

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

المركز الجامعي بلحاج بوشعيب عين تموشنت

Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent



Institut : de Technologie
Departement : de Génie de l'Eau et de
l'Environnement
Laboratoire : d'Hydrologie Appliquée et
Environnement



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie de L'eau et L'environnement

Spécialité : Sciences de l'eau

Par : TIAIBA Mohammed

Intitulé

Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu

Soutenue publiquement, le 19/11/2019, devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
NEHARI Driss	Pr	Président	Centre Universitaire BELHADJ Bouchaib/ Ain Témouchent
BELARBI Lahcène	Pr	Examineur	Centre Universitaire BELHADJ Bouchaib/ Ain Témouchent
HAZOURLI Sabir	Pr	Examineur	Université BADJI Mokhtar/ Annaba
MAZOUR Mohamed	Pr	Rapporteur	Centre Universitaire BELHADJ Bouchaib/ Ain Témouchent
MERZOUK Belkacem	Pr	Co-rapporteur	Université Mohamed BOUDIAF/ M'sila

Année Universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Traitement des Eaux du Département d'Hydraulique et au Laboratoire de Chimie de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, et du Laboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement du Centre Universitaire Belhadj Bouchaib de Ain Témouchent, sous la direction du Professeur **Merzouk Belkacem** et du Professeur **Mazour Mohamed**.

J'exprime toute ma gratitude au Professeur **Merzouk Belkacem** et au Professeur **Mazour Mohamed** pour la qualité de leur encadrement, leur professionnalisme et la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de la période de thèse.

J'exprime ma grande joie que me fait le Professeur **Nehari Driss** du Centre Universitaire d'Ain Témouchent d'avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury.

Mes vifs et sincères remerciements vont également au Professeur **Belarbi Lahcène** du Centre Universitaire d'Ain Témouchent, et au Professeur **Hazourli Sabir** de l'Université d'Annaba, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail, en acceptant de l'examiner et de le juger.

Je remercie le Directeur et tout le Personnel du complexe TINDAL (M'sila) pour les moyens (Colorant et effluent réel) qui ont mis à ma disposition pour le bon déroulement de travail de la partie expérimentale.

Une pensée très chaleureuse accompagne tous les chercheurs, et les techniciens qui travaillent au sein de ces différents laboratoires. Je pense particulièrement à **Taher, Mourad, Samia** pour leur soutien. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

Je voudrais aussi remercier toute ma famille, pour le soutien et l'aide inconditionnels qu'elle m'apporte chaque jour.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A mes parents

A mon frère et mes sœurs

A toute ma famille et mes ami(e)s

A tous ceux qui me sont chers

Abstract

Electrocoagulation (EC) is an effective treatment for highly polluted industrial wastewater. It has been used successfully for the treatment of various industrial effluents including effluents issues from food industries, tanneries wastewater, water containing metals or heavy metals, wastewater contained soluble oil issued from mechanical workshop, polymerization manufactures, and textiles industries.

The main objective of this study was to investigate the effects of the operating parameters, such as initial pH, initial concentration (C_0), residence time (τ), current density (j), inlet flow rate (Q), direct/ alternating current (DC/AC) and electrode connection systems on the removal of a red nylosan dye (Acid Red 336) by EC process using aluminum electrode in a continuous electrochemical reactor. The optimized parameters will be applied to the treatment of a real textile effluent.

Our results suggest an opportunity for the application of continuous EC process to remove color and turbidity from wastewater. For example, A rate of abatement between 87 % and 96 % for color and turbidity was observed for the direct current, when the initial concentration of the dye C_0 was ranged from 100 mg/L to 1000 mg/L, current density $j = 300 \text{ A/m}^2$, conductivity $\kappa = 2.5 \text{ mS/cm}$, inlet flow rate $Q = 15 \text{ L/h}$ and 26 L/h , treatment time $t = 30 \text{ min}$ and initial pH ranged from 3.46 to 9. The specific electrical energy consumption was 9.5 kWh per kilogramme of removed dye for direct current and monopolar connection.

The recirculation of the wastewater increased considerably the elimination of the color and the turbidity for the two modes of connection (MP and BP), but for (MP-P) connection, the effect was not significant.

For the influence of electrodes connection modes, the results showed that bipolar connection is slightly more effective compared to monopolar connection (MP) in terms of abatement of the color and turbidity. But in terms of consumption of energy, the bipolar mode (BP) consumes more energy than the monopolar mode (20 kWh per kilogramme of removed dye).

Keywords

Electrocoagulation, Color, Turbidity, dye, Electrode connection modes, Alternating/direct current, Textile wastewater,

Résumé

L'électrocoagulation (EC) est un traitement efficace des eaux usées industrielles fortement polluées. Elle a été utilisée avec succès pour le traitement de divers effluents industriels, y compris les effluents des industries alimentaires, les eaux usées des tanneries, les eaux contenant des métaux ou des métaux lourds, les eaux usées contenant des huiles solubles provenant d'ateliers mécaniques, des usines de polymérisation et des industries textiles.

L'objectif principal de cette étude est d'étudier les effets des paramètres de fonctionnement, tels que le pH initial, la concentration initiale (C_0), le temps de séjour (τ), la densité de courant (j), le débit d'entrée (Q), le type du courant (continu / alternatif) et les systèmes de connexion d'électrodes sur l'élimination d'un colorant Rouge Nylosan (Acid Red 336) par un procédé d'EC en utilisant des électrodes en aluminium dans un réacteur électrochimique continu. Les paramètres optimisés seront appliqués au traitement d'un effluent réel de textile.

Nos résultats soulignent l'opportunité d'appliquer le procédé d'EC en continu pour une réduction efficace de la couleur et de la turbidité. A titre d'exemple, un taux d'abattement entre 87 et 96% pour la couleur et la turbidité a été observé dans le cas du courant continu, lorsque la concentration initiale du colorant C_0 était comprise entre 100 et 1000 mg/L, une densité $j = 300$ A/m², une conductivité $\kappa = 2.5$ mS/cm, un débit d'entrée $Q = 15$ et 26 L/h, un temps de traitement $t = 35$ min et un pH initial compris entre 3.46 et 9. La consommation d'énergie électrique spécifique était de 9.5 kWh par kilogramme de colorant éliminé pour le courant continu et la connexion monopolaire.

La recirculation de l'eau usée a augmenté considérablement l'élimination de la couleur et de la turbidité pour les deux modes du raccordement (MP et BP), mais pour le mode (MP-P), l'effet n'était pas significatif.

S'agissant de l'influence des modes de connexion des électrodes, les résultats obtenus ont montré que la connexion bipolaire est légèrement plus efficace que la connexion monopolaire (MP) en termes de réduction de la couleur et de la turbidité mais, en termes de consommation d'énergie, le mode bipolaire (BP) consomme plus d'énergie que le mode monopolaire (20 kWh par kilogramme de colorant éliminé).

Mots clés

Électrocoagulation, Couleur, Turbidité, Colorant, Modes de connexion des électrodes, Courant Alternatif/Continu, Rejets de textile,

ملخص

يعتبر التخثير الكهربائي (EC) علاجاً فعالاً لمياه الصرف الصناعي عالية التلوث. وقد استخدم بنجاح لمعالجة مختلف النفايات الصناعية بما في ذلك النفايات السائلة من الصناعات الغذائية ، مياه الصرف الصحي من المدايع ، المياه التي تحتوي على المعادن أو المعادن الثقيلة ، مياه الصرف الصحي التي تحتوي على الزيوت القابلة للذوبان من الورش الميكانيكية ، مصانع البلمرة والصناعات النسيجية.

كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة تأثيرات معاملات التشغيل، مثل درجة الحموضة الأولية، التركيز الأولي، وقت الإقامة، كثافة التيار، معدل التغذية، نوع التيار الكهربائي (تيار مباشر / تيار متردد). وأنظمة اتصال الأقطاب على إزالة صبغة أحمر نيلوسان (حمض أحمر 336) بعملية التخثير الكهربائي باستخدام أقطاب الألمنيوم في مفاعل كهروكيميائي مستمر. سيتم تطبيق المعاملات المحسنة على معالجة مخلفات النسيج الحقيقية.

نتائجنا تشير إلى فرصة لتطبيق عملية التخثير الكهربائي المستمر لإزالة اللون والتعكر من المياه العادمة. على سبيل المثال، لوحظ معدل للتخفيض بين 87 و 96٪ للون والتعكر في التيار المباشر ، عندما تراوح التركيز الأولي للصبغة من 100 إلى 1000 ملغم / لتر ، وكثافة التيار = 300 أ / م² ، الناقلية = 2.5 مل سيمنز/سم ، معدل التغذية = 15 و 26 لتر/س، زمن المعالجة = 30 دقيقة وتراوحت درجة الحموضة المبدئية من 3.46 إلى 9. كان استهلاك الطاقة الكهربائية النوعية 9.5 كيلوواط / ساعة لكل كيلوغرام من الصبغة المزالة للتيار المباشر والاتصال الأحادي.

أدى إعادة تدوير المياه العادمة إلى زيادة كبيرة في إزالة اللون والتعكر في وضعي التوصيل (أحادي القطب وثنائي القطب)، ولكن بالنسبة إلى التوصيل (أحادي القطب بالتوازي)، لم يكن التأثير كبيراً.

فيما يتعلق بتأثير أوضاع التوصيل الكهربائي ، أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الاتصال ثنائي القطب هو أكثر كفاءة بشكل طفيف من الاتصال أحادي القطب من حيث إزالة اللون والتعكر ولكن ، من حيث استهلاك الطاقة ، يستهلك الوضع ثنائي القطب طاقة أكثر من الوضع أحادي القطب (20 كيلو واط في الساعة لكل كيلوغرام من الصبغة الملغاة).

الكلمات الدالة

التخثير الكهربائي ، اللون ، التعكر ، الصبغ ، نوع اتصال الأقطاب ، التيار المتردد / المباشر ، مياه صرف الصناعات النسيجية.

Nomenclature

NOMENCLATURE

Notations alphanumériques

AFNOR	Association Française de Normalisation
BP	Bipolaire
C ₀	Concentration initiale en colorant (mg/L)
CA	Courant alternatif
CAR/PP	Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre
CC	Courant continu
C.I	Couleur Index
Co-Pt	Cobalt-Platine
COT	Carbone Organique Total (mg/L)
d	Diamètre d'une particule (cm)
d	Distance entre les électrodes (cm)
d.p.p	Différence de Potentiel (mV)
DBO	Demande biologique en Oxygène (mg O ₂ /L)
DCO	Demande chimique en Oxygène (mg O ₂ /L)
DIN	(Deutsches Institut für Normung) est un organisme Allemand de normalisation
DL	Dose Létale
Dye	Colorant
E	Énergie consommée (kW.h/m ³)
E ₀	Potentiel Thermodynamique
EC	Électrocoagulation
ECC	Électrocoagulation en continu
Edye	Consommation d'énergie spécifique par kg de colorant éliminé (kWh/kgdye)
Eeau	Consommation d'énergie par m ³ d'eau traitée (kWh/m ³)
ENC	Consommation d'énergie
EPA	Environmental Protection Agency
ETM	Éléments traces métalliques
F	Constante de Faraday [96500 C. mol ⁻¹)
F ₀	Coagulation Orthocinétique
FAD	Flottation à aire dissous
Fp	Coagulation Péricinétique
FTU	Formazine Turbidity Unit
I	Intensité du courant (A)
IR	Chute Ohmique
j	Densité de Courant
K	Constante de Boltzmann (1,38 . 10 ⁻²³ j.K ⁻¹)
m	Masse du métal dissous ou de gaz formé (g)
M	Poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol ⁻¹)
M ₁	Masse du disque filtrant avant utilisation (mg)
M ₂	Masse du disque filtrant après utilisation (mg)
M _{Al}	Masse molaire de l'aluminium (M _{Al} = 0.02698 kg/mol)

MEB	Microscope électronique à balayage
MES	Matières en suspension (mg/L)
MM	Matières minérales
mm	Millimètre
MP	Monopolaire
MP-I	Monopolaire Independent
MP-P	Monopolaire en parallèle
MP-S	Monopolaire en série
MS	Matières sèches
MVS	Matières volatiles sèches
n	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée
n	Nombre de cellule
N_{AB}	Concentration totale des particules en suspension au temps t (nombre de particules / m^3)
N_e	Nombre d'électrodes
nm	Nanomètre
NTU	Nephelometric turbidity unit
OC	Coût de l'opération
pH	Potentiel d'hydrogène
pH _i	pH initial
ppm	Partie par million
Q	Débit d'écoulement
R	Résistance de la cellule
$R_{e,p}$	Taux d'élimination d'un paramètre
RN	Rouge Nylosan
S	Surface active de l'électrode (cm^2)
S_e	Surface effective des électrodes (cm^2)
SPD	Sous produits de chloration
t	Temps d'électrolyse (s)
t_{EC}	Temps d'électrocoagulation
THM	Trihalométhanes
TINDAL	Toiles Industrielles Algériennes
U	Tension entre les électrodes (V)
U_0	Tension à vide
UV	Ultra-Violet
V	Volume de l'effluent traité (m^3)
Y	Rendement d'élimination d'un paramètre (%)
Y_{COL}	Efficacité d'élimination de la couleur (%)
Y_i, Y_f	Concentrations de la solution avant et après traitement par électrocoagulation
Y_{Turb}	Efficacité d'élimination de la turbidité (%)

Symboles grecs

μm	Micromètre
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
κ	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Δm_{exp}	Perte de la masse des électrodes (kg)
Δm_{th}	Masse théorique d'aluminium libérée de l'anode (kg)
Φ	Rendement faradique
Φ_{Al}	Rendement faradique de la dissolution de l'aluminium
η	Surtension d'électrode
$\Sigma\eta$	Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V)
η_t	Surtension d'activation ou de transfert (V)
η_d	Surtension de diffusion (V)
η_c	Surtension de concentration (V)
η_r	Surtension de résistance (V)
ζ	Potentiel Zêta (mV)
ψ_0	Potentiel de Nernst (mV)
Γ	Fraction de chocs donnant lieu à la floculation
θ	Température absolue (K)
μ	Viscosité dynamique de l'eau (10^{-3} Pa.s ou $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
λ_{max}	Longueur d'onde maximale du spectre d'absorption (nm)
τ	Temps de séjour (min)
μS	Micro Siemens
μ_{Al}	Consommation spécifique des électrodes par kg de colorant éliminé

Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Classification des composés de l'effluent suivant leur taille	7
Tableau I.2	Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés	12
Tableau I.3	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	15
Tableau I.4	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles	17
Tableau I.5	Principale classe d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres applications	19
Tableau I.6	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	21
Tableau I.7	Traitements possibles pour les déchets textiles et leurs avantages et inconvénients associés	25
Tableau I.8	Historique des applications du procédé d'électrocoagulation	27
Tableau I.9	Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions	40
Tableau I.10	Résumé des applications d'EC en continu	40
Chapitre II		
Tableau II.1	Propriétés du Rouge Nylosan N-2RBL	65
Tableau II.2	Caractéristiques de l'effluent synthétique textile utilisé	69
Tableau II.3	Caractéristiques de l'effluent textile utilisé	70
Tableau II.4	Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO ₅	74
Chapitre III		
Tableau III.1	Comparaison des paramètres de traitement et des performances en fonction du mode de connexion et de la densité de courant	86
Tableau III.2	Résultats de comparaison entre les modes de connexion	88
Tableau III.3	Taux d'abattement de la pollution en utilisant les modes de connexion MP et BP	103

Liste des figures

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Photos des rejets de textile	13
Figure I.2	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	14
Figure I.3	Schéma de procédé de traitement classique d'un rejet textile	22
Figure I.4	Schéma du principe de l'électrocoagulation	29
Figure I.5	Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation	33
Figure I.6	Connexion monopolaire en parallèle d'électrodes	38
Figure I.7	Connexion monopolaire en série d'électrodes	39
Figure I.8	Connexion bipolaire des électrodes	40
Figure I.9	Décomposition de la tension de cellule électrochimique	45
Figure I.10	Formes d'aluminium pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'aluminium	48
Figure I.11	Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes)	49
Figure I.12	Diagramme de Pourbaix de l'aluminium	50
Figure I.13	Diagramme de la coagulation au sulfate d'aluminium	50
Figure I.14	Mécanisme de corrosion par les ions chlorures et hydroxydes par piqûre sur un alliage d'aluminium	53
Figure I.15	Modèle de la double couche pour une particule électronégative dans une solution ionique aqueuse	54
Figure I.16	Phénomène de coagulation-floculation	57
Figure I.17	Adsorption de polymère cationique et changement partiel de la charge de la particule	58
Figure I.18	Floculation par brindage, (a) : formation de liaisons par un seul filament de polymère, (b) : brindage par un ou plusieurs filaments de polymère	58
Chapitre II		
Figure II.1	Unité d'électrocoagulation en régime continu	63
Figure II.2	Configurations de connexion des électrodes	64

Figure II.3	Formule développée du Rouge Nylosan N-2RBL	65
Figure II.4	Spectre d'absorption UV-visible du colorant étudié	66
Figure II.5	Courbe d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption	66
Figure II.6	Spectre FTIR de l'Acid Red 336 avant traitement par EC	68
Figure II.7	Etapas de préparation de solution synthétique	68
Figure II.8	Présentation d'échantillons (on observe l'effluent synthétique traité aux électrodes d'aluminium à la densité de courant de 300A/m ²)	72
Figure II.9	Composition élémentaire du métal des électrodes utilisées par MEB	77

Chapitre III

Figure III.1	Effet de la densité de courant j sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	79
Figure III.2	Effet de la densité de courant j sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	80
Figure III.3	Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	82
Figure III.4	Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	82
Figure III.5	Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'énergie électrique spécifique consommée (E_{dye}) et la consommation des électrodes (μ_{Al}), $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	84
Figure III.6	Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur la consommation des électrodes (μ_{Al}), $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	84
Figure III.7	Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'énergie par m ³ d'eau traitée (E_{water}), $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	85
Figure III.8	Effet du mode de connexion sur l'élimination de la couleur : $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m ² , pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm	87
Figure III.9	Effet du mode de connexion sur l'élimination de la turbidité : $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m ² , pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm	87
Figure III.10	Effet de la densité de courant j sur l'énergie par m ³ d'eau traitée (E_{eau}) : $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m ² , pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm	88
Figure III.11	Effet de la densité de courant j et du type de courant sur l'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.2, $Q = 15$ L/h, $\kappa = 2.5$ mS/cm	89

Figure III.12	Effet de la densité de courant j du type de courant sur l'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.2, $Q = 15$ L/h, $\kappa = 2.5$ mS/cm	90
Figure III.13	Effet de la densité de courant j et de la connexion électrique sur la tension entre les électrodes, $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.27, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.2$ mS/cm	91
Figure III.14	Effet de densité de courant j et du type de courant sur la tension entre les électrodes, $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.27, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.2$ mS/cm	91
Figure III.15	Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm	92
Figure III.16	Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm	93
Figure III.17	Evolution du pH au cours de l'EC pour différentes valeurs de pH initial en fonction du temps : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm	94
Figure III.18	Effet du débit d'alimentation initial Q sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , pH initial = 6.15, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	97
Figure III.19	Effet du débit d'alimentation initial Q sur l'efficacité d'élimination de la Turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , pH initial = 6.15, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm	97
Figure III.20	Effet de la concentration initiale C_0 sur l'efficacité d'élimination de la couleur : pH initial = 7.41, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.5$ mS/cm	98
Figure III.21	Effet de la concentration initiale C_0 sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : pH initial = 7.41, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.5$ mS/cm	99
Figure III.22	Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la couleur (MP): $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.93$ mS/cm	100
Figure III.23	Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la turbidité (MP): $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.93$ mS/cm	100
Figure III.24	Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la couleur (BP): $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.93$ mS/cm	101
Figure III.25	Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la turbidité (BP): $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m ² , débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.93$ mS/cm	101
Figure III.26	Spectres FTIR de l'Acid Red 336 avant et après traitement par EC	102

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....	4
I.2. Généralités sur la pollution	4
I.2.1. Définitions.....	4
I.2.2. Classification.....	5
I.2.3. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles	6
I.2.4. Eaux usées issues de l'industrie du textile	10
I.2.5. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	13
I.2.6. Législation sur l'environnement	15
I.4. Les colorants de l'industrie textile	16
I.4.1. Généralités	16
I.4.2. Nomenclature et classification	17
I.4.3. Toxicité des colorants	20
I.5. Traitement d'effluent des colorants	21
I.5.1. Méthode biologique	22
I.5.2. Méthodes physiques.....	23
I.5.3. Méthodes physico-chimiques.....	24
I.5.4. Méthode chimique.....	24
I.6. L'électrocoagulation, une solution pour le traitement des effluents de l'industrie de textile	25
I.6.1. Introduction.....	25
I.6.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation	26
I.6.3. Principe de l'électrocoagulation.....	28
I.6.4. Réactions électrochimiques aux électrodes.....	30
I.6.5. Différents réacteurs utilisés dans le procédé d'électrocoagulation	31
I.6.6. Paramètres influençant le procédé d'EC	33
I.6.7. Avantages et inconvénients du procédé d'EC.....	37
I.6.8. Les différents modes de connexions électriques	38
I.6.9. Exemples d'application du procédé d'électrocoagulation.....	40
I.6.10. Principales lois de l'électrolyse.....	44
I.7. Chimie de l'aluminium	47
I.7.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'aluminium	47
I.7.2. Chimie de l'aluminium dans les solutions aqueuses	47

I.8. Les colloïdes	53
I.8.1. Nature des suspensions colloïdales	53
I.8.2. Etat de surface des colloïdes	53
I.8.3. Déstabilisation des colloïdes	55
I.8.4. Choix des coagulants	55
I.8.5. Déstabilisation des émulsions par coagulation chimique.....	56
I.8.6. Cinétique de floculation	59
I.9. Conclusion de la bibliographie	60

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction	62
II.2. Unité d'EC en continu	62
II.2.1. Description du réacteur.....	62
II.3. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan (N-2RBL)	65
II.3.1. Formule chimique.....	65
II.3.2. Spectre d'absorption en UV-visible.....	66
II.3.3. Courbe d'étalonnage.....	66
II.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du colorant.....	67
II.4. Principaux effluents testés	68
II.4.1. Effluent synthétique textile.....	68
II.4.2. Effluent textile - TINDAL	69
II.5. Méthodes analytiques	70
II.5.1. Suivi des paramètres en ligne	70
II.5.2. Suivi des paramètres nécessitant des prélèvements	71
II.6. L'énergie consommée.....	75
II.7. Les électrodes utilisées	76

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction	78
III.2. Etude des paramètres influençant l'EC	78
III.2.1. Effet de la densité de courant	78
III.2.2. Effet du mode de connexion des électrodes	81
III.3. Energie consommée	83
III.4. Influence du type de courant	89
III.5. Etude de la tension du système.....	90
III.6. Effet du pH initial.....	92

III.7. Effet du débit d'alimentation.....	95
III.8. Effet de la concentration en colorant.....	98
III.9. Effet de la recirculation de l'effluent à traiter	99
III.10. Étude de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du colorant (FTIR)	102
III.11. Etude de cas : Effluent textile – TINDAL.....	103
III.12. Conclusion partielle.....	103
Conclusion générale et perspectives	105

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit. Certains de ces produits sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement par des procédés de traitement. En particulier, de nombreux composés organiques contenus dans les effluents industriels sont toxiques pour l'environnement. La demande chimique en oxygène (DCO) est très élevée pour les émulsions organiques (rejets de textile) et les émulsions minérales sont très troubles et présentent une forte turbidité.

