de variance	--------
Abs	Absorbance	-------
C	Concentration de solution	mg/l
CCF	Un plan composite à face centrée	-------
CI	Color Index	--------
COT	Carbone organique totale	mg/l
DBO	Demande Biologique d'Oxygène	mg d'O_2/l
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg d'O_2/l
EC	Electrocoagulation	--------
i	Densité cde courant	mA/cm^2
K	Facteur d'entrée	---------
MES	Matière en suspension	Mg
pH	Potentiel d'hydrogène	------
POA	Procédé d'Oxydation Avancé	--------
R	Le taux d'élimination	--------
R^2Adj	Le coefficient de détermination ajusté	--------
UV	Ultra-violet	--------
λ	Longueur d'onde	nm
λmax	Longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale	nm

Symboles	**Signifacation**	**Unité**
DCO	Demande Chimique en Oxygène	mg d'O_2/l
DBO	Demande Biologique d'Oxygène	mg d'O_2/l
POA	Procédé d'Oxydation Avancé	----------
EC	électrocoagulation	---------
MES	matiéres en suspension	mg
UV	ultar-violet	---------
pH	Potentiel d'Hydrogène	--------
λmax	Longueur d'onde à DO maximal d'une substance	nm
K	facteur d'entréé	--------
EF		
abs	absorbance	--------
c	concentration de la solution	mg/l

الملخص

في هذا العمل ، تمت معالجة النفايات السائلة الاصطناعية المحملة بالأصباغ (الفوشين الحمضي و الأساسي) بواسطة عملية كهروكيميائية (التخثر الكهربائي) باستخدام أقطاب ألمنيوم. تم تحديد الشروط المثلى من خلال طريقتين ، من خلال طريقة تقليدية (دراسة حركية) ومن خلال طريقة التصميم التجريبي. في الطريقة الأولى ،الظروف المثلى هي pH = 5 ، وكثافة تيارتساوي 129.16 مللي أمبير / سم 2 و تركيز صبغ يساوي 300 مغ / لتر للفوشين الحمضي. بالنسبة للفوشين الأساسي ، الظروف المثلى هي pH = 9 ، وكثافة تيارتساوي 129.16 مللي أمبير / سم 2 وتركيز صبغ يساوي 300 مغ / لتر. في الطريقة الثانية ، تم تنفيذ التصميم التجريبي وتحليل النتائج باستخدام مخطط مركب مركّز يتمحور حول وجه مركز (CCF). تم الحصول على الظروف المثلى من خلال منهجية استجابة السطوح. بالنسبة للفوشين الحمضي ، العوامل المثلى هي pH = 9 ، كثافة تيار مقدارها 93.4009 مللي أمبير / سم 2 وتركز صبغ يساوي 149.999 مجم / لتر. في ظل هذه الظروف المثلى ، فإن معدل الخفض هو 95.083 ٪. بالنسبة للفوشين الأساسي ، العوامل المثلى هي pH = 8 ، وكثافة تيار 60 مللي أمبير / سم 2 وتركيز صبغ يساوي 50 ملغم / لتر. في ظل هذه الظروف المثلى ، فإن معدل الخفض هو 99.77 ٪.

كلمات مفتاحية: اصباغ, ازالة اللون, التخثر الكهربائي, التحسين, التصميم التجريبي

Résumé

Dans le présent travail, des effluents synthétiques chargés de colorants (fuchsine acide et basique) ont été traités par un procédé électrochimique (Electrocoagulation) en utilisant des électrodes en aluminium. L'optimisation des conditions opératoires a été réalisée par deux méthodes, par une méthode classique (étude cinétique) et par la méthode des plans d'expérience. Dans la première méthode, les conditions optimales sont un pH = 5, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l pour la fuchsine acide. Pour la fuchsine basique, les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l. Dans la deuxième méthode, la conception expérimentale et l'analyse des résultats ont été réalisés en utilisant un plan composite centré à face centrée (CCF). L'optimisation des conditions d'exploitation a été obtenue en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse. Pour la fuchsine acide, les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 93.4009 mA/cm^2 et une concentration du colorant 149.999 mg/l. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction est de 95.083%. Pour la fuchsine basique, Les paramètres optimaux sont un pH = 8, une densité de courant de 60 mA/cm^2 et une concentration du colorant 50 mg/l. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction est de 99.77%.

Mots clés : Colorant , Décoloration , Electrocoagulation , Optimisation, Plan d'expériences

Abstract

In the present work, synthetic effluents loaded with dyes (acidic and basic fuchsin) have been treated by electrochemical process (electro-coagulation) using aluminum electrodes. The optimization of the operating conditions was carried out by two methods, a classical method (kinetic study) and the experimental design method. In the first method, the optimal conditions are a pH = 5, a current density of 129.16 mA / cm^2 and a dye concentration of 300 mg / l for acid fuchsin. For basic fuchsin the optimal parameters are a pH = 9, a current density of 129.16 mA / cm 2 and a dye concentration of 300 mg / l. In the second method, the experimental design and

the analysis of the results were performed using a composite centered plane with centered-face (CCF). Optimization of operating conditions was obtained through the response surface methodology. For the acid fuchsin, the optimal parameters are a pH = 9, a current density of 93.4009 mA / cm 2 and a dye concentration 149.999 mg / l. Under these optimal conditions, the reduction rate is 95.083%. For basic fuchsin, the optimal parameters are a pH = 8, a current density of 60 mA / cm 2 and a dye concentration of 50 mg / l. Under these optimal conditions, the reduction rate is 99.77%.

Keywords: Dye, Discoloration, Electrocoagulation, Optimization, Experimental design

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE……...01

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : LES COLORANTS

I.1.Historique des colorants…….....02

I.2 Généralités sur les colorants……...02

I.3.Classification des colorants…….03

I.3.1.Classification selon la nature chimique……...04

- Les colorants azoïques……..04
- Les colorants anthraquinoniques ……..04
- Les colorants triphénylméthanes……..05
- Les colorants xanthènes……05
- Les colorants nitrés et nitrosés ……...…….06
- Les colorants indigoïdes……06
- Les phtalocynines…….07

I.3.2.Classification tinctoriale……...07

a) Les colorants acides ou anioniques……...07
b) Les colorants basiques ou cationiques ……07
c) Les colorants développés ou azoïques insolubles……...08
d) Les colorants de cuve……08
e) Les colorants réactifs……09
f) Les colorants directs……..09
g) Les colorants à mordants……...09
h) Les colorants dispersés……..10

I.4. Utilisation Et Application des Colorants ……..……10

I.5.Toxicité des colorants……11

CHAPITRE II : PROCEDE DE TRAITEMENT DES COLORANTS

II.1.Introduction……..13
II.2.Procédés de traitement des colorants……13
II.2.1. Méthodes physiques ……....14
- Adsorption……...……14
- Filtration sur membrane……...15

II.2.2.Méthode physique-chimique : Coagulation/floculation……15
II.2.3.Procédés biologiques……..15
II.2.4. Méthodes chimiques……..15
II.2.5.Comparaison des procédés……16
II.2.6.Les procédés électrochimiques ……..17
II.2.6. 1. Le procédé d'électrocoagulation ……..17

a. Historique de l'électrocoagulation……...17
b. Définition……..18
c. Principe de l'EC……19
d. Types d'électrodes……....20
e. Réactions électrochimiques aux électrodes……..21
f. Paramètres fondamentaux de procédé…… 22
   - pH de la solution à traiter ……22
   - Conductivité……..22
   - Densité de courant ……...22
   - Espace entre électrodes ……....22
   - Temps d'électrolyse……..23

g. Application d'électrocoagulation……..23
h. Avantages et inconvénients d'EC……23

II.3.Conclusion ……25

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : MATERIELS ET PRODUITS

III .1.Introduction…….....27

III.2. Objectif…….27
III.3.Matériel Et Méthodes ……...27
III.3.1.Colorants étudiés……27
III.3.2. Les prodits utilisés……....28
III .3.3.Matériels utilisés……...29
III .3.4 .Méthodes d'analyse……..29
III .3.5.Technique d'électrocoagulation……32
III.3.5.1.Optimisation des conditions de traitement……..32
III.3.5.2.Dispositif expérimental……..……32
III.3.5.3.Procédure expérimentale d'électrocoagulation……...33
III.3.5.4.Etablissement des courbes d'étalonnage ……34
III.4. Planification expérimentale…….34

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV. Résultats Et Discussions…….38
IV.1.Influence des conditions opératoires sur la réaction de l'électrocoagulation……...40
IV.1.1.Effet du pH initial du milieu……..40
IV.1.2.Influence de la densité de courant ……41
IV.1.3.Effet de la concentration en fuchsine (acide et basique) ……..43
IV. 2. Analyse de la conception d'expériences…….45
IV.3. Effet des facteurs sur le taux de décoloration des deux colorants …….50
IV.4. Etude des interactions entre facteurs ……..51
IV.4.1 : effet du ph et de la densité de courant ……....51
IV.4.2 : Effet du pH et de la concentration de colorant……52
IV.4.3 : Effet de la densité de courant et la concentration de colorant…….....52
IV.5. Optimisation ……54
CONCLUSION GENERALE……57
Références bibliographiques

Introduction Générale

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant, Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression **[1]**.

Le monde industriel utilise les colorants dans pratiquement tous les domaines que cela soit en agroalimentaire pour colorer gâteaux, bonbons et boissons, en papeteries, en industrie des matières plastique, en industrie du bâtiment, ou encore en industrie pharmaceutique et cosmétique… **[2]**. Les rejets des effluents colorés dans la nature sont toxiques pour la plupart des organismes vivants, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradée donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme unité de traitement.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés physiques, les procédés chimiques, les procédés physico-chimiques et les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et complexes **[3]**.

Au cours des dernières années, les procédés électrochimiques (électrocoagulation, électro-flottation …) commencent à attirer l'attention et à remplacer les procédés traditionnels en raison leurs avantages tels que l'efficacité élevée, la facilité de fonctionnement et la compatibilité environnementale **[4]**.

L'objectif de notre travail est de déterminer les conditions optimales de décoloration de deux colorants azoïques (la fuchsine acide et basique) par un procédé électrochimique (Electrocoagulation) et d'étudier les effets des facteurs opératoires sur le procédé de traitement.

L'étude s'appuie sur deux parties, une partie théorique basée sur une recherche bibliographique, qui comporte deux chapitres, dans le 1^{ier} chapitre, nous rapportons l'historique des colorants, leurs classifications, ainsi que leurs applications, nous rappelons aussi leur toxicité sur la santé

humaine et l'environnement. Dans le 2ième chapitre, nous présentons les différents procédés de traitement les colorants.

La 2ème partie dite expérimentale regroupe aussi deux chapitres, en premier chapitre, on décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude. En second chapitre, on représente les différents résultats obtenus lors de la réalisation des expériences de traitement des effluents synthétiques par le procédé d'électrocoagulation.

Enfin le mémoire se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel du travail élaboré.

I.1.Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour peinture et de la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. jusqu'à la moitié de 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse l'hématite et l'ancre étaient utilisés, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorants synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) **[5]**. Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels **[6].**

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans colour inde sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple: CI Acide Orange 7) **[7].**

I.2 Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I-1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des

systèmes à liaisons p conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaire. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule **[8].**

Tableau I-1. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxy (-HO)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groups donneurs d’électrons

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, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. 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 sur lesquels ils sont appliqués résistance à l’abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l’oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L’affinité de colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l’environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation **[9].**

I.3.Classification des colorants

D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, …), tinctoriale ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes **[10].**

Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent **[11].**

I.3.1.Classification selon la nature chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore **[11].**

- **Les colorants azoïques**

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupe fonctionnel Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). 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 **[12,13].**

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 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Figure I.1) **[13].**

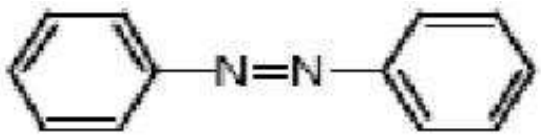


Figure I.1. Exemple de colorant Azoïque.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène prouve que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles > C = O. on les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino (Figure I.2) **[14].**

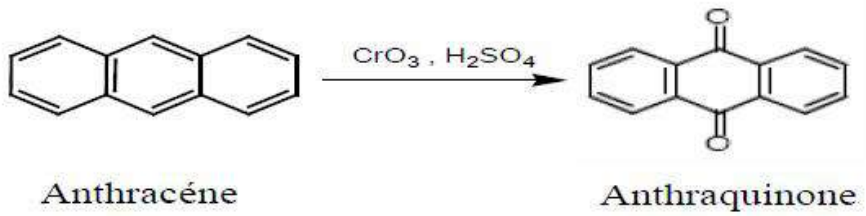


Figure I.2. Exemple de colorant anthraquinonique.

- **Les colorants triphénylméthanes**

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par les groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorant synthétique. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille (Figure I.3) **[15,16].**

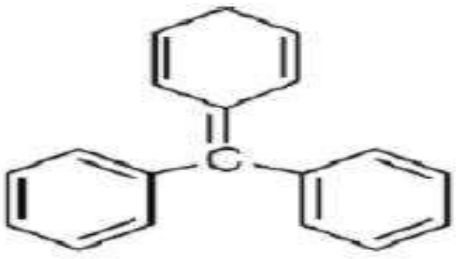


Figure I.3. Exemple de colorant triphénylméthane.

- **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Figure I.4) **[17].**



Figure I.4. Exemple de colorant xanthènes.

