

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaama de khemismiliana

Faculté des sciences et de la technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master en Chimie**

Spécialité: Chimie Pharmaceutique et Substances Naturelles

Thème :

Étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène Par l'électrocoagulation

Présenté par :

) M^{elle} : SAHRAOUI Hamida

) M^{elle} : YAHIA MOHAMMED Hadjira

Devant le jury composé de :

) M^{me} A.HARICHENE.....Présidente

) M^{elle} H.DOUBA.....Examinatrice

) M^{me} S. CHERIFI.....Promotrice

Année universitaire : 2017/2018

في هذه الدراسة ، نحن مهتمون بالتدهور الكهروكيميائي للأزرق الميثيلين بما في ذلك التخثر الكهربائي باستخدام إلكترودين من الحديد والألمنيوم. المعلومات التي تم تنوعها خلال تجاربنا هي ، محتوى الملح ، ودرجة الحموضة ، والتيار المفروض ، والمسافة البينية بين القطب وتركيز الصبغة. جعلت النتائج التي تم الحصول عليها من الممكن الحصول على معدلات تحلل صبغة تصل إلى 90% من أجل الرقم الهيدروجيني 6 ، زمن التحليل الكهربائي المقابل لـ 75 دقيقة ، تيار مفروض قدره 2 أمبير لقطب الألومنيوم و 1 A الحديد ، ومسافة بين القطب 2 سم ، وانخفاض تركيز الصبغة. الكلمات المفتاحية : بالتدهور الكهروكيميائي للأزرق الميثيلين. التخثر الكهربائي

Résumé :

Dans cette étude, nous nous intéressons à la dégradation de bleu de méthylène par voie électrochimique notamment l'électrocoagulation en utilisant deux électrodes en fer et en aluminium. Les paramètres qui ont été variés au cours de nos expériences sont, la teneur en sel, le pH, le courant imposé, la distance inter-électrode et la concentration en colorant. Les résultats obtenus ont permis d'obtenir des taux de dégradation de colorant pouvant atteindre 90 % pour un pH \approx 6, un temps d'électrolyse correspondant à 75 minutes, un courant imposé égal à 2 A pour l'électrode en aluminium et 1A pour le fer , une distance interélectrode de 2 cm, et des faibles concentration en colorant .

Mots clés : la dégradation de bleu de méthylène par voie électrochimique, l'électrocoagulation

Abstract

In this study, we are interested in the electrochemical degradation of methylene blue including electrocoagulation using two iron and aluminum electrodes. The parameters that were varied during our experiments are, salt content, pH, imposed current, inter-electrode distance and dye concentration. The results obtained made it possible to obtain dye degradation rates of up to 90% for a pH \approx 6, an electrolysis time corresponding to 75 minutes, an imposed current of 2 A for the aluminum electrode and 1A for iron, an inter-electrode distance of 2 cm, and low dye concentration.

Keys words : the electrochemical degradation of methylene blue, electrocoagulation

Liste des abréviations

A	Absorbance
A₀	Absorbance
BM	Bleu de méthylène
C	concentration
Cond_i	Conductivité initiale
Cond_f	Conductivité finale
d	La distance inter-électrode
E	L'énergie consommée
EC	Electrocoagulation
F	La constante de faraday
HCl	Acide chlorhydrique
I	Intensité du courant imposé
M	Poids moléculaire de l'élément considérée
mg	Milligramme
min	Minute
n	Nombre d'électron mis en jeu dans la réaction considérée
NaOH	Hydroxyde de sodium
pH	Le potentiel d'hydrogène
R %	Rendement la durée d'électrolyse
t_{EC}	La durée d'électrolyse
s	La surface active des électrodes
v	Le volume traité
u	La tension d'électrolyse
UV	Ultra violet artificiel fournie par lampe UV
Uv-vis	Ultra violet Visible La longueur d'onde

Chapitre I :généralité sur les colorants

Tableau(I.1): principaux groupements chromophores et auxochromes classé par intensité croissante 4

Chapitre II : généralité sur l'électrocoagulation

Tableau (II.1) : Exemples d'application du procédé d'électrocoagulation... 17

Chapitre III : matériels et méthodes

Tableau (III.1) : Les propriétés physico–chimiques du bleu de méthylène..... 29

Tableau(III.2):composition chimique de l'acier de type DC06EK..... 33

Tableau (III.3) : Composition chimique d'aluminium..... 33

Chapitre IV : résultats et discussions

Tableau (IV.1) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de la teneur en sel (électrode en aluminium)..... 41

Tableau (IV.2) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de la teneur en sel (électrode en fer)..... 41

Tableau (IV.3) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction du pH (électrode en aluminium ,et en fer)..... 43

Tableau (IV.4) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction du pH (électrode en fer)..... 43

Tableau (IV.5) : variation de taux de dégradation en fonction de l'intensité du courant (électrode en aluminium ,et en fer)..... 45

Tableau (IV.6) : Variation des taux de réduction en fonction de la distance inter-électrode (électrodes en aluminium , en fer)..... 47

Tableau (IV.7):variation des taux de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant (électrode en aluminium ,et en fer,)..... 48

Tableau (IV.8) : Les paramètres de dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'électrocoagulation..... 49

Chapitre 1 : généralité sur les colorants

Figure 1.1 : formule chimique d'azoïque.....	6
Figure 1.2 :Exemple de colorant anthraquinonique.....	6
Figure 1.3 : Exemple de colorant triphénylméthane.....	7
Figure 1.4 : Exemple de colorant indigoïdes.....	7
Figure 1.5 : Exemple de colorant xanthène.....	7
Figure 1.6 : Exemple de colorant phtalocyanine	8
Figure 1.7 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	9
Figure (1.8) : Structure chimique du BM.....	10

Chapitre 2 : généralité sur l'électrocoagulation

Figure 2.1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	19
Figure 2.2 :.Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH.....	25
Figure 2.3 : Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de 10^{-2} mol.l ⁻¹ (Pourbaix, 1963).....	26

Chapitre 3 : matériels et méthodes

Figure 3.1 : schéma de dispositif expérimental.....	31
Figure 3.2 : Dimensionnement du dispositif expérimental.....	32
Figure 3.3 : une série de solutions a différentes concentrations [1 ; 25] mg/l.....	35

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Figure 4.1 .spectre de bleu de méthylène.....	38
Figure 4.2 .courbe d'étalonnage de BM.....	39
Figure 4.3 : évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation (électrode en aluminium).....	40
Figure 4.4 : évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation (électrode en fer).....	41
Figure 4.5 : évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la concentration du NaCl (électrode en aluminium et en fer).....	42
Figure 4.6 : évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du pH.....	44

Figure 4.7 : évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du l'intensité du courant.....	46
Figure 4.8: évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du la distance inter-électrode.....	47
Figure 4.9 : Évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la concentration initiale du colorant.....	48
Photo 3.1: dispositif expérimental.....	31

Table des matières

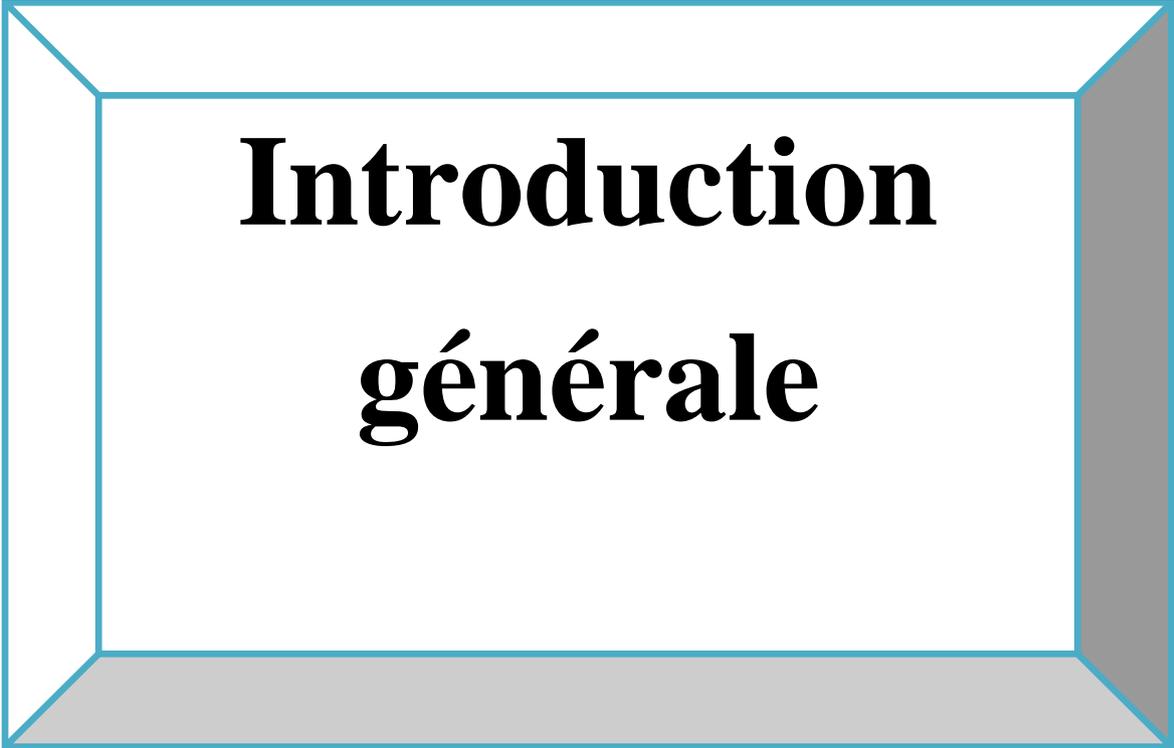
Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Table des matières	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les colorants	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique	3
I.3. Définition	3
I.4 .Classification des colorants	4
I.4.1. Classification des colorants selon leurs natures	5
I.4.2. Classification chimique des colorants	5
I.4.3 .Classification tinctoriale	8
I.5. Utilisation des colorants	10
I.6. Toxicité des colorants	11
I.6.1. Les dangers évidents	11
I.6.2. Les dangers à long terme	12
I.7. Techniques d'élimination des colorants	12
I.7.1. Méthodes biologiques	13
I.7.2. Méthodes physiques	13
I.7.3. Méthodes physico- chimiques	13
I.7.4. Méthodes chimiques	14
I.7.5. Méthodes avancées	14
Chapitre II : Généralités sur l'électrocoagulation	
II.1. Introduction	16
II.2. Définition de l'électrocoagulation	16
II.3. Historique du procédé	16
II.4. Principe du procédé	18

Table des matières

II.5. Théorie de l'électrocoagulation	19
II.6. Les réactions aux électrodes.....	19
II.6.1. Electrode en aluminium.....	20
II.6.2. Electrode en fer.....	21
II.7. Principales lois d'électrolyse	21
II.7.1. Loi de Faraday	21
II.7.2. Energie consommée.....	22
II.8. Les principaux facteurs influençant le processus d'électrocoagulation...	23
II.8.1. Effet de la conductivité de la solution	23
II.8.2. Intensité du courant.....	23
II.8.3. Le pH.....	24
II.8.4. Température.....	26
II.8.5. Nature des électrodes	26
II.8.6. Influence de l'écart entre les électrodes.....	27
II.9. Avantages et inconvénients de l'EC	27
II.9.1. Les avantages de l'EC	27
II.9.2. Les inconvénients de l'EC	28
Chapitre III : matériels et méthodes expérimentales	
III.1. Introduction	29
III.2. Produits et matériels.....	29
III.2.1. Produits	29
III.2.2. Matériels utilisés	30
III.3. Méthodes analytiques.....	33
III.3.1. Le pH	33
III.3.2. La conductivité	33
III.3.3. L'absorbance.....	33
III.4. Méthodologie.....	34
III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène.....	34
III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	35
III.4.3. Paramètres influençant l'électrocoagulation.....	35

Table des matières

Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Introduction	38
IV.2. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale.....	38
IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	38
IV.4. description visuelle du résultats	39
IV.5. Dégradation de bleu de méthylène par électrocoagulation	40
IV.5.1.Paramètre influençant l'électrocoagulation	40
IV.5.1.1.influence de la concentration du NaCl.....	40
IV.5.1.2.influence du pH	43
IV.5.1.3.influence de l'intensité du courant	45
IV.5.1.4.influence de la distance inter-électrode	46
IV.5.1.5.influence de concentration en colorant.....	48
IV.5.2. Le rendement faradique et la quantité d'électricité consommée	49
Conclusion générale.....	52
Références bibliographiques	
Annexe	



**Introduction
générale**

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux colorées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème [1]. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. La présence de ces matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans la biosphère. Ces rejets industriels engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations animales qui consomment les eaux non traitées. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie)[2]. Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'électrocoagulation qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général.

L'électrocoagulation représente une alternative au traitement physicochimique des eaux usées, elle procède par la dissolution d'une électrode sous l'effet d'un courant électrique qui libère in situ des ions capables de coaguler-floculer des colloïdes en suspension. Cette technique ne nécessite pas d'ajout de produits chimiques coûteux et limite le volume de boues, les floccs formés sont éliminés généralement par décantation, flottation ou filtration, dans la plus part des applications de l'électrocoagulation, les électrodes utilisées sont en fer et en aluminium à cause de leur faible prix et de valences élevées des cations qu'elles produisent [3].

L'objectif de notre travail, qui consiste en application d'un procédé (EC) en vue de l'élimination d'un colorant textile, cas du Bleu de méthylène (BM) en utilisant des électrodes en aluminium et en fer.

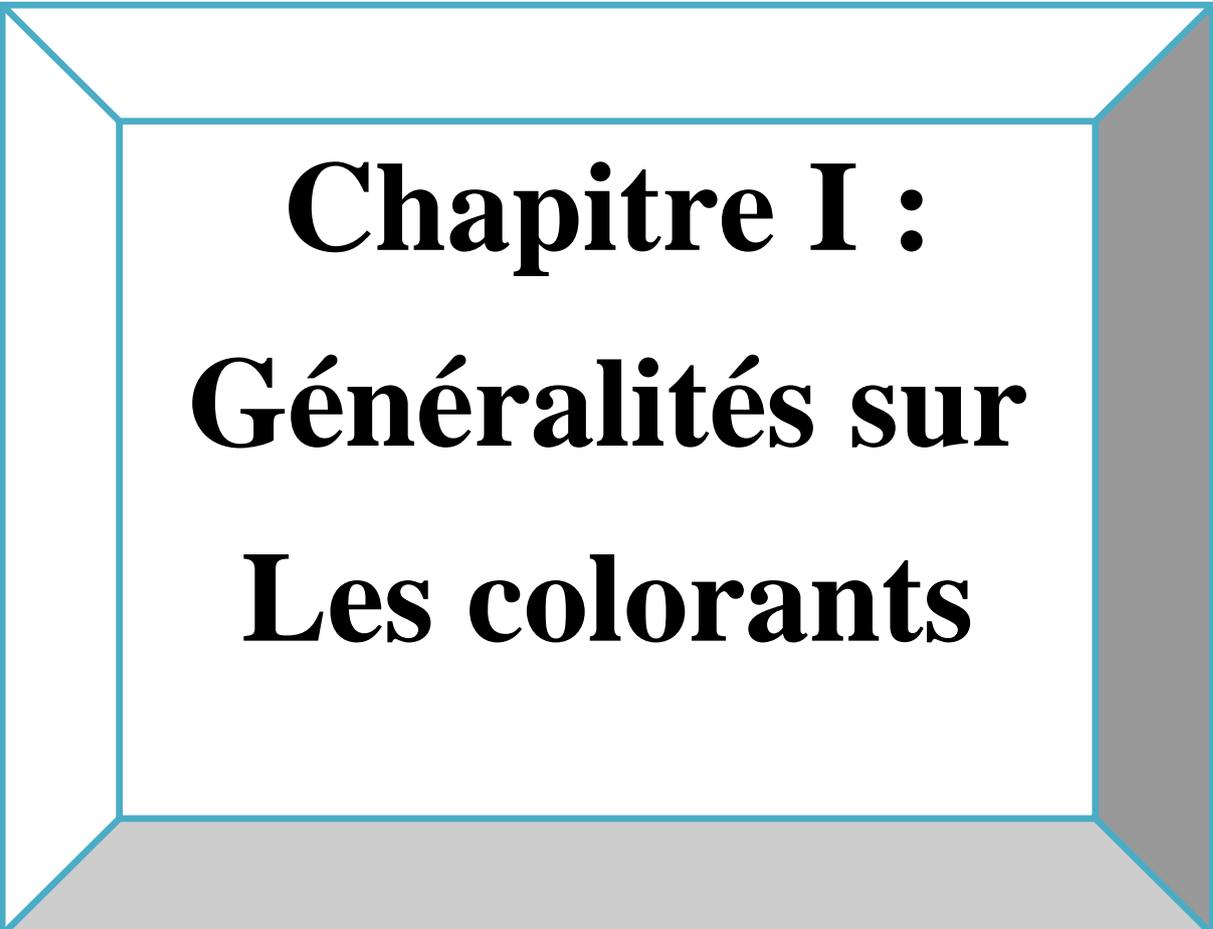
Quelques paramètres influençant sur l'efficacité de ce procédé ont été étudiés, à savoir :

- l'effet de la teneur en sel
- l'effet du pH
- L'effet de la densité du courant.
- L'effet de la distance inter-électrode.
- L'effet de la concentration en colorant.