L'industrie de textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15 % sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux, capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des ressources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

Les méthodes conventionnelles généralement utilisées pour l'élimination des colorants des eaux polluées industrielles, sont principalement les traitements biologiques et physicochimiques ainsi que leurs diverses combinaisons [1,2]. Néanmoins, les traitements biologiques sont les plus utilisés. La toxicité des colorants pose, habituellement, le problème de la croissance des bactéries, limitant ainsi l'efficacité de la décoloration [2]. Les méthodes physicochimiques sont généralement basées sur l'adsorption (charbon actif, coagulation / floculation en utilisant des sels ou des polymères inorganiques), oxydation chimique (chloration, ozonation...) et la photo dégradation (UV / H₂O₂, UV / TiO₂...), [3-5]. Cependant, ces méthodes de traitements

consomment habituellement une quantité importante de produits chimiques, qui conduisent parfois à une pollution secondaire et à un volume important de solides récupérés [6-8].

Une alternative intéressante à ces procédés est l'électrocoagulation (EC) qui permet de former *in-situ* un agent coagulant agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. Ce traitement, qui semble également avoir des propriétés de désinfection, permet une diminution notable des pollutions organiques et minérales des effluents industriels.

Le procédé d'électrocoagulation crée, au sein de l'eau que l'on souhaite épurer, des floccs d'hydroxydes métalliques par électrodissolution d'anodes solubles (le fer et l'aluminium sont les matériaux d'anode les plus utilisés). A des valeurs de pH proches de la neutralité ou légèrement acide (4 à 7), l'aluminium et le fer dissous sous forme cationique, réagissent avec l'eau pour former des complexes de type $Al_2(OH)_5^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, ou des hydroxydes peu solubles $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ou $Fe(OH)_3$. Ce sont ces dernières formes qui jouent le rôle de coagulant ; des agrégats de particules sont alors formés et peuvent décanter pour laisser place à une eau claire et "épuration". Le champ électrique régnant dans la cellule d'électrolyse entraîne la migration des particules colloïdales vers l'anode, ce qui a pour effet d'accroître leur probabilité de rencontre, donc de favoriser la coagulation - floculation. L'électrolyse de l'eau entraîne aussi la formation de petites bulles d'oxygène et d'hydrogène (dont la taille moyenne est inférieure à 100 micromètres) respectivement à l'anode et à la cathode. Ces bulles sont principalement constituées d'hydrogène car la formation d'oxygène est une réaction secondaire et souvent d'une importance négligeable à l'anode. Ces microbulles s'adsorbent alors sur les matières floculées et peuvent provoquer leur ascension. Ce phénomène est parfois favorisé pour récupérer les boues par flottation. La mousse formée peut être de stabilité médiocre et les matières oxydables retombent au fond de la cuve. Malgré ce fait, de nombreuses particules légères et lourdes restent en suspension et il faut recourir à leur séparation par décantation ou par filtration.

Malgré l'application réussie de l'EC dans de nombreux domaines industriels, son utilisation en cas continu n'a pas été étudiée profondément à notre connaissance, et en particulier leur utilisation pour la dépollution des rejets liquides dont les concentrations initiales sont très élevées. Dans la majorité des articles publiés traitant le cas continu, les débits d'alimentation ne dépassent pas 20 L/h pour atteindre des rendements supérieurs à 80 % [7,9-12].

L'objet de ce travail de recherche est de mieux connaître les capacités et les limites du procédé d'EC et avoir une meilleure compréhension des mécanismes chimiques et électrochimiques mis

en jeu dans le traitement de la pollution. Cet objectif sera réalisé à travers l'application de la technique d'EC pour le traitement :

- D'un effluent synthétique constitué d'un colorant Rouge Nylosan (Acid Red 336) et de l'eau potable.
- D'un effluent réel de textile (TINDAL - M'sila).

Dans le **chapitre I**, nous avons rappelé des notions importantes concernant la pollution, surtout la pollution industrielle et plus précisément celle de l'industrie de textile. Ainsi, nous avons rapporté des généralités sur les différentes techniques de traitement des rejets textiles (physiques, chimiques ou biologiques), leurs applications dans le domaine de traitement des eaux, leurs avantages et inconvénients. L'apport de l'électrocoagulation (EC) sera situé parmi les techniques alternatives au procédé biologique traditionnel. La chimie de l'aluminium sera détaillée pour bien connaître les espèces moléculaires et ioniques présentes dans les solutions aqueuses selon les conditions de pH. A la fin de ce chapitre, une brève description des colloïdes et leurs propriétés sera présentée.

Le **chapitre II** présentera les dispositifs expérimentaux et les méthodes d'analyses utilisés pour réaliser les différentes tâches citées ci-dessus, pour lever les verrous scientifiques déduits de l'étude bibliographique.

Le **chapitre III** a pour objectif d'examiner les effets des paramètres de fonctionnement du procédé, tels que, la densité de courant j , le temps de traitement t , le type du courant (continu/alternatif), le mode de connexion des électrodes (bipolaire BP , monopolaire MP , monopolaire parallèle $MP-P$ et monopolaire en série $MP-S$), le pH initial, le débit d'alimentation Q , la concentration initiale C_0 , le mélange des colorants et la recirculation du liquide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la couleur en terme d'absorbance. Les conditions optimales de traitement seront déterminées et appliquées sur un cas réels (rejet industriel).

En fin, une conclusion générale résumera l'essentiel de notre travail. Elle sera suivie des perspectives de recherche que nous proposons.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

L'eau est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité, et l'Homme est dépendant de l'eau à la fois pour son alimentation et ses autres activités. L'augmentation des activités génératrices de pollution et la diversification des sources de contamination (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports...) ont augmenté les pressions s'exerçant sur les milieux aquatiques, et accentué les problèmes de disponibilité et de qualité générale de l'eau. L'eau, ressource vitale, est un enjeu stratégique mondial. Tous les acteurs impliqués dans la gestion de cette ressource sont unanimement convaincus qu'il faut la protéger. Par conséquent, il est peut être utile de discuter, ne serait-ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.

I.2. Généralités sur la pollution

I.2.1. Définitions

La législation européenne définit la pollution comme " l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques et terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou d'autres utilisations légitimes de ce dernier " [9].

Selon le dictionnaire de l'environnement, les termes normalisés de l'Association Française de Normalisation (AFNOR), le polluant est défini comme un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions, développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'environnement en général [10].

Dans le cas particulier de l'eau, cela concerne tout déversement, écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières et plus généralement tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface, souterraines ou marines. La pollution des eaux dans son sens le plus large est défini comme "tout changement défavorable des caractéristiques naturelles dont les causes sont directement ou indirectement en relation avec les activités humaines".

Les éléments polluants arrivent au milieu naturel de deux façons différentes : par des rejets localisés (à l'extrémité d'un réseau d'égouts), par des rejets diffus (lessivage des sols...). Une fois dans l'eau, ces éléments polluants peuvent provoquer des effets immédiats : mort rapide de différents organismes et différés ou à long terme : accumulation des substances chez certains organismes au cours du temps entraînant des maladies ou la mort.

L'eau peut s'infiltrer dans le sous-sol, elle entraîne alors les polluants avec elle, ce qui provoque une pollution des eaux souterraines caractérisée par une propagation lente et durable. Si le niveau de pollution n'atteint pas un seuil critique, l'eau est capable de s'auto-épurer, c'est-à-dire, d'éliminer progressivement les agents polluants. Dans la plupart des cas, le niveau de pollution est trop important pour que cette autoépuration soit efficace. Il est donc nécessaire de dépolluer l'eau, soit avant son utilisation (eau potable), soit avant la rejeter dans le milieu naturel (eau usée). Cette dépollution est réalisée dans des installations dites "stations d'épuration".

1.2.2. Classification

1.2.2.1. Type de polluant

Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories.

a) Pollution physique

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

b) Pollution chimique

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

c) Pollution biologique

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

1.2.2.2. Origine de la pollution

On distingue quatre catégories : pollution urbaine, domestique, agricole et industrielle.

a) Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînant la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération, notamment des rejets

industriels rejetés par de petites entreprises. Le "tout à l'égout" est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

b) Pollution domestique

Les eaux domestiques proviennent des différents usages domestiques. Elles constituent une pollution organique et sont souvent considérées, à tort ou à raison, comme biodégradables et donc ayant peu d'impact sur l'environnement. Les eaux usées se répartissent en eaux vannes, et en eaux ménagères qui ont pour origine les cuisines et les salles de bain et qui peuvent être chargées de détergents de graisses ou encore de solvants. Ainsi, certains polluants chimiques, plus ou moins persistants, comme les résidus médicamenteux, les cosmétiques ou encore les produits de traitement des eaux de piscines peuvent se retrouver dans ces eaux.

c) Pollution industrielle

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus de matières organiques, azotées ou phosphorées, elles peuvent également contenir des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent pas le fonctionnement des usines de dépollution.

d) Pollution agricole

Les eaux agricoles constituent actuellement une source importante de préoccupations, car elles représentent une importante source de pollution. En effet, La pollution agricole s'est fortement intensifiée depuis que les agriculteurs utilisent massivement des engrais (nitrates et phosphates), des herbicides et des insecticides pour améliorer le rendement de leurs cultures. Or, les matières épandues sur les terres agricoles ne sont pas toutes absorbées et retenues par les sols et les plantes cultivées. Elles sont en partie transférées vers les milieux aquatiques. Destinés à protéger les végétaux, les produits phytosanitaires pénètrent le sol et sont transférés dans les eaux souterraines. Ces substances ou leurs métabolites ont un impact sur les milieux et les organismes, et peuvent aussi exercer des effets toxiques sur l'homme.

1.2.3. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles

Un polluant peut être soit **insoluble** dans un rejet (matières flottantes, précipités ou matières en suspension donnant des mélanges hétérogènes), soit **soluble** (matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans le premier, on parle de pollution particulière et dans le

second de pollution dissoute. La pollution particulaire (MES et colloïdes) est, par exemple, émise par les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les filières papetières ou encore les stations d'épuration.

L'évaluation de la pollution peut être basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification par taille est la plus évidente (Tableau I.1). En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories.

- 1) les matières en suspension (MES)
- 2) les matières colloïdales et/ou supra-colloïdales
- 3) les matières dissoutes ou solubles
- 4) les matières non-miscibles.

Tableau I.1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille [11]

Classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristiques	Exemple de composé
Soluble	< 0.08	/	Carbohydrates simples, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose)...
Colloïdale	0.08 - 1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires...
Supra - colloïdale	1 - 100	Matières fines en suspension, visible à l'œil nu, contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macroprotéines ...
Particule	> 100	Composés grossiers	

Une autre classification est fondée sur la capacité des substances à être dégradées. On distingue deux classes principales : *i) les matières biodégradables* et *ii) les matières non biodégradables*. Enfin, la structure chimique des composés présents dans l'eau permet également de distinguer les matières organiques des matières inorganiques. La caractéristique de la matière organique est de posséder au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène (matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique...). La matière minérale ne contient pas de carbone (métaux, nitrates, nitrites, azote ammoniacal, phosphates, sulfates, chlorures...).

1.2.3.1. Matières en suspension

Les matières en suspension ou MES ont une taille supérieure à 100 μm et peuvent être d'origine minérale, organique et/ou biologique. Les matières sèches (MS) sont composées de matières minérales (MM) et de matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS). La concentration des MVS est généralement exprimée en pourcentage par rapport aux MS [12].

L'excès de MES peut être à l'origine d'une dégradation de la qualité biologique des cours d'eau par la production de sédiments, responsables de l'accumulation et du transfert de la pollution, diminution de la photosynthèse, etc.

1.2.3.2. Matières colloïdales

Ce sont les particules supra-colloïdales (1 à 100 μm) et les particules colloïdales (< 1 μm). Elles sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont, en effet, des très fines particules qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interface qui les soumettent à deux types de force :

- i) une force d'attraction dite de Van der Waals, dépendante de la structure et de la forme du colloïde, et du milieu ;
- ii) une force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielle du colloïde. La charge des colloïdes est généralement négative. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux.

1.2.3.3. Pollution dissoute

La pollution dissoute est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles de moins de quelques nanomètres. En général, la pollution dissoute dans un effluent industriel peut être due à la présence de :

- a) charge organique
- b) colorants
- c) éléments traces métalliques (ETM)
- d) composés azotés et phosphorés.

La quantification de l'ensemble des composés organiques (biodégradables et non biodégradables), présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables, peut se faire par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

Un autre paramètre de caractérisation la charge organique est la demande biochimique en oxygène (DBO). Elle permet de quantifier la matière organique biodégradable, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat est obtenu au bout de 5 ou 21 jours.

Les niveaux élevés de DCO peu ou pas biodégradables sont souvent un problème lors du traitement d'eaux usées industrielles, car il est difficile de l'éliminer dans des conditions technico-économiques satisfaisantes. En effet, aucun des traitements, ni la voie physicochimie

classique, ni la voie biologique, tels qu'ils sont conçus dans leur mode classique, ne sont en mesure d'éliminer la part de DCO dite dure. Les filières industrielles les plus concernées par cette problématique sont le traitement de surfaces, les producteurs de produits phytosanitaires ou de lixiviats, la filière textile et le secteur des tanneries. Des solutions existent comme l'utilisation du charbon actif, d'évaporateurs, de systèmes d'osmose inverse ou d'oxydation avancée.

De nombreuses industries utilisent des **colorants organiques**, solubles ou pigmentaires, pour colorer leurs produits. Les substances colorantes sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau (on parle alors de pigments). Il existe actuellement plus de 40000 formulations commerciales fabriquées à partir de 8000 colorants synthétiques [13]. Ces colorants synthétiques sont responsables de la coloration des eaux et sont susceptibles de présenter une toxicité. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixants. Il en résulte alors des eaux colorées qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. Or, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme dangereux, alors que la présence de cette couleur n'est nécessairement pas liée à une toxicité. Cependant, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables (structures aromatiques très stables) et peuvent donc constituer des risques pour la santé et des nuisances pour l'environnement.

De multiples activités industrielles sont à l'origine de **pollution métallique**. On peut citer les rejets des tanneries, des papeteries, des usines de fabrication de chlore, ou encore les effluents des filières chimiques et métallurgiques. Parmi les métaux souvent rencontrés, on peut citer l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, ou encore le mercure et le plomb. Ce type de pollution pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables et certains comme Hg, Cd et Pb sont connus pour être fortement toxiques.

La pollution due aux **composés azotés et aux composés phosphorés** est également une problématique importante. L'azote est présent dans les eaux, et en particulier dans les eaux industrielles, sous différentes formes : azote organique, azote ammoniacal, nitrate (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-). Plusieurs analyses sont possibles :

- azote total qui représente la somme de tous ces composés
- azote Kjeldahl qui représente l'azote organique et azote ammoniacal ; souvent utilisé sur les sites urbains et industriels
- azote ammoniacal qui comprend les formes ammoniac (NH_3) et ammonium (NH_4^+)
- nitrites (NO_2^-)
- nitrates qui constituent la forme oxydée finale.

1.2.3.4. Pollution non-miscible

La pollution non-miscible est due à la présence d'huiles et de solvants utilisées dans les procédés industriels. Les huiles se dissolvent très peu. Les effets de toxicité des huiles, outre leur origine intrinsèque, sont souvent en grande partie liés aux additifs qui y ont été incorporés au stade de leur fabrication industrielle (phénols, amines aromatiques...). Dans le secteur industriel, il est courant d'utiliser des systèmes de déshuilage pour prétraiter les eaux usées avant leur traitement. En général, cette étape a lieu en même temps que la séparation des particules insolubles. Ce prétraitement est indispensable car il permet notamment de limiter l'action perturbatrice des huiles sur les traitements physico-chimiques et biologiques des eaux.

1.2.4. Eaux usées issues de l'industrie du textile

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de la liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage de textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

D'après le rapport publié en 2002 par le Centre d'Activité Régionale pour la Production Propre (CAR/PP), l'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et y consomme 4012 tonnes de colorants et pigments/an, 16356 t/an de matière auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4.8 million m³/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés. Cependant, selon les données publiées par la même référence, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70 % réalisent le rejet sans épuration préalable [14].

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent généralement des valeurs très élevées de couleur, de température, de DBO₅, de DCO, de solides en suspension, de toxicité et de conductivité. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

L'industrie textile contient plusieurs activités :

- **Préparation des fibres:** Selon les matières premières utilisées, on rencontre principalement les opérations élémentaires tels que, le triage, lavage, cardage, battage, mélange, chauffage, extrusion, étirage et teinture afin de rendre les fibres filables.
- **Filature :** Une fois que les fibres auront été préparées, on passe à la fabrication de fils ou de filés. Ils serviront comme matières premières pour les industries transformatrices.
- **Tissage, bonneterie et tricotage (maille) :** Souvent, on pratique l'encollage pour tisser les fils de trame et obtenir des tissus. La différence entre le tissage et la bonneterie ou le tricotage réside dans le fait que l'on n'utilise qu'un seul fil dans le deuxième cas.

- **Ennoblement textile:** L'ennoblement est l'opération qui apporte aux textiles leur aspect final : blanchiment, teinture, impression... C'est la partie ennoblement (impression, teinture, apprêts) qui est la plus concernée en matière de consommation d'eau et de rejet de colorant, solvants, apprêts et substances utilisées pour la préparation des fibres. L'ennoblement textile consiste en une combinaison de procédés unitaires [11] qui peuvent être appliqués dans le cadre de la production d'un produit textile. Nous citons les plus importants :

Le **Désencollage** est utilisé sur le tissu pour éliminer les composés appliqués aux fils pour faciliter le tissage, il s'effectue soit par l'effet de diastases (enzyme) sur le produit amylicé (produit utilisé en encollage des matières cellulosiques), soit par oxydation, ou encore par des solutions aqueuses basiques chaudes pour les produits d'encollage dits solubles à l'eau.

Le **Désensimage** a pour but d'éliminer les produits d'ensimage déposés sur la fibre pour réduire les coefficients de frottement pendant le travail de filature.

Le **Débouillissage** (également connu sous le terme de dégraissage atmosphérique ou sous pression) a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute (cires du coton) et le rendre hydrophile par un traitement en lessive alcaline (NaOH, NaHCO₃...).

Le **blanchiment** consiste à éliminer la couleur d'origine qui reste toutefois inchangée, car la matière colorée ne peut être complètement éliminée par le lavage et l'extraction alcaline. Pour les fibres cellulosiques, on utilise le plus fréquemment des produits de blanchiment oxydant, notamment : le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'hypochlorite de sodium (NaClO) et le chlorite de sodium (NaClO₂).

Le **Mercerisage** est effectué pour améliorer la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle et la brillance du coton. Par ailleurs, il améliore aussi la montée du colorant (une réduction de 30 à 50 % de la consommation de colorant peut être atteinte grâce à un meilleur épuisement des bains de teinture).

La **Teinture** consiste à colorer les étoffes. La qualité de la teinture et de l'impression se caractérise par la solidité à la lumière, à l'eau, etc. Les procédés de teinture dépendent de la nature de la matière textile et du type de colorant. Après ionisation de la cellulose à l'aide d'un mélange de Na₂CO₃ et de soude, l'imprégnation de la fibre par le colorant est réalisée et facilitée par l'addition de chlorure de sodium.

Enfin, le **Finissage** permet d'améliorer la qualité des tissus. Il varie selon l'usage auquel ils sont destinés. Il est effectué mécaniquement ou chimiquement. Le traitement chimique a pour but déshydratation, qui réalisée à l'aide du pentoxyde de phosphore, diminue la teneur en eau des

fibres. L'imperméabilisation, qui est réalisée par imprégnation de solution à base d'huile et de résine synthétiques, s'oppose à la pénétration de l'eau et de l'air dans le textile. L'hydrofugation permet l'obtention d'un tissu s'opposant à la pénétration de l'eau tout en conservant sa souplesse et sa perméabilité à l'air. Toutes ces activités sont fortement consommatrices en énergie et en eau mais également très polluantes. Certains des déchets et des effluents les plus couramment générés sont énumérés dans le [tableau I.2](#).

Tableau I.2 : Différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés [12]

Activités	Rejets associés
Préparation des fibres	Rejets liquides fortement chargés en suspension et matières organiques.
Filature	Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine). Rejet gazeux constitués essentiellement de poussières.
Tissage/tricotage	Présence de poussières. Présence d'agents d'encollage. Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante.
Ennoblement : Prétraitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage)	Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires. Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement. 7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.
Blanchiment	Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés) 69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.
Teinture	Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau). 12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.
Impression	Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le couplage de la couleur). 10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement.
Apprêts chimiques	Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques). 2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Rejets gazeux.



Figure I.1 : Photos des rejets de textile [15,16]

1.2.5. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

1.2.5.1. 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. *Manahan* [17] 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. *Willmott et al.* [18] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ 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.2.5.2. Les dangers à long terme

a) La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [19]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

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

b) Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation d'insecticides, *Figure I.2*).