- **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 group Nitro(-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.5) **[18].**

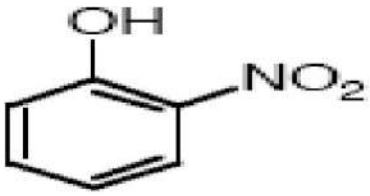


Figure I.5. Exemple de colorant nitré.

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes 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 (Figure I.6) **[19].**

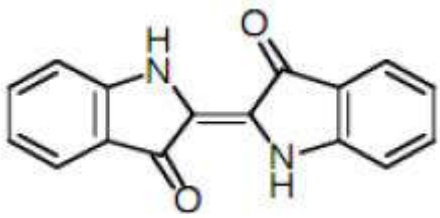


Figure I.6. Exemple de colorant indigoïdes.

- **Les phtalocynines**

Les phtalocynines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanbenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (voir la figure I.7).

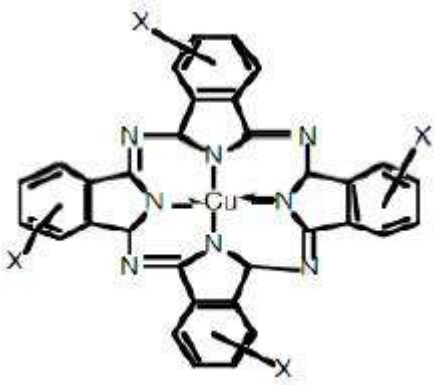


Figure I.7. Exemple de colorant phtalocyanines.

I.3.2.Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matière colorant, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Walls ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes **[5].**

a) Les colorants acides ou anioniques

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

b) 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.

c) Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque (Figure I.8).

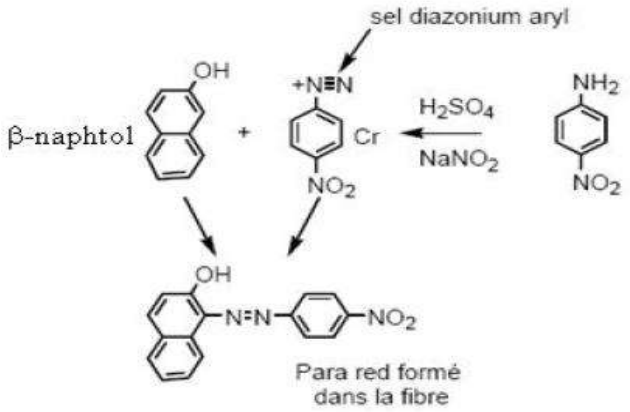


Figure I.8. Formation du colorant azoïque sur la fibre.

d) Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim (Figure I.9).

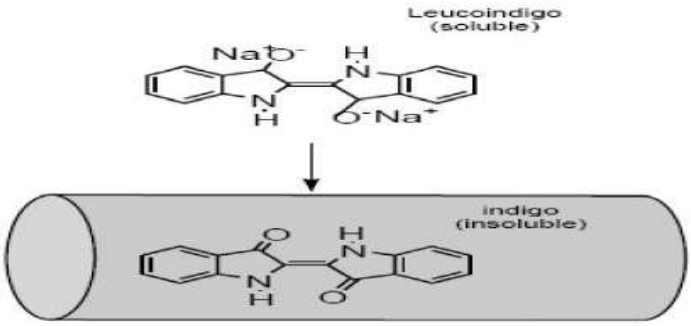


Figure I.9. Colorant de Cuve.

e) Les colorants réactifs

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

f) Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (Figure .10).

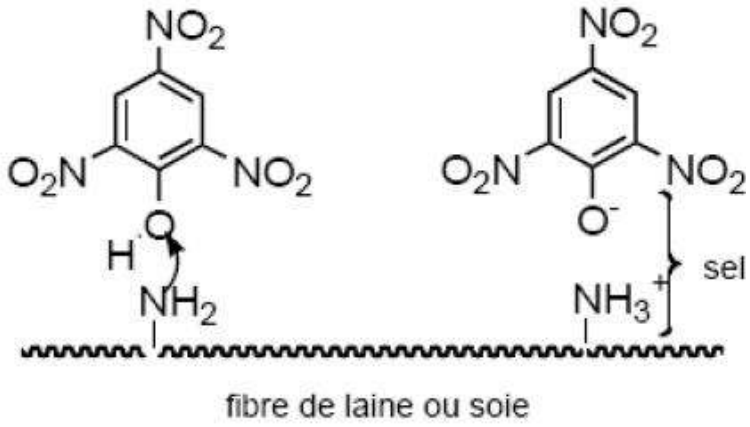


Figure I.10. Comportement du colorant direct en présence des fibres.

g) 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).

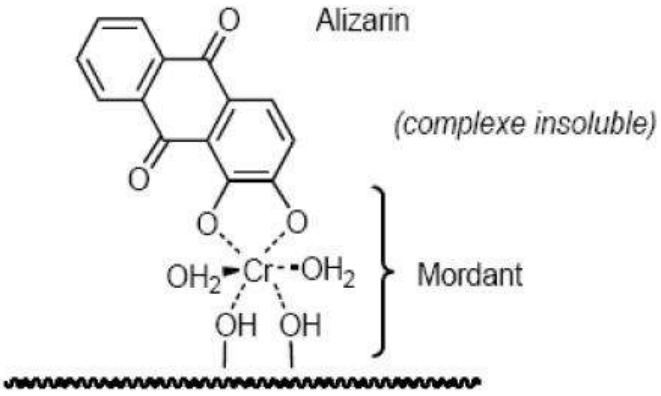


Figure I.11. Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

h) 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 **[6].**

I.4. Utilisation Et Application des Colorants

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

- ✓ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- ✓ Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- ✓ Teinture du cuir et des fourrures.
- ✓ Teinture du papier et du parchemin.
- ✓ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints.
- ✓ Préparation des encres.
- ✓ Colorations des denrées alimentaires.
- ✓ Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques **[11,12].**

I.5.Toxicité des colorants

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées **[20].**

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane **[21].**

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. En1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. 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. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée.

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), 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. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années **[22].**

II.1.Introduction

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existants et opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels incluent des procédés physiques (adsorption, filtration membranaire) physico-chimiques (coagulation, floculation), chimiques, biologiques et électrochimiques**.** Dans les paragraphes suivants, seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

II.2.Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres textiles **[23].**

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Color Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, dispersés, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants. Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H_2O_2, réduction ($Na_2S_2O_4$, …) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent **[23].**

Tableau II .1 : Estimation de fixation de différents colorants aux fibres textiles

Classe de colorant	Degré de fixation(%)	Pertes dans l'effluent
Acide	80-95	5-20
Basique	95-100	0-5
De cuve	80-95	5-20
Direct	70-95	5-30
Dispersé	90-100	0-10
Réactif	50-90	10-50
Soufré	60-90	10-40

II.2.1. Méthodes physiques

- **Adsorption**

L'adsorption est la méthode la plus utilisée dans le traitement des eaux résiduaires physico-chimique, elle est basée sur le contact entre l'effluent et la poudre ou les granules poreux, tels que le charbon actif, l'argile (sciure et écorce e de bois…) et les grignons d'olive. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants **[24].**

Toutefois, cette technique présente l'inconvénient du fait que la pollution déplace de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides **[25].**

- **Filtration sur membrane**

Cette technique permette la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température. La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10 µm, ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pur **[26]**.

Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement **[27]**.

II.2.2.Méthode physique-chimique : Coagulation/floculation

Cette technique de traitement est utilisée pour enlever davantage DCO et la couleur avant d'un traitement biologique. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques 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 **[28]**.

II.2.3.Procédés biologiques

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO2 et de H2O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton. 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). Ainsi, en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0,8 kg/m3). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés.

Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonashydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH. Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouges, bleus et jaunes (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de POAs **[29]**.

II.2.4. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées **[30]**.

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont : Cl_2, O_3, O_2, H_2O_2, l'utilisation d'oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement

des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [**30]**.

II.2.5.Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau II.2 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques **[31]**.

Tableau II.2. Comparaison des différents procédés de dépollution.

Procédés	**Caractéristiques**	**Avantages**	**Inconvénient**
Biologiques	Utilisation de culture bactérienne	-Peu onéreux -Eliminent NH_3, NH_4^+, le fer et la matière organique biodégradables -faible cout de traitement -approprié pour les polluants particulaires	-production importante de boue - non efficace contre les polluants toxiques - grands besoins énergétiques -nécessite des grands réservoirs d'aération
Physiques (filtration sur charbon actif, membranaire)	Non dégradatif	Séparation des polluants particulaire ou dissous	-Cout d'investissement et énergétique élevé -génération des concentras
Physico-chimiques	Fixation des polluants par coagulation et séparation des flocs formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales -utilisation simple et rapide -réduction significative de la DCO	-utilisation de produits chimiques -formation de boues -pré et post traitements nécessaire - produits d'oxydation inconnus
Chimiques	Utilisation d'un oxydant (Cl_2, ClO_2,	Oxydation chimique des polluants -peu ou pas de déchets	Oxydation partielle (formation d'intermédiaires)

	O_3)	-augmentation de la biodégradabilité	-gestion des oxydants

II.2.6.Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute sur tension d'évolution d'O_2. L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production in situ et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement. Il existe deux types de procédés électrochimiques :

- ✓ Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- ✓ Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électroflotation, l'électro floculation et le procédé électro-Fenton **[32]**.

II.2.6. 1. Le procédé d'électrocoagulation

a. Historique de l'électrocoagulation

En 19èmesiècle l'électrocoagulation a été considérée comme une technologie prometteuse pour le traitement de la pollution de l'eau, mais avait presque disparu des 1930. Toutefois quelques applications de l'électrocoagulation sont restées très limitées et surtout à petite échelle. en 1947, Bannilla a traité les eaux urbaines par électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium. Pendant 20 ans, le procédé de l'électrocoagulation a été ralenti par le cout élevé d'investissement et de la concurrence avec d'autres processus de traitement chimique. Cependant, au cours des années il a commencé à regagner l'importance avec le progrès des processus électrochimiques et de l'augmentation des restrictions environnementales à l'eau usée. Ce nouvel essor de l'EC est également partiellement dû à la relative réduction des frais d'investissement et d'exploitation. L'EC a le potentiel d'être le choix économique et environnemental distinct pour le traitement de l'eau usagée et d'autres

issues relatives de gestion de l'eau. Les premiers développements commerciaux de l'électrocoagulation datent seulement des années 1970.

En 1974, Beck ; Diannini et Ramirez ont appliqué l'électrocoagulation dans le traitement des effluents de l'industrie agroalimentaires. A l'issu de nombreuses recherches expérimentales, le procédé d'électrocoagulation a connu un essor commercial, à partir de 1990, en Amérique et Europe. Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un cout de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. Plus récemment, l'électrocoagulation est devenue une méthode d'épuration inévitable pour la diminution de la turbidité, de demande chimique en oxygène (DCO), de la demande biologique en oxygène (DBO), des matières en suspensions (MES), de la coloration et des métaux lourds **[33]**.

b. 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 traité. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'électrocoagulation :

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

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire 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 ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produit par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der walls prédominent causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc : Le floc forme suite à la coagulation forme les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restantes dans le milieu aqueux **[34]**.

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 **[35]**.

2. La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des flocs **[36]**.

Principe de l'EC

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. On peut identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- les phénomènes électrochimiques,
- la coagulation,
- l'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation. En effet le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante **[37].**

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

- ✓ La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels
- ✓ La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions
- ✓ L'agrégation des phases déstabilisées pour former les flocs **[38]**.

Cette dernière étape peut être résumée par les sous étapes suivantes :

- Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle ;

- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations ;
- Formation de flocs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

Le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux **[37]**.