Pour présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre porte une généralité sur les colorants et leur classification, leur utilisations et toxicité, ainsi que les principaux procédés de traitement mise en œuvre pour leur élimination.
- ✓ Le deuxième chapitre présentera un procédé électrochimique qui a prouvé son efficacité dans le traitement des effluents de l'industrie textile qui est l'électrocoagulation.
- ✓ Le troisième chapitre, est consacré à la description du matériel et la méthodologie suivie.
- ✓ Le quatrième chapitre, rassemble les résultats expérimentaux obtenus discutés et interprétés.

En fin on termine notre travail par une conclusion générale, résumant les résultats expérimentaux obtenus.



Chapitre I :
Généralités sur
Les colorants

I.1.Introduction :

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels [4].

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, du cuir, des matières plastiques, vernis, peintures, encres, cosmétique, produits pharmaceutiques, et en biologie coloration des préparations microscopiques ainsi que dans les indicateurs colorés de pH [5].

Il existe, en effet différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé,...) de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique,...) ou de leur propriété (nuance des couleurs).

I.2. Historique :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture de papier, des vêtements, ...etc. jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle des pigments inorganique tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétique est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela «mauve» (aniline, colorant basique). 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 la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé, En conséquence, au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [6].

I.3. Définition du colorant :

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 750nm). 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 chromophores. La molécule colorante est un chromogène (l'assemblage de groupe chromophore et auxochrome forme le chromogène). Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 1.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissantes [4].

Tableau(I.1) : principaux groupements chromophores et auxochromes classé par intensité croissante [5]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyl amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements 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 textiles 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 du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué [6].

I.4. Classification des colorants :

D'une façon générale, et d'un point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique), d'origine naturelle ou Synthétique.

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [10].

I.4.1. Classification des colorants selon leurs natures :

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique[11].

🌈 Colorants naturels :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

🌈 Colorants synthétiques :

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final.

I.4.2. Classification chimique des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12].

a. les colorants azoïques :

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïquereliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le 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 [13]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation, la figure (I.1) donne un exemple de colorant azoïque.

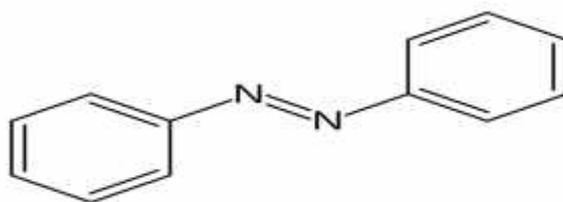


Figure (I.1) : formule chimique d'azoïque

b. les colorants anthraquinoniques :

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [14].

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouge, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydro-1,2-antraquinone) a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine, la figure (I.2). donne un exemple de colorant anthraquinonique.

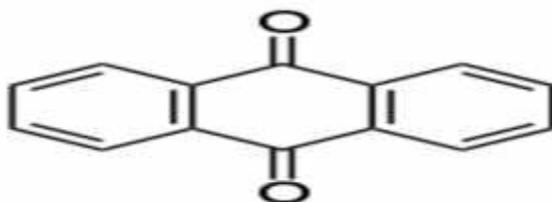


Figure (I.2) : Exemple de colorant anthraquinonique

c. Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérive du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone centrale. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

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 [14], un exemple de colorants triphénylméthanes est représenté dans la figure (I.3)

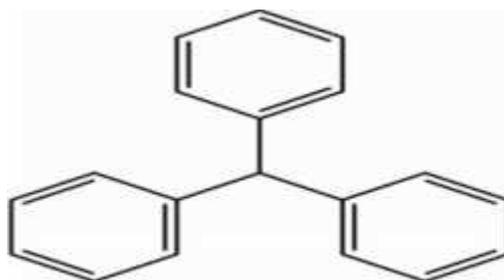


Figure I.3 : Exemple de colorant triphénylméthane

d. Les colorants indigoïdes :

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes qui sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [15].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [16]. La figure (I.4) donne un exemple de colorant indigoïdes.

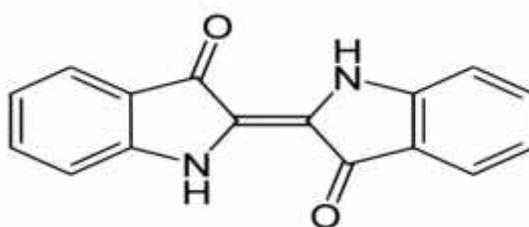


Figure (I.4) : Exemple de colorant indigoïdes

e. Les colorants xanthènes :

Ces sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée, ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textiles et impression [17]. Un exemple de colorant xanthène est donné dans la figure suivante :

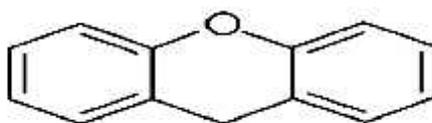


Figure (I.5) : Exemple de colorant xanthène

f. Les phtalocyanines :

Ont une structure complexe possédant un atome métallique centrale, les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc.) [14]. La figure (I.6).donne un exemple de colorant phtalocyanine.

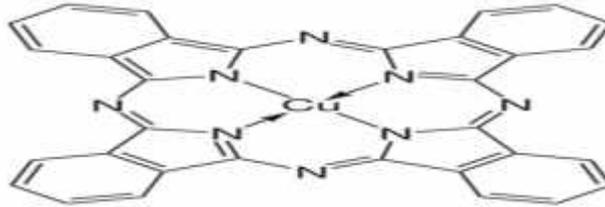


Figure (I.6) : Exemple de colorant phtalocyanine

g. Les colorants nitrée 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 liée à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [14].

I.4.3.Classification tinctoriale :**a. Colorants réactifs :**

Ils contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂et NH des polyamides.

b. Colorants dispersés :

Ils sont très peu soluble dans l'eau et sont appliquées sous forme d'une fine poudre dispersé dans le bain de teinture, ils sont en mesure lors d'une teinture à haute température de diffuser dans les fibres synthétique puis de s'y fixer [18].

c. Colorants à mordant :

Ils 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 donnerdifférents complexe colorées avec le textile. La figure (I.7)représente le comportement du colorant mordant en présence du textile [16].

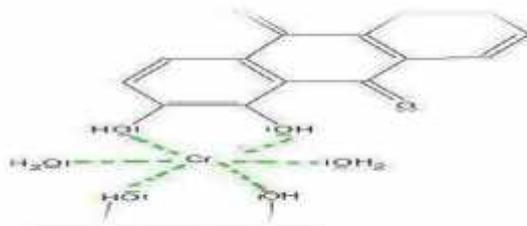


Figure (I.7) : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

d. Colorants de cuve :

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation 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 [14].

e. Colorants directs :

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ce sont des colorants à caractère anioniques ($R-SO_3Na$), ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.

f. Colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acrylique modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [19].

g. 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. Un des colorants les plus importants de cette classe est : le bleu de méthylène.

***Colorant étudié : bleu de méthylène**

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine figure (1.8), de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de point moléculaire $PM = 319,85 \text{ g/mol}$ a été pris comme polluant modèle pour notre étude.

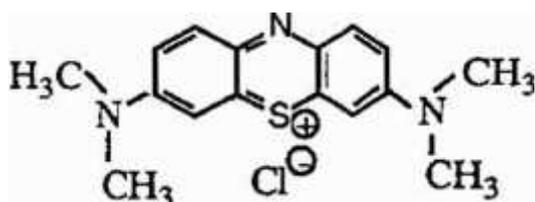


Figure (I.8) : Structure chimique du BM

Utilisation :

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM:

- 🚫 Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- 🚫 Antiseptique [20], un antirhumatismal [21].
- 🚫 Coloration du coton, bois, soie et papier [22,23] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [24].
- 🚫 Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [25].
- 🚫 Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [26]...etc.

Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament [27], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [26]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [28] et les eaux [22].

I.5. Utilisation des colorants :

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés :

- Teinture et impression sur les fibres et tissus de tous genres.
- Teinture de caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation de la couleur à la chaux et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression de papiers peints.
- Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines et les vernis nitro-cellulosiques.
- Préparation des rubanes de machine à écrire.
- Préparation des craies de couleur et crayons de couleur.
- Préparation des denrées alimentaires.

- Préparation des papiers carbonés.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.
- Teinture du papier, du cuir, des fourrures et du parchemin.

I.6. Toxicité des colorants :

Depuis la moitié du XIX^{ème} siècle les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinte de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche, les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

Les expériences réalisées sur des animaux ont révélé que nombreux sont les colorants toxiques, c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

I.6.1. Les dangers évidents :

a) Eutrophisation :

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

b) Sous-oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [29]. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c) Couleur, turbidité, odeur :

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [30]. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5. 10⁻⁶ g/L. En dehors

de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.6.2. Les dangers à long terme :

a) La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [31]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

b) Bioaccumulation :

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c) Cancer :

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [32]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [33].

I.7. Techniques d'élimination des colorants :

L'élimination des colorants dans les eaux industriels se base sur l'utilisation des méthodes de traitements suivantes :

I.7.1. Méthodes biologiques :

L'élimination des polluants organiques par des micro-organismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

-traitement en aérobie : ils sont effectués en présence de l'oxygène.

-traitement en anaérobie : où les micro-organismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [34].

I.7.2. Méthodes physiques :**a) adsorption sur le charbon actif :**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborées pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide.

Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersé ou dits de cuve et réactifs sont éliminés efficacement par cette technique[35].

b) Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, et osmose inverse.

L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre de pores, pour produire un perméat purifié et un concentrée qui reçoit les impuretés organiques [36].

I.7.3. Méthodes physico- chimiques :**Coagulation-floculation :**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes).

Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et du soufre, mais

sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut-être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [37]

I.7.4. Méthodes chimiques :

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [37].

I.7.5. Méthodes avancées :

1. Electro-oxydation :

Les études sur l'électro- oxydation pour traitement des eaux résiduaires remontent au 19^{ème} siècle. La recherche étendue sur cette technologie a débuté depuis la fin 1970. Pendant les deux dernière décennies, des travaux de recherches ont été accentués sur : l'efficacité de l'oxydation de divers polluants sur différentes électrodes.

L'électro-oxydation des composés organiques et inorganiques se réalise par l'intermédiaire de deux voies : oxydation directe et oxydation indirecte [38].

2.électro-désinfection

L'électro-désinfection est une nouvelle technologie dans le domaine de la désinfection des eaux et des eaux usées. C'est un procédé qui utilise communément la chloration, comme méthode répandue de désinfection, mais en raison des problèmes graves de sûreté liés à l'utilisation du chlore, des méthodes alternatives ont été développées, telles que l'ozonation, rayonnement UV et ClO_2 , mais elles sont toujours plus chères et moins commodes que la chloration [39].

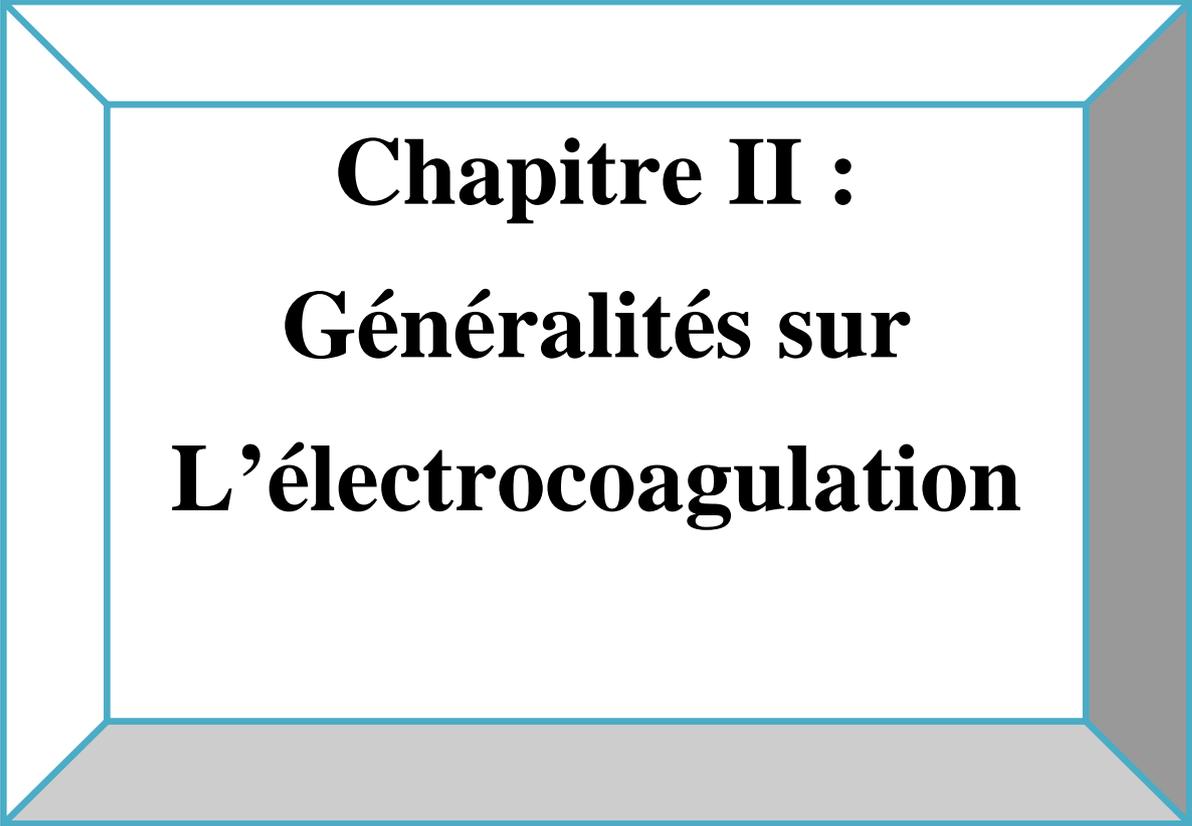
3. Electro-flottation

L'électro-flottation est une technique de séparation (solide/liquide) basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Dans un milieu

liquide le courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de microbulles de gaz : hydrogène et oxygène [38].

4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux, basée sur la formation des cations métalliques in situ par dissolution électrochimique d'une anode métallique sacrificielle suivie au passage du courant. Ces cations et complexes d'hydroxydes métalliques formés, vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés pollués dissous chargés négativement en neutralisant leurs charges. Elle est considérée comme un procédé complexe avec multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution [40].



Chapitre II :
Généralités sur
L'électrocoagulation

II.1.Introduction :

Les traitements électrochimiques sont de plus en plus développés dans le domaine des technologies environnementales. Ils sont reconnus pour leur efficacité de traitement et d'assainissement des eaux. Les techniques électrolytiques se caractérisent par un aspect non polluant et une facilité d'automatisation et constituent l'une des méthodes visant à réduire l'emploi de réactifs. En fait, les techniques électrochimiques sont de plus en plus sollicitées parce que les techniques biologiques sont parfois limitées pour traiter différents composés plus réfractaires ou bio-résistants[41]. Une alternative intéressante à ces procédés, consiste à former in situ un agent coagulant qui permettrait d'éliminer l'ajout de produit chimique tout en agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. La technique qui présente ces deux avantages se nomme l'électrocoagulation (EC) [42].