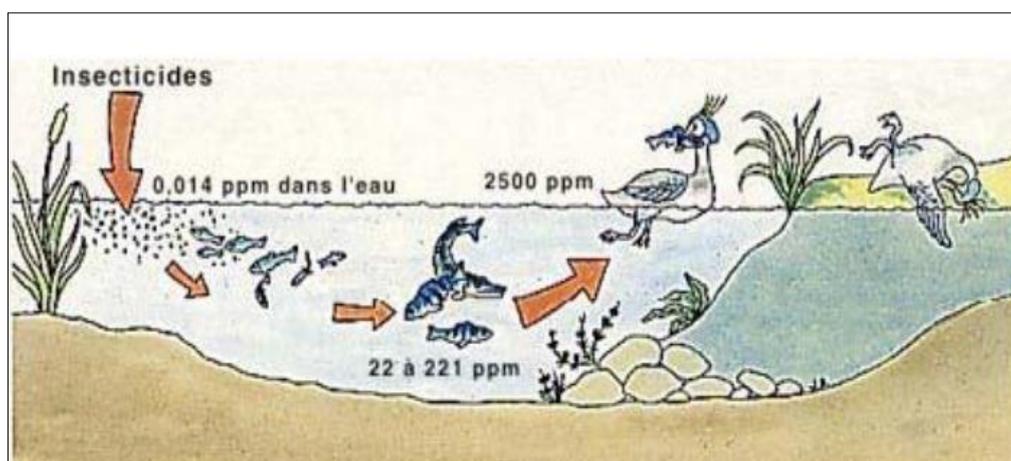


Figure I.2 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [20]

c) Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [21]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [22], et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [23].

d) Sous-produits de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [24,25].

1.2.6. Législation sur l'environnement

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi 06-141, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique [26]. Le [tableau I.3](#) précise les limites réglementaires de ces rejets.

Mais malheureusement dans les pays africains et notamment en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité.

Tableau I.3 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [26]

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6.5 – 8.5	6 - 9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	-	250	300
Matières décantables	-	0.4	0.5
Matières non dissoutes	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
permanganate	-	20	25

I.4. Les colorants de l'industrie textile

I.4.1. Généralités

Les colorants sont des substances responsables de la couleur, ce sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques ou organométalliques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La première matière colorante synthétique fut découverte par William Henry Perkin en 1856 est la mauvéine [27]. Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans de nombreux domaines de notre vie, ils jouent un rôle majeur dans la peinture, la teinture, la photographie, les cosmétiques, les feux d'artifice, l'imprimerie, l'agroalimentaire etc... la production mondiale est estimée à 800 000 t/an, dont environ 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'utilisation [28].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 (Nov. 1973. Matières colorantes ; classification)

- **Colorant** : matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- **Pigment** : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

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 procédés de teinture. 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 [19].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [19], la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classée par intensité décroissante dans le [tableau I.4](#)). Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des électrons ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [29,30].

Tableau I.4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même, lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [31,32].

I.4.2. Nomenclature et classification

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Colour Index (CI) qui répertorie environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents sous 40 000 dénominations commerciales. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : *CI Acid Red 336*), selon leur usage (nuance, applications, solidités), leurs constitutions chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ainsi que leurs marques commerciales [13].

I.4.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.4).

- **Colorant azoïques (CI : 37000-39999)** : ils sont caractérisés par la présence d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois pour former les diazoïques, trisazoïques, etc... ils sont toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques.

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 [33], les colorants azoïques se répartissent en colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

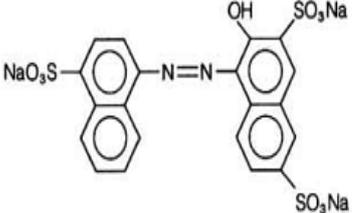
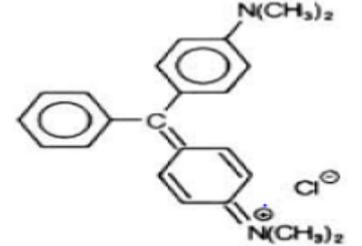
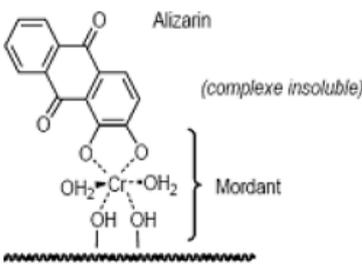
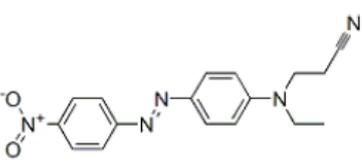
- **Colorants anthraquinoniques (CI 58000-72999)** : D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.
- **Les colorants indigoïdes (CI 73000-73999)** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [34,35].
- **Les colorants xanthène (CI 45000 – 45510)** : Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.
- **Colorants phtalocyanines (CI 74000-74999)** : Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre.
- **Les colorants nitrés et nitrosés (CI 10000-10300)** : Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position *ortho*.

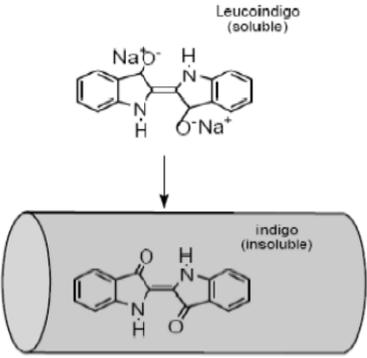
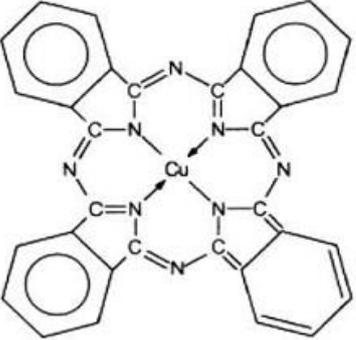
1.4.2.2. Classification tinctoriale

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

Les colorants peuvent être classés de différentes façons, selon le processus tinctorial auquel ils participent ou en fonction de la famille chimique à laquelle ils appartiennent. La première classification distingue les processus directs et indirects. Pour les processus directs, les fibres sont plongées directement dans le bain de teinture tandis que dans les processus indirects, Ces processus de teinture nécessitent une étape supplémentaire de modification de la fibre ou l'ajout de composés de différentes natures dans les bains de teinture [36]. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Tableau I.5 : Principales classes d'application des colorants, leurs affinités pour les fibres textiles et autres applications

Processus de teinture	Colorants	Affinité pour les fibres et autres utilisations	Exemple
Direct	directs	les colorants directs sont principalement utilisés pour teindre les fibres naturelles végétales cellulosiques (coton, lin).	 <p>fibres de laine ou soie</p>
	acides	Les colorants acides sont employés pour teindre les fibres protéiques (laine et soie) ainsi que le polyamide.	
	basiques	les colorants basiques sont utilisés principalement pour les fibres acryliques et cellulosiques, mais ils présentent, dans ce dernier cas, une solidité à la lumière plus faible que celle des colorants acides.	
Indirects	mordants	impliquent la présence d'un sel métallique, ou mordant, pour se fixer sur le support à teindre. Ils sont majoritairement employés pour teindre la laine.	 <p>Alizarin (complexe insoluble) Mordant</p>
	dispersés	des colorants sous forme de poudre très fine en suspension dans le bain, requièrent la mise en œuvre de divers traitements thermiques pour teindre les fibres synthétiques.	

	cuves	Insolubles dans l'eau, il est nécessaire de procéder à un traitement par lequel ces derniers sont réduits, ce qui permet leur solubilisation, puis régénérés par oxydation sous leur forme initiale après fixation dans la fibre. L'indigo est l'exemple le plus connu des colorants de cuve.	
	pigment	Ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. On peut également les utiliser pour la coloration dans la masse des fibres artificielles et synthétiques avant filage. Ils sont utilisés en impression textile et en teinturerie.	

I.4.3. Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} (dose létale pour 50% de la population) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [37]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génèrent des déficiences électroniques. Ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [38].

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [39]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [28].

L'azobenzène est un reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [40] et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [39]. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut

facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P 450) [37] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composés aminés cancérogènes [39,40].

Ainsi l'azoréduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation
- colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation
- colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation
- colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) [41]. Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de ces colorants.

I.5. Traitement d'effluent des colorants

Au cours de différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [33].

Tableau I.6 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [33]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 93	Cellulose
dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la composition d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide.

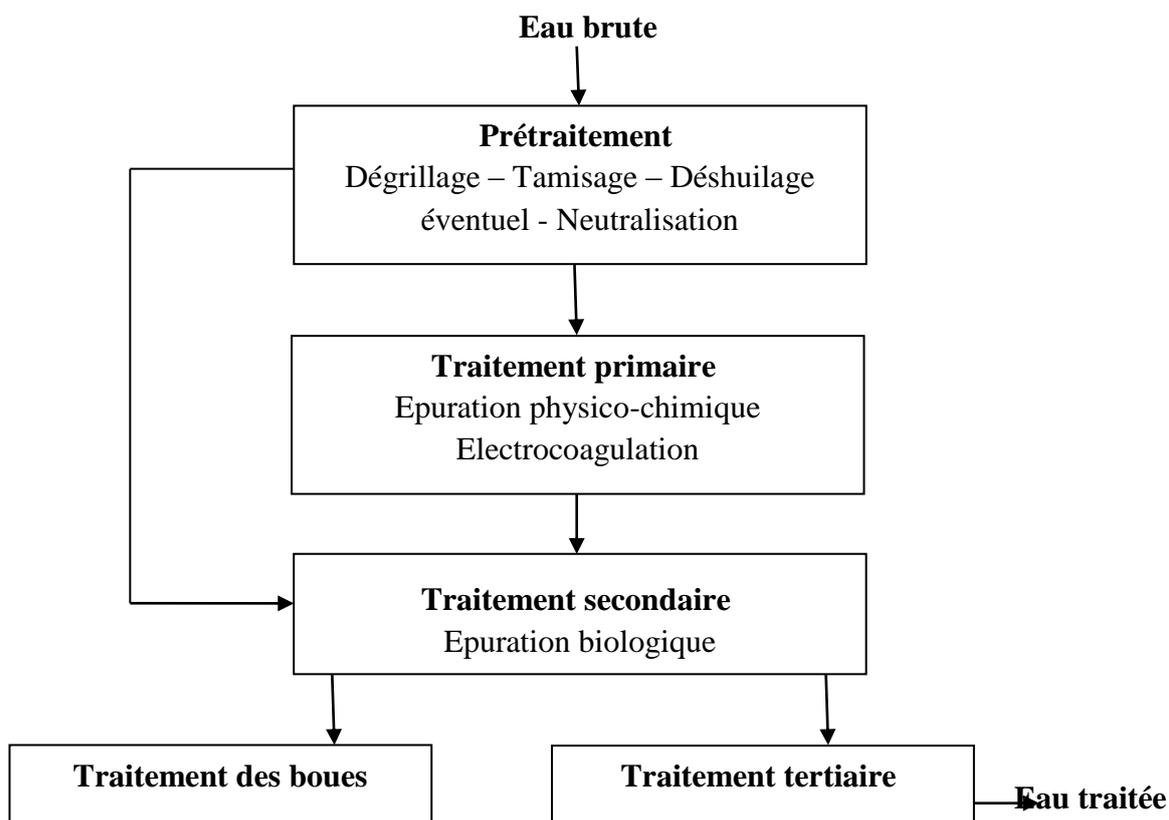


Figure I.3 : Schéma du procédé de traitement classique d'un rejet textile

1.5.1. Méthode biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : par traitements aérobies qui sont effectués en présence d'oxygène, et par traitements anaérobies, et dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

1.5.1.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boues activées où les polluants sont décomposés par les bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [42]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs, se sont révélés et persistants et résistants à ce mode de traitement [43,44]. La décoloration observée dans ces cas, n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

1.5.1.2. Traitement anaérobie

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épurations des eaux, permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition de la couleur, n'est pas accompagnée de la minéralisation des divers colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment, les amines a été signalées dans la littérature [45,46]. *Venceslau et al.* [47] ont estimé la réduction de la couleur par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

1.5.2. Méthodes physiques

1.5.2.1. Adsorption sur charbon actif

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est le plus couramment utilisé en adsorption des molécules colorantes, toutefois un grand nombre d'autres matériaux peuvent être employés, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationique, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs [48], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [49] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus le charbon actif pose des problèmes d'élimination après usage et de saturation rapide ce qui demande des étapes de régénération très coûteuses en énergie.

1.5.2.2. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane est une technique qui utilise une barrière physique, c'est à dire une membrane poreuse ou un filtre, pour séparer des particules dans un liquide. Les particules sont séparées selon leur taille et leur forme sous l'effet de la pression à travers des membranes munies de pores de différentes tailles. Bien qu'il existe différentes méthodes de filtration sur membrane (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration, de manière à accroître la taille des pores), Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [50], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [51]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la

microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [52]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [53], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitant des investissements importants [44] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et leur mise en œuvre.

1.5.3. Méthodes physico-chimiques

1.5.3.1. Coagulation - floculation

La coagulation – floculation (CF) est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [54]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques où ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'aluminium), donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [55,56]. 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.

1.5.4. Méthode chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée 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 est bien établie [57]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. *Hamada et al.* [58] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [59].

Tableau I.7 : Traitements possibles pour les rejets textiles et leurs avantages et inconvénients associés [60]

Processus	Avantages	Inconvénients	Références
Biodégradation	Taux d'élimination par des substances oxydables environ 90%	Faible biodégradabilité des colorants	<i>Pala and Tokat, 2002; Ledakowicz et al., 2001.</i>
Coagulation-floculation	Élimination des colorants insolubles	Production de boue bloque les filtres	<i>Gaehr et al., 1994.</i>
Adsorption sur charbon actif	Les solides suspendus et les substances organiques sont bien réduits	Coût du charbon actif	<i>Arslan et al., 2000.</i>
Traitement de l'ozone	Bonne décoloration	Pas de réduction de la DCO	<i>Adams et al., 1995; Scott and Ollis, 1995.</i>
Processus électrochimiques	Capacité d'adaptation aux différents volumes et charges polluantes	Boues d'hydroxyde de fer	<i>Lin and Peng, 1994; Lin and Chen, 1997.</i>
Osmose inverse	Enlèvement de tous les sels minéraux, hydrolyse les colorants réactifs et les auxiliaires chimiques	Haute pression	<i>Ghayeni et al., 1998.</i>
Nanofiltration	Séparation des composés organiques des ions divalents de faible poids moléculaire et des sels monovalents.		<i>Erswell et al., 1998; Xu et al., 1999; Akbari et al., 2002; Tang and Chen, 2002.</i>
Ultrafiltration-microfiltration	Basse pression	Qualité insuffisante des eaux usées traitées	<i>Watters et al., 1991; Rott and Mike, 1999; Ciardelli and Ranieri, 2001; Ghayeni et al., 1998.</i>

I.6. L'électrocoagulation, une solution pour le traitement des effluents de l'industrie de textile

I.6.1. Introduction

L'aspect non polluant et les facilités d'automatisation que l'électricité apporte, devraient permettre un développement significatif des techniques électrochimique de traitement des eaux dans les prochaines années d'après *Persin et Rumeau [61]*. L'électrocoagulation est une technique électrolytique dérivée de la coagulation chimique classique. Elle permet d'éliminer la pollution dissoute et les particules colloïdales grâce à la production *in situ* de floccs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodique d'électrodes solubles d'aluminium ou de fer [62-63].

L'électrocoagulation requiert moins de réactifs et permet de réduire le volume de boues généré comparativement à la coagulation chimique conventionnelle [64]. En outre, les électrotechnologies, sont caractérisées par l'utilisation d'équipements simple, moins volumineux et des temps de rétentions relativement courts [65,66]. Plusieurs étude font état de l'utilisation du

procédé d'électrocoagulation pour l'élimination des composés organiques issus des eaux usées d'industrie de textiles [67], les eaux d'égout municipales [68] et des eaux usées de restaurants [62,69]. L'électrocoagulation a également été testée pour l'élimination de la matière en suspension [70], des huiles [69], des nitrates [71] et des métaux [72,73] issus d'effluents industriels.

Ces dernières années, l'EC a été appliquée avec succès pour traiter des colorants textiles contenant des solutions ou des échantillons d'eaux usées [74,75]. Cependant, la plupart de ces études ont impliqué le traitement de solutions de colorants synthétiques aqueuses. Les traitements par EC de ces échantillons ont été effectués à l'échelle du laboratoire dans des réacteurs discontinus et continus, présentant des efficacités de suppression de 85 à 100% pour la couleur et de 40 à 80% pour la DCO dans diverses conditions de fonctionnement. Ces processus se révèlent très efficaces dans l'élimination des couleurs avec une faible consommation d'énergie. Le traitement des eaux usées textiles par un procédé d'EC continu (ECC) a été moins étudié pour les effluents de bain de teinture pour textiles, en particulier [7,76]. Malgré quelques études scientifiques sur le traitement des eaux usées textiles réelles par le procédé ECC utilisant des anodes en fer (Fe) et en aluminium (Al), très peu d'études sur l'évaluation du mode de connexion des électrodes et du type de courant dans le processus d'électrocoagulation sur l'élimination d'un colorant textile.

1.6.2. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une méthode simple et efficace pour le traitement des eaux usées, Cette technique entraîne une dissolution du métal de l'anode avec formation simultanée d'ions hydroxydes et de gaz hydrogène à la cathode. Elle a été proposée avant le début du XX^e siècle, dans une usine d'épuration à Londres construite en 1889 en vue de l'épuration des eaux d'égout mélangées à l'eau de mer.

En 1909, aux Etats-Unis, *J.T Harries* déposa un brevet d'épuration des eaux usées par électrolyse avec anodes sacrificatoires en aluminium et en fer [77]. Dans les années 1940, un appareil a été réalisé, appelé le "coagulateur électronique" dont le principe est de dissoudre électrochimiquement l'aluminium constituant l'anode, celui-ci réagit en solution avec l'ion hydroxyde issu de la cathode pour former *in situ* l'hydroxyde d'aluminium. L'hydroxyde floccule et coagule les solides en suspension purifiant ainsi l'eau [78].

Un dispositif similaire a été employé en Grande-Bretagne en 1956 utilisant des électrodes de fer pour traiter une eau de rivière. Pendant une vingtaine d'années, le procédé d'électrocoagulation a été peu développé du fait du coût élevé des investissements et de la mauvaise connaissance de

ses avantages. Il a été principalement concurrencé par les procédés de traitement chimique, sans pour cela avoir été totalement écarté. Il a commencé à se développer avec les progrès des procédés électrochimiques et la réglementation sur les rejets de plus en plus stricte.

Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est en partie dû à la relative diminution des coûts d'investissement et d'exploitation et aussi au large spectre de polluants pouvant être éliminés. En effet, l'électrocoagulation a la capacité d'éliminer une large gamme de polluants allant de : métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la turbidité, de la Demande Chimique en Oxygène, du Carbone Organique Total (COT), des Matières En Suspension, des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses ; Plusieurs autres applications de l'électrocoagulation sont présentées dans la bibliographie. Ces travaux de recherche ont utilisé l'aluminium ou le fer comme électrodes consommables. Plusieurs conditions opératoires telles que concentrations du dépolluant, acidité du milieu aqueux, densités de courant, mode de connexion des électrodes, ont été testées. Ces études ont montré que ce procédé est satisfaisant pour la plupart des effluents. Comme tout procédé de traitement des eaux, l'efficacité est très influencée par les variations de la charge polluante. Le [tableau I.7](#) présente un résumé des applications et des évolutions de ce procédé.

Tableau I.8 : Historique des applications du procédé d'électrocoagulation

Date	Auteurs	Type d'électrodes	Applications
1909	<i>Harries</i>	Al + Fe	Eaux usées urbaines
1947	<i>Bonilla</i>	Al	
1956	<i>Holden</i>	Al	Eaux de surface
1970	<i>Sadek</i>	Al + Fe	Eaux riches en phosphate
1974	<i>Beck et al.</i>		Effluents de l'industrie agro-alimentaire
1984	<i>Vik et al.</i>	Al	Eau très chargée en substances humique
1985	<i>Pazenko et al.</i>	Al + Fe	émulsions d'huiles
1988	<i>Renk</i>		Eaux riches en sable bitumeux et schiste pétrolifère
1989	<i>Ryan et al.</i>	Al	Suspension d'argile
1992	<i>Shen et al.</i>		Eaux de teinture et d'impression
1996	<i>Lin et al.</i>		Effluents de l'industrie textile

2000	<i>Chen et al.</i>		Rejets liquides des industries de restaurations
2002	<i>Abuzaid et al.</i>		Eaux riches en dérivés des nitrates
2003	<i>Shen et al.</i>	Fe + Al	Eaux industrielles chargés en Fluors
2005	<i>Khemis et al.</i>		Emulsions d'huiles industrielles
2007	<i>Essadki et al.</i>		Rejets textiles et Eaux industrielles chargés en Fluors
2008 – 2013	<i>Merzouk et al.</i>		Rejets de textiles, métaux lourds et colorants
2009	<i>Ün et al.</i>		Eaux usées de raffinage d'huile végétale
	<i>Chou et al.</i>		Traitement de solution contenant des ions indium (III)
2010	<i>Zodi et al.</i>	Al	Traitement des effluents industriels
2011	<i>Kobyta et al.</i>	Fe + Al	Enlèvement de l'arsenic de l'eau potable
2013	<i>Umran et al.</i>	Fe	Effluent textile
2014	<i>Yehya et al.</i>	Al	Eau potable
	<i>Berradi et al.</i>		Les eaux usées industrielles
2015	<i>Bouaouine et al.</i>		Les lixiviats
2016	<i>Attour et al.</i>		Élimination du phosphate
2017	<i>Tiaiba et al.</i>		Al
2018	<i>Khemila et al.</i>		

I.6.3. Principe de l'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation (EC) est issu du procédé de coagulation chimique qui utilise des réactifs chimiques pour la coagulation des colloïdes présents dans les eaux. Pendant l'EC, les agents coagulants (Fe^{2+} et Al^{3+}) sont générés *in situ* de façon électrochimique en appliquant un courant électrique sur une anode sacrificielle en fer ou en aluminium. La [figure I.4](#) présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

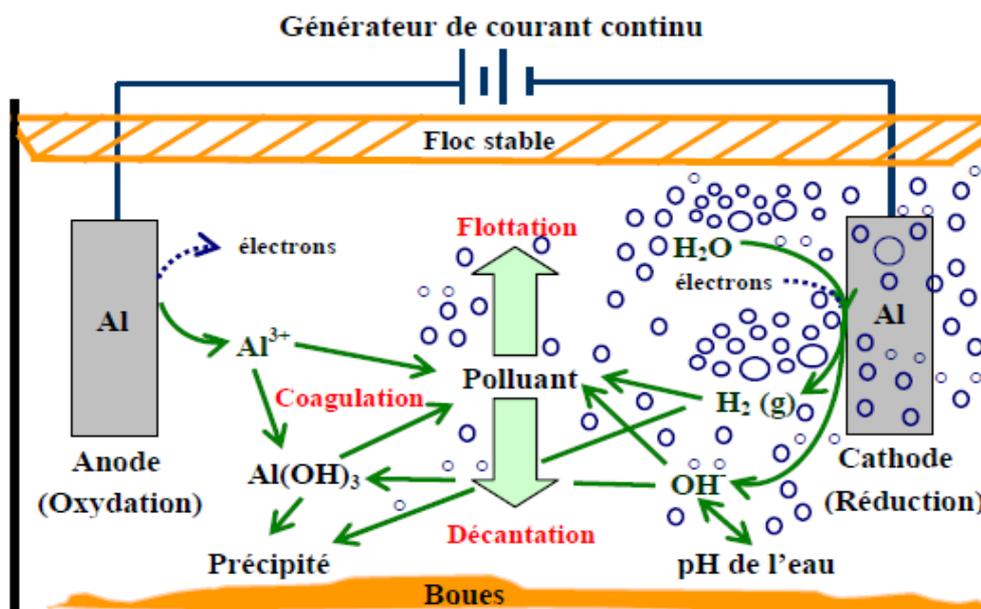


Figure I.4 : Schéma du principe de l'électrocoagulation

Le pH de la suspension à traiter doit être neutralisé entre 6 et 8 de manière à favoriser la formation d'hydroxydes métalliques. Les flocs d'hydroxydes métalliques-colloïdes obtenus sont ensuite séparés du liquide purifié par électroflottation (EF) ou sédimentation. L'EF est la conséquence de l'ascension des bulles de gaz qui entraînent les flocs par flottation. En effet, l'électrolyse de l'eau génère des microbulles d'hydrogène à la cathode et dans une moindre part d'oxygène à l'anode. Leur densité et leur géométrie est un facteur important. De manière générale, plus le rapport surface/volume des flocs est grand, plus ils pourront fixer les microbulles.