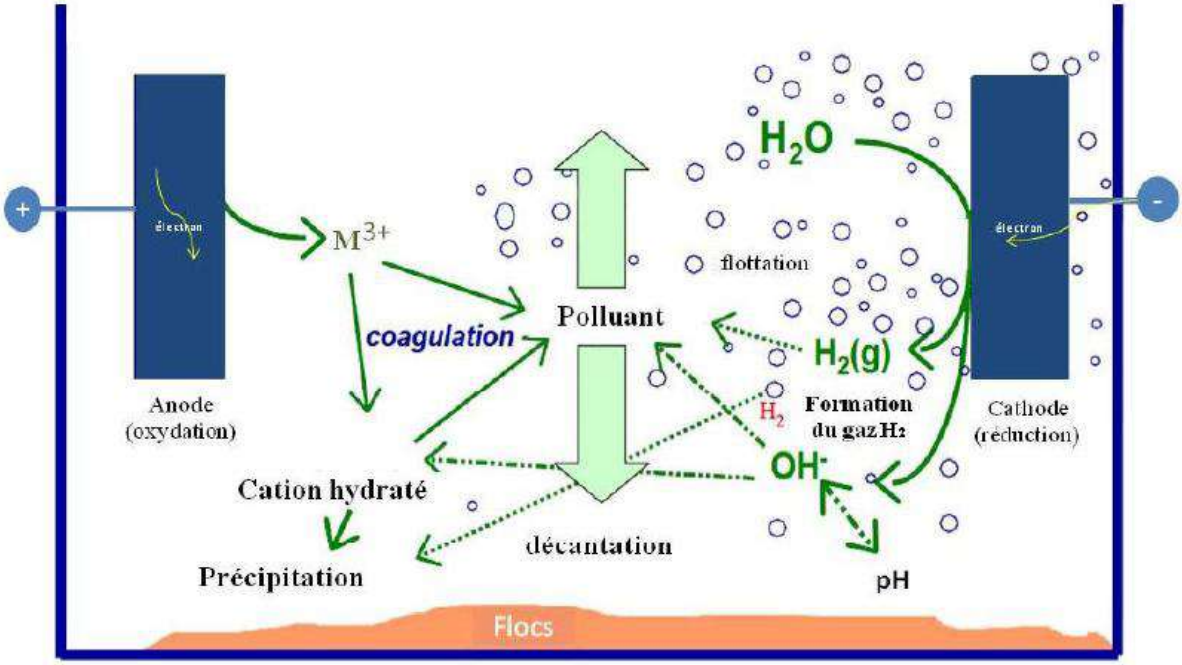


Figure II.1. Principe de procédé électrocoagulation [**39]**.

c. Types d'électrodes

Deux types d'électrodes peuvent être utilisés dans le traitement des eaux par électrocoagulation : des électrodes de fer et des électrodes d'aluminium. Ces matériaux sont choisis parce qu'ils permettent la production importante d'hydroxydes lors de l'imposition du courant, ce qui favorise la coagulation. L'anode soluble est donc composée d'un métal qui se dissous facilement sous le passage du courant, comme c'est le cas du fer ou de l'aluminium. De son côté, la cathode peut être également constituée de fer ou d'aluminium ou encore d'un autre métal. Lors de l'électrolyse, il n'y a pas de décomposition de la cathode induite par le courant électrique puisque le potentiel appliqué n'est excessif. Cependant, il y a dégagement gazeux (H_2) provenant de l'électrolyse de l'eau. Cette production de gaz contribue à la flottation des flocs d'hydroxydes métalliques (phénomène d'électroflottation), ce qui en facilite leur récupération à la surface du liquide. Les mécanismes de formation d'hydroxydes métalliques lors de l'électrocoagulation sont présentés à la section suivante **[40]**.

d. Réactions électrochimiques aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Il est nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

A l'anode se produit l'oxydation et le passage du métal de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :

Anode en aluminium : $Al_{(s)} \longrightarrow Al^{3+}_{(aq)} + 3é$ (II.1)

Anode en fer : $Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2é$ (II.2)

Les ions ferreux précipitent sous forme de $Fe(OH)_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissous dans l'eau, ou à la surface de l'anode :

$$2Fe^{2+}_{(aq)} + 1/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+}_{(aq)} + 2OH^- \quad \text{(II.3)}$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + é \quad \text{(II.4)}$$

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

$$Al + 3H_2O \longrightarrow Al^{3+} + 3OH^- + 3/2H_2 \quad \text{(II.5)}$$

A la cathode, l'électrolyse de l'eau se produit. Dans le cas d'un milieu acide, on a les réactions suivantes :

$$2H^+_{(aq)} + 2é \longrightarrow H_{2(g)} \quad \text{(II.6)}$$

$$2H_2O + 2é \longrightarrow H_2 + 2OH^- \quad \text{(II.7)}$$

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

Les mono complexes tel que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$.

Les polycomplexes 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.

Dans le cas du fer, on a les complexes tels que $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_4^-$, $FeO(OH)$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$. Ces espèces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de flocs facilement

éliminables. Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation de gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, dont le diamètre est estimé à environ 10 à 100 µm, et qui contribuent 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 s'intéressent peu 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 **[39]**.

e. Paramètres fondamentaux de procédé

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

- **pH de la solution à traiter**

Le pH détermine l'état du métal dans l'eau à traiter et conditionne à cet effet le rendement du processus. La performance du traitement dépend de la nature des polluants avec une meilleure élimination des polluants trouvés prés de pH de 7. La consommation d'énergie est cependant plus élevée à pH neutre en raison de la variation de la conductivité. Lorsque la conductivité est élevée, l'effet du pH n'est pas significatif **[41]**.

- **Conductivité**

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

- **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.

- **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).

- **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 **[42].**

f. Application d'électrocoagulation

L'électrocoagulation a largement été appliquée avec succès pour :

- Le traitement d'effluents de natures diverses.
- L'élimination des nitrates et des phosphates. Retrouvés dans les eaux de surface et de sol.
- L'élimination des ions fluorures dans les eaux.
- Le traitement des eaux polluait par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et clinique caractérisée par une tenter élevée en matière en suspension, une DCO supérieure à 500 mg/L, une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L.
- Le traitement de solutions colorées pour différentes substances telle que le bleu de méthylène et la jaune éosine.
- L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margine (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsable de la couleur sombre, de la phytotoxicite…etc. **[43]**.

g. Avantages et inconvénients d'EC

Comme tous les procédés d'épuration des eaux l'électrocoagulation possèdent des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications. Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- L'EC exige un équipement simple, compact et est facile à utiliser avec le suffisamment de l'attitude opérationnel pour traiter la plupart des problèmes produits sur le fonctionnement.
- Les flocs formés par l'EC sont semblables aux flocs obtenus par floculation chimique, sauf chue les flocs de l'EC tend à être beaucoup plus larges, contient de moins d'eau, plus résistant aux acides et plus stable, et peut donc être séparé plus rapidement par filtration.
- Le procédé de l'EC a l'avantage d'éliminer les plus petites particules colloïdales. L'application d'un champ électrique entre les électrodes entraine les particules dans un mouvement plus rapide, facilement de ce fait leur agglomération **[44]**.

- Le procédé d'électrocoagulation ne nécessite pas l'ajout de produis chimiques. Il nécessite l'ajout de petites quantités d'additif pour améliorer la conductivité électrique de l'effluent.
- L'eau usagée traitée par l'EC donne de l'eau de gout agréable, claire, sans couleur et inodore.
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel chue les nitrites, les sulfures, les cromates et les ions fluor **[33]**.
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée. Ce perfectionnement est dû à la non- toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation **[45]**.

En plus de ces avantages, l'électrocoagulation présentes quelques inconvénients parmi lesquelles on peut citer :

- L'effluent traité par électrocoagulation doit être un électrolyte ce qui impose un ajout de sel pour certains effluents faiblement conducteurs.
- Les électrodes sacrificatoires sont dissoutes dans l'effluent à traiter en raison de l'oxydation, et doivent être régulièrement remplacées.
- Une pellicule d'oxyde imperméable peut être formée sur la cathode menant à la diminution d'efficacité de l'unité de l'EC.
- Les couts de fonctionnement, y compris celui des électrodes consommables et l'énergie électrique, semblent les principaux inconvénients. L'utilisation de métaux recyclés ainsi que l'utilisation des nouvelles technologies a permis de palier partiellement ces problèmes.
- La maintenance des installations est parfois couteuse. Le nettoyage et changement des électrodes nécessite l'arrêt du procédé au cours de ces opérations **[30]**.

II.3.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait une étude bibliographique sur les procédés de traitement des colorants. Nous avons traité les méthodes physiques, physiques-chimiques, biologiques, chimiques ainsi que les processus électrochimiques. Dans ces derniers procédés ; nous avons parlées brièvement sur la méthode électrocoagulation, nous avons donné une description générale sur le procédé d'électrocoagulation, son principe de fonctionnement, les différentes réactions mises en jeu ainsi que quelques applications de ce procédé dans le domaine du traitement des effluents industriels.

III .1.Introduction

. Le chapitre suivant présente le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC). Les résultats obtenus sont aussi représentés et interprétés dans ce chapitre

III.2. Objectif

Dans notre travail, nous avons étudier les différents paramètres qui sont important pour la décoloration de deux colorants par une méthode électrochimique il s'agit du procédé d'électrocoagulation, à l'aide d'un dispositif bien déterminés ,les expériences ont été réalisé au sein du laboratoire d'analyse au niveau du hall de la technologie -Université de Médéa- .

Pour ce faire, cette étude passe dans un premier temps par la mise au point du procédé d'électrocoagulation, pour effectuer la dépollution, en représentant les différents matériels et méthodes utilisés, le dispositif et la procédure expérimentale ainsi que les différentes méthodes d'analyse.

La deuxième partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres opératoires à savoir : le pH initial de la solution, la densité de courant, et la concentration de l'effluent sur l'efficacité de dépollution de l'effluent.

La troisième partie a été consacrée à l'utilisation de la méthodologie des plans d'expérience pour optimiser les paramètres opérationnels affectant le procédé d'EC

III.3.Matériels Et Méthodes

III.3.1.Colorants étudiés

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant azoïque: la fuchsine (acide et basique). La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques des deux colorants sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les propriétés physico–chimiques de la fuchsine (acide et basique)**.**

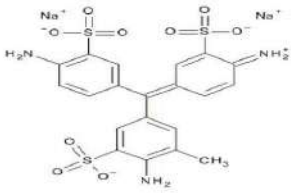
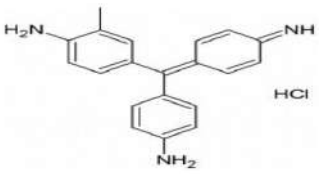
Nom usuel	Fuchsine acide	Fuchsine basique
Structure		
Formule moléculaire	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	$C_{20}H_{20}ClN_3$
Masse molaire(g/mol)	585.54	337.85
Point de fusion (°C)(décomposition)	130	235
pH	3-4(10g/l, H_2O, 20°C)	6-8
λ max	536	545



Figure III.1 : La fuchsine (acide et basique).

III.3.2. Les produits utilisés

Les expériences exécutées au cours du travail, nécessitent d'utiliser les produits .le tableau suivant les résume.

Tableau III.2 : Les réactifs utilisés au cours du travail

Réactifs chimiques	Formule brute	Masse molaire g/mol
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40
Acide Chlorhydrique	HCl	36.5
Eau distillée	H_2O	18
Chlorure de sodium	NaCl	58.5
Hydroxyde de Potassium	KOH	56

III .3.3.Matériels utilisés

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de décoloration de la fuchsine par procédé d'électrocoagulation sont :

- ✓ Générateur (HPS -3025 0-30V).
- ✓ pH-mètre (Jenway 3505)
- ✓ Agitateur électrique (MR 3001K/Heidolph) dont l'intensité de l'agitation est de 200tpmce qui permet de faciliter la floculation et éviter le cisaillement des flocs.
- ✓ Barreau magnétique assurant le brassage de l'échantillon.
- ✓ Des électrodes en aluminium de dimension 15x3cm.
- ✓ Des fils électriques de connexion.
- ✓ Verreries diverse (fioles, pipettes, erlenmeyers,…).
- ✓ Balance (DEVVER INSTRUMENT Max 120 g d=0.1m g).
- ✓ Spectrophotomètre UV-visible

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) avec une précision de 0.1mg (figure III.2).



Figure III.2. Appareil de mesure du poids.

- ✓ **L'intensité de courant et voltage**

Les mesures de l'ampérage et du voltage ont été assurées par une alimentation de type (HPS-3025). (Figure III.3)

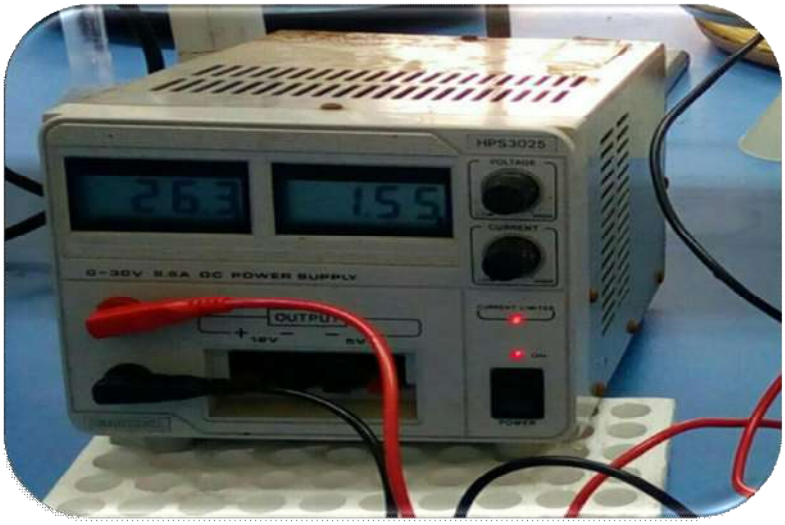


Figure III.3. générateur de courant.

III .3.4 .Méthodes d'analyse

- ➢ **Mesure de pH**

Après avoir étalonné le pH-mètre, on plonge l'électrode dans l'échantillon et on attend jusqu'à ce que la valeur du pH se stabilise (figure III.2).



Figure III.4. Méthode de mesure du pH de chaque solution.

- **Analyse par spectrophotométrie (UV/Visible)**

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste àmesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structureélectronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet ;
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmisses sont alors caractéristiques du milieu.

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps et du concentration de traitement. (Figure III.5)



Figure III.5 Spectrophotomètre UV-Visible.

III .3.5.Technique d'électrocoagulation

III.3.5.1.Optimisation des conditions de traitement

En vue d'optimiser les conditions relatives à cette technique, certains choix ont été étudiés à savoir :

- **Temps d'électrolyse:** 5 – 25 minutes.
- **densité de courant:** l'effet de l'intensité de courant sur l'efficacité de traitement a été mis en évidence à travers l'essai de quatre intensités de courant à savoir 60, 80, 100, 129.16mA/cm^2.
- **le pH initial de la solution** : l'effet du pH sur l'efficacité de traitement a été mis en évidence à travers l'essai de quatre pH à savoir 4, 5, 7,9.
- **La concentration de solution :** L'influence de la concentration sur la décoloration à savoir : [50, 100, 200, 300 mg /l].