II.2.Définition de l'électrocoagulation :

Il s'agit d'une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques in situ par électrodissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant. Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors interagir avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent la neutralisation de leur charge et leur coagulation. La floculation dans ce cas est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique [43].

II.3. Historique du procédé :

En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui étaient deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique. Bollina (1947) se base sur les résultats de Stuart et les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes :

Holden (1956) s'est intéressé à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que, Sadek (1970) a proposé un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par électrocoagulation. Back et Tipping (1987) ont employé le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires.

L'intérêt de l'électrocoagulation ne cesse de croître depuis les années 80. Aujourd'hui, grâce à une plus grande conscience de pollution et de conditions de normalisation de l'industrie. Plus récemment, plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques [42]. L'EC a été étudiée pour l'élimination de divers polluants minéraux ou organique.

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieure aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants (tableau 1) :

- DCO : Demande chimique en oxygène ;
- DBO : Demande biologique en oxygène ;
- COT : Carbone organique total ;
- MES : Matières en suspension ;
- ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.

Tableau (II.1) : Exemples d'applications du procédé d'électrocoagulation.

Effluents traités	Efficacité	Référence
Eaux riches en substances humiques.	Décoloration de l'ordre de 95%.	Vik et al (1984).
Eaux résiduaires urbaines.	Abattement de la turbidité de 89%, et de MES 60%.	Pouct et al (1992).
Suspension de kaolinite et doctonite.	Abattement de la turbidité entre 20 et 60%.	Szynkarezuk et al (1994).
Huiles minérales	Abattement de DCO 80%.	Tanguy et al (2001).
Lixiviat	Abattement de DCO 80%.	Tanguy et al (2001).
Eaux encrées	Décoloration de l'ordre de 40%.	Tanguy et al (2001).
Bain photographique.	Abattement de la DCO 80% et coloration 30%.	Tanguy et al (2001).

Eaux phénolées.	Abattement de DCO et COT 30%	Tanguy et al (2001).
Effluents Cosmétiques.	Abattement de DCO 40%.	Tanguy et al (2001).
Effluents Pharmaceutiques	Abattement de DCO, COT, MES 80%.	Tanguy et al (2001).
Eaux colorées et eaux de rivière.	Efficacité de l'ordre de 90% pour la décoloration.	Jiang et al (2002).
Effluent réel réactif de bain.	Décoloration de 20 à 100% et un DCO >75%.	Arslan-Alaton (2008)
Traitement de solution contenant des ions inidium (III)	Rendement d'élimination 78%	Chou et al (2009)

II.4. Principe du procédé :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation –floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [42]. La figure (II.1) présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [42].

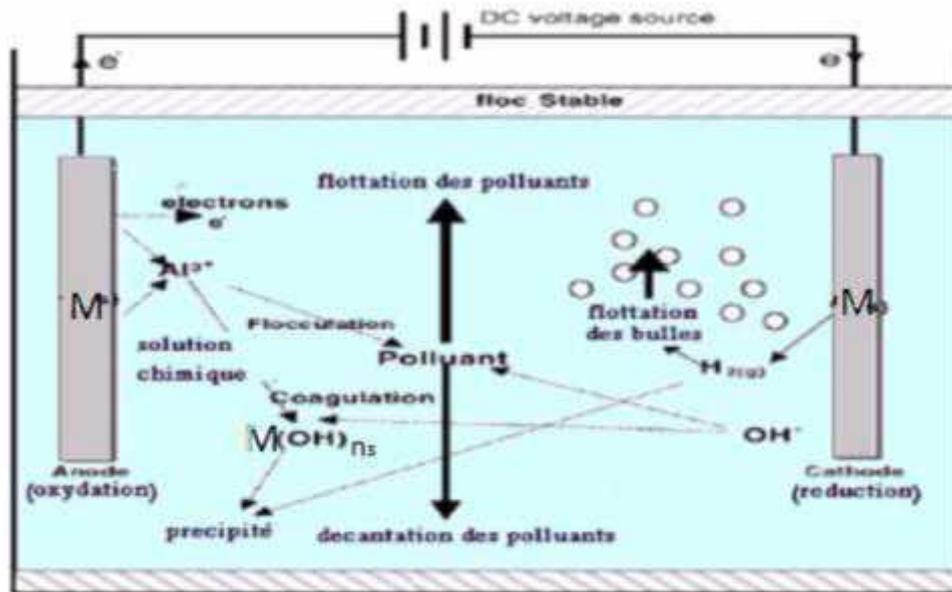


Figure (II.1) : Schéma du principe de l'électrocoagulation

II.5. Théorie de l'électrocoagulation :

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

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

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

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux.
- Formation du floc : le floc formé crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [44].

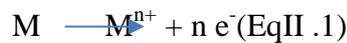
II.6. Les réactions aux électrodes :

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles existe un courant électrique qui va créer des réactions électrochimiques.

II.6.1.électrode en aluminium :

A l'anode :

*Réaction d'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction



*L'aluminium se dissout suivant :



*Lors du processus d'oxydation, il peut aussi avoir une autre réaction secondaire, qui entraîne la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau



A la cathode :

Réaction de réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène dont le dégagement permet la flottation des particules floculées (coagulées). La taille des microbulles est assez faible et estimée entre 20 et 30 micromètres. Ces bulles empêchent ou réduisent la formation des dépôts sur la cathode et donc augmentent le rendement de l'EC quel que soit le type d'électrode utilisé



Réaction au sein de la solution :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu.

Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [44]:

- Les monocomplexes : $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_4^{+}$
- Les polycomplexes: $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^{+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, Al_2O_3 [44].

Les complexes s'adsorbent sur les particules et annulent aussi leurs charges colloïdales, ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. Cela se passe de cette manière dans le cas de la coagulation chimique. On note les différences au niveau de la source du coagulant chimique et électrochimique et au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation qui facilite la migration des espèces.

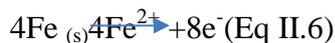
II.6.2. Electrode en fer:

Dans le cas de l'utilisation des électrodes de fer, les ions Fe^{2+} et ou Fe^{3+} sont produits à l'anode lors de l'imposition du courant, suivi de la formation d'hydroxydes de fer en solution. Deux mécanismes sont retenus pour expliquer la formation de ces deux formes d'hydroxydes [40].

Mécanisme 1 :

A l'anode :

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



Réaction au sein de la solution :



Mécanisme 2 :

A l'anode :



Réaction au sein de la solution :



Dans le cas du fer, on a les complexes tels que FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ [9].

Dans le cas des électrodes en fer, l'oxydation de l'eau à l'anode par la formation d'oxygène contribue à oxyder les ions ferreux en ferriques pour rendre efficace la flottation [40].

A l'instar des électrodes d'aluminium, il y a également formation d'ion OH^- et dégagement de H_2 à la cathode dans les deux cas (mécanismes 1 et 2). Dans le cas l'utilisation des électrodes de fer, les hydroxydes forment une suspension gélatineuse verte foncée qui retire les polluants de l'eau par complexation ou par attraction électrostatique [40].

II.7. Principales lois d'électrolyse :

II.7.1. Loi de Faraday :

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont [45 ;46] :

➤ A l'anode, l'oxydation du métal, (EqII.2)

➤ A la cathode, la réduction de l'eau, (EqII.4)

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

$$m = \frac{It}{n} \quad (\text{EqII.10})$$

Avec :

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

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

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

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

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

À partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et en déduire un rendement anodique.

$$R_{\text{anode}} = \frac{m_e}{m_{\text{thé}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq II.11})$$

m_{exp} : masse expérimentalement formée par la pesée de l'anode avant et après l'essai d'électrocoagulation et donnée par la relation suivante : $m_{\text{exp}} = m_1 - m_2$

Où

m_1 : la masse de l'anode avant l'essai d'électrocoagulation

m_2 : la masse de l'anode après l'essai d'électrocoagulation.

$m_{\text{thé}}$: masse théorique donnée par la loi de Faraday.

II.7.2. Energie consommée :

La consommation d'énergie dans le procédé d'électrocoagulation est calculée par l'équation suivante [42 ;47]:

$$E = \frac{I \cdot t \cdot U}{V} \quad (\text{Eq II.12})$$

Avec :

E : énergie consommée ($\text{KW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$)

U : tension d'électrolyse (volt)

I : intensité de courant (A)

t_{EC} : temps d'électrolyse(h)

V : volume de l'eau traitée (m^3)

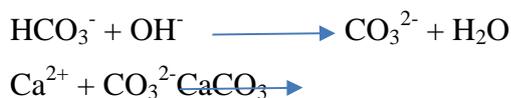
II.8. Les principaux facteurs influençant le processus d'électrocoagulation :

Les paramètres qui peuvent influencer le procédé d'électrocoagulation sont :

II.8.1. Effet de la conductivité de la solution :

La conductivité de la solution touche l'efficacité du courant, la tension et la consommation de l'énergie électrique dans une cellule électrolytique[48 ;49]. La conductivité du milieu doit être assez élevée pour assurer un bon transfert ionique dans l'effluent à traiter. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est trop forte, ce qui oblige à appliquer une tension très élevée pour faire passer le courant. Dans ce cas, et pour éviter des coûts de traitement élevés, l'utilisation d'un électrolyte est nécessaire pour améliorer la conductivité électrique. Le NaCl est le sel le plus souvent utilisé parce que d'une part, il est non toxique et, d'autre part, son coût est relativement faible[50]. De plus, une augmentation de la conductivité de la solution en utilisant le NaCl a d'autres avantages, les ions chlorures évitent le phénomène de l'inhibition par la déposition du magnésium et de calcium à la surface de l'électrode [51].

L'existence des ions carbonates ou sulfates dans les eaux à traiter conduirait à la précipitation des ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} en formant une couche isolante à la surface de l'électrode. Cette couche isolante entraîne une augmentation du potentiel entre les deux électrodes, d'où une diminution de l'efficacité de courant. La réaction qui décrit l'effet des ions carbonates dans la solution est la suivante [44] :



II.8.2. Intensité du courant:

L'intensité du courant imposée au système est un paramètre déterminant l'efficacité de la technique à éliminer les polluants des eaux usées. En effet, cette intensité de courant appliquée permet d'une part, de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des électrodes anodiques et, d'autre part, de contrôler le dégagement de bulles d'hydrogène sur la cathode. L'intensité de courant appliquée dans un système d'EC détermine la quantité des ions Al^{3+} ou de Fe^{2+} libérée des électrodes. L'application d'un courant de faible intensité entraîne la production d'une faible quantité d'ions hydroxyde et le dégagement d'une faible quantité d'ions hydrogène au niveau de la cathode. Par contre, un courant plus élevé provoque une augmentation de la vitesse

de la réaction d'où une consommation rapide des électrodes et une dépense énergétique plus importante. L'efficacité du courant pour la dissolution d'une électrode d'aluminium par exemple a été calculée en utilisant la loi de Faraday [41].

II.8.3. Le pH :

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 près 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 [52].

La figure (2.2) représente le diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH. A partir de ce diagramme, on remarque que :

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

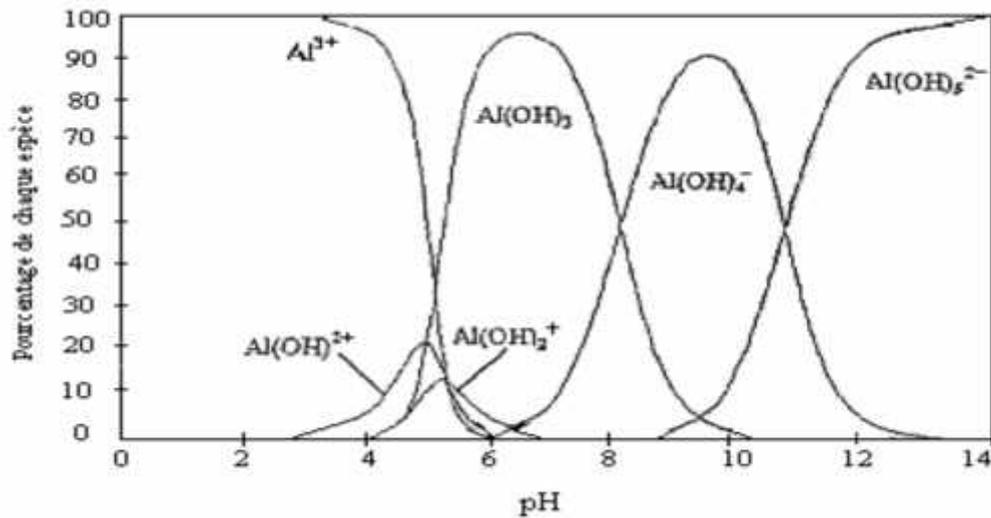


Figure (II.2) : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH [53].

De même que l'aluminium les ions ferriques produits par oxydation électrochimique d'électrode de fer peuvent former des espèces monomériques tel que $\{Fe(OH)^{2+}, Fe(OH)_2^+, Fe(OH)_6^{3+}, Fe(H_2O)_5OH^{2+}, Fe(H_2O)_4OH_2^+, Fe(OH)_3 \text{ et } Fe(OH)_4^-\}$ et des espèces polymériques $\{Fe_2(H_2O)_8OH_2^{4+}, Fe_2(H_2O)_6OH_4^{2+}\}$ selon le pH du milieu aqueux dans le procédé de l'EC. Les complexes (c-à-d produits d'hydrolyse) ont une tendance prononcée pour polymériser à pH 3.5-7.0. Dans des conditions très acides (pH 2.0), $Fe(OH)_6^{3+}$ reste en solution, mais comme le pH ou la concentration de coagulant augmente, l'hydrolyse du fer se produit pour former $Fe(OH)_{3(s)}$.

Pourbaix a déterminé, à l'aide d'un diagramme potentiel- pH du fer (Figure 2.3) pour une concentration en fer dissout de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, le domaine de stabilité d'espèces générées par les réactions électrochimique entre les métaux et l'eau. Pourbaix a supposé que, dans l'eau, les espèces prédominantes issues du fer ($Fe_{(s)}$) sont : $Fe^{2+}_{(aq)}, Fe^{3+}_{(aq)}, Fe(OH)_{3(aq)}$.

D'après ce diagramme, on distingue trois zones :

- la zone de stabilité thermodynamique du métal dite d'immunité ;
- la zone de corrosion où il y a une attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes) ;
- la zone de passivation où la surface du métal se recouvre d'une couche d'hydroxydes de fer en absence d'agitation.

Les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$ n'existent qu'à pH acide. A pH basique, ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer $Fe(OH)_{2(s)}$, $Fe(OH)_{3(s)}$ insolubles (constante de solubilité à $20^\circ C$: $K_{S(Fe(OH)_{2(s)}} = 1,6 \cdot 10^{-14}$ et $K_{S(Fe(OH)_{3(s)}} = 10^{-36}$).

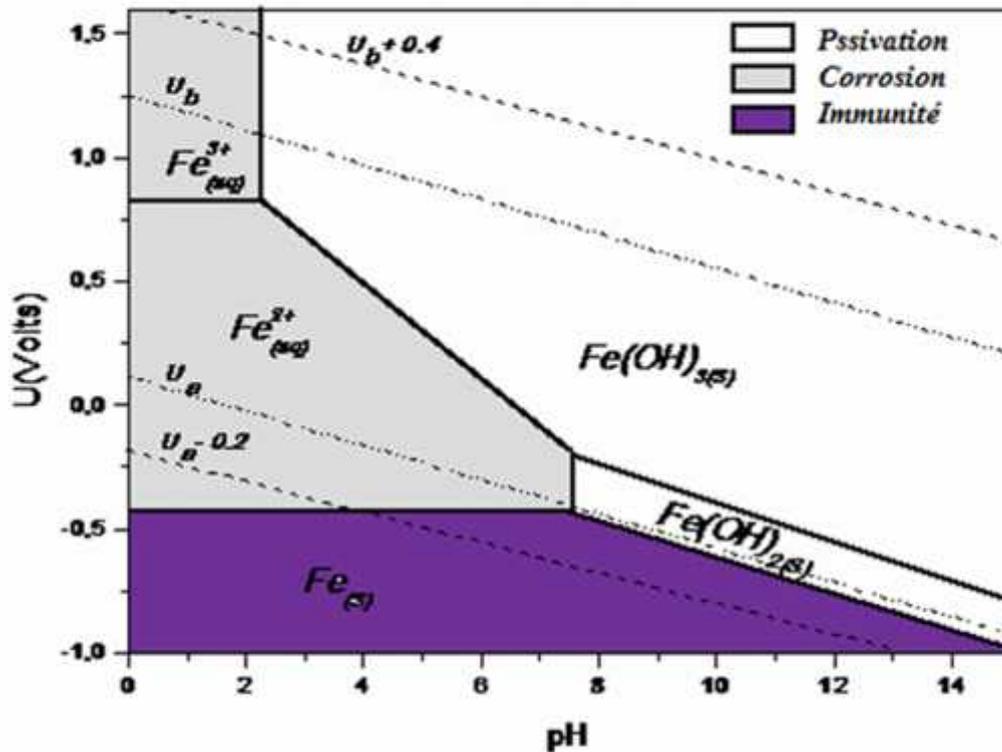


Figure (II.3) : Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (Pourbaix, 1963).[47]

II.8.4. Température :

La température de l'effluent peut entraîner la variation du potentiel de réduction du processus électrolytique ainsi que la variation des constantes de solubilité des précipités métallique. Etant donné que, les valeurs des potentiels standards de réduction et les constantes de solubilité sont établies à 25°C , la plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température oscillant de 20 à 25°C [54].