L'EC est une technique qui inclut des phénomènes physiques et chimiques et produit in-situ des ions coagulants. En effet, au cours d'un processus d'EC, trois principales étapes successives peuvent se produire [79] :

- i) la formation des coagulants par une dissolution électrochimique de l'électrode : dans un réacteur d'EC simple composé par une anode et une cathode, l'application d'un potentiel à partir d'une source d'alimentation externe favorise la dissolution des électrodes de fer ou de d'aluminium présent au niveau de l'anode. Cette dissolution anodique produit des espèces cationiques de type Fe^{2+} ou Al^{3+} qui réagissent immédiatement avec les ions hydroxydes OH^- pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ii) la déstabilisation des contaminants et des particules en suspension : la plupart des particules en suspension dans l'eau brute sont chargées négativement. Ces particules sont soumises d'une part, aux forces d'attraction de Van der Waals et d'autre part à des forces de répulsions électrostatiques entre les particules. Pour déstabiliser la suspension colloïdale, il convient de

neutraliser cette charge négative par ajout d'ions positifs qui se forment *in-situ* ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou Al^{3+}).

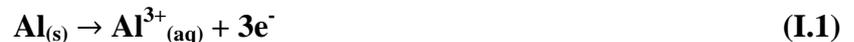
iii) l'agrégation de la phase déstabilisée et la formation de floccs : le déplacement d'ions et de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique augmentent la probabilité de collisions entre les particules de signes opposés. Ce phénomène permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qui sont éliminées par la suite par un procédé de décantation ou de flottation.

I.6.4. Réactions électrochimiques aux électrodes

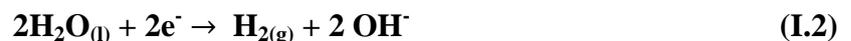
Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée [75,80].

L'effluent passe à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles est appliqué un courant électrique. Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont :

- **A l'anode** : l'oxydation du métal :



- **A la cathode** : la réduction de l'eau :



- La réaction au sein de la solution :



D'une façon générale, il a fallu 5 à 10 min pour la cellule pour produire $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et/ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et initier la réaction de polymérisation [81,82]. D'après *Drogui et al.* [83], la réaction de polymérisation ou de condensation est initiée une fois les particules d'hydroxydes métalliques sont produites jusqu'à une concentration suffisante. L'hydrolyse des ions d'aluminium peut produire des espèces négatives et positives, tels que $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ [79] et ces produits hydrolysés peuvent former des monomères et des polymères, tels que $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$,

$\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ [84] (suivant l'équation I.4), Ces différentes formes dépendent essentiellement de la nature du pH.



Dans cette équation, "n" représente le nombre d'ions d'hydroxydes entourant le métal Al dans la sphère de coordination. Selon *Mollah et al.* [79], ces composés hydroxydes, polyhydroxydes et polyhydroxymétalliques ont une grande affinité pour les particules dispersées (Exp : colorant), jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables.

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation des microbulles d'hydrogène. Leur taille moyenne est de l'ordre de 10-20 μm au voisinage de l'électrode [85]. Ces microbulles s'adsorbent à leur tour sur les espèces floculées et entraînent ainsi leur flottation. Les microbulles diminuent la formation de dépôts sur la cathode. Dans plusieurs applications, la formation d'hydrogène conduit à la formation des mousses qui entraînent les particules polluantes vers la surface. Ce phénomène favorise fortement la récupération des boues par flottation. Plusieurs travaux sur le procédé d'électrocoagulation ont montré que la séparation des matières floculées peut s'effectuer de deux façons, par décantation [86,87], ou par flottation [88]. La récupération des boues peut être effectuée dans le réacteur lui-même ou dans un bassin de décantation en aval. Le choix de l'une ou de l'autre des technologies dépend du type de l'effluent. A la cathode, les réactions sont les mêmes pour l'aluminium et pour le fer.

1.6.5. Différents réacteurs utilisés dans le procédé d'électrocoagulation

Tel que son nom l'indique, l'EC est une technologie qui résulte de l'interaction de trois technologies fondamentales qui sont : l'électrochimie, la coagulation et la phase de séparation liquide-solide. Ces trois processus ne sont pas tout à fait indépendants, et peuvent interagir [89]. Ces bases peuvent être combinées pour former un large spectre de modèles de réacteurs (apparemment sans rapport). Par conséquent, les clés générales sur la compréhension, l'exploitation et la conception du réacteur sont les interactions entre les composants de l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide solide. Plus précisément, la conception du réacteur dicte la manière des interactions entre les processus intervenants dans le fonctionnement global de l'EC. Les réacteurs d'électrocoagulation publiés dans la littérature ont été classés comme le montre la [figure I.5](#) [90]. La première distinction majeure entre les conceptions des réacteurs était de savoir si le réacteur a été configuré pour une utilisation en batch ou en continu.

Le deuxième critère distinctif utilisé était le rôle de la flottation. Le dernier critère est le type de technologie de séparation utilisé. La structure hiérarchique obtenue résume succinctement la conception pratique d'un réacteur d'électrocoagulation. *Holt et al.* [90] ont nommé les réacteurs qui ignorent les effets de flottation comme des processus "coagulation seulement", tandis qu'ils ont classé les réacteurs qui intègrent dans leur conception de la flottation comme des processus "coagulation et flottation". Si aucun processus de séparation supplémentaire n'était nécessaire, c'est-à-dire la séparation se produit « in situ » dans le réacteur d'électrocoagulation. Les références correspondantes sont indiquées sur le schéma. Les procédés supplémentaires de séparation sont signalés avec des références regroupées en conséquence (figure I.5). Le cadre de conception des réacteurs mis au point peut être utilisé pour faciliter les décisions de conception de nouveaux systèmes. *Holt et al.* [90] ont considéré cette structure hiérarchique importante pour trouver une approche conceptuelle et utile pour les futures conceptions de réacteurs de l'électrocoagulation.

1.6.5.1. Différents modes de circulation

- a) Le système Batch :** consiste en un réacteur fonctionnant en système discontinu, c'est-à-dire en un système dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin de l'opération. Il est utilisé dans les unités industrielles, dans lesquelles le volume à traiter est faible et la charge polluante élevée. L'inconvénient rencontré dans ce cas est d'après *Catonne* [91], la passivation des électrodes induite par précipitation des hydroxydes sur les anodes si la convection est mal assurée.
- b) Le système continu :** ont une alimentation continue en polluants, avec un système d'exploitation soumis à l'état d'équilibre, avec un débit qui peut être ou non constant.
- c) Le système continu avec recirculation :** où l'effluent traité est réintroduit dans le réacteur. Ayant déjà été flocculé, il favorise la formation de floccs dans le réacteur, Ce mode est utilisé lorsque les volumes à traiter sont importants.

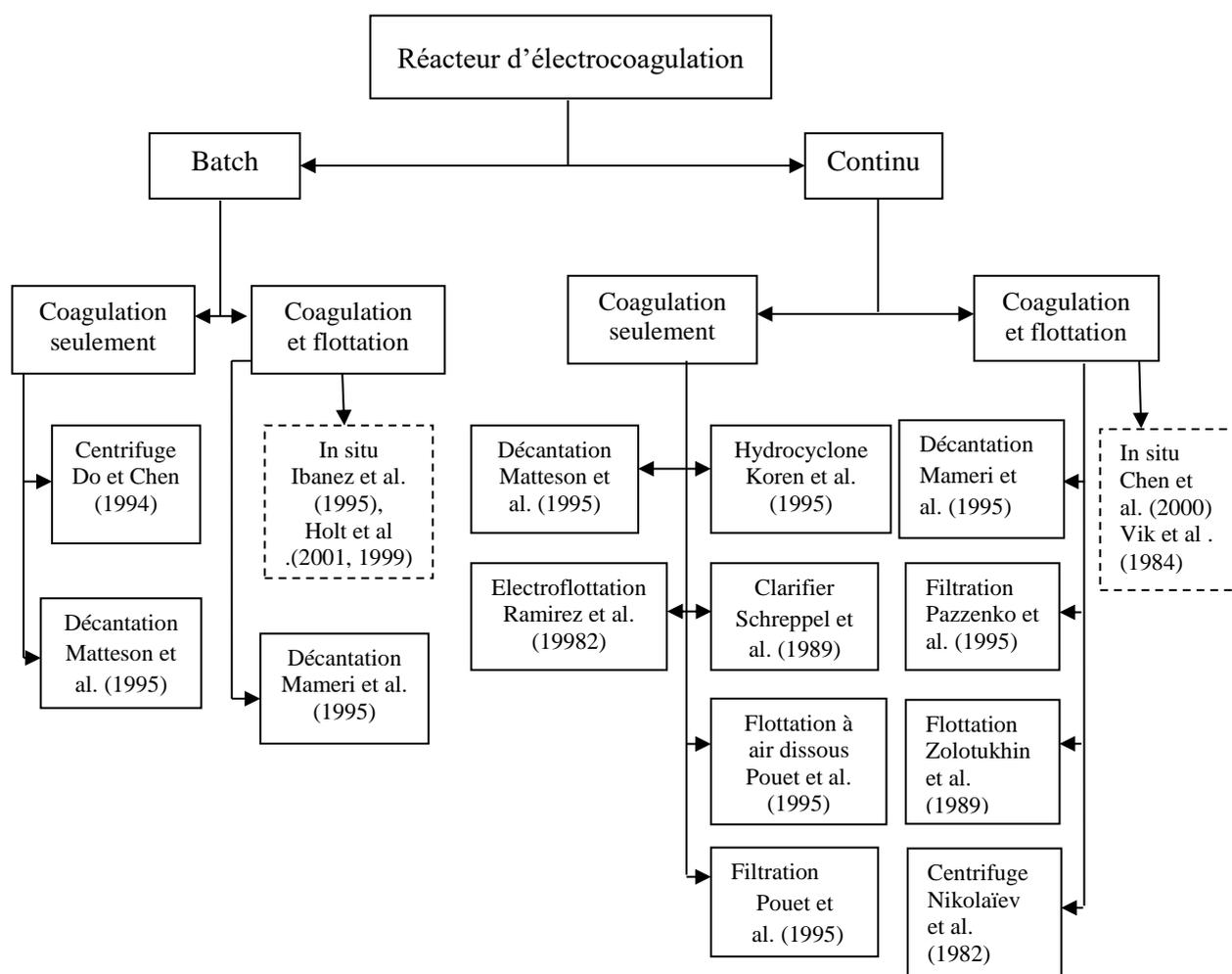


Figure I.5 : Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation [92]

I.6.6. Paramètres influençant le procédé d'EC

Plusieurs facteurs peuvent influencer la technique d'EC tel que le type de courant, la densité de courant, la salinité, la température, la position des électrodes, le mode de connexion des électrodes, le pH du milieu, la concentration initiale et la nature de l'effluent [85].

I.6.6.1. Type de courant

En général, le courant continu (CC) est utilisé dans les processus d'électrocoagulation. Cependant, le courant alternatif (CA) a rarement été évalué pour l'électrocoagulation quoique, il l'a été seulement en mode discontinu [93,94]. *Subramanyan et al.* [95] ont étudié l'effet de l'alternance et la continuité du courant dans le processus d'EC sur l'élimination du cadmium de l'eau. Les résultats montrent que l'efficacité d'élimination du cadmium était plus élevée et que la consommation d'énergie était plus faible dans le cas du CA que dans celui du CC. D'après le même auteur cela peut être dû à la dissolution uniforme de l'anode et de la cathode pendant l'électrocoagulation dans le cas du CA. L'efficacité d'élimination a révélé que la quantité d'adsorption de cadmium augmente avec l'augmentation de la concentration d'adsorbant

$\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui indique que l'adsorption dépend de la disponibilité des sites de liaison pour le cadmium.

1.6.6.2. Densité de courant appliquée

L'efficacité du procédé dépend fortement de la densité de courant appliquée aux électrodes. Tout d'abord, comme pour une coagulation normale, il existe une quantité optimale d'agent de coagulation à ajouter, non seulement parce qu'un ajout trop important entraîne un surcoût pour le procédé [96] mais aussi parce qu'une forte concentration en agent de coagulation déstabilise les floccs formés et diminue ainsi l'efficacité du procédé [97]. En effet, si trop de cations sont libérés, alors les complexes cations-colloïdes deviennent globalement chargés positivement, d'où la réapparition de répulsions électrostatiques.

La taille des bulles formées est directement dépendante de la densité de courant appliquée aux électrodes. Il faut donc appliquer un courant assez fort pour qu'il y ait formation d'une quantité de gaz suffisante pour permettre la flottation, mais ce courant doit être limité pour que les bulles formées n'aient pas un diamètre trop important. En prenant tous ces paramètres en compte, il apparaît qu'en fonction des effluents à traiter, la valeur de la densité de courant varie entre 10 et 30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [85] avec une valeur moyenne aux alentours de 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

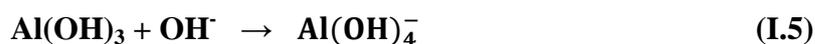
1.6.6.3. Salinité

Afin de diminuer la résistivité de l'effluent à traiter et ainsi diminuer la consommation énergétique pour une même production d'agent de coagulation, il peut être souhaitable d'ajouter un électrolyte type NaCl. La quantité de sel ajoutée varie selon les publications entre 5 et 30 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [96,98]. Cependant, l'amélioration des résultats dépendant peu de la quantité ajoutée, un ajout de 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ semble suffisant pour avoir un traitement de bonne qualité [97]. A noter que cet ajout doit être plus important si on désire effectuer en plus une désinfection par formation d'hypochlorite in situ [99].

1.6.6.4. Le pH du milieu

Le pH du milieu peut avoir un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse [100]. De plus, dans le cas où la solution à traiter possède une conductivité importante, l'effet du pH n'a pas autant d'impact sur la qualité de traitement. Par contre, à des neutres, la conductivité est souvent plus variable ce qui entraîne une grande demande énergétique. D'après Chen [100], l'enlèvement des polluants est justement plus efficace lorsque le pH est près de la neutralité. Pendant l'électrocoagulation, une hausse de pH est souvent remarquée lorsque l'effluent est acide, tandis que l'inverse est également observé lorsque l'effluent est basique [100]. La hausse de pH des solutions initialement acides est due à

la formation d'ions hydroxydes (OH^-) lors de la réduction de l'eau à la cathode [77]. Cette hausse de pH permet la précipitation des hydroxydes métalliques. En revanche, la production de proton H^+ obtenus, d'une part, lors de la formation des hydroxydes métalliques ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$), et d'autre part lors de l'oxydation de l'eau en l'oxygène, peut contribuer à diminuer le pH de l'eau traité [100]. Ainsi, l'augmentation ou la diminution de pH de l'effluent électrolysé dépend de la cinétique de la production des ions hydroxydes (OH^-) et de celle des protons (H^+). Par exemple, lors de l'électrocoagulation utilisant des électrodes d'aluminium, *Chen* [100] indique que la baisse du pH des solutions initialement basiques résulterait de la réaction entre $\text{Al}(\text{OH})_3$ et des ions OH^- entraînant la formation de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon la réaction :



Ainsi, pour obtenir un bon rendement épuratoire, il est préférable de travailler à un pH qui permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solide, c'est-à-dire, à des pH variant entre 5,8 et 7,4. Dans le cas des hydroxydes de fer, il est souhaitable de travailler à des pH supérieurs à 5,5.

1.6.6.5. La concentration initiale

Pour l'évaluation du rôle exercé par la concentration initiale du colorant au cours du traitement par ECC, des expériences ont été réalisées par *Khemila et al.* [101] pour six concentrations initiales de colorants allant de 100 à 1000 mg/L sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la couleur. Les résultats de cette étude ont prouvé que, dans tous les cas, l'élimination de la turbidité est supérieure à 93 % et l'élimination de la couleur est supérieure à 87 %. De plus, des rendements d'élimination plus élevés peuvent être obtenus à partir d'eaux usées diluées comparativement à des concentrations plus élevées. D'après le même auteur l'efficacité d'élimination des colorants dépend également du rapport de concentration Al (III) hydroxyde/colorant; probablement à cause des équilibres de sorption de la molécule de colorant sur les floes Al (III).

1.6.6.6. La température

L'effet de la température sur le traitement de l'eau usée par électrocoagulation n'a pas été réellement étudié de façon précise depuis sa découverte. Par contre, selon *Chen* [100], le traitement par électrocoagulation s'améliore en haussant la température jusqu'à environ 65 °C. Selon *Koren et Syversen* [102], la température ne doit pas être trop élevée puisque dans ce cas, il y a un changement dans l'interface gaz-liquide qui n'est pas souhaitable pour l'enlèvement des polluants. De plus, une température plus élevée implique une production de bulles d'hydrogène de taille plus importante (expansion du gaz à haute température), ce qui augmente la vitesse de

remontée et une diminution de l'accrochage des particules en suspension. Ainsi, le traitement s'effectue habituellement à la température ambiante.

1.6.6.7. Le mode de connexion des électrodes

La consommation de l'énergie électrique dépend du type de la configuration des électrodes (monopolaire MP ou bipolaire BP) utilisée dans un réacteur d'EC. Il est également important de noter que le nombre d'électrodes utilisées est très variable. Certains auteurs utilisent seulement une paire d'électrodes [103,104], tandis que d'autres utilisent jusqu'à huit électrodes [73,81]. En fait, tout dépendant du nombre d'électrodes utilisées, *Attour et al.* [105] ont étudié l'influence des modes de connexion des électrodes sur l'élimination du phosphate par électrocoagulation en continu. Les résultats ont montré que la connexion bipolaire (avec 4 électrodes) est légèrement plus efficace par rapport à la connexion monopolaire (MP-Parallèle, MP-Série) en termes de réduction du phosphate. Mais en termes de consommation d'énergie, le mode bipolaire (BP) consomme plus d'énergie que le mode monopolaire, pour une même intensité de courant imposée.

1.6.6.8. 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. *Merzouk et al.* [106] ont étudié l'effet de l'espacement entre les deux électrodes sur l'efficacité d'élimination de la turbidité. Les résultats de cette étude ont prouvé que la meilleure efficacité d'élimination de la turbidité a été obtenue pour un espacement de 01 cm.

1.6.6.9. La nature de l'effluent

La composition chimique de l'effluent à traiter peut également influencer la qualité du traitement. En effet, les différents composés organiques ne réagissent pas tous de la même façon au passage du courant et peuvent entraîner de grandes variations dans les résultats obtenus. Le meilleur exemple est celui des composés chimiques de type phénolique dont l'élimination dépend de l'emplacement des groupements phénoliques sur la molécule de base [107]. Cette même observation peut se faire concernant d'autres composés, huile ou pigments et ce phénomène doit être pris en compte dans l'analyse des résultats obtenus.

1.6.7. Avantages et inconvénients du procédé d'EC

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

1. 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 [108,109].
2. Très bonne efficacité du procédé d'EC 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 [61,110].
3. Les boues obtenues après traitement par EC sont plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la décantation et la flottation plus aisée et diminue le volume des boues. Ce qui réduit le temps et les coûts de traitement des boues [111].
4. L'importance du champ électrique entre les électrodes qui conduit à la destruction de certaines souches de bactéries. En utilisant des électrodes en titane [61], des auteurs ont confirmé cet effet bactéricide sans la formation de dérivés hypochloreux ou d'autres dérivés du chlore [112].
5. L'EC 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 [113], les chromates [114,115] et les ions fluorures [116,117].
6. La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée. Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisé et de la faible salinité du milieu.
7. L'utilisation de l'EC permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
8. La technique de l'EC peut être commodément employée dans des secteurs ruraux où l'électricité n'est pas disponible. D'après *Khemila et al.* [101], un panneau solaire attaché à l'unité peut être suffisant pour suivre le processus.

Les inconvénients majeurs de l'EC concernent principalement la conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité.

Lorsque la conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire. La présence de certains ions tels que les chlorures, permet d'éviter le phénomène de passivation des électrodes d'aluminium.

Par ailleurs, une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tartre au niveau de la cathode, augmentant ainsi, la résistance de la cellule [79,118]. Pour faire face à ce problème, la manière la plus simple est de réaliser une inversion périodique de la polarité.

Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé. Il existe même un procédé électrochimique dont le but est de réaliser un détartrage de l'eau potable par dépôt du tartre sur la cathode.

1.6.8. Les différents modes de connexions électriques

Afin d'améliorer les performances de l'EC à deux électrodes, il est nécessaire d'utiliser d'autres modes de connexions (monopolaires ou bipolaires) à plusieurs électrodes pour avoir une grande surface active. Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse [33].

1.6.8.1. Connexion monopolaire en parallèle

La [figure I.6](#) montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèle.

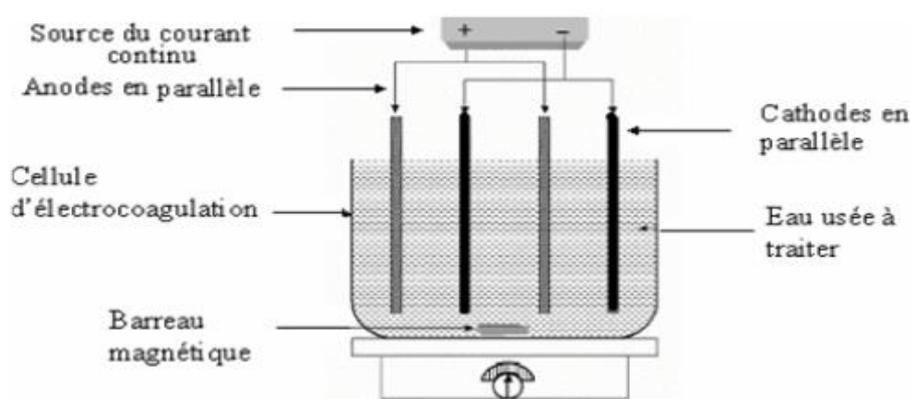


Figure I.6 : Connexion monopolaire en parallèle d'électrodes

Cette cellule EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles ». L'anode sacrificielle abaisse le

potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode ; les électrodes sacrificielles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes [33].

I.6.8.2. Connexion monopolaire en série

Comme le montre la [figure I.7](#), chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette disposition de cellules EC avec des électrodes monopolaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

Dans un montage en série, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes, la tension (différence de potentiel) nécessaire sera plus importante, puisque les résistances s'additionnent. Il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées [33].

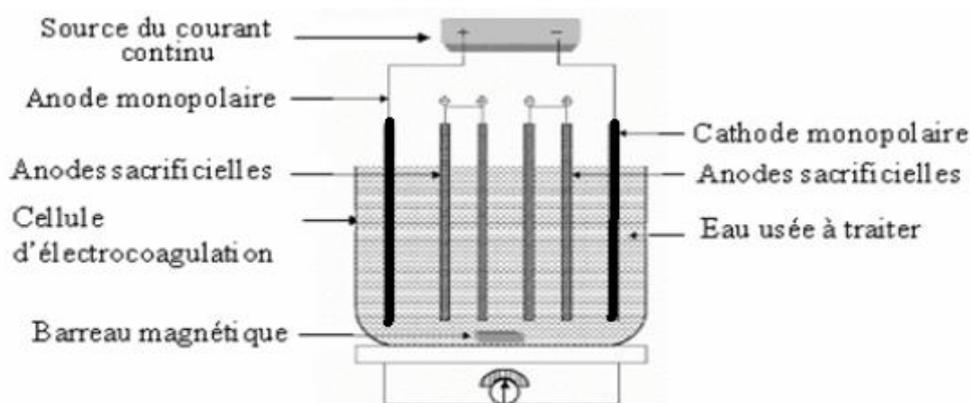


Figure I.7 : Connexion monopolaire en série d'électrodes

I.6.8.3. Connexion bipolaire

Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la [figure I.8](#).

Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes monopolaires, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires [33].

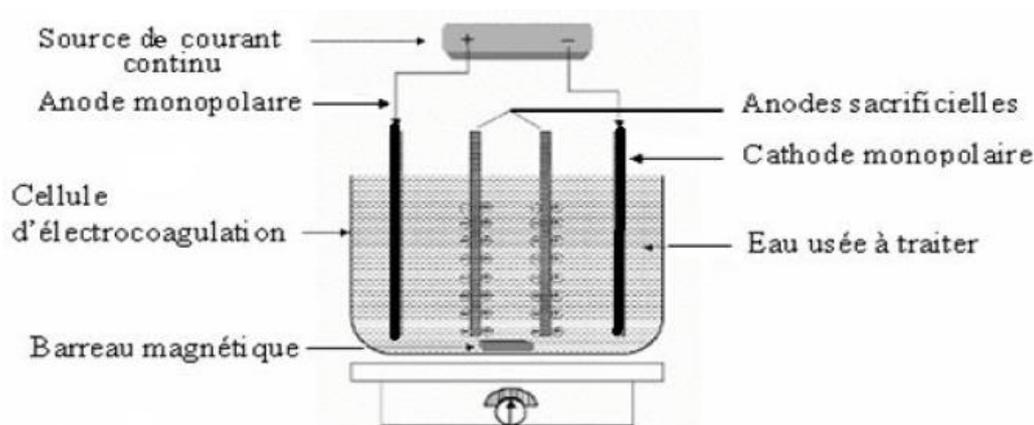


Figure I.8 : Connexion bipolaire des électrodes

Le [tableau I.8](#), nous donne les différentes valeurs des tensions (U) et des intensités (I) pour les trois modes, avec n est le nombre de cellules.

Tableau I.9 : Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions [85]

Mode de connexions	Intensité par cellule	Tension par cellule
Monopolaire série	I	$\frac{U}{2n}$
Monopolaire parallèle	$\frac{I}{n-1}$	U
Bipolaire	I	$\frac{U}{n-1}$

I.6.9. Exemples d'application du procédé d'électrocoagulation

Le sommaire des études réalisées sur le traitement d'un effluent synthétique et réel de textile par le processus continu d'électrocoagulation est récapitulé dans le [tableau I.9](#) [119]. Ces études ont utilisé l'aluminium ou le fer comme électrodes consommables, et plusieurs conditions opératoires en concentration, acidité, densité du courant, mode de connexion des électrodes et temps de traitement ont été testées.

Tableau I.10 : Résumé des applications d'EC en continu

Colorant et effluent (Dye and textile wastewater)	Conditions expérimentales*	Conditions optimum *	Réf.
Synthetic dye wastewater (a red dye:mixture of 2-naphthoic acid and	N_e : two Al electrodes (used as anode and cathode), Connection mode: MP-P, $S_e = 192 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 25\text{-}200 \text{ mg/L}$ (625-5000	$R_{e,\text{COD}} = 95\text{-}85\%$; $R_{e,\text{dye}} = 95\text{-}85\%$; $t = 14 \text{ min}$, $j = 31.25 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 37.2 \text{ L/h}$, $\kappa = 2.4 \text{ mS/cm}$,	[67,76]

2naphtol)	mg/L COD), $pH_i = 3.2-9.01$, $j = 20.8 - 62.5 \text{ mA/cm}^2$, $C_{NaCl} = 1500-5000 \text{ mg/L}$ ($\kappa = 2.4-8 \text{ mS/cm}$), $d = 1 \text{ cm}$, $Q = 25.2 - 78 \text{ L/h}$	$ENC = 3.5-3.2 \text{ kWh/kg dye}$, $pH_i = 6.1$, $ELC = 0.155-0.180 \text{ kg Al/kg dye}$, $OC = 0.52-0.56 \text{ \$/kg dye}$, $C_{dye} = 100-200 \text{ mg/L}$	
Synthetic dye wastewater (Reactive Blue 49 (RB-49), Reactive Yellow-84 (RY-84), Disperse Blue 106 (DB106), Disperse Yellow 54 (DY-54) and real textile wastewater	N_e : 4-7 pair as Al, Fe and stainless plate (SS) (as both anodes and cathodes), Connection mode: MP-P, $S_e = 640-1120 \text{ cm}^2$, $C_{dye} = 200 - 1000 \text{ mg/L}$, $C_{COD} = 870 \text{ mg/L}$ (wastewater), $pH_i = 412$, $C_{NaCl} = 0 - 2000 \text{ mg/L}$, $t = 6.5 \text{ min}$ $j = 1.01-4.5 \text{ mA/cm}^2$, $d = 0.5-3 \text{ cm}$, $Q = 50 - 200 \text{ mL/min}$,	$R_{e,color} = 99.5\%$ (DB-106), 98% (DY-54), 90% (RY-84) and 72% (RB-49) $R_{e,COD} = 62\%$ (DB-106), 50% (DY-54), 60% (RB49) and 88% (RY-84), $R_{e,wastewater} = 51.4\%$ (COD) and 41.4% (color) $j = 4.45 \text{ mA/cm}^2$, $C_{NaCl} = 1000 \text{ mg/L}$, $d = 1 \text{ cm}$, $C_{dye} = 500 \text{ mg/L}$, $t = 13 \text{ min}$, $N_e = 7 \text{ pairs Al anodes}$, $Q = 100 \text{ mL/min}$, The influence of the anode: Al > SS > Fe	[7]
Synthetic textile wastewater (Direct Red 81)	N_e : six Al plate anodes and cathodes, Connection mode: BP-S, $S_e = 1200 \text{ cm}^2$, $C_{dye} = 50 \text{ mg/L}$, $C_{COD} = 120 \text{ mg/L}$, Turbidity = 380 NTU, $pH_i = 7.5$, $j = 100-200 \text{ A/m}^2$, $\kappa = 2575 \pm 25 \mu\text{S/cm}$, $d = 1 \text{ cm}$, $Q = 10-28 \text{ L/h}$, $t = 0.57 - 1.6 \text{ h}$	$R_{e,dye} = 71.5-90.2\%$, $R_{e,COD} = 52.3-76.1\%$ and $R_{e,NTU} = 99.9-95.6\%$, $t = 1.6 \text{ h}$, $j = 150 \text{ A/m}^2$, $Q = 10 \text{ L/h}$ (97.3% NTU, 69.4% COD and 80.5% dye), $ENC = 52-66 \text{ kWh/kg Al}$ (0.07 - 0.19 kWh/mg removed dye)	[120]
Synthetic textile wastewater (Remazol Red RB 133)	N_e : Al anode and two stainless plate cathodes, Connection mode: MP-P, $S_e = 235 \text{ cm}^2$, $C_{dye} = 250 \text{ mg/L}$, $pH_i = 6$, $j = 5-17 \text{ mA/cm}^2$, $\kappa = 249 - 1966 \mu\text{S/cm}$ (NaCl), $d = 0.75 \text{ cm}$, $Q = 0.6 - 2 \text{ L/h}$, $t = 6.8 - 23 \text{ min}$	$R_{e,dye} = 99.3-93\%$ (optimum 96.9%), $t = 11.5 \text{ min}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 1.2 \text{ L/h}$, $\kappa = 500 \mu\text{S/cm}$, $ELC = 1.3-0.4 \text{ kg Al/m}^3$ (theoretical)	[121]

Synthetic textile wastewater (Reactive Blue 21)	N_e : one Fe anode and one Fe cathode, Connection mode: MP-P, $S_e = 124.4 \text{ cm}^2$, $C_{\text{COD}} = 300 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 9$, $j = 7.55\text{-}23 \text{ mA/cm}^2$, $\kappa = 4.7 \text{ mS/cm}$, $d = 4 \text{ cm}$, $Q = 75 \text{ mL/min}$, $t = 20 - 40 \text{ min}$	$R_{e,\text{dye}} = 95\%$ and $R_{e,\text{COD}} = 76\%$, $t = 20 \text{ min}$, $j = 14\text{-}17 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 75 \text{ mL/min}$	[122]
Synthetic textile wastewater (Reactive Blue 140: RB 140; Reactive Red 23: RR 23)	N_e : 25 circular shape Fe electrodes (diameter : 12.2 cm), Connection mode: MP-P, $S_e = 5625 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 100 \text{ mg/L}$, $j = 30\text{-}40 \text{ A/m}^2$, $d = 0.8 \text{ cm}$, $\text{pH}_i = 9.6$, $\kappa = 875 \pm 25 \mu\text{S/cm}$ (NaCl), $Q = 0.07\text{-}1140 \text{ mL/min}$, $t = 5 - 10 \text{ min}$	$R_{e,\text{dye}} = 96\%$ (RB 140), $R_{e,\text{dye}} = 98\%$ (RR 23) $j = 40 \text{ A/m}^2$, (RB 140), $j = 30 \text{ A/m}^2$, (RR 23), $Q = 884 \text{ mL/min}$, $t = 5 \text{ min}$, $ENC = 1.42 \text{ kWh/m}$ (RB 140), $ENC = 0.69 \text{ kWh/m}^3$ (RR 23), $OC = 0.152 \text{ \$/m}^3$	[123]
Synthetic textile wastewater (Orange II)	N_e : five Al plate electrodes, Connection mode: BPS, $S_e = 1254 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 10\text{-}50\text{mg/L}$, $j = 120\text{-}215 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 2 - 12.6$, $\kappa = 3.9\text{-}14.07 \text{ mS/cm}$ (2-8 g/L NaCl), $d = 0.6 \text{ cm}$, $Q = 300 - 575 \text{ mL/min}$, $t = 4.2 - 7.4 \text{ min}$	$R_{e,\text{dye}} = 94.5\%$ $j = 120 \text{ A/m}^2$, $t = 7.4 \text{ min}$, $C_{\text{dye}} = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 6.5$, $\kappa = 7.1 \text{ mS/cm}$ (4 g/L NaCl), $Q = 350 \text{ mL/min}$	[124]
Synthetic textile wastewater (Acid Orange 6)	N_e : six Fe plate electrodes, Connection mode: BP-S, $S_e = 38.88 \text{ m}^2$, $C_{\text{dye}} = 50\text{-}200 \text{ mg/L}$, $j = 0.06\text{-}150 \text{ A/cm}^2$, $\text{pH}_i = 4\text{-}10$, $\kappa = 200 \mu\text{S/dm}$, $d = 0.5 \text{ cm}$, $Q = 0.3\text{-}0.9 \text{ L/min}$, $t = 0.9 - 2.7 \text{ min}$	$R_{e,\text{color}} = 98\%$, $R_{e,\text{TOC}} = 40\%$, $j = 68.3 \text{ A/dm}^2$, $C_{\text{dye}} = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 4$, $Q = 0.3\text{-}0.5 \text{ L/min}$, $t = 2.7\text{-}1.6 \text{ min}$	[125]
Synthetic textile wastewater (Orange II)	N_e : five carbon steel plate electrodes , Connection mode: BP-S, $S_e = 1254 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 10\text{-}50 \text{ mg/L}$, $j = 159.5\text{-}398.7 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 4.7 - 11$, $\kappa = 3.76\text{-}10.53 \text{ mS/cm}$ (1.99 -5.97 g/L NaCl),	$R_{e,\text{dye}} = 98.5\%$, $j = 319 \text{ A/m}^2$, $t = 1.32 \text{ min}$, $C_{\text{dye}} = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 7.3$, $\kappa = 3.81 \text{ mS/cm}$ (2.02 g/L NaCl), $Q = 350 \text{ mL/min}$	[79]

	$d = 0.6 \text{ cm}$, $Q = 350 - 600 \text{ L/min}$, $t = 0.75 - 1.32 \text{ min}$		
Real textile wastewater	Semi-continuous flow packed bed electrochemical reactor, Cylindrical Fe cathode (height = 50 cm and diameter = 4.3 cm), Fe hexagonal wire netting sheet anode (height = 50 cm and diameter = 1.6 cm), $C_{\text{COD}} = 1953 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9.01$, $\kappa = 739 \text{ }\mu\text{S/cm}$, $j = 20 - 50 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}_i = 3-9.01$, $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $t_{\text{EC}} = 10 - 90 \text{ min}$, $Q = 240-930 \text{ mL/min}$	$R_{\text{e,COD}} = 90.84\%$, $R_{\text{e,color}} = \%99$ $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}_i = 9.01$, $t_{\text{EC}} = 60 \text{ min}$, $Q = 540 \text{ mL/min}$ $ENC = 69.1 \text{ kWh/kg COD}$ (for semi-continuous flow) $R_{\text{e,COD}} = 98.5\%$, $R_{\text{e,color}} = 93.8\%$, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}_i = 9.01$, $t_{\text{EC}} = 60 \text{ min}$, $Q = 20$ mL/min , steady-state time = 30 min , $ENC = 51.8 \text{ Wh/m}^3$ (for continuous flow)	[126]
Real textile wastewater	N_e : eight cast Fe anodes and eight stainless steel cathodes, Connection mode: MP-P, $S_e = 3744 \text{ cm}^2$, $\text{pH}_i = 4 - 9.4$, $j = 13.35-106.8$ mA/cm^2 , $\kappa = 3300 \text{ }\mu\text{S/cm}$, $C_{\text{COD}} = 1012 \text{ mg/L}$, $Q = 0.5-2$ L/min , $t = 8.84 - 35.36 \text{ min}$	$R_{\text{e,COD}} = 63\%$, $\text{pH}_i = 7$, $j = 53.4 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 1 \text{ L/min}$, $t = 18 \text{ min}$, $OC = 0.34 \text{ \$/m}^3$	[127]
Synthetic textile wastewater (red nylosan dye)	two Al electrodes (used as anode and cathode), Connection mode: MP-P, $S_e = 48 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 50 - 300 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 2.3- 8.8$, $j = 100 - 400 \text{ A/m}^2$, $\kappa = 2540 \text{ }\mu\text{S/cm}$, $Q = 15 - 60 \text{ L/h}$, $t_{\text{EC}} = 5 - 60 \text{ min}$	$R_{\text{e,color}} = 97\%$ and $R_{\text{e,NTU}} = 98 \%$, $\text{pH}_i = 7.74$, $j = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 15 \text{ L/h}$, $t = 35 \text{ min}$, $ENC = 19.5 \text{ kWh/kg dye}$,	[128]
Synthetic textile wastewater (red nylosan dye)	N_e : 2-4 two Al electrodes (used as anode and cathode), Four Al electrodes. Connection mode: MP-BP, $S_e = 48-144 \text{ cm}^2$, $C_{\text{dye}} = 100-1000 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 3.46- 9$, $j = 100 - 400 \text{ A/m}^2$, $Q = 15 - 60 \text{ L/h}$, $t_{\text{EC}} = 5 - 60 \text{ min}$	$R_{\text{e,color}} = 97.5\%$ and $R_{\text{e,NTU}} = 98.5 \%$ N_e : two Al electrodes (MP), $\text{pH}_i = 6.9$, $j = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 15 \text{ L/h}$, $t = 35 \text{ min}$, $ENC = 9.5 \text{ kWh/kg dye}$,	[129]

* j : densité de courant, $R_{e,p}$: taux d'élimination d'un paramètre, Q : débit d'écoulement, t : temps de séjour dans le réacteur d'EC, S_e : surface effective des électrodes, N_e : nombre d'électrodes, κ : conductivité, ENC : Consommation d'énergie, OC : cout de l'opération, t_{EC} : temps d'EC, pH_i : pH initial, MP-P : monopolaire en parallèle, BP-S : bipolaire en série.

1.6.10. Principales lois de l'électrolyse

Le procédé d'électrocoagulation met en œuvre plusieurs types de phénomènes :

- Réactions chimiques (réactions inter ioniques).
- Réactions électrochimiques (réactions d'oxydoréduction).
- Phénomènes physiques (transfert de charge à l'interface électrode-solution).
- Adsorption physique (hydroxydes/polluant), chimique (ions métallique /pollution).
- Hydrodynamique (dans la solution/espace inter électrode).
- Gaz-liquide (hydrogène/solution).

La maîtrise de ces phénomènes est très importante pour la bonne compréhension et l'amélioration des performances du procédé d'électrocoagulation.

1.6.10.1. Loi de Faraday

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

- A l'anode, l'oxydation du métal,
- A la cathode, la réduction de l'eau,

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

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (\text{I.6})$$

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.

I.6.10.2. Rendement faradique (Φ)

Il est défini comme étant le rapport entre la quantité du métal dissous expérimentalement (Δm_{exp}) et la quantité du métal consommé théoriquement (Δm_{th}) [7,128].

$$\Phi = \frac{\Delta m_{\text{exp}}}{\Delta m_{\text{th}}} = \frac{3F}{3600 M_{\text{Al}} I t} \Delta m_{\text{exp}} \quad (\text{I.7})$$

Le rendement faradique peut souvent être supérieur à l'unité (01) en raison de la dissolution chimique du métal [130].

I.6.10.3. Différence de tension entre les électrodes

Lors d'une électrolyse, la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes (Figure I.9) est due essentiellement à trois composantes [61,131].

- Potentiel thermodynamique (E_0) nécessaire à la réaction et qu'il est impossible de limiter.
- Les surtensions d'électrodes (η) qui dépendent de la nature des produits à hydrolyser et de la nature des électrodes.
- La chute ohmique IR qui dépend essentiellement de la distance inter électrode et de la conductivité de la solution. L'énergie perdue est alors dissipée sous forme de chaleur.

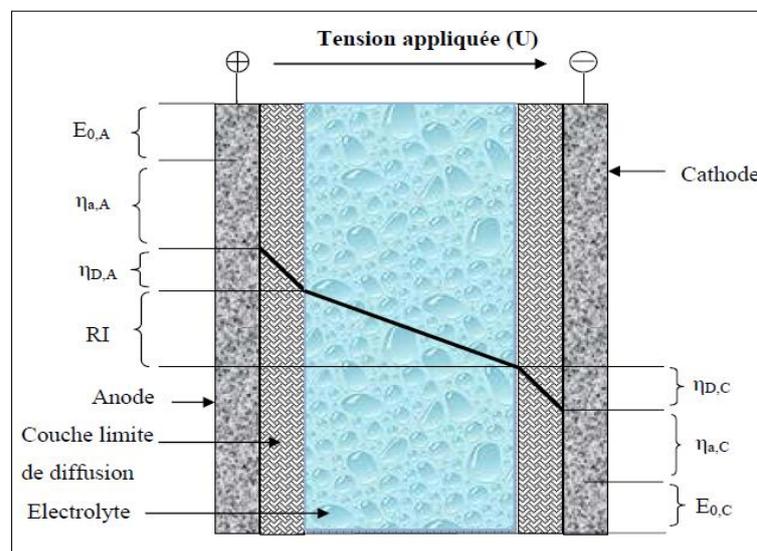


Figure I.9 : Décomposition de la tension de cellule électrochimique

En fait, le potentiel appliqué (U) nécessaire pour qu'une réaction ait lieu peut être défini comme la somme de plusieurs termes [61,132] :

$$U = U_0 + \sum \eta + IR \quad (\text{I.8})$$

Où :

U : tension aux électrodes

U_0 : potentiel d'équilibre du couple redox

$\sum \eta$: somme des surtensions

IR : chute ohmique (résistance de la solution).