III.3.5.2.Dispositif expérimental

L'étude de la décoloration par le procédé d'électrocoagulation, ainsi que l'influence de différents paramètres opératoires a été réalisée en mode discontinue en utilisant le dispositif expérimental montré sur la figure III.6.

Le montage d'électrocoagulation (EC) est constitué d'un bécher de 250 ml remplis de 150ml de solution placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'agitation des solutions à traiter, il comprend deux électrodes en aluminium, 1 anode et 1 cathode, sous forme de plaques planes ayant les dimensions suivants :longueur L=15cm, largeur l=3cm, épaisseur e=1mm, elles sont placées dans la cellule parallèlement en position verticale plongées dans la

solution dont la surface émergée est de 12cm^2 pour chaque électrode, la distance séparant les électrodes est de 1cm, branchées à un générateur de courant réglé à une intensité de courant pendant un temps d'électrolyse variant entre 5 et 25 min (figure III.6). Après chaque expérience :

- La solution est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer. Le filtra est utilisé pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible.
- Les électrodes en aluminium ont été préalablement traitées avec une prise d'eau distillée, dans le but de les homogénéiser et éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer.

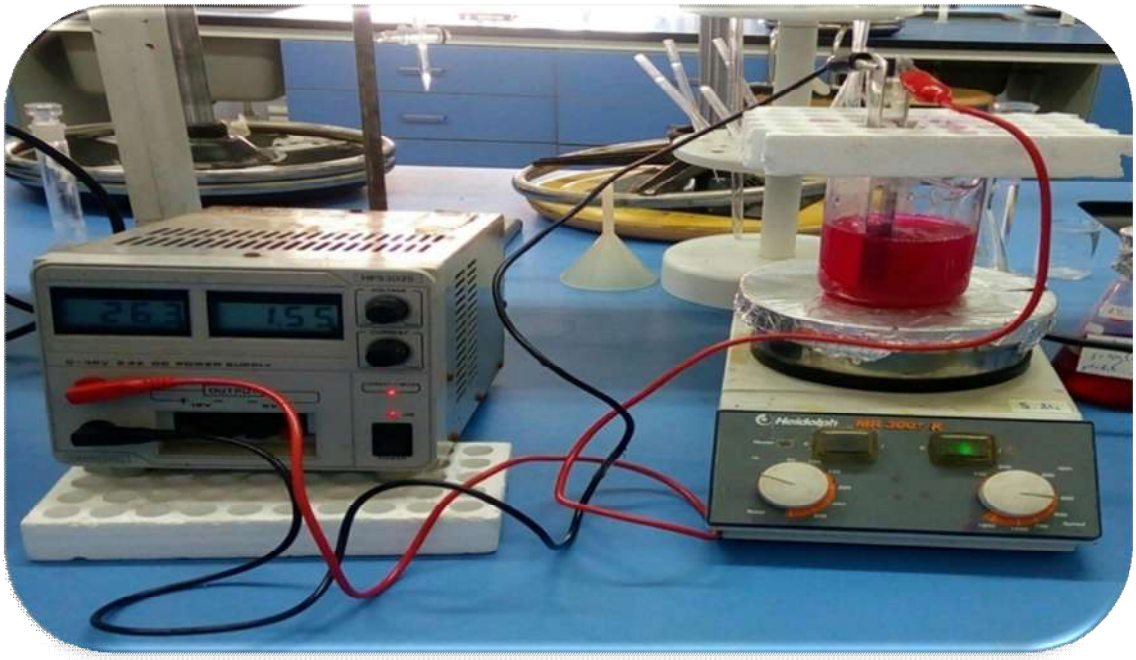


Figure III.6. Dispositif expérimental de l'électrocoagulation.

III.3.5.3.Procédure expérimentale d'électrocoagulation

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

- Mettre 1 litre de la solution mère synthétisée à température ambiante dans la fiole.
- Remplir 150 ml de solution mère dans un bècher de 250ml.
- Ajouter une quantité de chlorure de sodium (NaCl) préalablement pesés 0.22g, puis mettre la solution sous agitation à 400 tours par minute pendant toute la durée de l'essai.
- Ajouter une quantité déterminée d'acide chlorhydrique (HCl), 1Nou de soude (KOH), 0.1N à l'aide d'une pipette pour atteindre le pH désiré qui est suivi par le pH-mètre.

- Appliquer des différentes densités de courant, les concentrations et les pH sur les solutions préparées pendant vingt-cinq minutes.
- Arrêter le courant puis laisser l'échantillon se décanter pendant une durée de temps et pour faire les analyses par spectrophotométrie UV visible.

III.3.Etablissement des courbes d'étalonnage

Les solutions aqueuses de la fuchsine (acide et basique) ont été préparées par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée (50 mg/l), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives (on ajoute à chaque fois un volume de 25 ml à partir de solution précédente, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2.343, 4.687, 9.375, 18.750, 37.500, 50 mg/L) pour le colorant fuchsine acide et (0.78, 1.562, 3.125, 6.25, 12.5, 25 mg/l) pour la fuchsine basique, Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

III.4. Planification expérimentale

- **Principe**

Les plans d'expériences bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. De nombreux ouvrages traitent des plans d'expériences. Celui publié par l'association Expérimentique **[46]** présente de façon claire les plans d'expériences et propose

une bibliographie commentée très riche permettant à l'expérimentateur de trouver les informations qui lui sont nécessaires.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants **[47]** :

- La sélection des facteurs influent sur la réponse,
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle,
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- ✓ Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- ✓ Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expériences afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

- ➢ Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie : définitions des objectifs et critères,
- ➢ Définition des facteurs étudiés et du domaine expérimental,
- ➢ Construction du plan d'expériences,
- ➢ Expérimentation,
- ➢ Analyse des résultats,
- ➢ Conduite éventuelle d'essais supplémentaires,
- ➢ Validation des résultats,
- ➢ Conclusion de l'étude

- **Plan composite à faces centrées : central composite face-centered (CCF)**

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1 (voir figure III. 7). Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connait aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). La

valeur de α est égale à 1, les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée, ce qui explique le nombre de niveaux de chaque facteur qui est limité à 3.

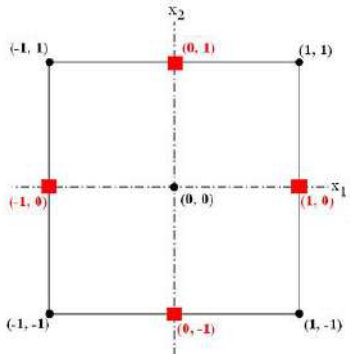


Figure III.7. Points expérimentaux d'un plan CCF pour k = 2 facteurs

La matrice d'expériences pour un plan CCF est constituée aussi de 3 parties comme le montre le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Matrice d'expériences pour un plan CCF pour k = 2 facteurs **[48]**

Plan CCF	Numéro d'expériences	X1	X2
Plan factoriel complet	1	-1	-1
	2	1	-1
	3	-1	1
	4	1	1
Points en étoile	5	1	0
	6	-1	0
	7	0	1
	8	0	-1
Point au centre du	9	0	0

Un plan composite centré à face centrée (CCF) a été utilisé afin d'étudier l'influence des facteurs expérimentaux et leurs interactions sur le taux de réduction des colorants par électrocoagulation et de faire des prédictions pour différentes valeurs d'entrée. La conception du CCF a été choisi parce qu'elle fournit des prédictions relativement élevés de qualité sur l'espace entier de conception et ne nécessitent pas l'utilisation des points en dehors de la gamme des facteurs d'origine [49]. Cette conception a été utilisée pour l'optimisation de divers procédés de traitement **[50]**.

Les composants du milieu (variables indépendantes) sélectionnées pour l'optimisation étaient le pH (X_1), la densité de courant(X2) et la concentration de colorant (X3) (Tableau

III.4). La réponse est Y (% de réduction du colorant). L'analyse de régression a été réalisée sur les données obtenues à partir des expériences. Le codage des variables a été fait selon l'équation suivante:

$$x_i = \frac{X_i - Xcp}{\Delta X_i} \quad , I = 1, 2, 3 \ldots k \qquad \text{(III.3)}$$

Où xi est une valeur sans dimension d'une variable indépendante, Xi est une valeur réelle d'une variable indépendante, X_{CP} est une valeur réelle d'une variable indépendante au point de centre et Δ Xi est le pas de variation.

Les niveaux initiaux pour les facteurs du procédé sont indiqués dans le tableau -1. Les expériences ont été réalisées en double ceci est nécessaire pour estimer la variabilité des mesures. La relation entre les variables indépendantes et les réponses a été calculé par l'équation polynomiale du second (Eq.III.4):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{4} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{4} \beta_{ii} x_i^2 + \sum\sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \qquad \text{(III.4)}$$

où Y désigne la réponse prévue, xi désigne les niveaux codées des variables d'entrée, β0, ßi, βii, βij sont les coefficients de régression et n est le nombre total des variables du plan. Les valeurs des coefficients de l'équation. (III.4) ont été calculées et testées pour leur importance **[51]**.

L'ajustement du modèle et les simulations graphiques ont été obtenus en utilisant le logiciel Modde-6 (Umetrics).

Tableau III.4 : Les Facteurs et leurs niveaux pour l'EC

Facteur	Signification	Domaine	Unite
X_1	pH	4-9	/
X_2	Densité de courant	60-129.17	mA/cm^2
X_3	Concentration	50-300	mg/l

IV. Résultats Et Discussions

Courbes d'étalonnage

Pour déterminer les longueurs d'ondes maximales de la fuchsine (acide et basique), nous avons fait un balayage dans un intervalle de longueurs d'ondes allant de 200 jusqu'à 600 nm. Les résultats obtenus ont montrés que λ max est de la fuchsine acide est 536 nm et de la fuchsine basique est de 545 nm . Sur la base des maximums d'absorption de ce colorant, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage

Tableau IV.1. L'absorbance des différentes solutions à différentes concentrations de la fuchsine acide.

Concentration (mg/l)	**2.34**	**4.68**	**9.37**	**18.75**	**37.50**
Absorbance pour λ=536nm	0.020	0.056	0.108	0.286	0.643

Tableau IV.2. L'absorbance de différentes solutions à différentes concentrations de la fuchsine basique.

Concentration (mg/l)	**0.2**	**0.51**	**1.28**	**3.2**	**8**
Absorbance pour λ=545nm	0.14	0.15	0.22	0.42	**0.82**

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées en exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de la fuchsine (acide et basique). Elles sont représentées sur la Figure IV.1 et IV.2 , ces courbes nous serviront de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences d'élimination du colorant.

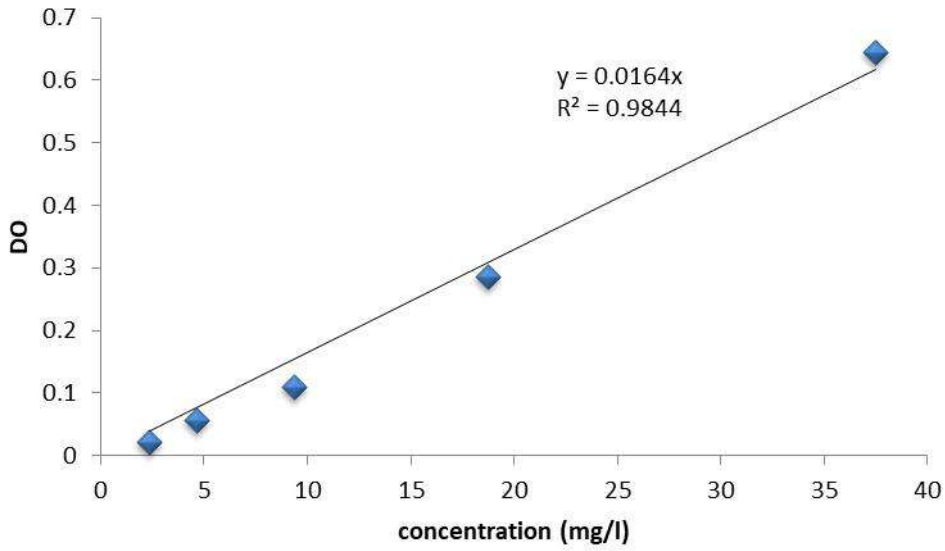


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage de la fuchsine acide à λ max = 536 nm.

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies leur équation est **abs=0.016c** **IV.1**

tel que**: C=abs/0.016.**

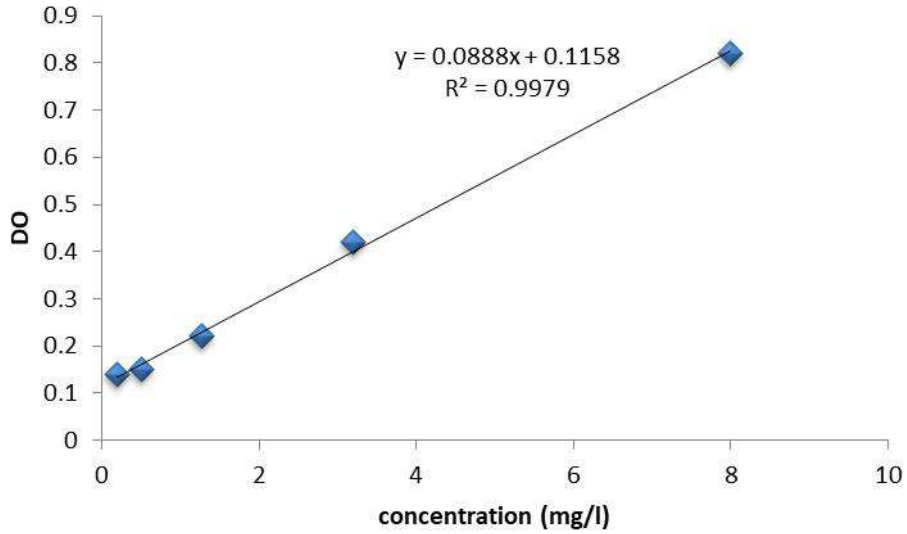


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique à λ max=545nm.