Une température trop élevée est défavorable car elle risque de changer l'interface gaz liquide et implique une production de [41].

II.8.5. Nature des électrodes :

Dans chaque nouvelle technologie, les matériaux jouent un rôle important [55]. Les électrodes constituent le cœur d'une installation de traitement électrochimique et le choix approprié du ou des matériaux les constituant est très important [55].

II.8.6. Influence de l'écart entre les électrodes ;

La distance inter-électrode est un paramètre pouvant influencer la qualité du traitement des eaux usées. En effet, pour un courant électrique constant, l'augmentation de l'écart entre les deux électrodes cause une augmentation de la consommation énergétique et de la température du milieu, ce qui peut modifier l'efficacité du traitement. Ce facteur est en grande partie responsable de la baisse du rendement énergétique dans une cellule électrolytique. D'une façon générale, l'écart entre les deux électrodes obéit à un compromis entre la régulation du débit et une énergie de dissipation acceptable. Yu et al (2005) ont étudié l'effet de l'espacement entre les deux électrodes sur l'efficacité d'élimination du phosphore. Les résultats de cette étude ont prouvé que la meilleure efficacité d'élimination de ce polluant a été obtenue pour un espacement entre 1 et 2 cm.

II.9. Avantages et inconvénients de l'EC :

L'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limite ses domaines d'application.

II.9.1. Les avantages de l'EC :

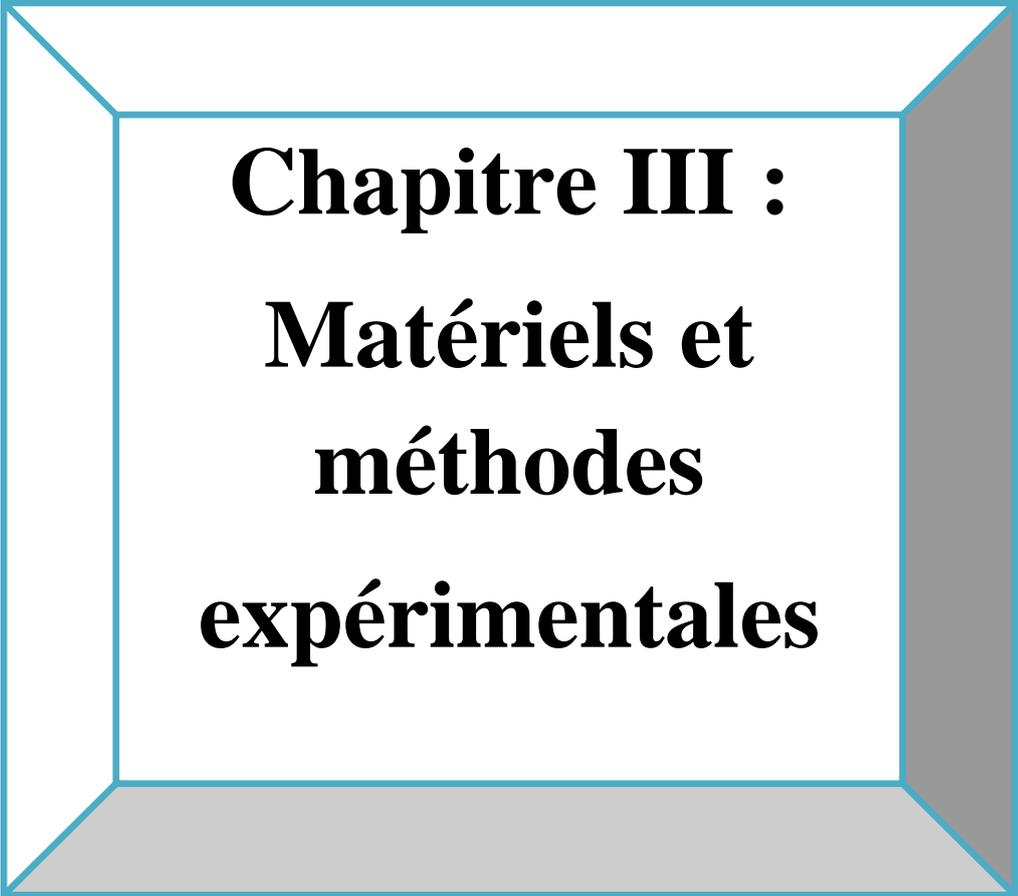
Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- ❖ Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré l'efficacité de l'EC sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval. Les travaux d'Essadki et coll (2007) et, Damien (1992) ont confirmé cet avantage.
- ❖ Kannan et coll (2006) et Persin et Rumeau (1989) ont prouvé l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour des polluants colloïdaux très fins. Avec d'autres procédés tel que la coagulation chimique, ces polluants imposent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- ❖ Larue et Vorobiev (2003) ont obtenu des boues plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ces travaux ont montré une réduction du temps et des coûts de traitement des boues.
- ❖ L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.

- ❖ *Cenkin et Belevtsev (1985)* ont montré que 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.
- ❖ Cette méthode permet aussi de tuer les bactéries et virus à 100%. En tout état de cause, l'électrocoagulation-floculation permet d'éliminer 60 à 80% de la charge polluante ; elle présente aussi l'avantage d'éliminer les matières les moins biodégradables et de rendre ainsi plus facile un traitement biologique en aval [42](Poteaux., 1978).

II.9.2 Les inconvénients de l'EC :

- ❖ Le procédé d'électrocoagulation est basé sur des réactions électrochimiques. L'effluent à traiter doit donc être un électrolyte ce qui impose un ajout de sel (généralement NaCl) pour certains effluents faiblement conducteurs .
- ❖ La présence des ions calcium et hydrogénocarbonates provoquent la formation de dépôts de carbonate de calcium sur la cathode ce qui augmente la résistance électrique de la cellule.
- ❖ Le coût des électrodes consommables semble être le principal inconvénient. L'utilisation de métaux recyclés a permis de palier partiellement à ce problème.
- ❖ L'électrocoagulation est sans effet sur certains types de pollutions telles que celles dues à des fluides parfaitement miscibles à l'eau (exemple le benzène ou les solvants oxygénés). En revanche, les résultats sont moins probants avec les matières organiques solubles ; on ne dépasse guère 20% d'élimination de la DTO.
- ❖ La maintenance des installations, le nettoyage et le changement des électrodes impliquent une perte de temps dû à l'arrêt du procédé au cours de ces opérations [55].



**Chapitre III :
Matériels et
méthodes
expérimentales**

III.1.Introduction :

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

Dans notre travail, nous avons utilisé l'électrocoagulation (EC) comme système de traitement des eaux polluées par les colorants textiles. Ce système présente l'avantage d'une utilisation très réduites des produits qui sont souvent compliqués à maintenir, notamment dans certains pays en voie de développement ou non développée. Ce procédé nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduit, produit une faible quantité de boues (flocs), comparé au traitement chimiques : les bulles de gaz produites durant l'électrolyse peuvent transporter le polluant vers le haut de la solution ou il est plus facilement concentré, collecté puis éliminé.

Ce chapitre présente le matériel et les méthodes d'analyse utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC), dans le but de la dégradation d'un colorant textile, cas du Bleu de méthylène BM. Ce travail se focalise aussi sur l'étude de l'effet de certains paramètres.

III.2. Produits et matériels :

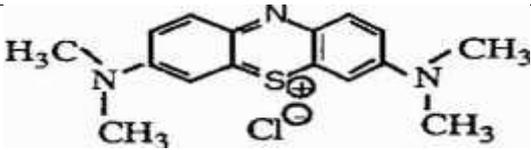
III.2.1. Produits :

- Hydroxyde de sodium (1N) NaOH (98%)
- Acide chlorhydrique (1N) HCl (38%)
- Chlorure de sodium NaCl(99.9%)
- Colorant bleu de méthylène (BiochemChemopharma)

Dans cette étude nous nous intéressons à un colorant la dérive de phénothiazine est un colorant cationique : le bleu de méthylène. La structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau (III.1): Les propriétés physico–chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium

Structure	
Apparence	Solide Vert foncé
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3Cl$
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
Ph	5,9
λ_{max} (nm)	665

1. La cellule d'électrocoagulation :

Le montage est composé d'un réacteur en verre (bêcher) de 250ml de volume et 6cm de diamètre (**figureIII.2**), muni de deux électrodes identiques en aluminium (ou en fer), 1 anode et 1 cathode, sous forme de plaques planes ayant les dimensions suivantes : Longueur $L=20\text{cm}$, largeur $l=4\text{cm}$, épaisseur $e=1\text{mm}$. Elles sont placées dans la cellule parallèlement en position verticale plongées dans une eau colorée dont la surface émergée est de 36 cm^2 pour chaque électrode, et la distance séparant les électrodes est de 2 cm ; cette valeur faible permet de limiter la chute ohmique, la forme plane des électrodes permet un montage et un nettoyage faciles des plaques [1].

-) L'homogénéisation de la solution est effectuée à l'aide d'un agitateur magnétique de type **VELP/SCIENTIFICA**.
-) La tension aux bornes des électrodes est fixée par un générateur de courant continu de type **MCP lab. electronics /MODEL : M10-TP3003L**.
-) Ampèremètre de type **CHAUVIN ARNOUX /C.A 401 AMPMETER**.
-) Voltmètre de type **CHAUVIN ARNOUX /C.A 402 VOLTMETER**.
-) Chronomètre
-) barreau magnétique assurant le brassage de l'échantillon.

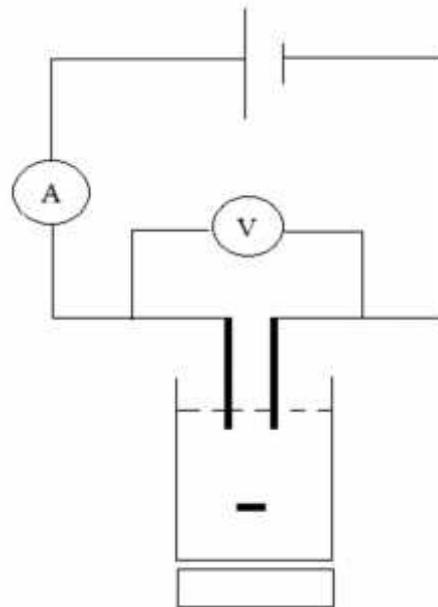


Figure (III.1) : schéma de dispositif expérimental.

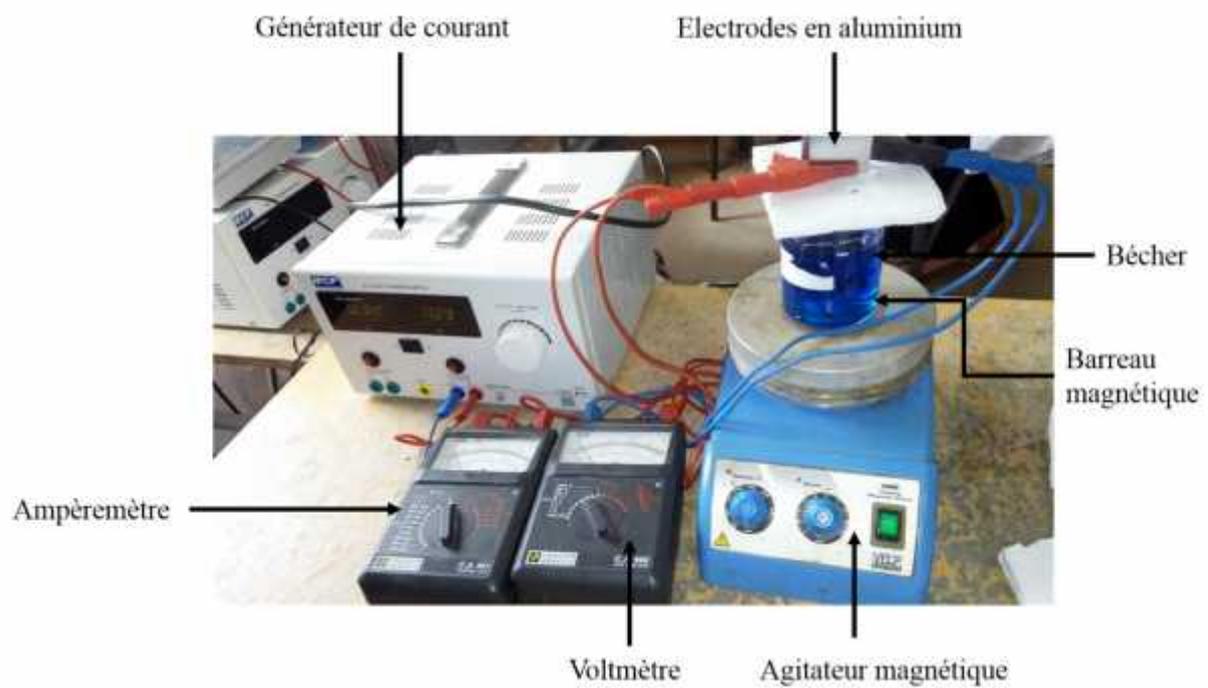


Photo (III.1) : dispositif expérimental.

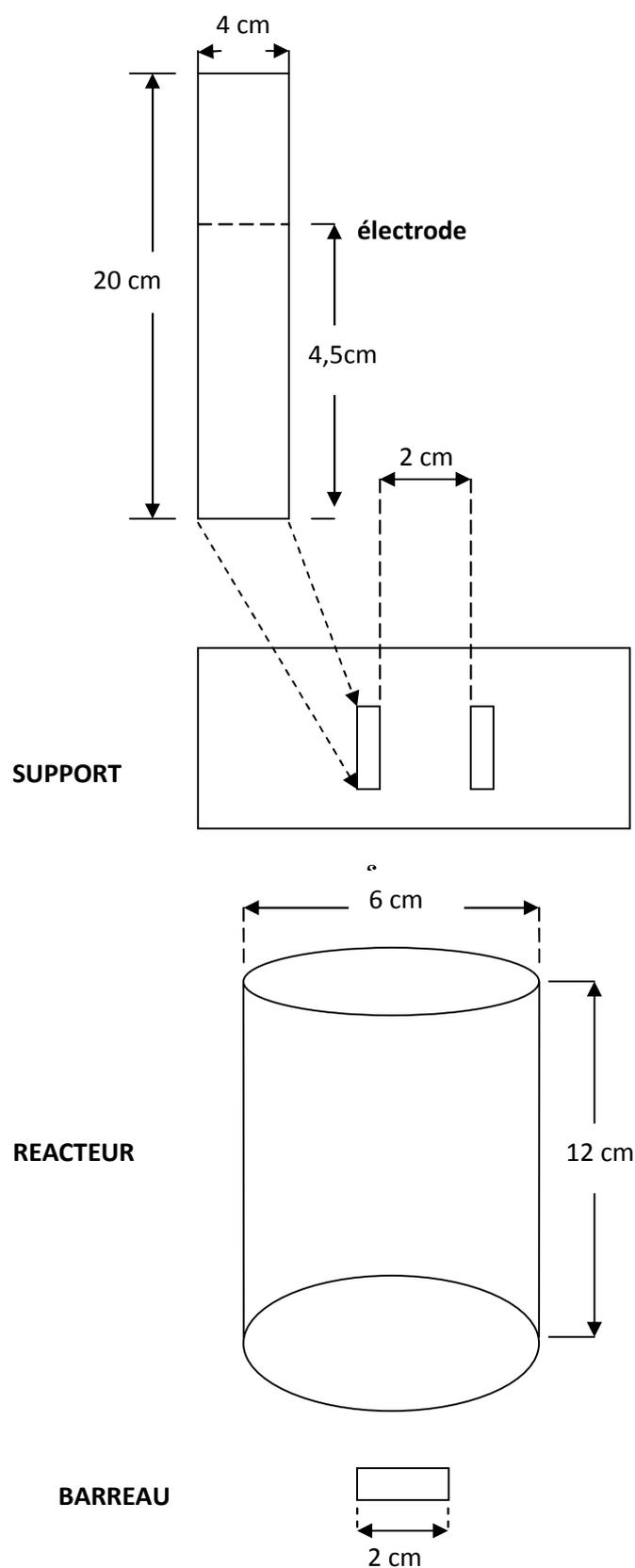


Figure (III.2) : Dimensionnement du dispositif expérimental.