E_0 correspondant à la différence des potentiels d'abandon à courant nul de l'anode et de la cathode : il s'agit de la différence de potentiel théoriquement nécessaire pour que les réactions d'oxydoréduction aient lieu. La somme des surtensions ($\sum \eta$), exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Elle caractérise les différentes étapes de la réaction électrochimique [133]. On distingue les surtensions d'activation ou de transfert (η_t), de diffusion (η_d), de concentration (η_c) et de résistance (η_r).

La chute ohmique IR , quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. On peut écrire, dans le cas des électrodes planes l'équation suivante :

$$IR = \frac{I \cdot d}{S \cdot \kappa} \quad (\text{I.9})$$

Où I est l'intensité de courant imposée (A), d est la distance entre les électrodes (cm), κ est la conductivité de la solution ($S \cdot \text{cm}^{-1}$) et S est la surface active de l'électrode (cm^2). Rappelons que

la densité de courant j est définie par : $J = \frac{I}{S}$

1.6.10.4. Energie consommée

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

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (\text{I.10})$$

Où :

E : énergie consommée (kWh/m^3)

U : tension d'électrolyse (V)

I : intensité de courant d'électrolyse (A)

V : volume de l'effluent traité (m^3).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques. Lors de traitements électriques, le terme IR donne en général les plus grandes déperditions énergétiques [134]. Cette énergie perdue est dissipée par effet Joule et chauffe la suspension. L'équation (I.9) montre que pour une intensité donnée, IR peut être diminué soit en rapprochant les électrodes, soit en augmentant leur

surface active ou soit en augmentant la conductivité de la solution. Il est aussi recommandé d'employer un matériau d'électrode qui soit un bon conducteur électrique afin de réduire les surtensions aux électrodes.

1.7. Chimie de l'aluminium

1.7.1. Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de l'aluminium

1.7.1.1. Alliages d'aluminium et propriétés physiques

Les propriétés des alliages d'aluminium dépendent fortement de la quantité et du type des éléments ajoutés volontairement ou involontairement (impuretés). Les propriétés physiques sont la masse volumique, les conductivités électrique et thermique et la résistance à la corrosion et l'aptitude à l'anodisation.

L'aluminium peut former une multitude d'alliages avec de nombreux éléments donnant ainsi naissance à plusieurs types d'alliages différents qui ont des caractéristiques communes, mais possèdent aussi chacun leurs propriétés spécifiques. Les alliages d'aluminium sont classés en sept familles selon l'élément principal ajouté. Les alliages sont communément désignés par un numéro à 4 chiffres dont le premier désigne la famille d'alliage.

1.7.1.2. Propriétés chimiques

L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde (Al_2O_3) protecteur, l'alumine. La surface est ainsi isolée et l'oxydation ne progresse plus. L'eau est sans action sensible sur l'aluminium pur.

En revanche, une réaction d'oxydation se produit pour la plupart des alliages d'aluminium, mais elle est inhibée par la formation d'une couche d'oxyde.

Le métal pur se dissout dans la soude 0.5 N beaucoup plus vite que dans l'acide chlorhydrique dilué par suite de la grande différence de potentiel à l'interface solide électrolyte [135].

1.7.2. Chimie de l'aluminium dans les solutions aqueuses

1.7.2.1. Les formes de l'aluminium dans l'eau

L'aluminium peut exister sous différentes formes lors de sa mise en solution. Ces formes sont en équilibre entre elles. Chaque espèce peut subir des modifications suivant une certaine séquence. Le diagramme (Figure I.10) rassemble les différentes formes de l'aluminium qui peuvent exister lors de la dissolution de l'anode.

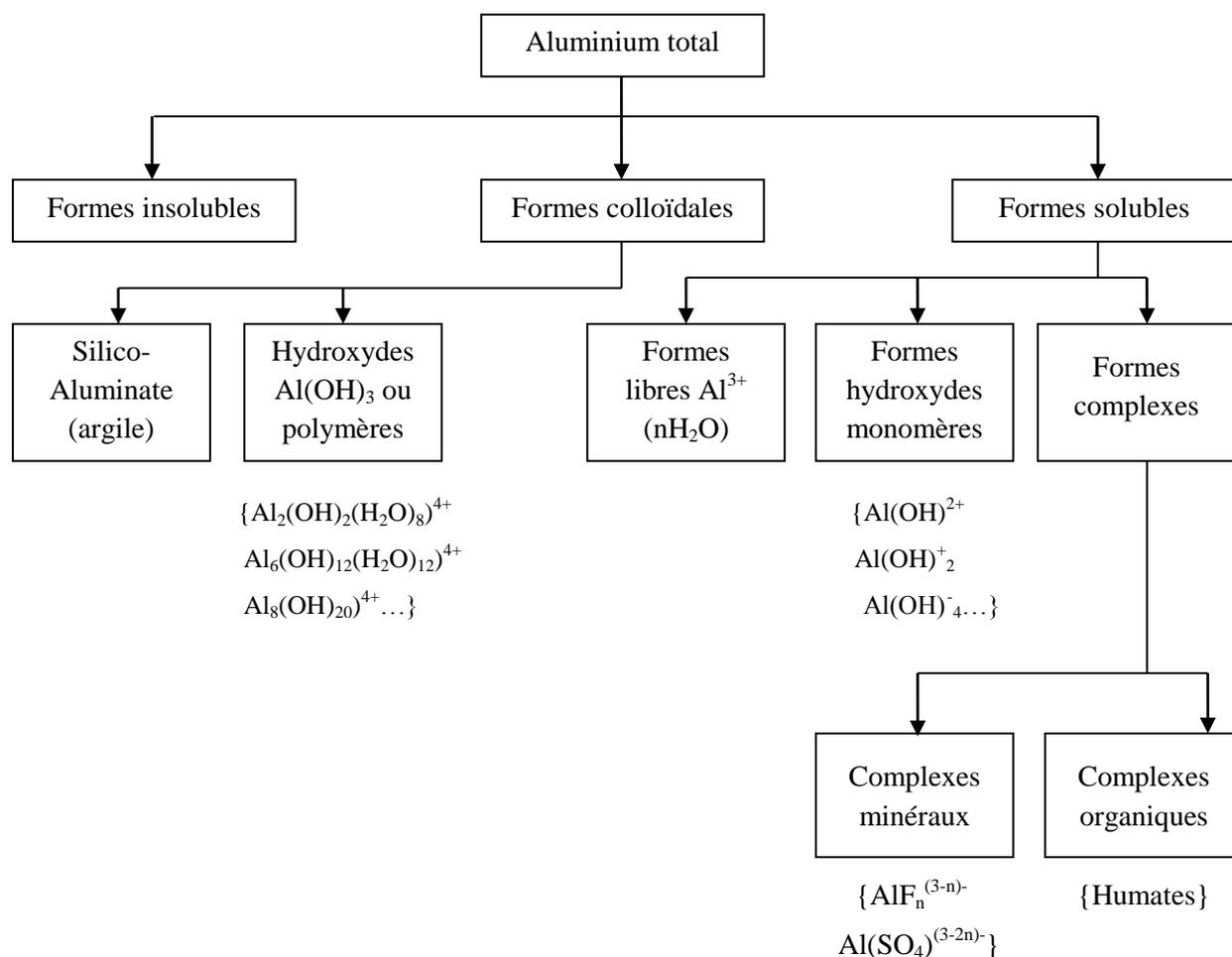
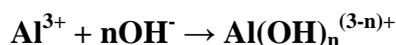


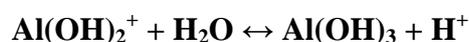
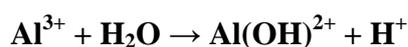
Figure I.10 : Formes d'aluminium pouvant exister lors de la dissolution d'une anode d'aluminium

I.7.2.2. Espèces prédominantes en fonction du pH

Dans l'eau l'ion trivalent Al³⁺ se présente sous la forme hydratée Al(H₂O)₆³⁺ mais on l'écrit Al³⁺ pour simplifier l'écriture. L'ion Al³⁺ réagit avec l'eau en attirant les ions OH⁻ pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les ions hydroxydes proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires, les réactions de Al³⁺ sont résumées comme suit :



Sur la base de ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH (figure I.11). Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E pour les réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique [130].

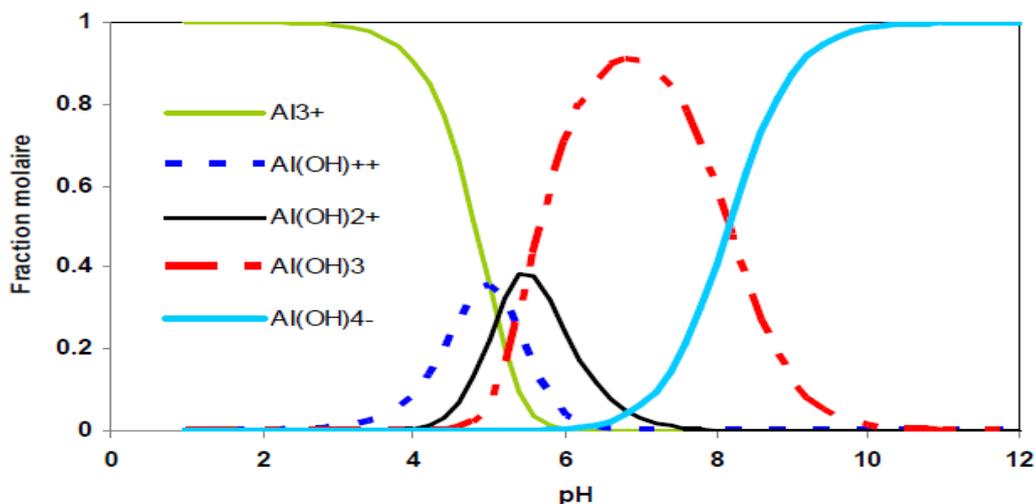


Figure I.11 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) [130]

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien deux espèces solides. Pour l'aluminium, les espèces solides sont Al, Al₂O₃ hydraté, Al₂O₃ anhydre et Al(OH)₃; les espèces ioniques mettent en jeu Al³⁺ et AlO₂⁻ ainsi que les réactions d'oxydation de l'aluminium permettent d'établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (figure I.12). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé (zone III, figure I.12) en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

1.7.2.3. Comportement de l'aluminium dans le processus coagulation-floculation

Nous avons évoqué précédemment l'intérêt de l'utilisation des ions Al³⁺ et des composés qu'ils forment dans l'eau comme agent de coagulation. Rappelons que les différentes étapes de ce processus sont la compression de la double couche avec neutralisation des charges de surface, l'adsorption des espèces polymérisées hydroxylées solubles et la floculation. Amirtharajah et Mill. [136] ont établi un diagramme de coagulation-floculation des matières organiques avec le sulfate représentant la superposition de deux diagrammes : le premier est le graphique de la dissolution de l'aluminium dans l'eau et le second représente les différentes zones de floculation en fonction du pH. Ce diagramme indique également les différents types de réactions qui se produisent entre l'aluminium (coagulant) et les colloïdes minéraux ou organiques.

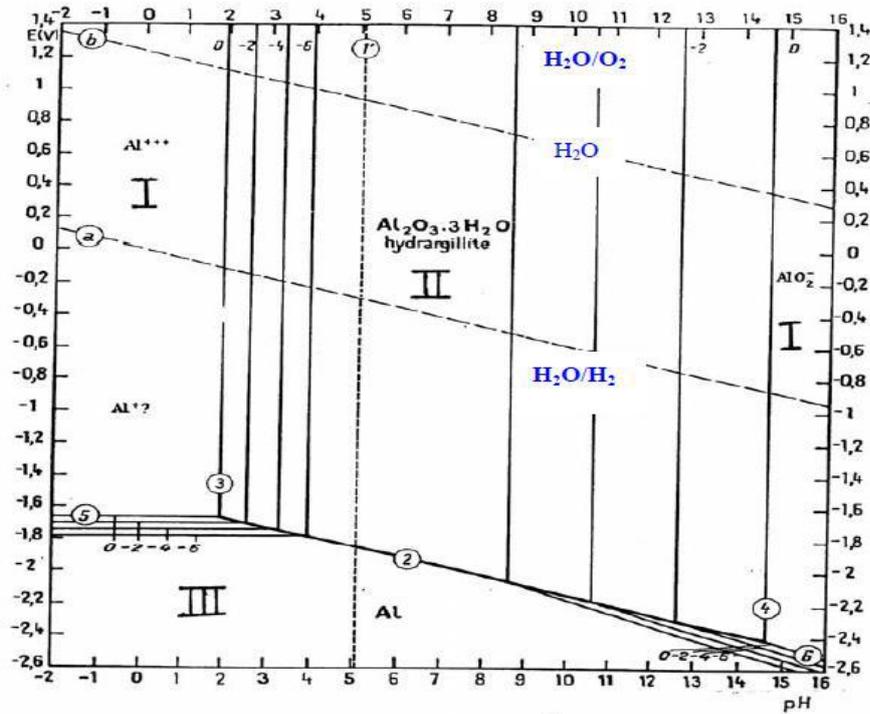


Figure I.12 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium

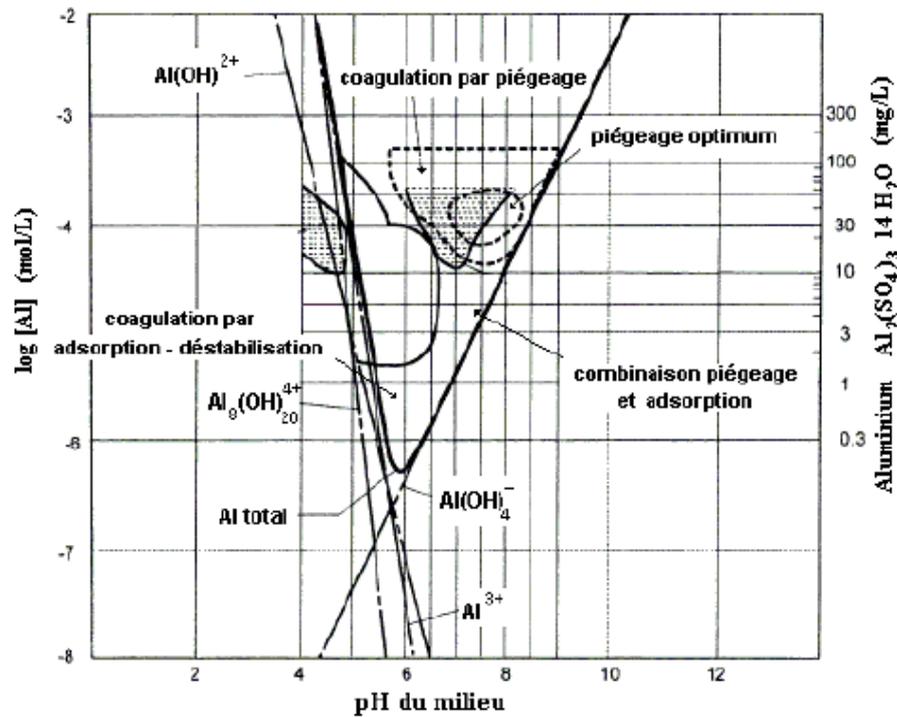


Figure I.13 : Diagramme de la coagulation au sulfate d'aluminium [136]

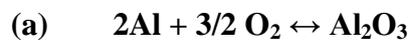
Ce diagramme comporte trois zones de coagulation :

- Une zone de coagulation par neutralisation des charges par la forme cationique de l'aluminium Al^{3+} se produisant dans une plage de pH acide (< 4.5). Cette neutralisation conduit à l'annulation du potentiel Zêta ce qui provoque la déstabilisation de l'émulsion.

- Une zone de pH intermédiaire où la coagulation est régie par deux mécanismes :
 1. La neutralisation de potentiel Zêta par les cations Al^{3+} (moins important à $pH > 5$)
 2. L'adsorption de l'hydroxyde d'aluminium sur les particules qui se recouvrent par cet hydroxyde en formant ainsi des micro-flocs.
- Une troisième zone où le pH favorise la formation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, un solide amorphe qui est majoritaire dans cette plage de pH. La coagulation se fait par recouvrement des particules par adsorption de l'hydroxyde d'aluminium.

1.7.2.4. Les couches d'oxydes: structure et transfert

L'aluminium réagit spontanément en présence de l'oxygène pour former une couche d'oxyde (alumine) selon la réaction (a)



En présence d'eau, l'aluminium s'oxyde selon la réaction (b)



Les énergies libres, ΔG , des réactions (a) et (b) sont respectivement -1675 et -864.6 kJ/mole [137].

Plusieurs travaux ont montré que cette couche d'oxyde, d'une épaisseur comprise entre 4 et 10 nm, est composée en réalité de deux sous-couches superposées :

- Une couche compacte et amorphe, appelée couche barrière, située juste au contact du métal. *Vargel* [138] a montré que la vitesse de formation de cette couche est de l'ordre de quelques millisecondes.
- Une deuxième couche à l'extérieur de la couche barrière et qui croît par hydratation à partir de celle-ci, cette croissance est d'autant plus remarquable en milieu neutre à faiblement basique avec un pH entre 7 et 8 [137]. Cette couche est moins compacte et plus poreuse, et c'est elle qui réagit avec le milieu extérieur.

La croissance de ces couches peut conduire à la formation de plusieurs types d'alumine. Le profil de potentiel varie très fortement au passage de l'interface aluminium-oxyde, dans l'oxyde et à travers l'interface oxyde-électrolyte. Les différentes étapes de transfert des atomes d'aluminium, depuis la phase métallique vers l'électrolyte, peuvent être décrites comme suit :

- Le transfert d'un atome d'aluminium entre la surface du métal et la couche d'oxyde se produit en deux étapes : formation de l'aluminium monovalent Al^+ qui s'oxyde en aluminium trivalent Al^{3+} .

- Le transfert des cations métalliques Al^{3+} à travers la couche d'oxyde se fait par migration sous l'effet d'un champ électrique, et par diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration entre les deux surfaces de la couche d'oxyde.
- Le transfert à travers l'interface oxyde-électrolyte est généralement assuré par la diffusion due au gradient de concentration, mais aussi par des réactions chimiques avec des anions contenus dans l'électrolyte.

La stabilité de la couche d'oxyde dépend beaucoup de la concentration en halogénures dans la solution. Les chlorures diffusent à travers la couche d'oxyde pour atteindre la surface du métal et engendrent des corrosions ponctuelles dites en piqûres : ces réactions sont schématisées dans la figure I-14. *Blackwood et Chong* [139] et *Vargel* [138] ont distingué deux phases dans la corrosion par piqûre :

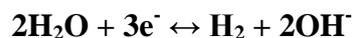
L'initiation ou amorçage : cette phase commence par l'adsorption des ions chlorures dans la zone de diffusion et dans le film d'oxyde et conduit à la formation des microfissures. Cette adsorption est favorisée par la faible épaisseur de cette couche ainsi que son degré de porosité et d'hydratation.

- Une phase de propagation ou de croissance commence pour certaines piqûres déjà initiées. La piqûre présente deux pôles :

1. Un pôle positif au fond de la piqûre (anode) où se produit l'oxydation de l'aluminium



2. Un pôle négatif à la surface de la piqûre, lieu d'une réduction de l'eau ou des protons H^{+} en milieu acide.



Globalement, on assiste dans une piqûre à la formation de l'oxyde d'aluminium par réaction des ions Al^{3+} et OH^{-} . D'autres ions tels que les fluorures, les bromures et les iodures activent aussi la corrosion de l'aluminium. Les travaux de *Chen et al.* [62] ont montré que la vitesse de dissolution par piqûre est plus importante pour les ions chlorures que pour d'autres types d'ions, à cause de leur taille et leur facilité d'adsorption sur la couche d'oxyde. En revanche, les anions nitrates et phosphates ne provoquent pas cette réaction de corrosion.

La teneur des alliages l'aluminium en cuivre et fer interviennent dans le mode de corrosion par piqûre.

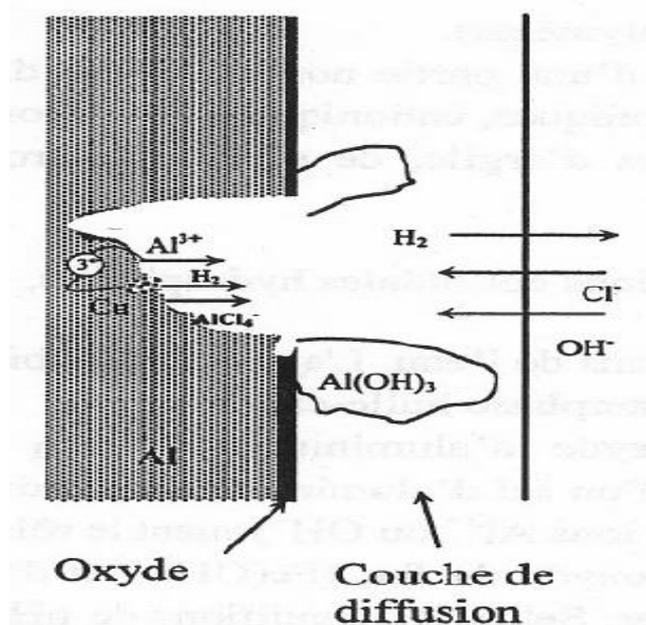


Figure I.14: Mécanisme de corrosion par les ions chlorures et hydroxydes par piqûre sur un alliage d'aluminium [68]

I.8. Les colloïdes

I.8.1. Nature des suspensions colloïdales

Les suspensions colloïdales sont des mélanges hétérogènes contenant le liquide formant la phase dispersante et les colloïdes formant la phase dispersée. On désigne par colloïdes des particules solides ayant, au moins dans une direction, des dimensions comprises entre 1 nm et 1 μm . Ils se répartissent en fonction de leur dimension en trois catégories : les colloïdes moléculaires, macromoléculaires et micellaires [140]. De plus, on distingue dans chacune de ces catégories deux types de colloïdes en fonction de leur affinité avec l'eau :

- Les colloïdes hydrophiles entourés d'une enveloppe de molécules d'eau fixées à la matière solide par des liaisons physico-chimiques avec des groupements OH, NH_2 , COOH totalement ou partiellement ionisés. Les protéines se trouvent dans cette catégorie.
- Les colloïdes hydrophobes qui n'ont aucune affinité avec l'eau et dont la stabilité est due à leur charge électrique de surface.