La courbe est linéaire ne passe pas par l'origine, c'est-à-dire **abs= 0.088C+0.115 ;** tel que **C=(abs-0.115)/0.088** **IV.2**

Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$R(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100$

Avec : R : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initial en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l

IV.1.Influence des conditions opératoires sur la réaction de l'électrocoagulation

L'efficacité du procédé d'électrocoagulation est fonction de nombreux paramètres tels que le pH, la densité de courant et la concentration de la solution.

IV.1.1.Effet du pH initial du milieu

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent l'efficacité de l'électrocoagulation. Pour montrer son effet sur le rendement du traitement, le pH de l'effluent est ajusté à 4 ; 5 ; 7 et 9, on ajoutant un acide (Acide Chlorhydrique) de 1N ou une base (Hydroxyde de Potassium) de 0.1N. Les essais ont été réalisés avec une concentration en fuchsine (acide et basique) de 50 mg L^{-1}, le temps de traitement électrochimique est varié entre 5 et 25 minutes avec une densité de courant imposé de 129.16mA/cm^2 et une distance entre électrodes de 1 cm (figure IV.3).

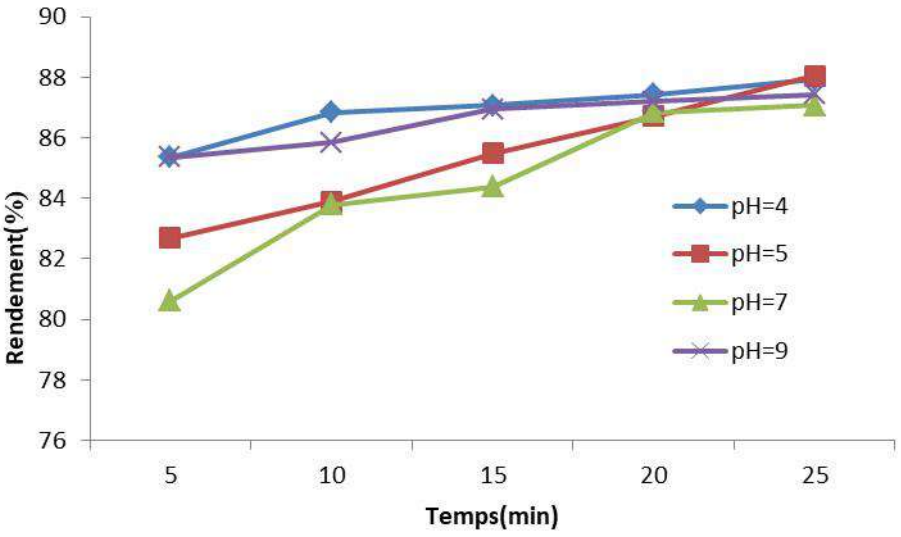


Figure IV.3 : Effet du pH initial sur le taux de décoloration de la fuchsine acide à C=50 mg/l.

- Pour un pH=5 et 7, nous avons observé une augmentation progressive du rendement au cours de temps pour atteindre des valeurs maximales.

- Pour pH=4 et 9, le taux d'élimination de la fuchsine acide varie légèrement autour des valeurs maximales.

Les résultats montrent qu'au cours du traitement, un taux d'élimination maximal de la fuchsine acide par procédé d'EC de 88% a été obtenu pour un pH=5.

La figure IV.4 représente l'influence du pH initiale sur le taux d'élimination de fuchsine basique.

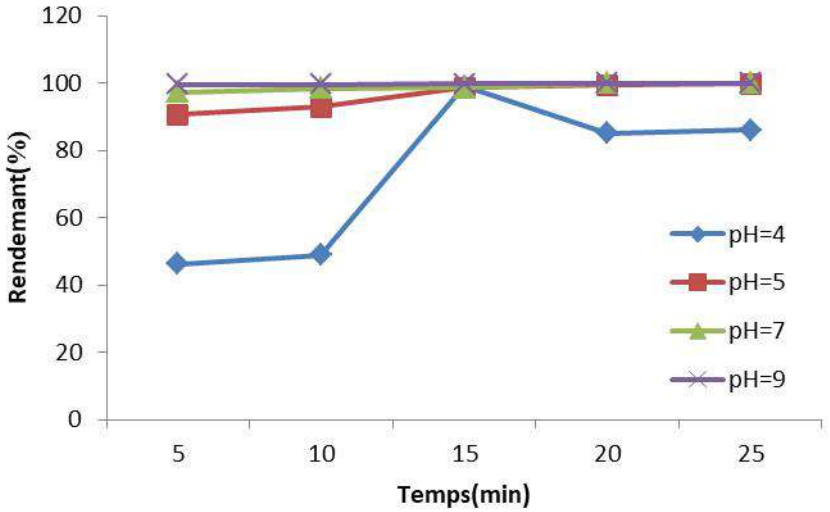


Figure IV.4. Effet du pH initial sur le taux de décoloration de la fuchsine basique à C=50 mg/l.

- Pour un pH=4 ; le rendement de décoloration de la fuchsine dans ce cas est très faible pendant les premières 10 minutes (de 46 à 48%), après 15 minutes le taux croit jusqu'à 98% ensuite il décroit.
- Pour un pH=5 ; nous avons remarqué que le taux d'élimination de la fuchsine augmente pendant 20minutes (90 et 99%) ensuite le rendement reste constant.
- Pour pH=7 et 9 ; le taux d'élimination du colorant est maximal, il atteint 100%.

D'après ces résultats, on peut conclure que le pH favorable pour la décoloration de la fuchsine basique par le procédé d'EC est 9.

IV.1.2.Effet de la densité de courant

Parmi les paramètres influençant l'électrocoagulation, la densité de courant. Pour exprimer son effet, on fait varier la densité de courant de 60 à 129.16 mA/cm^2.

Les conditions opératoires c=50mg/l, pH (fuchsine acide=5) et pH (fuchsine basique=9).

Les résultats obtenus sont représentées sur la figure suivante **:**

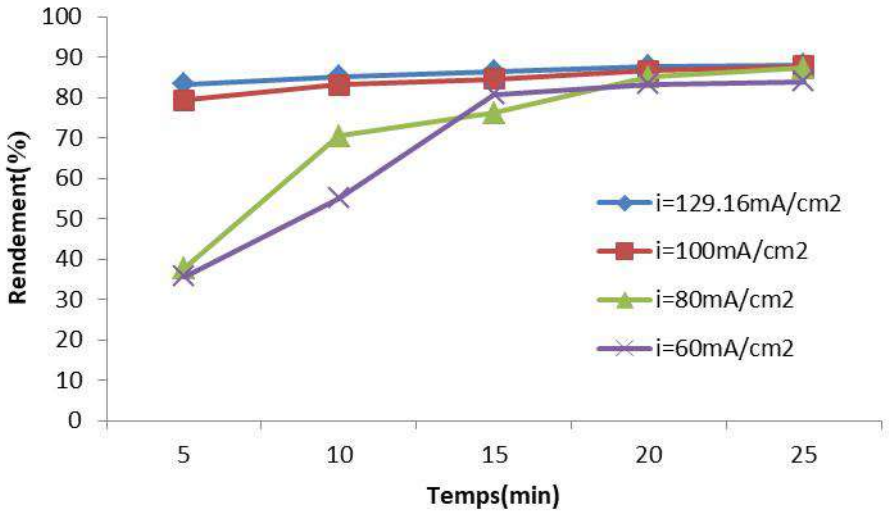


Figure IV.5 . Effet de la densité de courant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide à C=50mg/l et pH=5.

Cette courbe représente le rendement de décoloration au cours du temps de la fuchsine acide par procédé d'électrocoagulation à différents densité de courant.

- Pour i=60 mA/cm^2, nous avons remarqués dans les premières minutes (de 5 à 10 min) le rendement d'élimination de la fuchsine acide varié entre 35 et 55% ; après 10 minutes le rendement augmente jusqu'à 83%. La même remarque pour i=80mA/cm^2.
- Pour i=100mA/cm^{2}et129.16mA/cm^2, nous observons que le taux d'élimination de la fuchsine acide est plus élevé au cours temps ; il varie légèrement autour de 87% et 88 % respectivement.

De cela on peut conclure que la densité de courant optimale est de 129.16mA/cm^2

La figure IV.6 représente l'effet de la densité de courant sur le taux de décoloration de la fuchsine basique.

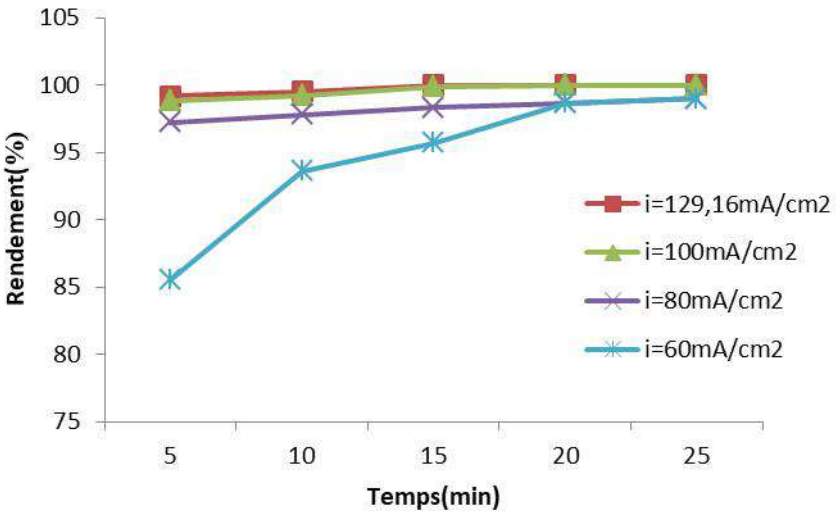


Figure IV.6. Effet de la densité de courant sur la décoloration de la fuchsine basique à c= 50mg/l et pH=9.

- Pour i=60mA/cm^2, nous avons observés une augmentation du rendement à partir de 85 jusqu'à 98% au cours de temps.
- Pour i=80mA/cm^2, 100mA/cm^2 et129.16mA/cm^2, le taux d'élimination de la fuchsine basique est varié légèrement autour de 98, 99 et 100% au cours du temps.

D'après le graphe précédent, nous avons remarqué que la densité de courant favorable pour la décoloration de fuchsine basique par le procédé d'électrocoagulation est 129.16 mA/cm^2, avec un rendement de 100% au bout de 25 min.

IV.1.3.Effet de la concentration en fuchsine (acide et basique)

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur le procédé d'EC. Nous avons fait varier la concentration de la fuchsine de 50 à 300mg/l, en fixant les autres paramètres (pH = 5(fuchsine acide) et pH=9 (fuchsine basique) i=129.16mA/cm^2).

La figure IV.7 représente l'effet de la concentration sur le taux de décoloration de la fuchsine acide.

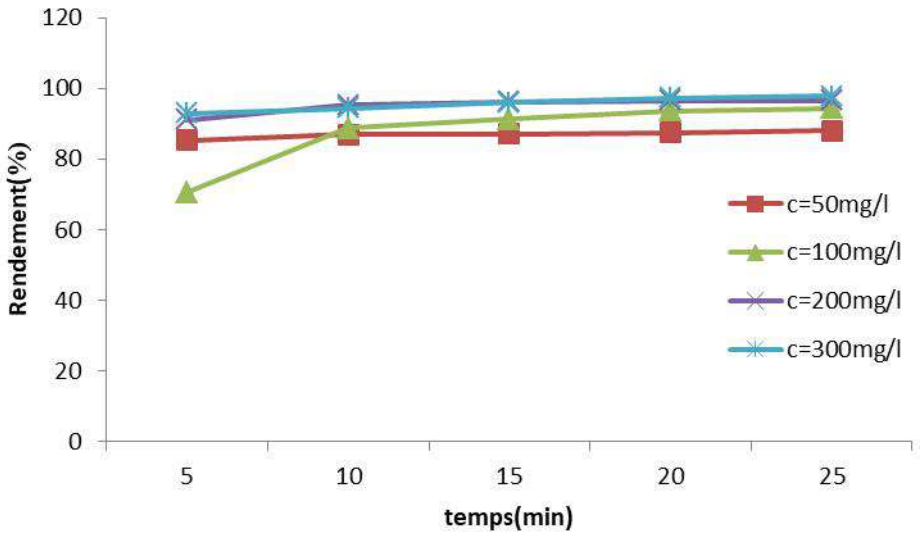


Figure IV.7 : Effet de la concentration initiale sur le taux de décoloration de la fuchsine acide à pH=5 et i=129.16mA/cm^2.

- Pour C=50mg/l ; on observe une légère augmentation du taux d'élimination du colorant (de 85 à 87 %) pendant 25 minutes.
- Pour c=100mg/l ; dans les premières minutes le rendement de décoloration de la fuchsine croit de 70 à 88% ; après 15 minutes nous avons remarqué une légère augmentation du taux d'élimination.
- Pour c=200 et 300mg/l ; le taux d'élimination atteint des valeurs maximales 96 et 97% respectivement.

D'après ces résultats on a remarqué que la concentration initiale de colorant optimale est de 300 mg/l

La figure IV.8 représente l'effet de la concentration sur le taux de décoloration de la fuchsine basique.