2. Nature des électrodes utilisées :

Les électrodes utilisées dans notre travail sont en aluminium et en fer. Les électrodes en fer fourni par PROMETAL de Miliana, constitue d'un acier doux, de nuance Européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau (III.2) :

Tableau (III.2) :composition chimique de l'acier de type DC06EK.

Elément	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
Pourcentage %	0.042	0.01	0.22	0.009	0.005	0.029	Balance

Les électrodes en aluminium fourni par entreprise nationale d'aluminium de la zone industrielle de la wilaya de Aïnefla, la composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau (III.3)

Tableau (III.3) :Composition chimique d'aluminium.

Elément	Al	Mn	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Ti
Pourcentage %	84	0.50	0.10	0.40	0.45	0.20	0.40	0.15

III.3. Méthodes analytiques :

Les différentes analyses effectuées au cours des essais expérimentaux sont les suivantes :

3.3.1. Le pH :

Les mesures du pH sont réalisés par un pH mètre de type **CRISON BASIC 20**.

3.3.2. La conductivité :

Les mesures de la conductivité sont effectuées à l'aide d'un conductimètre de type **BANTE INSTRUMENT DOS-120W MICROPROCESSOR CONDUCTIVITY METER**.

3.3.3. L'absorbance :

L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre **UV/Visible** type **Geneys 10 UV**.

❖ Principe de la spectrophotométrie UV/Visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert [26].

❖ La loi de Beer-Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 .

On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \text{Log} (I_0/I) \text{ (EqIII.1)}$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I/I_0 \text{ (EqIII.2)}$$

C'est -à-dire que $A = -\text{Log} T$ (EqIII.3)

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \text{ (EqIII.4)}$$

A : est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde

C : (en mol/l) est la concentration de la substance absorbante ;

L : (en cm) est la longueur du trajet optique ;

ϵ : (en $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution.

❖ Le pourcentage de décoloration est calculé à partir de la relation suivante :

$$R \% = X \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \quad \text{(EqIII.5)}$$

Avec :

A_i = Absorbance initiale.

A_f = Absorbance finale.

3.4. Méthodologie :

Notre objectif consiste en la dégradation d'un colorant textile : Bleu de méthylène par électrocoagulation avec des électrodes en aluminium et en fer. Pour réaliser ce travail on a suivi les étapes suivantes :

3.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale du bleu de méthylène :

La solution mère du B.M de concentration 200mg/l a été préparée en mettant la poudre dans un litre d'eau distillée.

La longueur d'onde maximale d'absorption de colorant bleu de méthylène est déterminée par balayage de la solution de colorant de concentration 5 mg/l, dans le domaine 240 à 695nm.

3.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La solution aqueuse du colorant BM est le mélange étudié, cette dernière a été préparée 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 200 mg/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 mg/L). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde maximale égale à 665nm.

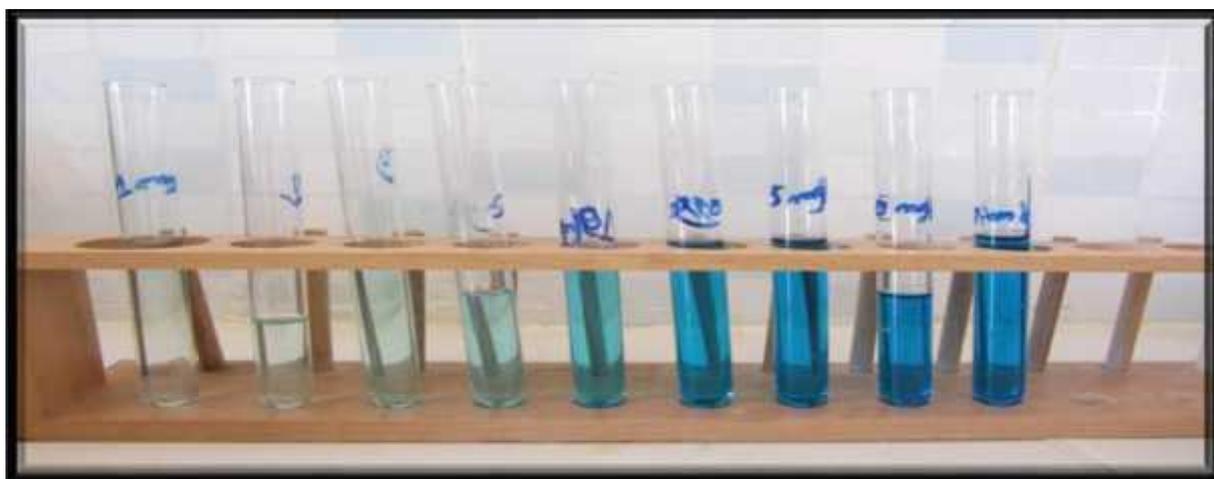


Figure 3.3 : une série de solutions à différentes concentrations [1 ; 25] mg/l.

Les lectures de l'absorbance (A) des différentes solutions permettent de tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$, celle-ci doit obéir à la loi de Beer-Lambert.

3.4.3. Paramètres influençant l'électrocoagulation :

Une étude de l'influence de certains paramètres sur ce procédé fût entamée.

- Influence de la concentration en sel.
- Influence de pH.
- Influence de l'intensité du courant.
- Influence de la distance inter-électrode.
- Influence de concentration en colorant.

1. Influence du temps et la concentration en sel :

L'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium est connue pour réduire la tension U entre les électrodes à une densité de courant constante.

Le temps est un facteur très important dans l'électrocoagulation, c'est au cours duquel qu'on peut déterminer la quantité de coagulant délivrée, ainsi la performance de l'électrocoagulation, autrement dit c'est le temps nécessaire pour avoir un maximum d'élimination. Pour exprimer son effet, on suit le protocole expérimental suivant :

Protocole expérimental :

Dans ces expériences, une prise d'essai de 200 ml de l'eau à traiter (eau colorée) est disposée dans la cellule d'électrolyse. Les deux électrodes (en fer ou en aluminium) après les avoir nettoyées (voir Annexe) et pesées, sont plongées dans le réacteur, et fixées l'une à côté de l'autre à une distance de 2 cm. Ensuite elles sont reliées à un générateur de courant à l'aide des fils électriques, à travers un ampèremètre et un voltmètre, réglé à une intensité de courant de 1 A et d'une tension de 26 V pendant un temps d'électrolyse égale à 100 min. La solution est maintenue à une agitation. À la fin de chaque expérience, on prélève un échantillon d'environ 5 ml à l'aide d'une pipette. Les mesures du pH et de la conductivité sont effectuées immédiatement. Les échantillons prélevés pour l'analyse de l'absorbance sont alors centrifugés dans une centrifugeuse à une vitesse de 3000 tr/mn pendant 15 min, pour éliminer la turbidité de la solution. Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai, on doit les sécher avec un papier absorbant après, on les pèse.

Dans le cas d'augmentation de la chaleur, on met le bécher dans une eau froide pour maintenir la température à 22°C (température ambiante).

2. Influence de pH sur l'EC :

Le pH initial est l'un des principaux paramètres jouant un rôle important dans l'efficacité de l'EC. Pour démontrer son effet sur la dégradation du bleu de méthylène de concentration 10 mg/l, le pH de l'effluent est ajusté entre 2 et 12, on ajoutant un acide (acide chlorhydrique (1N)) ou une base (la soude (1N)). Le temps de traitement électrochimique est fixé à 75 minutes avec une concentration de NaCl 1 g/l pour l'aluminium et 0.5 g/l pour le fer, un courant imposé de 1 A et la distance entre les électrodes est de 2 cm.

3. Influence de l'intensité du courant :

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en électrocoagulation [44], spécifiquement pour la cinétique de décoloration. Pour étudier l'effet de l'intensité de courant sur la dégradation du colorant de concentration 10 mg/l, une série d'expériences a été effectuée, les paramètres suivants sont maintenus constants : pH=5., temps

d'électrocoagulation $t_{EC} = 75$ min, et la distance inter-électrode $d = 2$ cm, l'intensité du courant a été variée de 1 à 3A.

4. Influence de la distance inter-électrode :

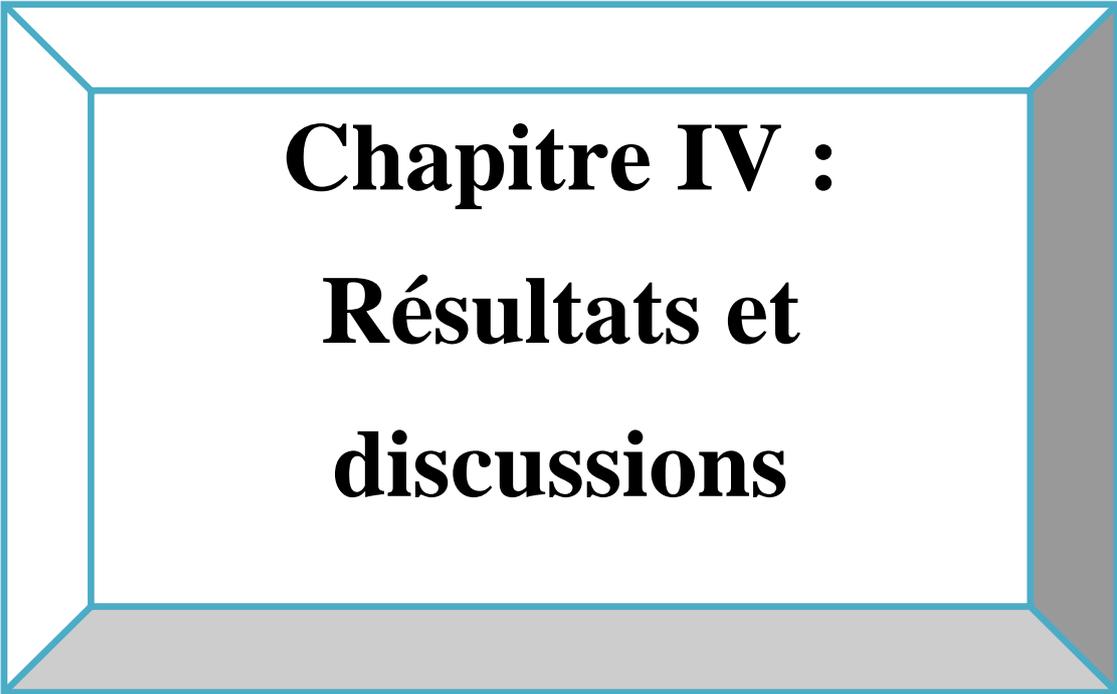
Parmi les paramètres influençant l'électrocoagulation, la distance inter-électrode.

Pour exprimer son effet, on fait varier la distance inter-électrode de 1 à 3 cm. Nous avons fixé l'intensité de courant 2A pour l'aluminium et 1A pour le fer avec une durée de traitement de 75 min et la concentration initiale du colorant 10mg/l.

Nous avons exclus les distances inférieures à 1cm, à cause du risque provoqué des courts circuits suite à l'accumulation des floes.

5. Influence de concentration en colorant :

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du colorant lors du traitement par l'EC, une série de solutions de concentrations bien déterminées 5, 10 et 50 mg/l a été étudiée, en gardant tous les autres paramètres fixés, à savoir : la teneur en sel, le pH initial de la solution et la distance séparant les électrodes, pour les deux types d'électrodes utilisés dans 200ml de solution.



Chapitre IV :
Résultats et
discussions

IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances du procédé d'EC, pour la dégradation d'un colorant simulé de l'industrie de textile (bleu de méthylène).

Comme nous l'avons vu précédemment, l'EC est une méthode électrochimique qui permet de faire varier les paramètres suivants : la conductivité, le pH de la solution, la densité du courant, la distance inter-électrode et la concentration en colorant. Les expériences ont été réalisées pour examiner les effets des paramètres de fonctionnement du procédé sur l'efficacité d'élimination de la couleur en termes d'absorbance.

IV.2. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale :

La longueur d'onde maximale de l'absorption du colorant bleu de méthylène est $\lambda_{\max}=665\text{nm}$. (Voir le tableau 1 dans l'annexe).

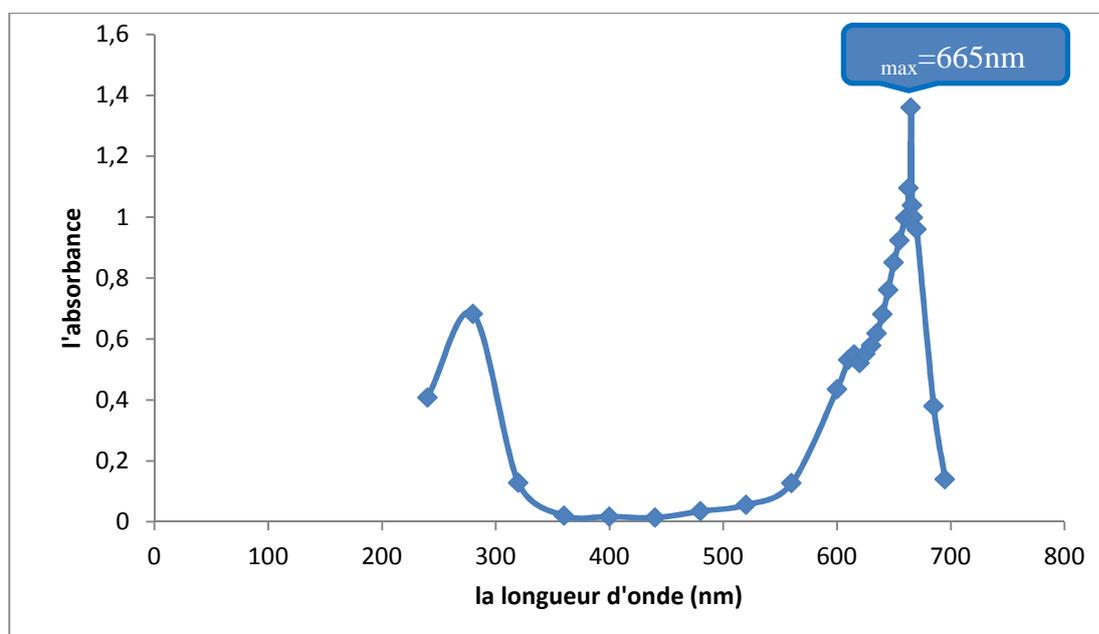


Figure (IV.1).spectre de bleu de méthylène

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 665 nm, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

IV.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène est présentée ci-dessous :(voir le tableau 2 dans l'annexe).