Entre ces deux catégories, on peut trouver tous les comportements intermédiaires, c'est par exemple le cas des savons, qui présentent un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

I.8.2. Etat de surface des colloïdes

Les particules colloïdales ont une charge électrique de surface. Cette charge électrique superficielle est le plus souvent négative et est due à l'ionisation partielle d'un ou plusieurs

groupements constituant les matières colloïdales. Il s'établit un équilibre physico-chimique entre les ions de surface et ceux contenus dans le liquide. Dans certains cas, la charge superficielle résulte de l'adsorption préférentielle de certains ions [141].

La charge électrique superficielle détermine un potentiel Zêta de la phase solide. Son contact avec une solution électrolytique engendre des déplacements d'ions sous l'effet du champ de surface électrostatique. Autour de la particule s'établit une distribution spatiale des ions dont l'équilibre résulte de l'action conjuguée des forces électrostatiques et des forces thermiques (Figure I.15).

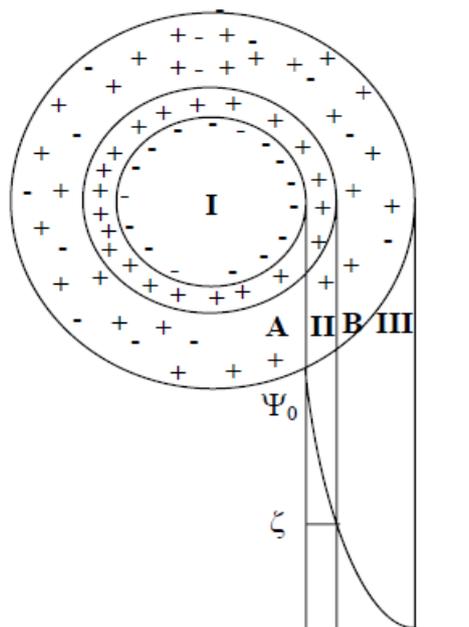


Figure I.15 : Modèle de la double couche pour une particule électro négative dans une solution ionique aqueuse

I particule électro négative

II couche rigide

III solution en équilibre ionique

ζ potentiel Zêta.

A surface de la particule

B plan de glissement

Ψ_0 potentiel de Nernst

Il est admis qu'au voisinage immédiat de la surface du solide, et en se déplaçant vers le liquide qui le baigne, on rencontre successivement :

- Un plan dans lequel se trouvent les centres des anions adsorbés. Ce plan est appelé plan intérieur *d'Helmholtz* et est constitué principalement d'ions déshydratés ;
- Un plan sur lequel se trouvent localisés des cations maintenus au contact du plan intérieur par des forces électrostatiques. Ces ions sont hydratés et sont donc plus éloignés de la paroi du solide.

Entre la couche fixe (couche de Stern) et la phase liquide, il s'établit des transferts d'ions régis par les résultantes de forces contraires d'attraction et d'agitation thermique. Cette zone de transfert constitue une aérole appelée couche diffuse (couche de Gouy). Dans cette couche, on rencontre des anions et des cations; la densité de la charge globale diminuant avec la distance par rapport à l'interface. Gouy a pu montrer que la décroissance du potentiel suivant une loi exponentielle.

Le modèle de la double couche ionique de Stern et Gouy permet d'établir une bonne description de la distribution des différents potentiels qui entourent la particule chargée. Parmi ceux-ci, le plus important est sans conteste, le potentiel électrochimique ou potentiel Zêta qui représente la différence de potentiel entre la surface qui sépare les couches fixes et diffuses du sein du liquide.

On peut assimiler la double couche à un condensateur dont les plateaux sont séparés par une distance égale à l'épaisseur de la couche diffuse et portés à un potentiel égal au potentiel Zêta qui détermine l'importance des forces répulsives interparticulaires et demeure d'un grand intérêt dans l'étude de la déstabilisation des particules en suspension et des colloïdes.

1.8.3. Déstabilisation des colloïdes

Le principe fondamental de la déstabilisation des colloïdes réside dans la faculté de réduire, voire d'annuler, le potentiel Zêta des particules. Dans les eaux résiduaires urbaines, le potentiel Zêta est compris entre -15 et -50 mV. Le principe de mesure de ce potentiel repose sur la mesure de la vitesse de déplacement d'une particule soumise à une différence de potentiel déterminée.

Pour mesurer la puissance de la charge de la particule, on utilise un Zétamètre. Cet appareil permet d'évaluer la charge des particules grâce à la mesure du potentiel Zêta qui régit la manière dont les colloïdes se déplacent et interagissent. En pratique, plus il est négatif, plus la charge de la particule s'intensifie (négativement). Ainsi, au fur et à mesure qu'il diminue en valeur absolue, les particules peuvent s'approcher les unes des autres plus étroitement, ce qui accroît la probabilité de collision. Par addition des coagulants, qui fournissent des charges positives, le potentiel Zêta est diminué. En pratique, il n'est pas nécessaire d'annuler ce potentiel (coagulation), il suffit qu'il soit légèrement négatif. Il faut faire attention à ne pas trop ajouter de coagulant, car la surface de la particule va alors se trouver chargée positivement et les colloïdes vont se disperser à nouveau.

1.8.4. Choix des coagulants

La neutralisation de la charge superficielle négative est réalisée par l'ajout des cations. Pour choisir le coagulant, il faut tenir compte de :

- sa valence; la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée.
- son innocuité (non nuisible).
- son coût.

Ainsi les sels d'aluminium III et de fer III sont largement utilisés. Les plus courants sont :

- les sulfates d'aluminium et de fer III : $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ et $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$
- les chlorures d'aluminium et de fer III : Al Cl_3 et Fe Cl_3
- les mélanges de sulfates et de chaux : $\text{M}_2 (\text{SO}_4)_3 + \text{Ca} (\text{OH})_2$
- les produits mixtes $\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$.

La réaction de base lors de la mise en solution des coagulants minéraux est une hydrolyse qui modifie les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter (pH, conductivité...). La réaction s'écrit :



M : cation métallique.

1.8.5. Déstabilisation des émulsions par coagulation chimique

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern ; les charges positives de l'ion métallique neutralisant les charges négatives du colloïde, ce qui correspond à l'annulation du potentiel zêta. Les particules peuvent alors se rassembler sous l'effet des forces attractives de *Van der Waals* et il se produit une précipitation simultanée et conjointe, sous forme d'un gel d'hydroxyde de certains ions multivalent, qui adsorbe le colloïde naturel coagulé. Ce gel amorphe se présente sous la forme de flocons que l'on va ensuite s'efforcer de faire grossir progressivement (floculation) pour le séparer efficacement de l'eau dans les phases ultérieures de décantation. L'ensemble de ces flocons est appelé le floc.

On distingue deux modes de coagulation-floculation.

- Coagulation-floculation par des électrolytes.
- Coagulation-floculation par des polyélectrolytes.

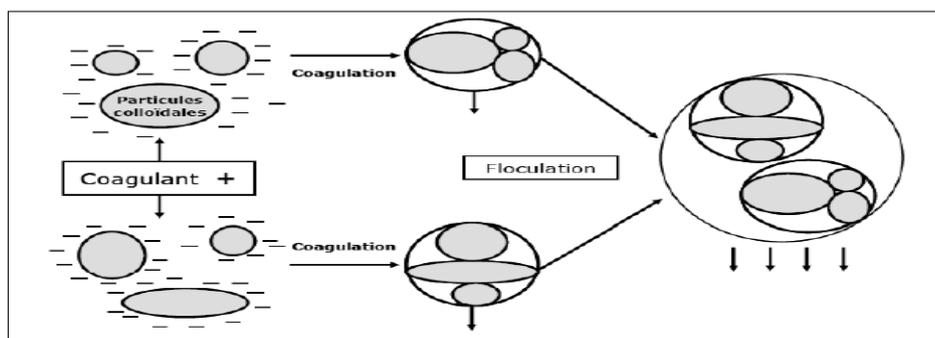


Figure I.16 : Phénomène de coagulation-floculation [142]

I.8.5.1. Coagulation-floculation par des électrolytes

Depuis longtemps, les sels de métaux sont utilisés en tant qu'agents coagulants dans la purification de l'eau. L'ajout de coagulant va déstabiliser la suspension colloïdale. En effet, son rôle consiste à diminuer les forces de répulsion électrostatique, afin de compresser la double couche ionique autour de la particule, quand la barrière d'énergie est abaissée. Deux particules se rapprochant suffisamment peuvent entrer en contact. Les sels les plus souvent employés sont le sulfate d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$) et le chlorure ferrique ($FeCl_3$).

Ces sels métalliques sont des électrolytes forts qui fournissent, par dissociation dans la solution, des cations trivalents à fort pouvoir déstabilisent. *Rios et al.* [143] ont utilisé le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ pour le traitement des huiles de coupe. *Tiaiba et al* [144] ont utilisé le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ et le chlorure ferrique ($FeCl_3$) pour la décoloration d'une eau usée synthétique de textile contenant un colorant rouge. Plusieurs autres types de sel peuvent être utilisés tels des hydroxydes métalliques ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$), des oxydes métalliques (Al_2O_3 ou Fe_2O_3) et des sels métalliques ($Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$).

I.8.5.2. Coagulation-floculation par des polyélectrolytes

La coagulation-floculation par polyélectrolytes est un cas particulier de coagulation par adsorption où le coagulant est un polyélectrolyte (polymère ou une macromolécule susceptible de posséder un grand nombre de charges à sa surface). Un des groupes fonctionnels du polymère peut s'adsorber à la surface de la particule alors que le reste de la chaîne est momentanément libre. L'autre groupe fonctionnel peut à son tour s'adsorber sur une ou plusieurs autres particules : c'est la coagulation par pontage. Ce mécanisme peut coexister avec la coagulation par adsorption. D'après *Gregory* [145], le polymère cationique s'adsorbe localement et à plat sur la particule par lien électrostatique ou par adsorption physique ou chimique. Il occasionne, localement, un inversement de charge de surface. Ce phénomène est présenté sur la [figure I.17](#) dans le cas des polymères cationiques. Cette adsorption entraîne une diminution de la charge totale de surface.

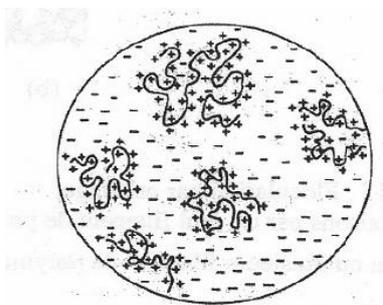


Figure I.17 : Adsorption de polymère cationique et changement partiel de la charge de la particule

Selon *Hamori et al.* [146], la floculation par pontage peut être réalisée de deux façons différentes :

1. La première est la formation des liaisons entre deux ou plusieurs particules par le même brin de polymère (Figure I.18 a). Ces liaisons sont très fréquentes lorsque les polymères utilisés sont très longs, ce qui augmente la fréquence des collisions entre les particules et la chaîne. Les polymères, à plusieurs sites d'adsorption, ont un rendement très élevé en comparaison avec les polymères à deux sites terminaux. Ce type de liaisons est mis en évidence particulièrement dans le cas de faible concentration en polymère et lorsque les particules sont de petites tailles.
2. Le deuxième type de pontage (Figure I.18 b) est obtenu généralement dans le cas où les chaînes des polymères utilisées sont courtes. Le pontage entre deux particules se fait par liaison entre deux brins de macromolécules libres. Ce type de liaison est mis en évidence dans le cas de forte concentration en polymères et lorsque les surfaces d'adsorption sont très importantes. *Healy et al.* [147] montrent que ce type de liaison a lieu quand le site actif du polymère est adsorbé par sa partie hydrophobe dans une solution aqueuse. (Cas d'un polymère contenant une terminaison hydrophile et une terminaison hydrophobe).

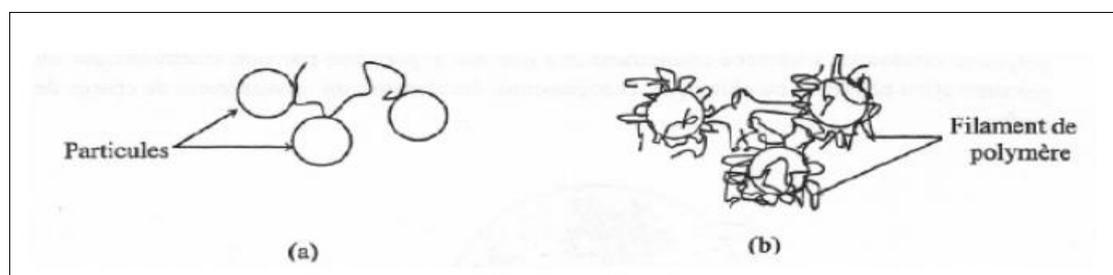


Figure I.18 : Floculation par brindage [85]

- (a) : formation de liaisons par un seul filament de polymère
 (b) : brindage par un ou plusieurs filaments de polymère

I.8.6. Cinétique de floculation

La floculation résulte des processus de collision des particules et aboutit à la formation d'un agrégat de particules liées à la chaîne de coagulant. La cinétique de collision entre des particules, par unité de volume et de temps, peut être reliée à trois variables :

- La cinétique de formation des liaisons inter particules.
- Le nombre de particules de coagulant.
- Le nombre de particules colloïdales en suspension dans le liquide.

D'après *Desjardins* [148], cette relation peut être donnée sous la forme suivante.

$$F_p = \frac{dN}{dt} = -\frac{4 \cdot \Gamma \cdot K \cdot \theta \cdot (N)^2}{3 \cdot \mu} \quad (\text{I.11})$$

Où :

N : concentration totale des particules en suspension au temps t (nombre de particules /m³).

Γ : fraction de chocs donnant lieu à la floculation (nombre de collisions effectives / nombre total de collisions). Une collision effective étant une collision qui entraîne l'agrégation de deux particules.

K : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ j.K⁻¹)

θ : température absolue (K), 0 °C correspond à 273.15 K

μ : viscosité dynamique de l'eau (10^{-3} Pa.s ou kg.m⁻¹.s⁻¹)

La première étape de la coagulation est dite péricinétique F_p , elle a lieu essentiellement au début de la phase de croissance. Les particules vont, dans un premier temps, subir une coagulation péricinétique par chocs browniens. Lorsque les agrégats formés ont une taille supérieure à quelques micromètres, l'agrégation péricinétique devient négligeable.

Lorsque les collisions induites par le cisaillement de la suspension, c'est à dire par agitation du milieu, deviennent prépondérantes la coagulation devient de type orthocinétique F_o . En effet l'agitation facilite l'agglomération en augmentant la probabilité de collisions des particules.

Dans ce cas, *Desjardins* [148] a montré que la concentration des particules varie comme suit :

$$F_o = \frac{dN}{dt} = -\frac{2}{3} \Gamma \cdot G \cdot d^3 \cdot (N N_0)^2 \quad (\text{I.12})$$

Où, d est le diamètre des particules (m), G est le gradient de vitesse (s⁻¹) et N_0 est la concentration totale des particules en suspension au temps $t = 0$.

D'après *Wiesner* [149], pour le modèle orthocinétique, le rayon de capture de l'agrégat est très important et dépend d'un paramètre nommé dimension fractale dF , du gradient de vitesse G et des dimensions des particules (A) et (B) supposées sphériques de rayon a .

$$K_{AB} = \frac{4}{3} \cdot G \cdot a^3 \cdot (N_A^{dF} + N_B^{dF})^3 \quad (\text{I.13})$$

I.9. Conclusion

Dans cette étude bibliographique, nous avons rappelé des notions importantes concernant la pollution, surtout la pollution industrielle et plus précisément celle de l'industrie de textile. Le problème est de plus en plus grave lorsqu'il s'agit d'une pollution industrielle induite par des colorants de textile qui sont toxiques et nécessitent un traitement efficace avant leur rejet dans le milieu naturel.

Ainsi, nous avons rapporté des généralités sur les différentes techniques de traitement des rejets textiles (physiques, chimiques ou biologiques), leurs applications dans le domaine de traitement des eaux, leurs avantages et inconvénients.

Dans ce chapitre, nous avons présenté le procédé d'électrocoagulation (EC) comme procédé de traitement des eaux par dissolution *in-situ* des électrodes sous l'effet d'un courant électrique.

Les domaines d'application de ce procédé sont très larges, allant du traitement global jusqu'au traitement très ciblé avec des effluents organiques ou minéraux pour lesquels, la séparation des matières polluantes est difficile à effectuer de manière classique. Les premiers concernés sont : les industries des colorants, textile, traitement de surface et de l'agroalimentaire...

L'historique du développement du procédé d'EC peut être divisé en deux parties. Avant les années 1990, le procédé été mis partiellement à l'écart (peu d'études, et applications industrielles très limitées). Depuis les années 1990, l'importance de ce procédé ne cesse d'augmenter : de nombreuses études et d'applications ont montré son intérêt et son large domaine d'application....

L'aluminium trivalent forme des multitudes de complexes organiques et minéraux dans l'eau. La corrosion de l'aluminium est inhibée par la formation d'une couche d'oxyde mais dans certaines conditions, comme la présence d'ions halogénures, cette couche n'est pas très résistante.

En fin du chapitre, nous avons présenté un rappel sur les colloïdes et leurs propriétés. Les colloïdes sont, soit des mini-particules, soit des micro-gouttelettes de liquide formant des émulsions. La bibliographie du milieu colloïdal est très large. Les caractéristiques des colloïdes qui peuvent être mises en jeu dans le procédé d'EC sont principalement les charges superficielles, liées ou diffuses, le potentiel zêta et les forces d'attraction et de répulsion intercolloïdes.

La synthèse bibliographique nous a montré que :

L'EC est une technique qui inclut des phénomènes physiques et chimiques et produit *in-situ* des ions coagulants.

En effet, au cours d'un processus d'EC, trois principales étapes successives peuvent se produire :

- a) La formation des coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels
- b) La déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et la cassure des émulsions
- c) L'agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

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

- Présence forte de la double couche diffuse autour des espèces chargées obtenues grâce aux interactions des ions métalliques provenant de la dissolution de l'anode sacrificielle
- Neutralisation des espèces ioniques présentes dans l'eau par les cations
- Formation de floccs comme le résultat de l'agglomération des particules et des colloïdes autour des espèces coagulées.

Chacun de ces phénomènes dépend naturellement de beaucoup de facteurs, tels que, les propriétés initiales ou apparentes des eaux à épurer et des particules à éliminer, les conditions d'épuration à réaliser à savoir, modes de connexion des électrodes, le nombre et les dimensions des bulles gazeuses, les vitesses d'écoulement d'eau à travers l'installation, la concentration, le schéma technologique etc.... ainsi que d'autres facteurs qui déterminent en réalité l'efficacité du processus d'épuration.

Ce chapitre nous a permis de déceler un certain nombre de points peu ou pas assez abordés dans la littérature. Malgré l'application réussie de l'EC dans de nombreux domaines industriels, son utilisation en cas continu n'a pas été étudiée profondément à notre connaissance, et en particulier leur utilisation pour la dépollution des rejets liquides dont les concentrations initiales sont très élevées. La majorité des travaux effectués en mode continu, les débits d'alimentation ne dépassent pas 10 L/h pour avoir des rendements supérieurs à 80 %, et le mode le plus utilisé dans le montage des électrodes est la connexion monopolaire à deux électrodes. C'est dans cette problématique que nous allons développer, dans cette thèse, ces points qui n'ont pas été traités ou insuffisamment traités dans la littérature et qui permettent de faire avancer les connaissances scientifiques sur le procédé d'électrocoagulation tout en envisageant des cas concrets d'élimination de pollutions industrielles.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC) en continu. Le chapitre présentera aussi une description des méthodes d'analyses, des outils utilisés et la composition des effluents étudiés pour l'évaluation des performances de la technique.

II.2. Unité d'EC en continu

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographie, assez peu d'études ont été réalisées en réacteur continu et avec plusieurs connexions d'électrodes. Le dispositif d'électrocoagulation (EC) utilisé est conçu au laboratoire, et il est constitué de deux compartiments. Le premier est une cellule électrochimique munie des électrodes planes parallèles disposées verticalement, tandis que le deuxième est une chambre de séparation physique (décantation-flottation). L'unité de traitement des effluents par EC en régime continu (Fig. II.1) est composée de plusieurs parties décrites dans les paragraphes suivants.

II.2.1. Description du réacteur

La cellule d'EC en régime continu représentée sur la figure II.1 consiste en un réservoir rectangulaire pour la dissolution du métal et la sédimentation solide. Le réacteur usiné en polyméthacrylate de méthyle comprend une chambre électrochimique de 3.1 L et une cuve de décantation / flottation plus grande de 5.5 L de volume. L'eau à traiter (1) est pompée dans la chambre électrochimique (4) munie d'anodes et de cathodes en aluminium (Al pur à 98%) (dimensions 240 x 20 x 10 mm) utilisées comme électrodes Al verticales. La surface du côté d'une électrode était de 48 cm². Dans la cellule, le liquide sort de la chambre par débordement continu et entre doucement dans la section de décantation (5). Les électrodes ont été entièrement immergées dans une solution aqueuse dans le réacteur transparent. L'écart entre les deux plaques d'électrodes voisines a été maintenu constant à 10 mm pour toutes les expériences comme suggéré précédemment [128]. Le courant continu réglé (CC) a été fourni par un générateur électrique (10 A, 0-30 V, GPS33033CH) tandis que pour le courant alternatif (CA), une source

(0-5 A, 0-270V, 50 Hz, EC1000S) a été utilisée. Ces alimentations ont été utilisées à courant imposé pour tous les essais.