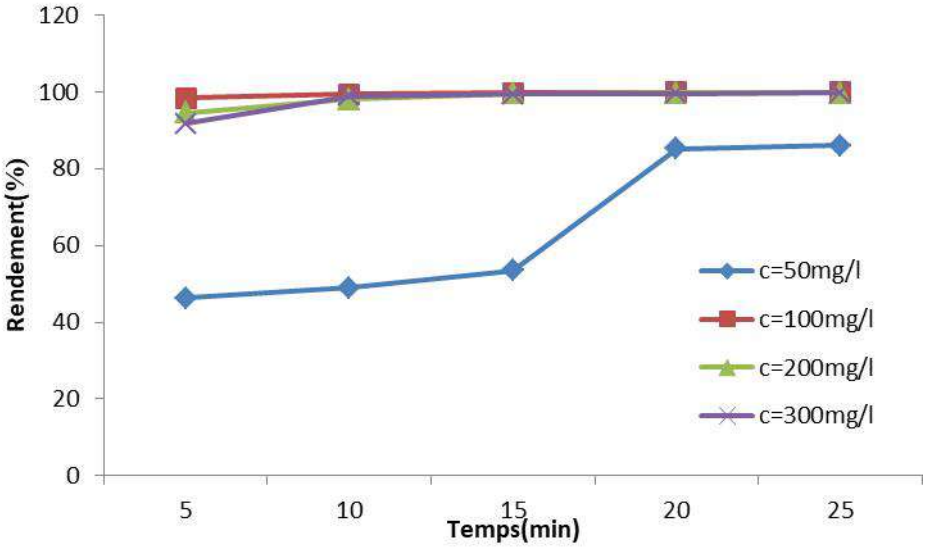


Figure IV.8 : Effet de la concentration initiale sur le taux de décoloration de la fuchsine basique à pH=9 et i=129.16mA/cm^2.

- Pour C=50mg/l ; le taux d'élimination du colorant dans ce cas croit pendant les premiers 20 minutes (de 46 à 85%) ensuite il se stabilise.
- Pour C=100mg/l ; le rendement de décoloration est presque constant au cours du temps.
- Pour C=200mg/l et C=300mg/l ; le taux d'élimination de la fuchsine croit légèrement pendant 10 min ensuite reste constant.

D'après les résultats de la courbe, on peut déduit que la concentration nécessaire pour décoloration de la fuchsine basique par procédé électrocoagulation est C=300mg/l.

On peut conclure à partir des résultats précédents que les conditions optimales sont un pH = 5, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l pour la fuchsine acide. Pour la fuchsine basique, les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l

IV. 2. Analyse de la conception d'expériences

Les arrangements de la conception de CCF comprennent 14 séries d'expériences pour la fuchsine acide et 15séries d'expériences pour la fuchsine basique. Les deux arrangements comprennent trois répétitions pour le calcul de l'erreur pure (Tableau IV.3 et IV.4).

Tableau IV.3 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fuchsine basique)

pH	Densité de courant (mA/cm2)	Concentration (mg/l)	R (exp)	R (MSE)
9	60	50	100.086	100.125
4	129	50	100.243	100.559
4	60	300	49.4099	49.1659
9	60	300	77.1802	76.62
4	129	300	100.018	99.7349
9	129	300	99.9505	99.7065
4	94.5	175	97.1577	97.3686
9	94.5	175	89.7252	90.4903
6.5	60	175	92.7883	93.5534
6.5	129	175	98.2387	98.4496
6.5	94.5	50	99.7477	99.3924
6.5	94.5	300	85.8964	87.2277
6.5	94.5	175	98.2387	97.9259
6.5	94.5	175	98.8243	97.9259
6.5	94.5	175	98.6667	97.9259

Tableau IV.4 : Les données expérimentales établies pour la conception CCF (fuchsine acide)

pH	**Densité de courant (i) (mA/cm2)**	**Concentration (C) (mg/l)**	**R (exp)**	**R (MSE)**
9	60	50	83.04	83.1726
4	129	50	85.12	85.1722
9	129	50	81.7	81.7
4	60	300	69.28	69.2399
9	60	300	93.84	93.7477
4	129	300	95.65	95.4773
9	129	300	96.65	96.6099
4	94.5	175	90.62	90.7807
6.5	129	175	95.36	95.5207
6.5	94.5	50	84.39	84.2053
6.5	94.5	300	94.3	94.6454
6.5	94.5	175	95.67	95.6229
6.5	94.5	175	95.78	95.6229
6.5	94.5	175	95.74	95.6229

En utilisant l'analyse de régression multiple, les réponses ont été corrélées avec les trois facteurs de conception en utilisant un polynôme de second ordre (Eq. III.2). Les modèles de

régression quadratique pour la fuchsine acide (Y1) et la fuchsine basique (Y2) sont donnés par Eq. IV.1 et Eq. IV.2 respectivement.

$$Y_1 = 95.623 + 5.2589\ pH + 6.1912\ i + 5.22\ C + 0.4167\ pH^2 - 6.2934\ i^2 - 6.1975C^2 - 5.8438\ pH*i + 1.1511pH*C + 1.0836\ i*C \quad (IV.1)$$

$$Y_2 = 97.9259 - 3.4391\ pH + 2.4481i - 6.0823\ C - 3.9964\ pH^2 - 1.9244i^2 - 4.6158C^2 - 6.8706\ pH*i + 10.2956pH*C + 15.9658\ i*C \quad (IV.2)$$

L'analyse globale des modèles consiste à déterminer les valeurs des coefficients de détermination (R^2). R^2 est égal à 1 pour la fuchsine acide (Tableau IV.5), ce qui indique que 100% de la variabilité dans la réponse pourrait être expliquée par le modèle. Le coefficient de détermination ajusté (R^2 adj = 0,999) a également été très satisfaisante, ce qui confirme l'importance du modèle. Pour la fuchsine basique, R^2 était 0,998, ce qui suggère une très bonne corrélation entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux; cela indique que seulement 2 % de la variation totale ne pourrait être expliqué par le modèle empirique et exprime très bien l'ajustement quadratique pour naviguer dans l'espace de conception. Ces valeurs confirment que les équations des modèles sont très fiables. Cela indique également que les termes du modèle sont significatifs. Les modèles sont également reproductibles; les valeurs de reproductibilité sont proches de 1.

Tableau IV.5 : Résultats d'analyse de variance (ANOVA)

R	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
Fuchsine acide (a)						
Totale	14	113724	8123.15			
Constante	1	112886	112886			
Total corrigé	13	838.344	64.488			8.03044
Régression	9	838.036	93.1151	1211.04	**0.000**	9.64962
Résiduel	4	0.307553	0.0768884			0.277288
Manque d'ajustement	2	0.301353	0.150677	48.605	**0.020**	0.388171
Erreur pure	2	0.00620005	0.00310003			0.0556779
Fuchsine basique (a)						
Totale	15	130688	8712.56			
Constante	1	128098	128098			
Total corrigé	14	2590.37	185.026			13.6024
Régression	9	2585.14	287.238	274.785	**0.000**	16.9481
Résiduel	5	5.22659	1.04532			1.02241
Manque d'ajustement	3	5.04294	1.68098	18.3062	**0.052**	1.29653
Erreur pure	2	0.183651	0.0918256			0.303027

(a) R^2 =1, R^2adj=0.999;(b) R^2=0.998, R^2adj=0.994.

Les courbes représentant la variation des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (Figure IV.9 et Figure IV.10) montrent que les modèles polynomiales de deuxième ordre corrèlent très bien les résultats expérimentaux.

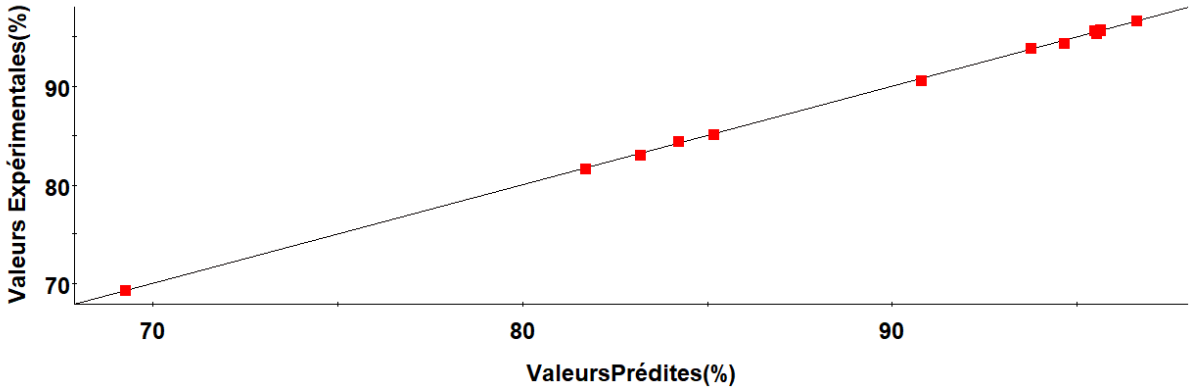


Figure IV.9 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fuchsine acide)

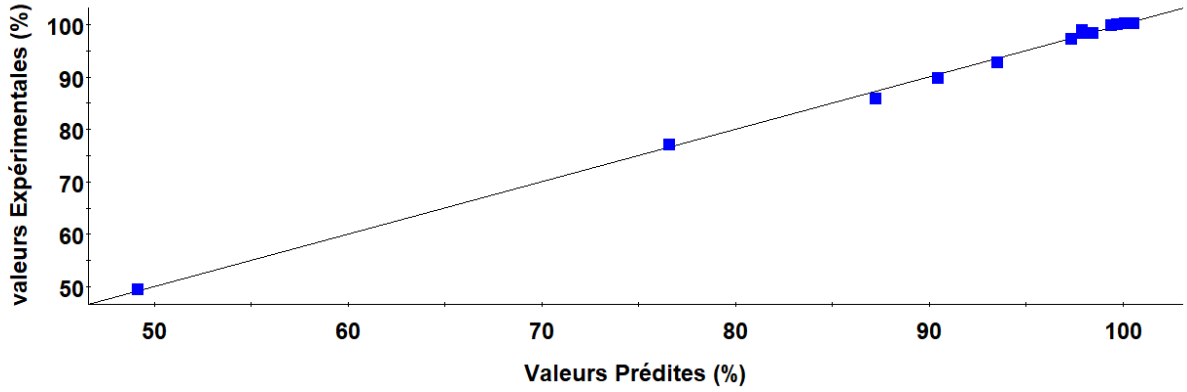


Figure IV.10 : Graphe représentant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites (fuchsine basique)

Afin de tester la validité des modèles, l'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour examiner la signification et la pertinence des modèles. Les résultats de variance pour les modèles quadratiques résument l'analyse de chaque réponse et montrent les termes significatifs de modèles. Le tableau IV.5 résume les résultats d'analyse de variance pour le taux de décoloration des deux colorants

La signification de chaque coefficient a été évaluée par la valeur de p et par l'erreur standard (Tableau IV.6, IV.7).

Une petite valeur de p (moins de 0,05) indique que les termes de modèle sont significatifs. L'analyse de variance révèle qu'un modèle de second ordre est bien ajusté aux données expérimentales pour toutes les réponses.

- ✓ Pour la fuchsine acide , il a été noté que les effets linéaires du pH , de la densité de courant , de la concentration du colorant , les termes d'interaction entre le pH et de

la densité de courant, entre le pH et la concentration de colorant , entre la densité de courant et la concentration de colorant et les contributions quadratiques de $i^{2,}$ et C^2 sont des termes signifiants du modèle. La contribution quadratique pH^2n'affecte pas le taux de réduction du colorant.

Tableau IV.6 : Coefficients estimés pour la fuchsine acide

R	Coefficient estimé	Erreur Standard	Valeur-P
Constant	95.6229	0.133062	2.24962e-011
pH	5.25891	0.129166	2.17481e-006
i	6.19124	0.132712	1.26286e-006
C	5.22007	0.112654	1.29744e-006
pH*pH	0.416704	0.236763	0.153216
i*i	-6.29345	0.263376	1.81905e-005
C*C	-6.19753	0.199515	6.40002e-006
pH*i	-5.84382	0.132011	1.55713e-006
pH*C	1.15118	0.132011	0.000952493
i*C	1.08367	0.132011	0.00120007

✓ Pour la fuchsine basique tous les termes du modèle sont des termes signifiants du modèle

Tableau IV .7 : Coefficients estimés pour la fuchsine basique

R	Coefficient estimé	Erreur Standard	Valeur-P
Constant	97.9259	0.443551	3.61776e-011
pH	-3.43916	0.559996	0.00166296
i	2.4481	0.559996	0.00721096
C	-6.08235	0.414547	2.65729e-005
pH*pH	-3.99646	0.637583	0.00151676
i*i	-1.92442	0.637583	0.0294737
C*C	-4.61587	0.637583	0.000784874
pH*i	-6.87061	0.485642	3.17641e-005
pH*C	10.2956	0.676259	2.2169e-005
i*C	15.9658	0.676259	2.53868e-006

IV.3. Effet des facteurs sur le taux de décoloration des deux colorants

Le propre effet des principaux facteurs et leurs interactions sur les réponses peuvent être déduits par simulation. Les effets des facteurs de traitement et de leurs interactions sur le taux de décoloration des deux colorants sont représentés dans les figures IV.9 et IV.10 pour la fuchsine acide et basique respectivement. Ces effets représentent les coefficients dans les modèles de surface de réponse (Eq. IV.1 et Eq. IV.2).