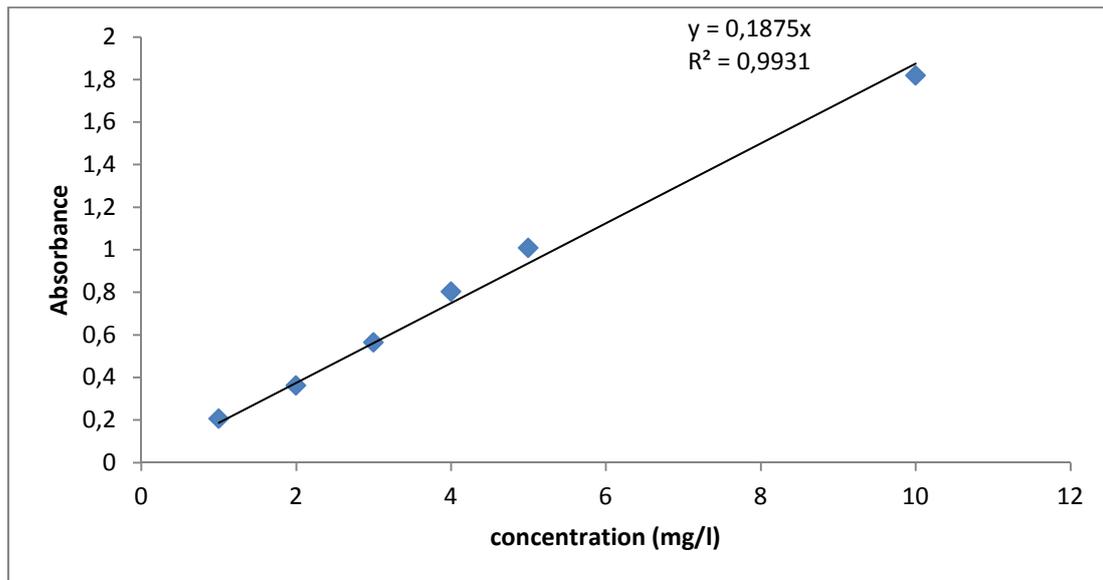


Figure (IV.2) : courbe d'étalonnage de BM

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer– Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

IV.4. Description visuelle du procédé :

Les phénomènes remarqués pour toutes les expériences sont :

- Dégagement des bulles de gaz d'oxygène à l'anode suivant la réaction :

$$4\text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad (\text{Eq IV.1})$$
- Dégagement des bulles de gaz d'hydrogène à la cathode suivant la réaction :

$$2\text{H}^+_{\text{(aq)}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad (\text{Eq IV.2})$$
- Une formation d'une quantité de mousse à la surface de la solution à traiter.
- Présence d'une coloration rouille pour les électrodes en fer.
- Dans les expériences avec les électrodes en fer, nous avons constaté aux premières minutes de la réaction, un trouble vert jaunâtre, peu de temps après, le colorant se clarifiait avec formation de boues de couleur brun-orangée (couleur de rouille).
- Les couleurs vert-jaunâtre et brun orangé peuvent probablement être attribuées à la présence des hydroxydes ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) et ferriques ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) dans la solution [44], donc cela confirme la présence des deux états d'oxydation.
- A la fin de l'opération, on observe un dépôt de flocons sur l'anode. Ces flocons sont de couleur verte qui est due à la présence de $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.
- Formation de petite quantité de boue qui décante à la fin de l'essai [57].

IV.5. Dégradation de bleu de méthylène par électrocoagulation :

IV.5.1. Paramètre influençant l'électrocoagulation :

IV.5.1.1. Influence de la concentration de NaCl :

Rappelons que le chlorure de sodium, utilisé en tant qu'électrolyte support, est nécessaire au bon déroulement d'une réaction d'électrocoagulation, en empêchant la formation de dépôts sur la surface de l'anode et en accélérant la dissolution de celle-ci et donc la cinétique de réaction.

Les résultats expérimentaux de la dégradation du bleu de méthylène sont présentés sous forme d'abattement de la coloration qui est exprimé en pourcentage (%). les résultats obtenus sont portés dans les tableaux 3-6 pour l'aluminium 7-10 pour le fer en annexe et les tableaux (IV.1), (IV.2). Les courbes établies sont représentées par les figures(IV.3), (IV.4) et (IV.5)

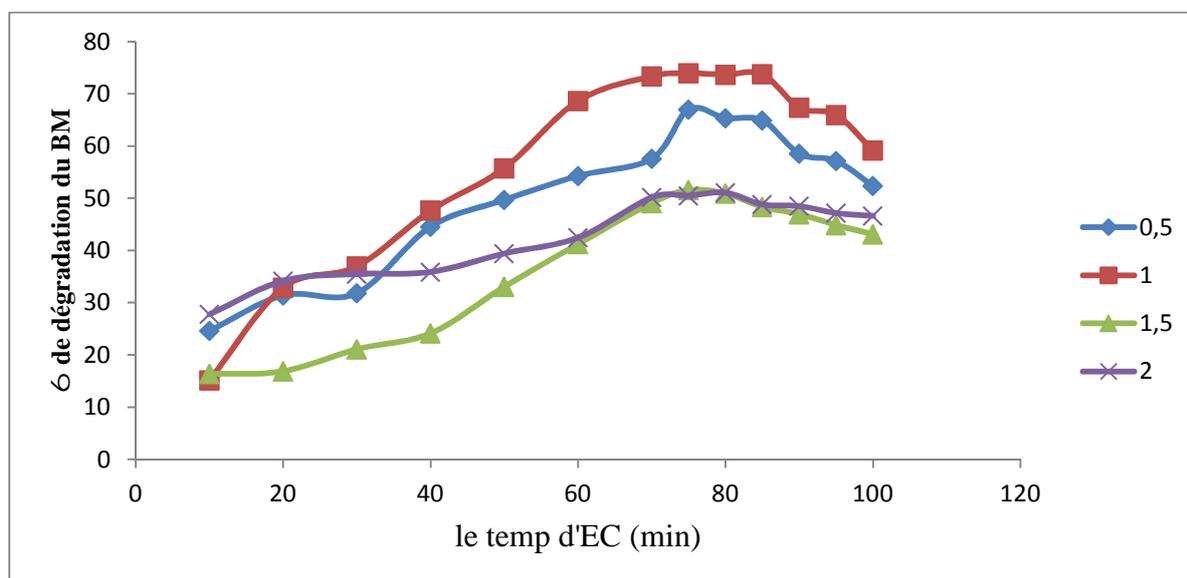


Figure (IV.3) : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentrations de NaCl. (électrode en aluminium)

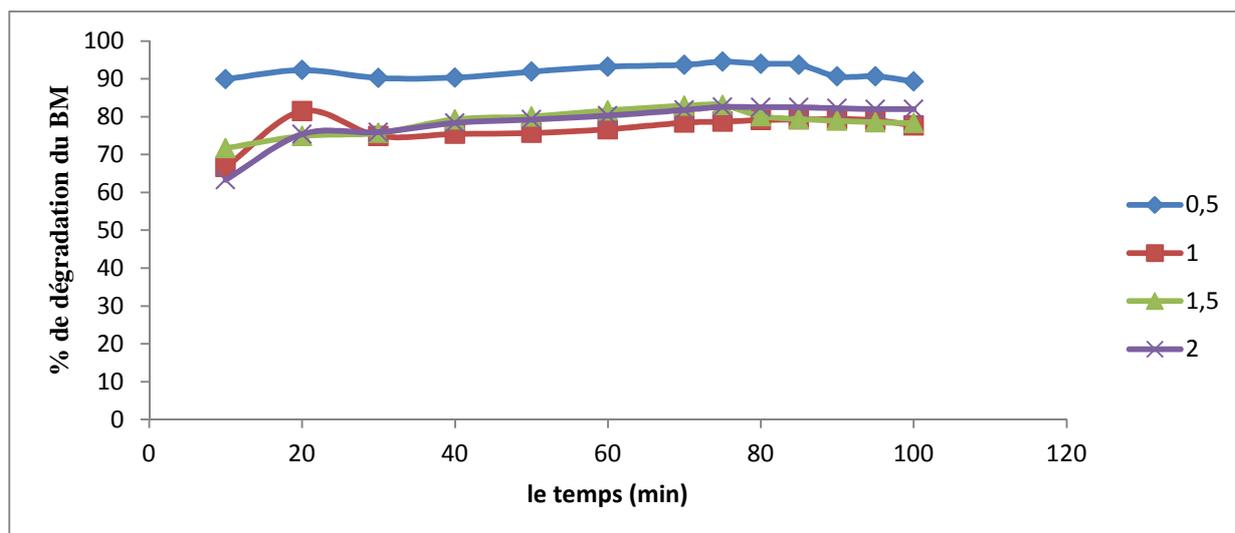


Figure (IV.4): Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentrations de NaCl (électrode en fer).

Tableau (IV.1) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de la teneur en sel (électrode en aluminium).

[NaCl]g/l	0.5	1	1.5	2
Cond _i (μs/cm)	820	1302	2330	3210
Cond _f (μs/cm)	1650	2500	3790	5530
A	0.618	0.488	0.907	0.927
R %	66.99	73.93	51.55	50.48

Tableau (IV.2) : évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction de la teneur en sel (électrode en fer).

[NaCl]g/l	0.5	1	1.5	2
Cond _i (μs/cm)	825	1306	2335	3214
Cond _f (μs/cm)	1657	2510	3792	5533
Abs	0.102	0.399	0.344	0.326
R %	94.55	78.68	81.62	82.58

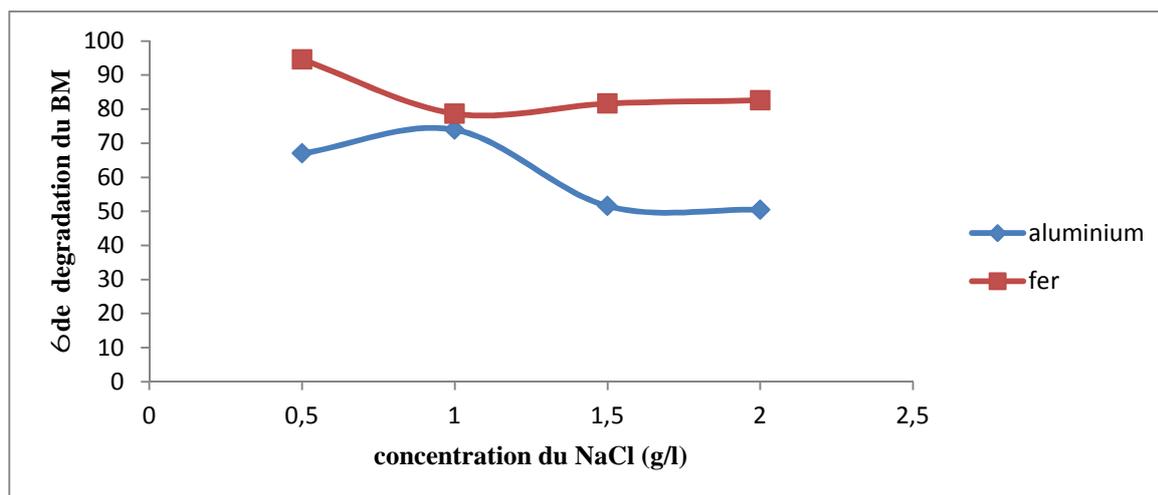


Figure (IV.5) : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la concentration du NaCl (électrode en aluminium et en fer).

L'augmentation de la conductivité par l'ajout de chlorure de sodium est connue pour réduire la tension U entre les électrodes à une densité de courant constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée [58, 59, 60, 61, 62]. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes ($E = UIt/V$), devrait donc diminuer. Le choix du chlorure de sodium découle du fait que les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions [59,63]. L'ion chlorure Cl^- est considéré l'élément le plus réactif, il s'oxyde facilement en solution aqueuse [44].

Les figures (4.3) et (4.4) montrent la cinétique de l'abattement de la décoloration, il apparaît qu'au cours de dix premières minutes de l'électrocoagulation (cas de l'électrode de fer), on a un considérable abattement de 89 % de la couleur. L'augmentation rapide de la vitesse d'abattement pourrait être liée à une concentration critique du coagulant dissous, cela permet de déstabiliser les particules de la solution et conduit à la formation des floccs plus dense. L'augmentation du temps d'électrolyse donne de meilleurs résultats dont l'efficacité de traitement peut atteindre 74 % pour l'aluminium et 94,55 % pour le fer après 75 minutes de traitement.

Un accroissement du temps d'électrolyse ne conduit pas à une amélioration notable de l'efficacité de traitement, par conséquent le temps optimal de l'EC est environ 75 min dans ce genre de traitement.

La figure (IV.5) montre l'évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la concentration du NaCl (électrode en aluminium et en fer). On remarque qu'un abattement de la

coloration après 75min pour les électrodes en aluminium avec une dose de sel de 1g/l conduit à une amélioration de l'efficacité de dégradation de 73.93% ensuite un palier constant.

Par contre, avec les électrodes en fer, des taux d'efficacité de l'ordre de 94.55% sont obtenus avec une teneur en sel de 0.5g/l.

Une salinité supérieure ne semble pas apporter des gains d'efficacité et dans la gamme de salinité étudiée, un apport supplémentaire en sel a un effet négatif sur l'efficacité du procédé puisqu'une diminution est enregistrée (de 94.55% à 82 % pour 2 g/l).

D'une manière globale, le traitement par EC a donné des résultats excellents avec l'utilisation des électrodes en fer avec une salinité très faible de l'ordre de 0.5g/l en 75min.

4.5.1.2. Influence du pH :

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation. L'importance de l'influence du pH sur la performance des procédés électrochimiques a été mise en évidence et peut s'expliquer par la nature des espèces hydroxylées formées qui permettent d'adsorber les colorants pour des valeurs de pH déterminées.

Dans notre cas, l'influence du pH initial sur l'élimination de la coloration est illustrée pour une densité de courant et une conductivité initiale fixées. Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux(IV.3), (IV.4) . Les courbes établies sont représentées par la figure (IV.6) :

Tableau (IV.3) :évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction du pH (électrode en aluminium).

pH _i	2	4	5.67	7	8	10	12
pH _f	4.26	8.91	8.70	8.87	8.73	8.98	10.29
A	1.224	0.661	0.488	0.996	0.961	0.659	0.927
R%	34.61	64.69	73.93	46.79	48.66	64.80	50.48

Tableau(IV.4). évolution du taux de dégradation de bleu de méthylène en fonction du pH (électrode en fer).

pH _i	2	4	5.67	7	8	10	12
pH _f	7.56	9.90	10.26	9.98	9.76	9.35	11.77
A	0.445	0.325	0.102	0.512	0.423	0.406	0.260
R%	76.23	82.64	94.55	72.65	77.40	78.31	86.11

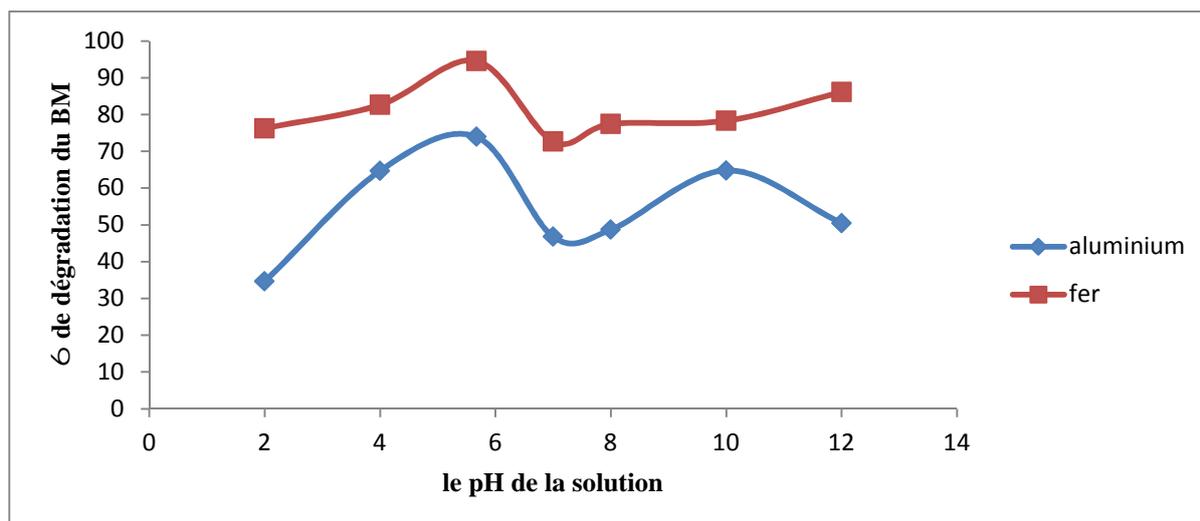


Figure (IV.6) : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du pH.

La figure (IV.6) montre également l'abatement de la décoloration en fonction du pH initial.

On observe un maximum de dégradation de 73.93% (pour l'aluminium) et de 94.55% (pour le fer) est obtenue pour un pH = 5.83 (pH de l'eau colorée).

Nous remarquons que le pH augmente régulièrement au cours du processus d'électrocoagulation jusqu'à un pH très basique. Cette augmentation du pH est due à la formation à la cathode d'ions hydroxydes provenant de la réaction de réduction des molécules.

A pH neutre, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est la forme prédominante de l'aluminium comme il est montré dans les figures (II.2) et (II.3) dans les chapitres II, et présente une solubilité minimale [35], par conséquent un bon agent adsorbant.

D'autre part, l'efficacité du traitement chute à partir du pH = 6 et pH = 10 (milieu basique) pour l'aluminium. Par conséquent, cela peut être expliqué qu'à pH = 10, les floccs de l'hydroxyde d'aluminium sont moins réactifs et la floculation est moins efficace, avec la formation des floccs de petite taille, ce qui provoque la formation d'un dépôt sur l'anode (encrassement de l'anode) et l'augmentation de la chute ohmique.

Nous pouvons conclure qu'à ces pH, la majorité des complexes de fer (coagulants) sont formés et ce sont les pH optimaux pour l'électrocoagulation dans ce cas. Aux pH acides, les protons dans la solution sont réduits en H_2 à la cathode et la même proportion des ions hydroxydes ne peut pas être formée, ces bulles de gaz recueillant les polluants à la surface de la solution [44]; De même, lorsque le pH est augmenté à partir de 10 (électrode en Al), le taux des ions hydroxydes augmente, quelque ions hydroxyde sont probablement oxydés à l'anode et cette action aussi empêcherait la production des ions Al^{3+} ; ainsi la décoloration diminue.

Plusieurs auteurs ont enregistré des pourcentages élevée avec les électrodes en fer dans des gammes semblable entre 5-8[44] ou entre 6-9 selon le colorant donc par ailleurs, il semble que l'utilisation d'électrodes de fer conduit aux meilleurs résultats.

IV.5.1.3. Influence de l'intensité du courant :

La densité de courant est jugée comme un paramètre essentiel en EC, spécifiquement pour la cinétique d'abattement de décoloration [64,65,66,67,68]. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation.

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux (IV.5),. Les courbes établies sont représentées par la figure (IV.7) :

Tableau (IV.5) :variation de taux de dégradation en fonction de l'intensité du courant (électrode en aluminium et en Fe)

électrode	I(A)	0.5	1	2	3
Al	Abs	1.586	0.488	0.340	0.655
	R%	15.27	73.93	81.84	65.01
Fe	Abs	0.530	0.102	0.499	0.496
	R%	71.69	94.55	73.34	73.50

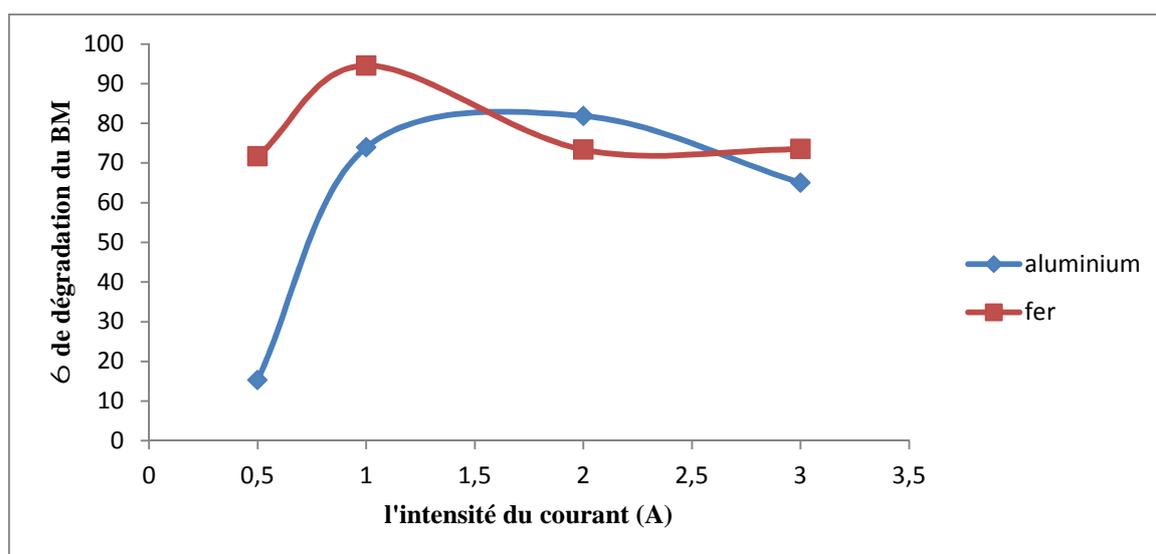


Figure (IV.7) : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de l'intensité du courant.

La figure (IV.7) montre qu'à plus faible intensité du courant 1 A, 94,55% de coloration a été dégradée pour l'électrode de fer, contrairement, pour une intensité du courant de 2 A, on a une réduction de la coloration de 81,84 % (augmentation du rendement) pour l'électrode d'aluminium, cet écart peut être expliqué par la loi de FARADAY donc une augmentation de l'intensité de courant implique une augmentation de la quantité du coagulant (Al^{3+} ou Fe^{3+}) produite par la dissolution de l'anode en aluminium. En effet, la quantité de coagulant produite à un temps fixe, dans la cellule d'électrocoagulation est liée au volume de la solution. Donc la présence du coagulant en solution contribue à une augmentation d'efficacité de réduction de coloration. Les résultats obtenus ont prouvé que l'augmentation de l'intensité de courant conduit à améliorer l'efficacité de traitement, ce qui est également énoncé dans la littérature [47].

On est arrêtée à une intensité de 3 A car il est également recommandé de limiter l'intensité de courant afin d'éviter l'évolution excessive de l'oxygène aussi bien d'éliminer d'autres effets nuisibles, comme la génération de chaleur [47].

Selon nos expériences, une intensité de courant de 2 A semble être suffisante pour une meilleure floculation électrolytique et par un maximum d'abattement de décoloration 81,84 % pour l'aluminium.

Une intensité de courant de 1 A semble être suffisante par un maximum d'abattement de décoloration 94,55% pour le fer.

IV.5.1.4. Influence de la distance inter-électrode :

La distance inter électrode est aussi un paramètre important à déterminer puisqu'il définit le volume relatif d'électrolyte par unité de surface de l'électrode. De plus, ce paramètre influence

directement la chute ohmique dans l'électrolyte car celle-ci augmente avec la distance entre électrode.

Pour une intensité donnée, cette chute ohmique peut être réduite soit en rapprochant les électrodes, soit en utilisant une surface plus importante, ou en augmentant la conductivité de la solution [44].

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux (IV.6). Les courbes établies sont représentées par la figure (IV.8) :

Tableau (IV.6) : Variation des taux de réduction en fonction de la distance inter-électrode (électrodes en aluminium et en Fe).

électrode	d(cm)	1	2	3
Al	Abs	0.571	0.340	0.692
	R%	69.50	81.84	63.03
Fe	Abs	0.394	0.102	0.182
	R%	78.95	94.55	90.28

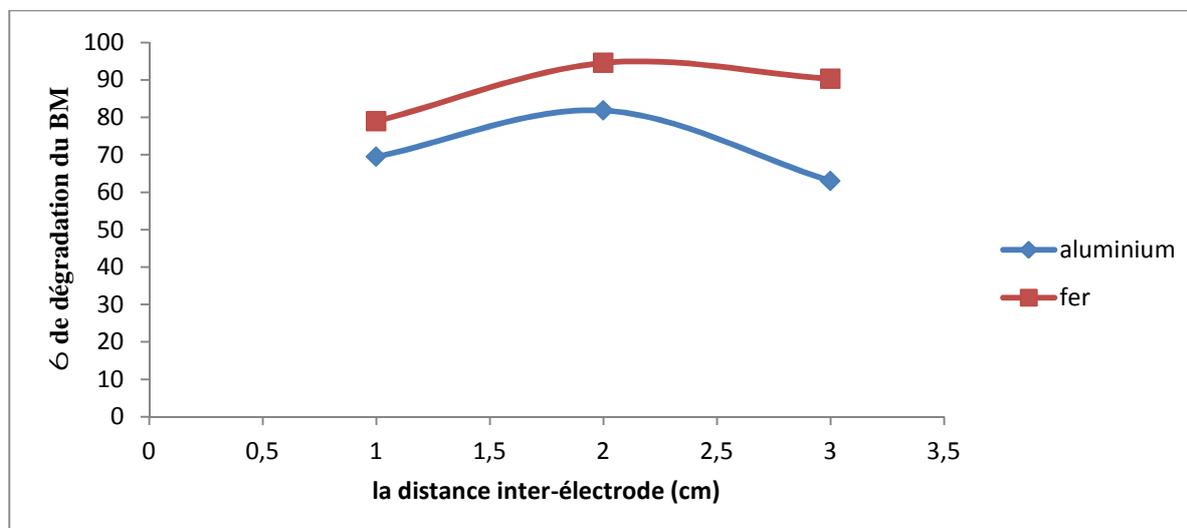


Figure (IV.8): Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la distance inter-électrode.

Il apparaît que les distances supérieures à la distance inter-électrode de 2 cm engendrent des variations négatives dans la cinétique de décoloration. Il y a ralentissement dans celles-ci mais aussi une diminution du taux maximal d'élimination des colorants, donc elle passe de 81.84% 63.03 % pour l'aluminium et de 94.55% à 90.28% pour le fer. .

Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit de 2cm entre l'anode et la cathode, elle sera donc maintenue à cette valeur pour la suite de l'étude. Cette distance (2cm) est celle est généralement recommandée par plusieurs auteurs [58].

4.5.1.5. Influence de la concentration en colorant :

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux (IV.7). Les courbes établies sont représentées par la figure (IV.9) :

Tableau (IV.7):variation des taux de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant (électrodes en aluminium et en Fe)

électrode	[BM] mg/l	5	10	50
Al	C(mg/l)	0.149	0.340	1.058
	R%	79.67	81.80	28.36
Fe	C (mg/l)	0.166	0.102	0.540
	R%	88.77	90.40	42.24

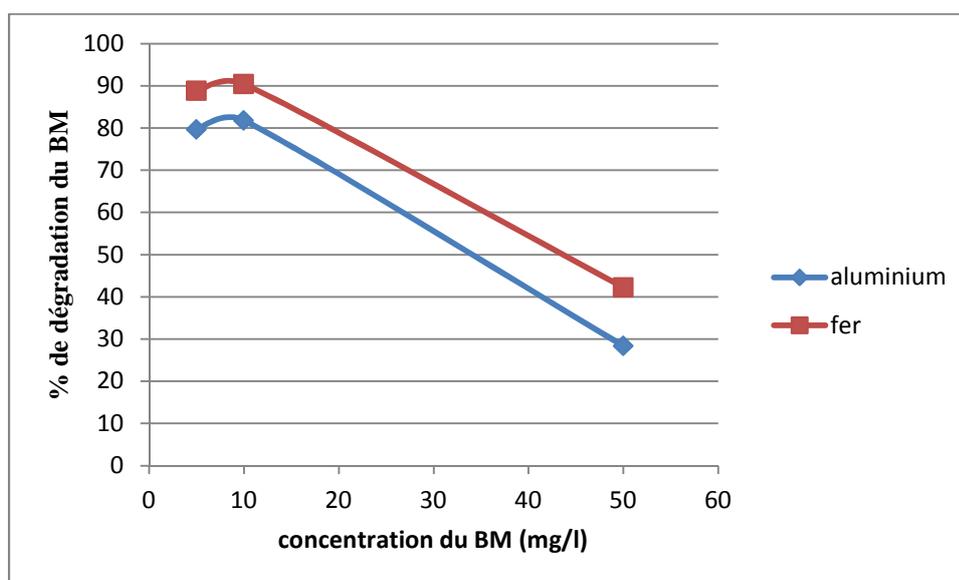


Figure (IV.9) :Évolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction de la concentration initiale du colorant

Pour des faibles concentrations en colorant, on obtient une meilleure décoloration, avec les électrodes d'aluminium et de fer .Il apparait que le traitement de solution de plus en plus colorées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination, ce qui est normal. Ceci peut être dû à la formation insuffisante des complexes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de colorants présent à une concentration élevée de 50 mg/l.

Le traitement par EC s'avère très efficace et aboutit à des taux d'élimination des colorants dépassent 80% pour l'aluminium et 90 % pour le fer et cela pour les faibles concentrations.

La dégradation du bleu de méthylène est possible par le procédé d'électrocoagulation. Les paramètres de réduction sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.8) : Les paramètres de dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'électrocoagulation.

Le temps d'électrocoagulation	75 minutes
Le pH le l'eau traitée	5,83 6
L'intensité du courant	1 A pour Fe et 2 A pour l'Al
La distance inter-électrode	2 cm
La concentration du colorant	De 5 à 10 mg/l (faible concentration)

IV.5.2. Le rendement faradique et la quantité d'électricité consommée :

1. Le rendement faradique :

Le rendement est donné par la relation suivante :

$$R = \frac{m_e}{m_{thé}} \cdot 100$$

2. l'énergie consommée :

$$E = \frac{I \cdot U \cdot t_E}{V}$$

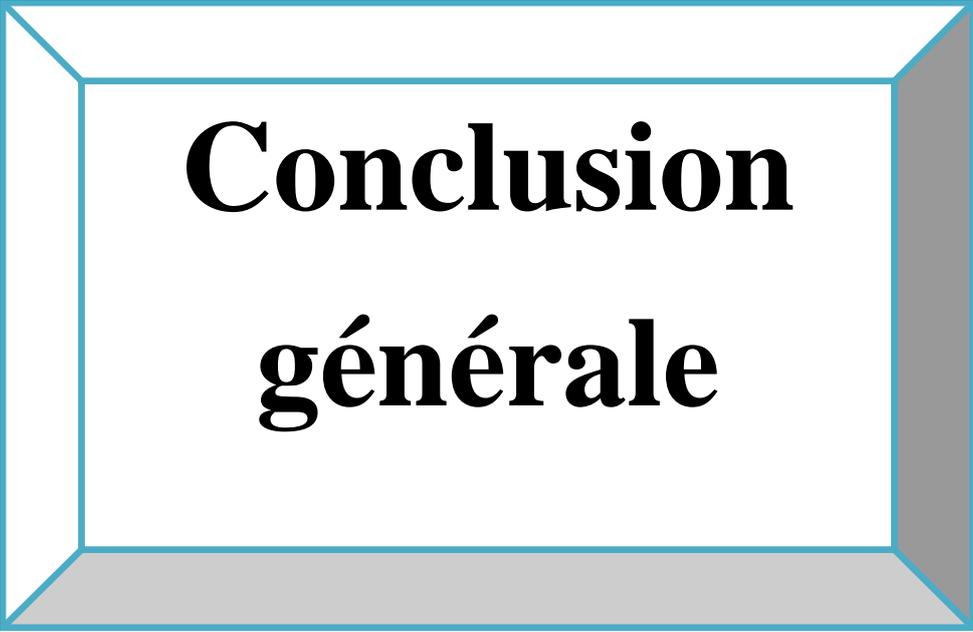
✓ la masse théorique :

$$m_{thé} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F}$$

✓ la masse: expérimentale anodique

$$m_{exp} = m_1 - m_2$$

	Al	Fe
$m_{\text{thé}} \text{ (g)}$	0.84	1.30
$m_{\text{exp}} \text{ (g)}$	0.5	1.1
R (%)	59.52	84.61
E (KW.h/m ³)	162500	162500



**Conclusion
générale**

Ce travail avait pour objectif l'étude de la dégradation d'un colorant bleu de méthylène présent dans les effluents des industries textiles par le procédé d'électrocoagulation.

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soit des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés.

Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides chargés en métaux lourds, colorants, matière organique et colloïdes. L'avantage par rapport à la coagulation-floculation chimique est que les floes sont plus compacts et par conséquent les boues produites sont en quantité plus faible.

La dégradation du colorant par électrocoagulation, s'est avéré être très efficace pour l'abattement de la décoloration, on a obtenu des résultats de traitement très satisfaisantes avec des rendements d'abattement supérieur à 90%.