Un coefficient avec un signe plus (+) signifie que le facteur a un effet synergique; cela signifie qu'en faisant varier le facteur la réponse augmente. Tandis qu'un un signe moins (-) indique que le facteur a un effet antagoniste; il suggère qu'en faisant varier le facteur, la réponse diminue.

- ✓ Pour la fuchsine acide, il a été trouvé que le pH, la densité de courant et la concentration ont un effet positif sur le taux de décoloration. Une augmentation en pH, en densité de courant et en concentration résulte en une augmentation en taux d'élimination. Les termes d'interaction entre le pH et la concentration du colorant, entre la densité de courant et la concentration du colorant et le terme de second ordre pH^2ont un effet positif sur le taux de décoloration. Tandis que les termes de second ordre de $i^{2,}$ C^2, les termes d'interaction pH*i ont un effet négatif sur le taux de réduction du colorant (figures IV.11).

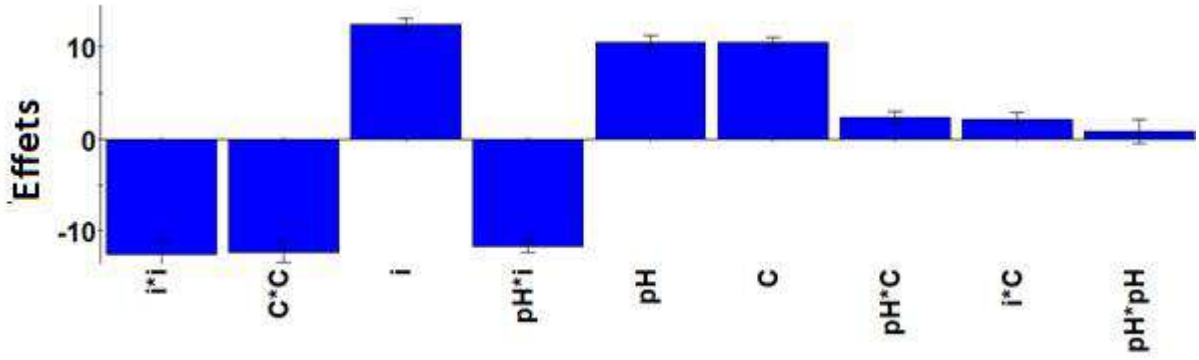


Figure IV.11 : Effets des facteurs sur le taux de décoloration de la fuchsine acide

- ✓ Pour la fuchsine basique, il a été trouvé que la densité de courant a un effet positif sur le taux de décoloration tandis que le pH et la concentration ont un effet négatif sur le taux de décoloration. Une augmentation en densité de courant résulte en une augmentation en taux d'élimination. Les termes d'interaction entre le pH et la concentration du colorant, entre la densité de courant et la concentration du colorant ont un effet positif sur le taux de décoloration. Tandis que les termes d'interaction

entre le pH et la densité de courant et les termes de second ordre pH^2, i^2et C^2ont un effet négatif sur le taux de décoloration. (figure IV.10).

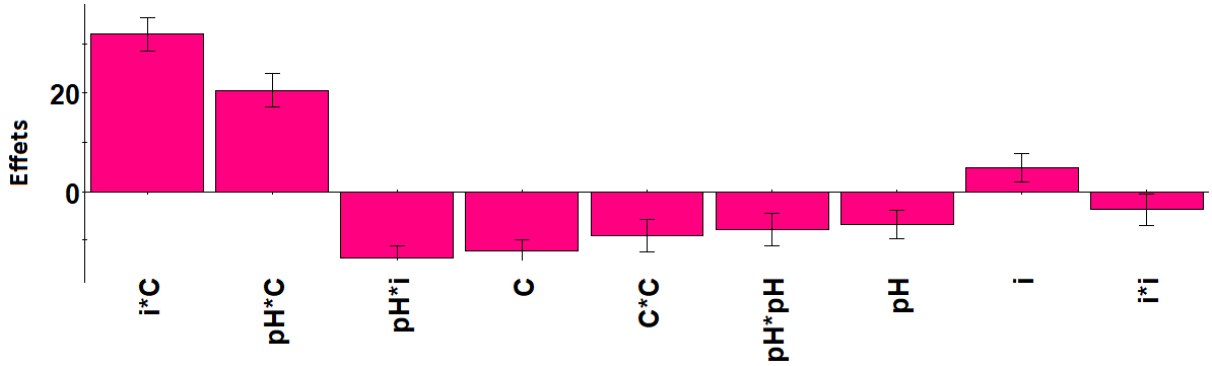


Figure IV.12: Effets des facteurs sur le taux de décoloration de la fuchsine basique

IV.4. Etude des interactions entre facteurs

Afin d'étudier les interactions entre les différentes variables indépendantes et leurs effets sur les réponses correspondantes, des tracés de contours ont été établis (Figure IV.13, IV.14 et IV.15). Le tracé de contour est une représentation graphique d'une surface de réponse deux dimensions en fonction de deux variables indépendantes, en maintenant toutes les autres variables au niveau fixe. Ces tracés peuvent être utiles pour comprendre les principaux effets et les effets d'interaction des variables indépendantes sur les réponses.

IV.4.1 : Effet du pH et de la densité de courant

La Figure IV.13 montre l'effet du pH et de la densité de courant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide (a) et basique (b), la concentration a été maintenue à la valeur centrale (175mA/cm^2). Il a été noté qu'à un pH allant de 7.62 à 9 et une densité de courant allant de 73 et 118 mA/cm^2on a eu des taux de décoloration maximales pour la fuchsine acide. Par contre pour la fuchsine basique des taux de décoloration optimales ont été remarqué à un pH allant de 4 à 6.5 et une densité de courant allant de100 et 129 mA/cm^2.

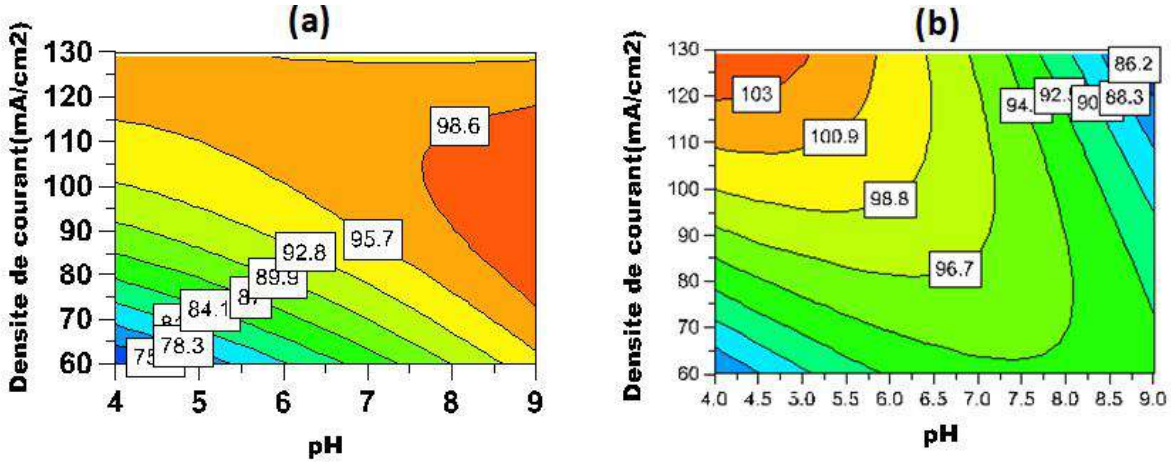


Figure IV. 13: Effet du pH et de la densité de courant sur le taux de décoloration de :(a) fuchsine acide ; (b) fuchsine basique

IV.4.2 : Effet du pH et de la concentration du colorant

La Figure IV.14 montre l'effet du pH et de la concentration de colorant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide (a) et basique (b), la densité de courant a été maintenant à la valeur centrale (175mA/cm^2). Pour la fuchsine acide, à un pH copris entre 7 et 9 et une concentration de colorant comprise entre 128 et 300 mA/cm^2 le taux de décoloration prend des valeurs optimales. Pour la fuchsine basique, des taux maximaux ont été trouvé à un pH allant de 4 à 6.6 et une concentration de colorant comprise entre 50 et 166 mg/l

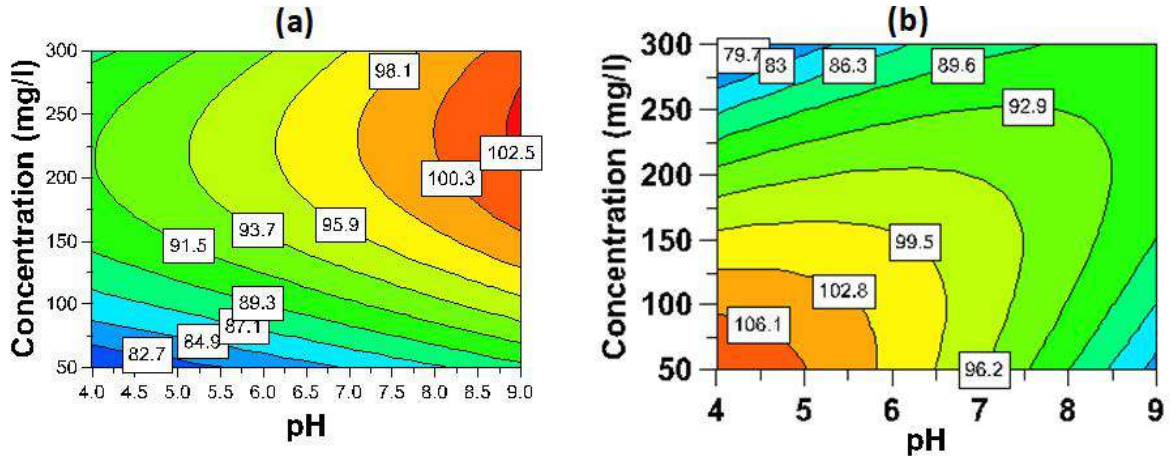


Figure IV. 14: Effet du pH et de la concentration du colorant sur le taux de décoloration de :(a) fuchsine acide ; (b) fuchsine basique

IV.4.3 : Effet de la densité de courant et la concentration de colorant

La Figure IV.15 montre l'effet de la densité de courant et la concentration de colorant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide (a) et basique (b), le pH a été maintenant à la valeur centrale (pH=6).

Pour la fuchsine acide, il a été noté qu'une zone optimale a été trouvé à une densité de courant allant de 92 et 129 mA/cm^{2}et une concentration de colorant comprise entre 158 à 300 mA/cm^2. Pour la fuchsine basique des taux de décoloration optimales ont été remarqué à une densité de courant allant de 60 et 87 mA/cm^2 et une concentration de colorant comprise entre 50 à 121 mA/cm^2

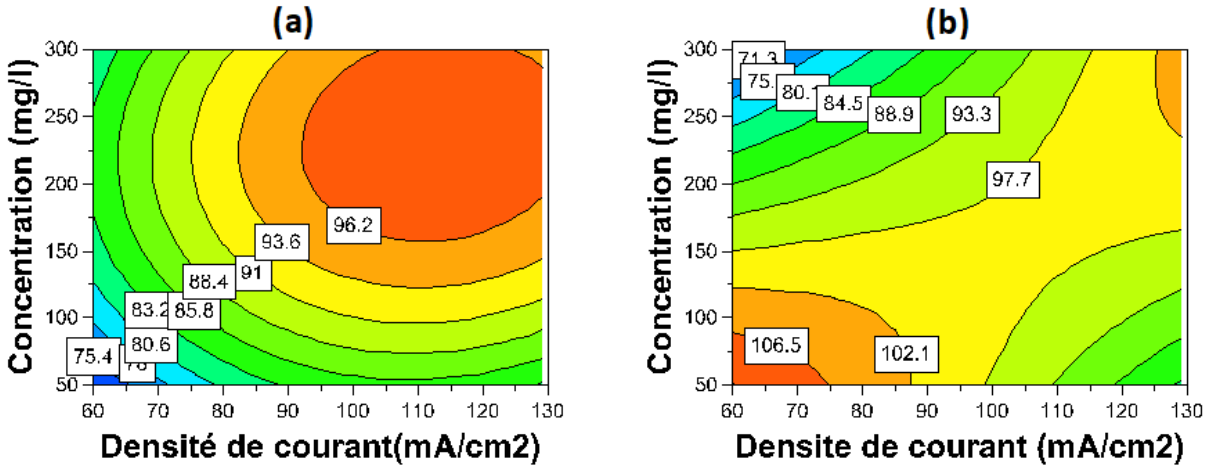


Figure IV.15 : Effet de la densité de courant et la concentration du colorant sur le taux de décoloration de la fuchsine acide (a) et basique (b)

Les effets du pH des eaux usées sur l'EC sont réfléchis par l'efficacité de courant ainsi que la solubilité des hydroxydes métalliques.

Aux faibles valeurs de pH, l'aluminium est pratiquement à l'état ionique trivalent Al^{3+} Lorsque le pH augmente, Al^{3+} se combine avec les ions OH^- pour donner successivement les espèces ioniques $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)_4^-$. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle pour les pH entre 6 et 7. Au-delà, elle augmente grâce à la formation des ions $Al(OH)_4^-$

A pH < 3, l'aluminium est principalement à la forme trivalente Al^{3+}, cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide (pH > 6).
La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présent) vers un pH = 5.
Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) avec un maximum de 95 % vers pH = 6,5. La solubilité de l'aluminium trivalent est quasiment nulle dans une gamme de pH entre 5 et 8, cependant sa réaction avec les OH- en solution, permet la formation de composés solubles tel que les cations $[Al(OH)_2]^+$et $[Al(OH)]^{2+}$.

L'ion $Al(OH)_4^-$ commence à se former vers un pH = 6 et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ et de $Al(OH)_5^{2-}$. En milieu alcalin (pH >11), on trouve deux complexes anioniques $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à pH>12.

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de de précipités, puis de flocs facilement éliminables **[45]**.

Il est généralement constaté que l'efficacité de traitement en cas d'aluminium est plus élevée à des conditions acides ou alcalines qu'à l'état neutre. L'efficacité du traitement dépend de la nature des polluants.

Une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation de l'efficacité du procédé. Cette croissance du rendement d'élimination est influencée par la densité de courant, qui ne détermine pas seulement la quantité de coagulant généré *in situ*, mais aussi la quantité de bulles de gaz produites **[52]**. Ceci peut aussi s'expliquer par le fait que la quantité des ions Al^{3+} générée par la dissolution de l'anode augmente avec la densité de courant (loi de Faraday). Il a été établi expérimentalement que, pour un temps donné, l'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la densité de courant. La quantité d'ions Al^{3+} est élevée, ce qui entraîne une quantité élevée de précipités d'hydroxydes, qui adsorberont les particules de colorant, ce qui favorisera l'élimination du polluant.

IV.5. Optimisation

Le principal objectif de l'optimisation est de déterminer les paramètres optimaux pour la décoloration des deux colorants au cours du procédé d'EC. Pour contrôler les critères d'optimisation, la fonction de poids a un rôle clé très important, ainsi que les limites raisonnables et les cibles pour les réponses. L'optimiseur du logiciel Modde utilise la méthode du simplexe Nelder Mead avec des fonctions de réponses ajustées, afin d'optimiser une fonction de désirabilité globale en combinant la désirabilité individuelle de chaque réponse. La forme de la fonction de désirabilité est contrôlée par le poids et le réglage de critères (Min, Cible, Max) de chaque réponse.

Pour chaque optimum trouvé, le logiciel fournit les valeurs optimales des facteurs d'entrée, les valeurs de réponse prédites par le modèle, le nombre d'itérations jusqu'à l'optimum et, le logarithme de la distance totale à la cible désignée comme Log (D). La "distance globale à la cible", D, est calculée par l'équation suivante **[53]**.

$$D = \log_{10}\left[\frac{\Sigma\left(wi\left(\frac{yi-T}{T-L}\right)^2\right)}{M}\right] \quad \text{(IV.3)}$$

Où wi est le poids attribué représentant l'importance de la réponse, yi est la réponse qui doit être maximisée ou minimisée, T est la cible souhaitée par l'utilisateur, L est la valeur définie par l'utilisateur elle correspond à la réponse la moins acceptable et, M est le nombre de réponses.

Une fonction de désirabilité globale maximale résulte en un log (D) minimale.

Pour l'optimisation, D n'est pas utilisé, mais il est affiché comme log(D) dans la liste de l'exécution .Lorsque Log (D) = 0, toutes les réponses sont entre la cible et la limite acceptable spécifié. Log(D) devient négatif lorsque les valeurs de toutes les réponses sont encore proches de la cible. La valeur de D est égale à-10lorsquetoutes les réponses ont atteint T.

Le tableau IV.8 et IV.9 montrent la liste d'exécution, qui inclut les facteurs, les réponses, les itérations, et Log (D). Après exécution, l'optimiseur choisi la meilleure proposition qui correspond la valeur la plus petite de Log (D). Dans la liste d'exécution de la fuchsine acide, la ligne 1 a la plus petite valeur de Log (D), ce qui signifie que la ligne 1 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 93.4009 mA/cm^2 et une concentration du colorant 149.999 mg/l. Dans des conditions optimales, les taux de réduction et de 99.7659%. Pour la fuchsine basique la ligne 1 a la plus petite valeur de Log (D), ce qui signifie que la ligne 1 est préférable. Les paramètres optimaux sont un pH = 8, une densité de courant de 60 mA/cm^2 et une concentration du colorant 50 mg/l. Dans des conditions optimales, les taux de réduction et de 105.428%. Afin de confirmer la validité des approches expérimentales statistiques, des expériences ont été réalisées sous ces conditions optimales. Le taux de dégradation et de 99.77% pour la fuchsine basique et de 95.083 % pour la fuchsine acide. Cette validation expérimentale a prouvé que le modèle développé pourrait être considérées comme précises et fiables.

Tableau IV.8 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (fuchsine acide)

pH	Densité de courant (ma/cm2)	Concentration (mg/l)	R	iter	log(D)
9	93.4099	149.999	99.7659	0	-10
8.9958	93.5099	238.348	102.893	0	-10
8.9772	96.5297	237.226	102.907	0	-10
9	115.2	300	100.065	0	-10
7.5	94.5	175	97.7931	0	-2.339

9	115.2	300	100.065	0	-10
7.5	94.5	175	97.7931	0	-2.339
7.5	94.5	175	97.7931	0	-2.339

Tableau IV.9 : listes d'exécutions incluant les facteurs, les réponses, les itérations et Log(D) (fuchsine basique)

pH	Densité de courant (ma/cm2)	Concentration (mg/l)	R	iter	log(D)
8	60	50	105.428	0	-10
7.9127	128.996	299.984	102.431	0	-3.1395
4	115.2	50	104.45	0	-10
8	129	300	102.27	0	-2.4647
4.6667	118.65	220.834	101.075	0	-1.0653
8	60	50	105.428	0	-10
5	129	300	102.287	5	-2.5157
6	97.95	75	101.099	5	-1.0791

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'efficacité d'un procédé électrochimique (Electrocoagulation) pour la décoloration de deux colorants azoïques (fuchsine acide et basique). Le processus d'électrocoagulation a été utilisé d'une manière efficace pour le traitement des effluents synthétiques chargés de colorants en utilisant des électrodes en aluminium. L'optimisation des conditions opératoires a été réalisée par deux méthodes, par une méthode classique (étude cinétique) et par la méthode des plans d'expérience.

Dans la première méthode, les conditions optimales sont un pH = 5, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l pour la fuchsine acide. Pour la fuchsine basique, les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 129.16 mA/cm^2 et une concentration du colorant de 300 mg/l.

Dans la deuxième méthode, la conception expérimentale et l'analyse des résultats ont été réalisés en utilisant un plan composite centré à face centrée (CCF). L'optimisation des conditions d'exploitation a été obtenue en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses. Le coefficient de corrélation R^2 obtenu a été trouvée égal à 1 pour la fuchsine acide et 0,988 pour la fuchsine basique, indiquant que les données réelles s'adaptent très bien avec les données prédites, en appliquant les modèles quadratiques.

Pour la fuchsine acide, les paramètres optimaux sont un pH = 9, une densité de courant de 93.4009 mA/cm^2 et une concentration du colorant 149.999 mg/l. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction est de 95.083%. Pour la fuchsine basique, Les paramètres optimaux sont un pH = 8, une densité de courant de 60 mA/cm^2 et une concentration du colorant 50 mg/l. Dans ces conditions optimales, le taux de réduction est de 99.77%.

Ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'utiliser d'autres méthodes analytiques pour avoir plus d'information sur la qualité des effluents rejetés tel que la demande chimique en oxygène (DCO) , le carbone organique totale (COT).

Références bibliographiques

[1]:O.Benkerrou, A.Chaibainou, Electroflottation-électrocoagulation assisté par laphotocatalyse pour l'élimination d'un colorant textile cas du Bleu d'indanthréne RS , Mémoire de Master, Université A. MIRA- Bejaïa, 2015.

[2]: S. Hammani, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat de l'université paris- et Tunis el Manar ,12 décembre 2008.

[3]: A. Benaissa, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de master de l'université Abou Baker Balkaid, Tlemcen, 2012.

[4]: W. Melliti, M. Errami, R. Salghi, A.Zarrouk , Bazzilh, H.Zarrok , B. Hammouti ,S.S.Al-Deyab, S.Fattouch, F.AndRaboudi, Electrochemical Treatment of Aqueous Wastes Agricole ContainingOxamyl By BDD-Anodic Oxidation. International Journal of Electrochemical Science, 8, 10921 – 10931, 2013.

[5]: Encyclopédie UNIVERSALIS, les colorants, 2003**.**

[6]: A.Welham, The theory of Dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers. Colour. 116,140-143, 2000.

[7]: Colour Index, the society of Dyers and colourists. Revised third edition,UK, 1975.

[8]: M.Capon,V.Courilleu,C.Valette, chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique, 1999.

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

[10]:WW. Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, Lavoisier Paris, Edition 1982.

[11]: INRS. Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4éme trimestre, 2004.

[12]:C.Guillard,H.Lachheb,A.Houas,M.Ksibi,G.M.Elaloui,J.M.Herrmann,Photochem.Photobol. A: Chem, Vol 158, p27-36, 2003.

[13]: D.Robert, S.Parra,C. Pulgarin, A.Krzton,J.V.Weber, Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58,2000.

[14]: (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Zawlotzki Guivarch, Elodie – 2004 Origine : http://pelleas.univ-mlv.fr-URL:*2T*http://pelleas.univ-mlv.fr/document/UMLV-2004- 000269-PDF2T.

[15]: M, Stolte, M.Vieth,Acta Endose.31(2), 87-92, 2001.

[16]: H. Trabelsi, étude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, université de Monastir, 2014.

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

[18]: M.L. Josien, N. Fuson, J. M.Lebas and T. M.Gregory, J. Chem. Phys. , 21, p.331,1952.

[19]: S.Moncada, R.M.Palmer, E.A.Higgs, Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. pharmacol.Rev.43, 109-142, 1991.

[20]: K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Thèse Doctorat.2010.

[21]:F. Larbi, contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. **.** Thèse magister, Université d'oron es-senia, 2008.

[22]:G**.** Zawlotska, traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton »Application à la minéralisation des colorants synthétique, thèse de doctorat, 2004.

[23]: M.A. Brown, S.C.Devito, Predicting azo dye toxicity, Critical Review of Environmental Science Technology, 23,249-324, 1993.

[24]: S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars , G.D. Fowler, Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Science and Technology, 36 ,173-180, 1997 .

[25]: G. Mckay, G. Ramprasad, P. Mowli, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials.Water Ressource, 21,375-377, 1987.

[26]: Z. Dieling, W. Peng, Z.Qipeng, C.Ningping, L.Xianmao, Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation.Desalination 348, 26–32, 2014.

[27]: I.Khouni, B.Marrot, P.Moulin, R. Ben Amar, Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes.Desalination 268, 27–37, 2011.

[28]:P.Luciana, A.Magdalena, Dyes—Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability, 111-162, 2008.

[29]: I.Bouaziz Karime, traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2014.

[30]:S.Aliouche, étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse de magister, université de Constantine, 2007.

[31]: JQ. Liu, HT.Liu, Degradation of azo dyes by algae. Environmental Pollution, 75:273-278 ,1992 .

[32]: S. Hammami,Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat, Université de paris, 2008.

[33]: M.Tir, utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions Hydrocarbures/Eau, thèse de doctorat, université de Boumerdès, 2009.

[34]: L.Naidja, élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister, université de Constantine, 2010.

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

[36]: S.R.Wickramasinghe, B.Han, J.Zimbron, Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of ground waters from the United States and Banglades Desalination, 231-244 169, 2004.

[37]: I.Zongo, étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, thèse de doctorat, université de Nancy, 2009.

[38]: S.Cherifi, traitement des eaux usées urbaines de la vile Ain Defla par électrocoagulation, thèse de master, université d'Ain Defla, 2016.

[39]: S.Zodi**,** Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, thèse de doctorat, université de Lorraine, 2012.

[40]: M.Asselin, utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées in industrielles chargées en matière organique, thèse de garde de maitre ès science (M.sc.), université de Québec, 2007.

[41]: C.Guohua: Electrochemical technologies in wastewater treatment.Separation and Purification Technology, 38, pp 11-41, 2004.

[42]: R.Ganesh, Fate of azo dye,un sludges. Th. Chim:Virginia polye chimic institute and state univesity, 1992 .

[43]: 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,2000.

[44]:M.Yousuf ,A.Mollah,R.Schennach, J.R.Parga, D.L.Cocke,electrocoagulation(EC)-science and applications, journal de Hazardous materials B84,29-41, 2001.

[45]:M.Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation /électroflotation en réacteur airlift, thèse de doctorat, universités de Toulouse, 2007.

[46]:F.Louvet, L.Delplanque, Les Plans d'Expériences par la méthode Taguchi, Expérimentique, 2005.

[47]:J.N. Baléo, B.Bourge, Ph.Courcoux, C.Faur-Brasquet, P.Cloirec, Méthodologie expérimentale, Méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques, Edtions TEC & DOC, Lavoisier, Paris ,2003.

[48]: kh. Khoder, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.

[49]: N.Mary, C.Carroll, G.Will, Engineering Statistics handbook. Statistical Engineering Division, NIST, 968-973, 2003.

[50]: M. Sleimana , D.Vildozo , C.Ferronato , J. M. Chovelon , Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, Applied Catalysis B: Environmental., 77 ,1-11,2007.

[51]: M.A. Bezerraa, R.E. Santelli, E P. Oliveira, L S. Villar , L A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta., 76 ,965-977, 2008.

[52]: P.K.Holt, G.W.Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology.Chemosphere, 59, 355-367, 2005.

[53]: D.C, Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 5th ed.; John Wiley and Sons, New York, 2000.