En électrocoagulation les phénomènes suivants sont observés :

1. Dégagement des bulles de gaz d'oxygène à l'anode.
2. Dégagement des bulles de gaz d'hydrogène à la cathode.
3. Présence d'une coloration rouille pour les électrodes en fer.

L'influence des cinq paramètres à savoir la teneur en sel (NaCl), le pH, l'intensité du courant I, la distance inter-électrodes et la concentration en colorant a été étudié sur l'efficacité de la décoloration. Les résultats des essais réalisés, permettent de déduire que l'application du procédé (EC) donne des rendements d'élimination des colorants très satisfaisants.

Les résultats des paramètres optimisés sont :

- 📌 les meilleurs rendements de décoloration sont obtenus au bout de 75min.
- 📌 La production des ions hydroxydes (OH^-) au voisinage de la cathode fait que le pH augmente régulièrement au cours du processus, le pH optimal doit se situer à 6
- 📌 l'intensité du courant est de 1 A pour les électrodes en fer et de 2 A pour l'aluminium
- 📌 la variation de la distance inter-électrode montre que : plus la distance est grande plus le temps nécessaire pour la dégradation est important, on a cité la distance optimale entre l'anode et la cathode, pour notre cas est égale à 2cm.
- 📌 Pour des faibles concentrations en colorant 10mg/l, on obtient une meilleure décoloration avec les électrodes de fer et d'aluminium.

En fin en déduire que les niveaux les plus élevés de décoloration sont obtenus avec des électrodes en fer avec un taux de décoloration presque de 95 %.

A titre de **perspectives**, d'autres travaux peuvent être envisagés :

- Etude comparative avec d'autres techniques de traitement telles que, la coagulation floculation chimique.
- La réalisation d'essais à l'échelle laboratoire en régime continu puis à l'échelle pilote afin de tester à long terme l'efficacité du procédé EC ainsi que la durée de vie des électrodes.
- Etude et caractérisation de la boue formée lors du traitement par EC.

Références bibliographiques

- [1] :N. Barka « l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel » Thèse doctorat. Université Agadir (Maroc). (2008).
- [2] :Oubagha Noura « décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants » mémoire de magister, université Mouloud Mammeri- Tizi ouzou, 2011.
- [3] : TIR Mohamed, « Utilisation des techniques électrochimique dans le traitement des emulsions Hydrocarbures/eau) ».Thèse de Doctorat, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Universités de M'hamedBougara-Boumerdès, 2009.
- [4]:M.Capon, C.Valette, V. Courilleau Chimie des couleurs et des odeurs , éditions Cultures et Techniques .1993
- [5]:Elodie ZawlotzkiGuivarch «Traitements des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétique » thèse de doctoura, l'université de Marne –la-vallé.2004
- [6] :NaitMerzougNesrine « Application des tiges des dattes dans l'adsorption de polluants organiques »mémoire de magister,Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras,2014.
- [7] : M.Capon, V.Courilleu, C.Valette Chimie des couleurs et des odeurs , Nantes, Culture et Technique.1999
- [8]:R.Perrin, J.P.Scharff, «chimie industrielle» 2^{ème}EdditionDunod, Paris,1991.661
- [9]: U.Pagga, D.Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [10] :N. Djebbari, A. Benkerrou. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia (2016).
- [11] :N.BOUKAOUS. «Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée». Université d'ANNABA. (2014)
- [12]: (INRS), Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4^{ème}trimèstre, 2004.
- [13]: D.pokhrel, T.Viraraghavan, «treatment of pulp and papermill waste water, Sci, Totazle environ, 333(1-3), 37-58, (2004).
- [14]:N.Bouanimba, «Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂», Thèse de doctorat, Université de Constantine-Algérie(2014).

Références bibliographiques

- [15] : D.Chebli « Traitement des eaux usées industriels : dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique » mémoire doctorat, Université Ferhat Abbas ,2012.
- [16] : (errais, 2011) (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg , France , p75-86
- [17]:S.Guettari, «Élimination d'un mélange de colorants par les procédés d'oxydation avancée», Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf-Algérie (2014).
- [18] : A.Abdessemmed, «Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif par des méthodes photochimiques en milieu aqueux », mémoire magister, Université Mentouri-Constantine-Algérie(2009)
- [19]: (Salleh et al, 2011) Salleh M A M, Mahmoud D K, Karim W A, Idris A, (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review, Desalination, Vol 280, P1-13.
- [20] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: «Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents»: A review; Journal of Hazardous Materials 177, 70–80.(2010)
- [21] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal» 162 , 250–256.(2010)
- [22] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials» 164, 53–60. (2009)
- [23] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». Journal of Quantum Information Science 1, 69-72.(2011)
- [24] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64, 693–697.(2006)
- [25] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » Clays and Clay Minerals 36,214-224.(1988)
- [26] P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999)
- [27] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. JhonLibbeyEurotext (2000)
- [28] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium,

Références bibliographiques

- thermodynamics and kinetic studies.» *Chemical Engineering Journal* 171,1246-1252. (2011)
- [29] Manahan S.E; 1994; Lewis publishing; 6eédition; Atlanta;GA; USA.
- [30] Willmott N.J., J.T. Guthrie et G. Nelson; 1998;The biotechnology approach to colour removal from textile effluent; *J. Soc. Dyers Colour*; 114, 38-41
- [31]Pagga U. et D. Brown; 1986; The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests; *Chemosphere*; 15; 479-491
- [32] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th: *Chim. : Virginia polytechnic institute and state university*: 1992, 193 p.
- [33] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leuco molachite green. *Mutation research*, 2002, 506-507, 55-63.
- [34]: C.Raghavacharya, *chem. Eng. World* 32.1997.53-54
- [35]: V.Calabro, G.Pantano, R.Kang, R.Molinari, E.Drioli, Experimental study on integrate membrane processes in the treatment of solution simulating textile effluents, *Energy and exergy analysis, Desalination* ,78,1990.257-277
- [36]:W.W.Eckenfelder, *gestion des eaux usées urbaines et industrielles*, édition Technique et documentation (la voisier) ; 1965-1982.
- [37] OUBAGHA Noura (2012), Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Mémoire de Magister. université de Tizi Ouzou.
- [38]CHEN G (2004), *Etrochemicaltechnology in wastewatertreatment*, *Sep purify Techno* 38.1, 11-41
- [39].PATERMARAKIS.G and FOUNTOUKIDIS. E., (1990). Disinfection of water by electrochemical treatment. *Wat. Res.*, 12; 1491-1496.
- [40]ZONGO-I., (2009), Étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse Doctorat INPL ; École Doctorale RP2E, 224p
- [41] DAGHRIR R, «Développement d'un procédé hybride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructurescommunautaires», Mémoire présente pour l'obtention du grade de maitre ès sciences, universitéQuébec, 2010.
- [42] M.Bennajah : *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulationélectroflottation en réacteur air lift*. Thèse de Doctorat en Génie des procédés et de l'environnement. Institut national polytechnique de Toulouse, 2007, pp10-13.

Références bibliographiques

- [43] V.Pallier : Elimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Thèse de Doctorat en Chimie et microbiologie de l'eau. Université de Limoges, 2008, 241p
- [44] :Lemlikchi Wahiba « elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédé d'oxydation et de co-précipitation »thèse du doctorat , université Mouloud Mammeri-Tizi ousou, 2012.
- [45] : L'OMS" Les stations d'épuration d'effluents domestique", juin, 1990.
- [46] : CHATOU, «Performance d'électrocoagulation pour l'épuration d'une émulsion d'huile de coupe», MEFENSH, p553, 2005.
- [47] : TIR Mohamed, « Utilisation des techniques électrochimique dans le traitement des emulsions Hydrocarbures/eau) ».Thèse de Doctorat, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Universités de M'hamedBougara-Boumerdès, 2009.
- [48] Chen X., G. Chen et P.L. Yue (2000) Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. Journal of Environmental Engineering, 126, 858-863.
- [49] Daneshvar N., A. Oladegaragozeet N. Djafarzadeh (2006) Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. Journal of Hazardous Materials. 129, 116-122.
- [50] Sanchez -Calvo L., J.P. Leclerc, G. Tanguy, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan et F. Lapiquea (2003) An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. Environmental Progress,22(1),57-65.
- [51]]Cames M.C., G. Tanguy, J.P. Leclerc, L. Sanchez-Calvo, G. Valentin, A. Rostan, P. Muller et P. Lapique (2001) Design rules of a pilot cell for treatment of concentrated liquid wastes by electrocoagulation-electroflotation. 6thWorld Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australie, pp. 23 -27 .
- [52] C.Guohua: Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2004, 38, pp 11-41.
- [53]:Hosni A.Y,1996.séparating oil from oil water emulsions by électroflotation technique .septechnol 6:9-17.
- [54] O.Annane : Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Thèse de Magister en Chimie de l'Environnement .Université de Tizi-Ouzou, 2011, pp33-54.
- [55] : GOUSMI Nawel « Etude paramétrique du traitementde microémulsions d'huile de coupepar le procédé d'électrocoagulation » mémoire de magister, UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE-alger,2011

Références bibliographiques

- [56]:AMEZIANE N, KHENNOUSSI A et BENAABIDATE L, « effet de l'épuration par électrocoagulation sur la pollution des effluents de l'hôpital Mohamed V de Meknès », EurSciJournal, vol 9, n° 36, p 291-308, 2013.
- [57] :Malika Aoudjehane, Malika Rezzouk, Amara Kellil, Yves Aurelle et Christine Guigui « Étude comparative de l'électrocoagulation et de lacoagulation flocculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe » Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement,2010
- [58] :S.KHaldi, W.Lemlikchi, H.Lounici, M.O.Mecherri, N.Mameri, traitement des eaux textiles par électrocoagulation bipolaire en utilisant les électrodes d'aluminium, 3^{ème} séminaire scientifique et technique sur l'environnement, Faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques et le laboratoire des eaux, 5-6juin2006,UMMTO, tizi-ouzou
- [59] : Lemlikchi W, Mecherri M.O, SHarrock P, élimination de rouge disperse C.I.167 par hydroxyapatite en solution aqueuse : co-précipitation ; journée de chimie de Annaba-JNCA'10.Annaba,10-11Octobre 2010, thème : chimie analytique et environnement .
- [60] : Lemlikchi W, Mecherri M.O, SHarrock P, élimination de rouge disperse C.I.167 par hydroxyapatite en solution aqueuse : co-précipitation ;deuxième journée nationales des génie des procédés Tlemcen 03-04/11/2010.
- [61] : Lemlikchi W, Mecherri M.O, SHarrock P, M.Fiallo, recyclage d'apatite calcinée après traitement de colorants synthétique en solution aqueuse; deuxième journée scientifiques sur les matériaux et l'innovation technologique avec l'apport du secteur industriel (2^{ème} JSMIT'II) 18mai 2011 Faculté des sciences de l'ingénieur, Université M'hamed Bougara de Boumerdes.
- [62] :W. Lemlikchi, N.Oubagha, N.Belaicha, M.O.Mecherri, P.Sharrock, co-précipoiatation des colorants textiles C.i.direct blue 71et C.I.réactive blue 72 par hydroxyapatite synthétique (HAPs) en solution aqueuse ; 5^{ème} siminaire nationale sur l'eau, faculté des sciences biologiques et des sciences agronomique et le laboratoire des eaux, 05-06 et 07 juin 2011, ULLTO ,Tizi-ouzou
- [63] : :W. Lemlikchi, N.Oubagha, N.Belaicha, M.O.Mecherri, P.Sharrock, co-précipoiatation des colorants textiles C.i.direct blue 71et C.I.réactive blue 72 par hydroxyapatite synthétique (HAPs) en solution aqueuse ; 5^{ème} scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, JSTRE'11, Blida le 15juin 2011, Faculté de scirnces de l'ingénieur département de chimie industrille en collaboration avec le laboratoire de génie chimique, Université saad dahlab, Blida.

Références bibliographiques

- [64] Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Vial Ch., Barkaoui M., Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 207-214.
- [65] Zodi S., Merzouk B., Potier O., Lopicque F., Leclerc J.P., Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Sep. Purif. Technol.* 108 (2013) 215-222.
- [66] Amour A, Merzouk B, Leclerc J.-P, Lopicque F, Removal of reactive textile dye from aqueous solutions by electrocoagulation in a continuous cell, *Desal. Water Treat.* 57 (2016) 22764–22773.
- [67] Merzouk B, Madani K, Sekki A, Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*, 228 (2008) 245-254.
- [68] Bayramoglu M, Kobya M, Can O.T, Sozbir M, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117-125.

Tableau 1 : spectre de bleu de méthylène .

	240	280	320	360	400	440	480	520	560	600	610
A	0.407	0.681	0.127	0.020	0.017	0.013	0.034	0.055	0.126	0.434	0.531
	615	620	625	630	635	640	645	650	655	660	661
A	0.549	0.520	0.551	0.578	0.618	0.681	0.761	0.851	0.923	0.997	0.996
	662	663	664	665	666	667	670	685	695		
A	1	1.094	1.007	1.359	1.038	0.999	0.960	0.379	0.139		

Tableau 2 : mesure de l'absorbance en fonction de la concentration

Concentration (mg/l)	1	2	3	4	5	10
Abs	0,2054	0,3615	0,5650	0,8833	1,0079	1,8182

Tableau 3 : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 0.5 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en aluminium)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	1.411	1.284	1.276	1.030	0.942	0.856	0.794	0.618	0.649
R%	24.62	31.41	31.83	44.55	49.67	54.27	57.58	66.99	65.33
t(min)	85	90	95	100					
A	0.657	0.776	0.802	0.892					
R%	64.90	58.54	57.15	52.35					

Tableau 4 : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 1 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en aluminium)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	1.588	1.256	1.180	0.980	0.828	0.587	0.499	0.493	0.493
R%	15.17	32.90	36.96	47.64	55.76	68.64	73.74	73.93	73.66
t(min)	85	90	95	100					
A	0.497	0.611	0.637	0.765					
R%	73.75	67.36	65.97	59.13					

Tableau 5: Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 1.5 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en aluminium).

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	1.566	1.556	1.477	1.420	1.253	1.100	0.953	0.907	0.919
R%	16.43	16.88	21.10	24.14	33.06	41.23	49.09	51.55	50.90
t(min)	85	90	95	100					
A	0.967	0.993	1.032	1.065					
R%	48.34	46.95	44.87	43.10					

Tableau 6 : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 2 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en aluminium).

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	1.352	1.232	1.208	1.200	1.134	1.077	0.933	0.927	0.935
R%	27.77	34.18	35.47	35.89	39.42	42.46	50.16	50.48	50.05
t(min)	85	90	95	100					
A	0.958	0.964	0.989	0.999					
R%	48.82	48.50	47.16	46.63					

Tableau 7: Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 0.5 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en fer)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	0.189	0.144	0.183	0.181	0.152	0.118	0.118	0.102	0.113
R %	89.90	92.30	90.22	90.33	91.88	93.69	93.69	94.55	93.96
t (min)	85	90	95	100					
A	0.118	0.175	0.175	0.200					
R %	93.69	90.65	90.65	89.51					

Tableau 8 : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 1 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en fer)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	0.624	0.347	0.470	0.460	0.455	0.431	0.404	0.399	0.391
R %	66.66	81.46	74.89	75.42	75.69	76.67	78.41	78.68	79.11
t(min)	85	90	95	100					
A	0.389	0.386	0.392	0.418					
R %	79.22	79.38	79.05	77.67					

Tableau9: Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 1.5 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en fer)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	0.530	0.470	0.455	0.388	0.374	0.344	0.320	0.318	0.372
R %	71.68	74.89	75.69	79.27	80.02	81.62	82.90	83.01	80.12
t (min)	85	90	95	100					
A	0.386	0.395	0.402	0.406					
R %	79.38	78.89	78.52	78.31					

Tableau 10 : Evolution du pourcentage de dégradation du BM en fonction du temps d'électrocoagulation pour 2 mg/l de concentrations de NaCl (électrode en fer)

t(min)	10	20	30	40	50	60	70	75	80
A	0.687	0.461	0.451	0.405	0.389	0.369	0.341	0.326	0.328
R %	63.30	75.37	75.90	78.36	79.22	80.28	81.78	82.58	82.47
t (min)	85	90	95	100					
A	0.328	0.333	0.337	0.337					
R %	82.48	82.21	81.99	81.99					