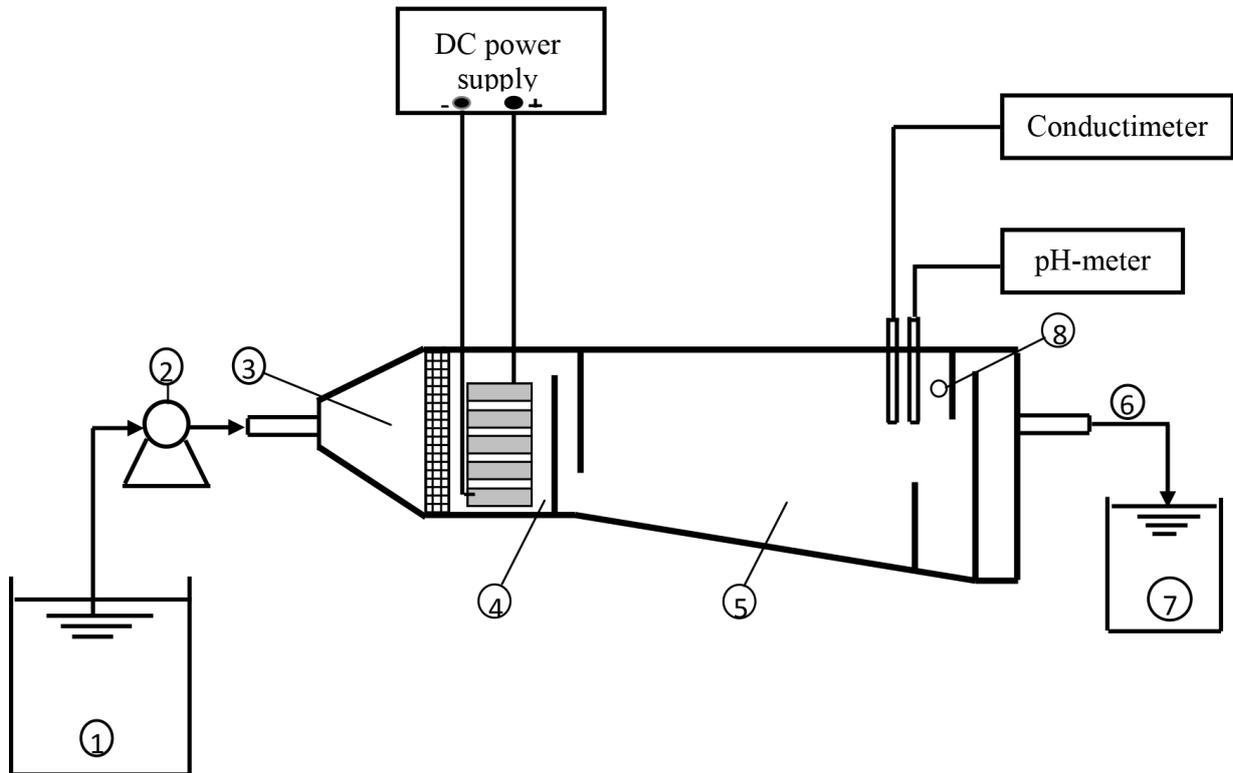


Figure II.1 : Unité d'électrocoagulation en régime continu

(1: Réservoir de stockage de l'eau à traiter ; 2: pompe péristaltique ; 3: section d'entrée ; 4: cellule d'EC ; 5: Chambre de séparation (décantation - flottation) ; 6: Section de sortie ; 7 : Réservoir de stockage d'eau traitée ; 8: Goulotte d'évacuation des boues)

Le temps t a été compté à partir de l'allumage du générateur de courant. Quatre modes de connexion des électrodes ont été testés comme illustré sur la [figure II.2](#). Une configuration monopolaire avec deux électrodes (MP), une configuration bipolaire avec quatre électrodes (BP), une configuration monopolaire en parallèle avec quatre électrodes (MP-P) et une configuration monopolaire en série avec quatre électrodes (MP-S) ont été utilisées, telles représentées sur les [figures II.2\(a\), II.2\(b\), II.2\(c\) et II.2\(d\)](#), respectivement. La configuration avec de nombreuses électrodes bipolaires insérées forment un empilement de cellules individuelles en série. Pour la configuration (MP), la dissolution d'Al se produit dans un système à une seule cellule, tandis que les réactions électrochimiques se produisent dans trois cellules formées par les quatre électrodes en configuration (BP).

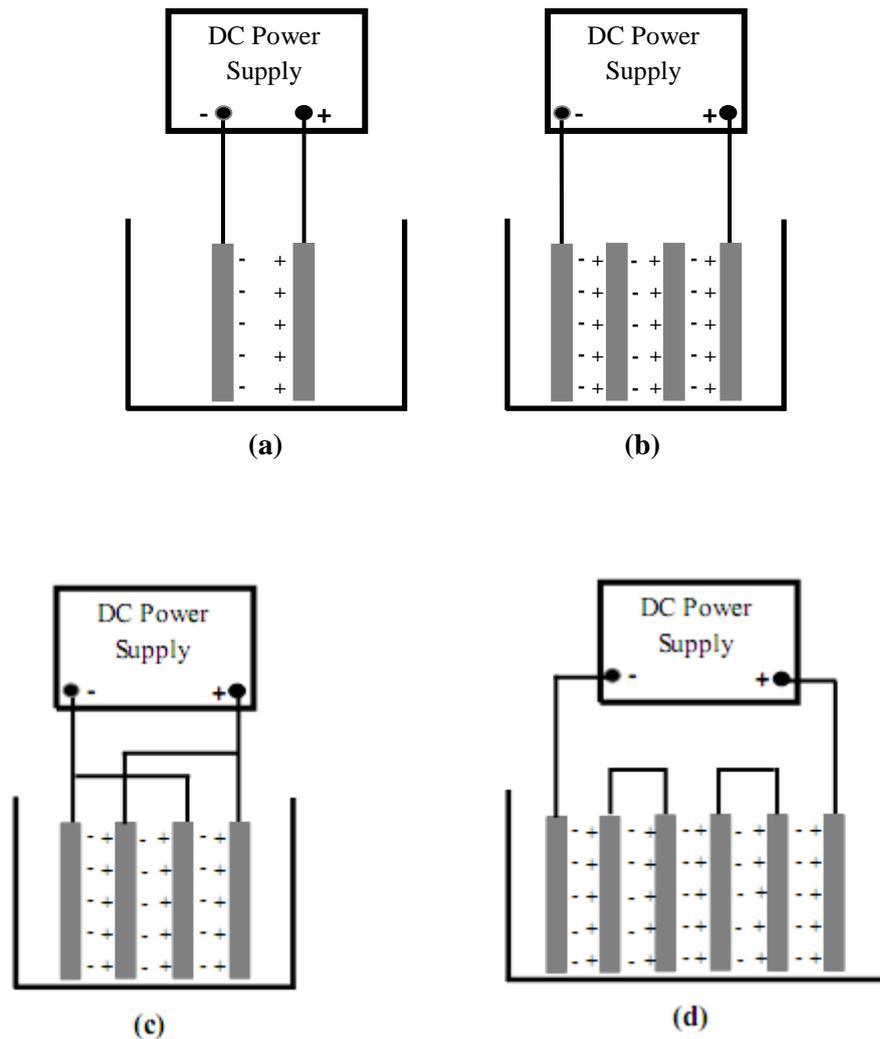


Figure II.2 : Configurations de connexion des électrodes

Les boues ont été essentiellement récupérées par flottation. La partie flottante a été retirée en continu du second compartiment par trop-plein (8), tandis que la partie la plus dense pouvait se déposer.

La solution à traiter circule en continu dans le circuit d'écoulement au moyen d'une pompe péristaltique de type PD 5006, "Pump drive" de marque Heidolph. La tête montée sur la pompe est de type Easy-load II, modèle 7518-60. Les tuyaux fixés sur la tête de pompe sont des tuyaux Masterflex de diamètre interne 7 mm et externe 10 mm. Le débit fourni par cette pompe est réglable entre 0 et 100 L/h avec une précision de 4 %. Nous avons travaillé à débit variant de 15 à 60 L/h au cours des essais.

II.3. Caractéristiques du colorant Rouge Nylosan (N-2RBL)

II.3.1. Formule chimique

Le colorant Rouge Nylosan N-2RBL (Acid Red 336) est un colorant anionique (acide) azoïque, portant un groupement de type sulfonate (SO_3^-). Il est cristallisé sous la forme de son sel de sodium [128]. Son nom selon la nomenclature est sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[[[(2,4-diméthylphényl) amino] sulphonyl] phényl]azo]-4-hydroxynaphthalène-2-sulphonate (formule chimique : $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}$). Sa structure chimique est représentée sur la [figure II.3](#) et ses caractéristiques sont regroupées dans le [tableau II.1](#). Le Rouge Nylosan N-2RBL nous a été fourni par la société TINDAL (Toiles **I**ndustrielles **A**lgériennes) de M'sila.

Tableau II.1 : Propriétés du Rouge Nylosan N-2RBL

Nom chimique	sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[[[(2,4-diméthylphényl) amino] sulphonyl] phényl]azo]-4-hydroxynaphthalène-2-sulphonate
Nombre de C.A.S.	71873-39-7
Indice de Couleur (C.I.)	Acid Red 336
Formule chimique	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{S}_2, \text{Na}$
Poids moléculaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	587,97
λ_{max} (nm)	502
pK_{a1}	6,8
pK_{a2}	9,2
pH (293 K, 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	10 - 11

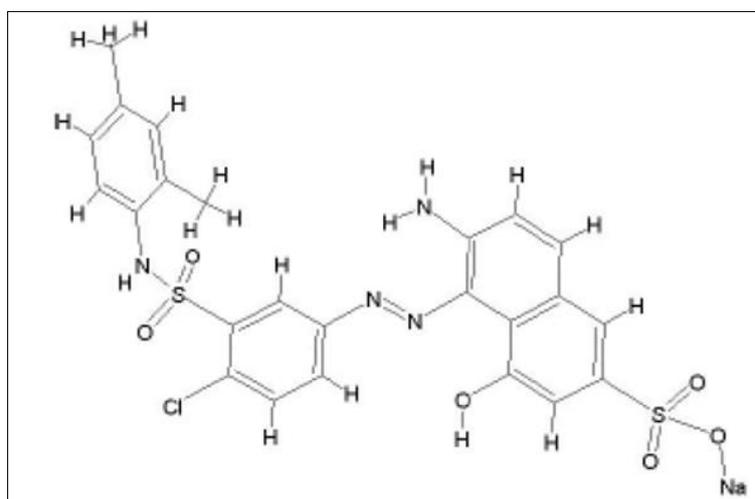


Figure II.3 : Formule développée du Rouge Nylosan N-2RBL

II.3.2. Spectre d'absorption en UV-visible

Le spectre d'absorption en UV-visible (Fig. II.4) du colorant Rouge Nylosan N-2RBL a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Nylosan N-2RBL ($\lambda_{\max} = 502$ nm).

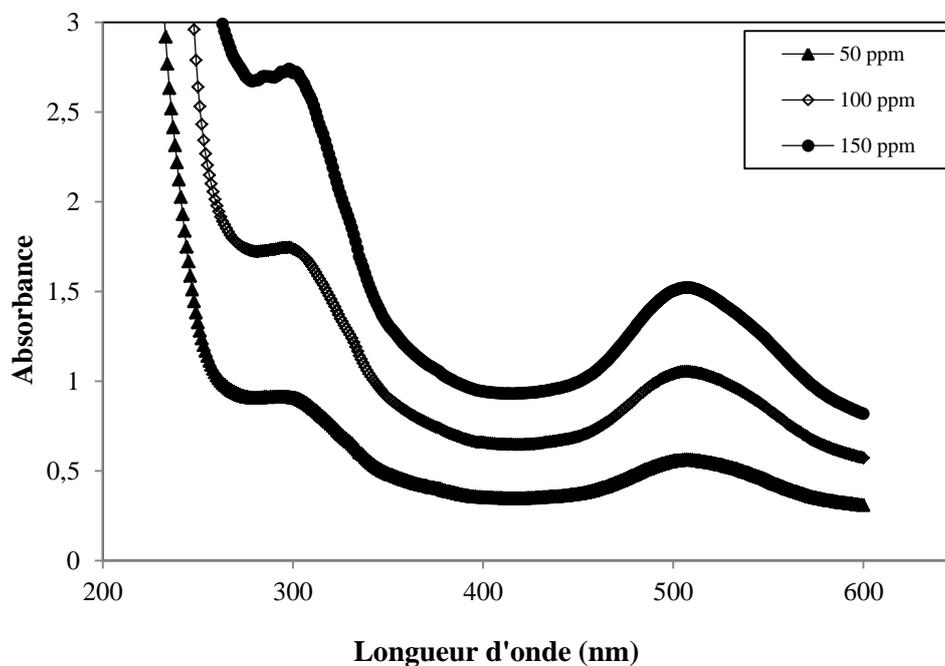


Figure II.4 : Spectre d'absorption UV-visible du colorant étudié

Les concentrations des solutions du Rouge Nylosan N-2RBL ont été analysées en mesurant leurs absorbances à une longueur d'onde maximale A_{502} ($\lambda_{\max} = 502$ nm).

II.3.3. Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations en colorant a été obtenue en utilisant des solutions de Rouge Nylosan N-2RBL de concentrations comprises entre 0.5 et 200 mg/L. Les données expérimentales rapportées sur la figure II.5 indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration.

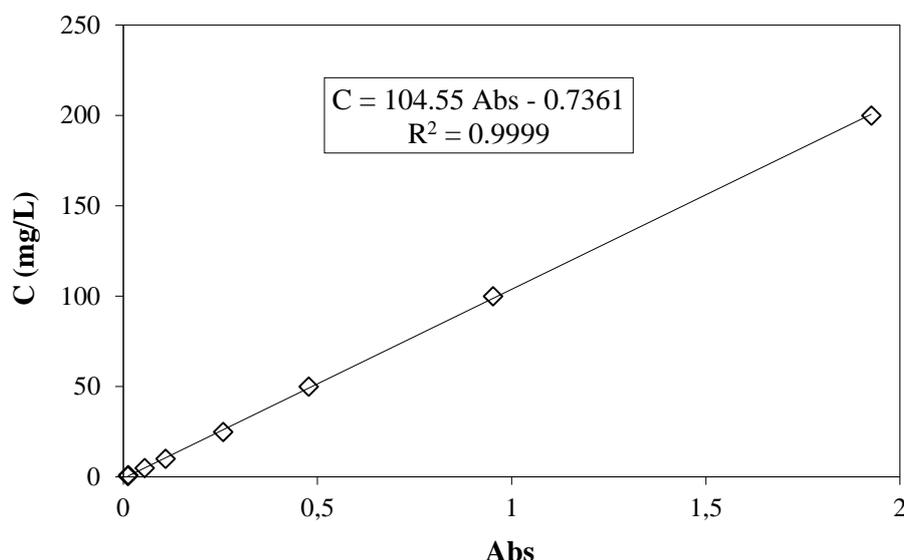


Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du colorant au maximum d'absorption

II.3.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du colorant

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [150]. Elle aide à comprendre le mécanisme de la réaction car elle identifie les groupes fonctionnels impliqués au cours du processus d'EC.

Les spectres ont été enregistrés dans une région de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} dans un spectrophotomètre IR (Perkin-Elmer, RZX) (Fig. II.6).

Le spectre FTIR du colorant avant traitement par EC (RN 1) montre une bande à 3402.2 cm^{-1} en raison de la présence de vibrations étirement O-H et N-H, tandis qu'une bande à $2923,9 \text{ cm}^{-1}$ est dû à C-H groupe de chaîne alkyle. Les bandes à 1624 cm^{-1} sont dus à la présence de groupes carbonyles. La bande à 1184.2 cm^{-1} montre la présence de vibrations C-N (s). Les bandes à 952.8 et 837 cm^{-1} sont une caractéristique des vibrations C-Cl (s). Les bandes à 767.6 et 655.8 cm^{-1} sont dus à la présence de vibrations N-H dues aux amines secondaires.

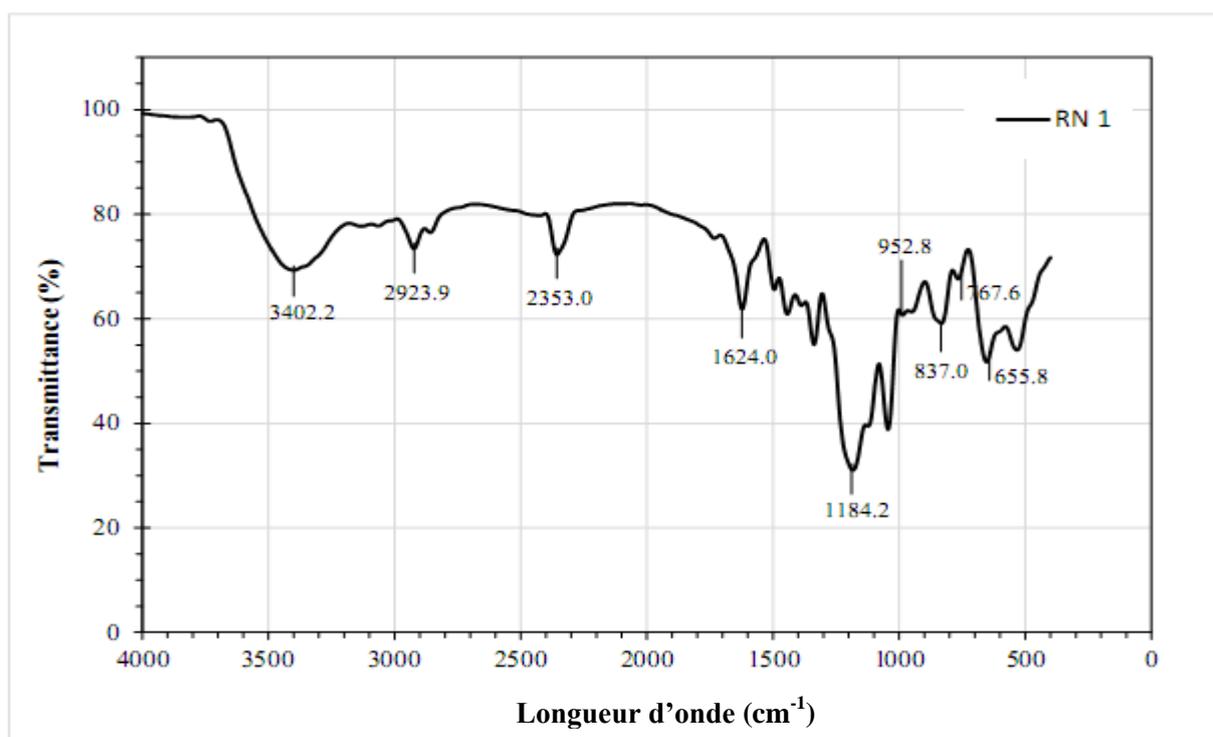


Figure II.6 : Spectre FTIR de l'Acid Red 336 avant traitement par EC

II.4. Principaux effluents testés

II.4.1. Effluent synthétique textile

Le colorant Rouge Nylosan (N-2RBL) a été utilisé comme colorant pour la préparation des effluents synthétiques de textile. Ceux-ci ont été préparés en dissolvant le colorant directement dans l'eau de robinet du réseau d'alimentation en eau potable du laboratoire (2690 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et ont été dilués en fonction pour avoir la concentration souhaitée. Les concentrations étudiées sont 50, 100, 200, 400, 600, 800 et 1000 mg/L.

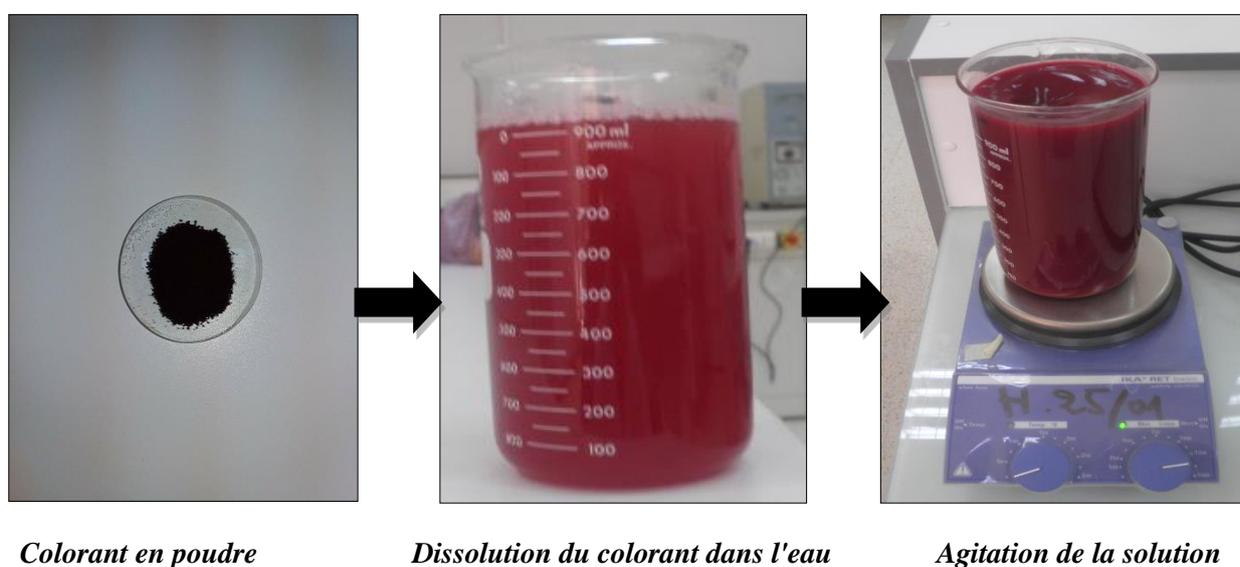


Figure II.7 : Etapes de préparation de solution synthétique

Pour une concentration initiale de 50 mg/L, les caractéristiques initiales de l'effluent synthétique utilisé sont indiquées dans le [tableau II.2](#).

Tableau II.2 : Caractéristiques de l'effluent synthétique textile utilisé

Paramètre	Effluent synthétique
pH ₀	7.74
Turbidité (NTU)	85
DCO (mg O ₂ /L)	123
MES (mg/L)	105
Conductivité κ (μS/cm)	2500
Température (°C)	20
Couleur	Rouge foncé

II.4.2. Effluent textile - TINDAL

L'industrie textile représente en fait une large gamme d'usines avec des opérations unitaires, des processus et des produits très variés. Il est presque impossible de décrire un effluent textile typique en raison de cette diversité. Les tissus, après leur fabrication, sont soumis à plusieurs procédés humides connus sous le nom de "finition".

C'est au cours de ces opérations de finition que les effluents se chargent en polluants. Ces effluents pollués doivent être traités convenablement avant leur évacuation afin de minimiser les effets sur l'environnement en cas de rejet et d'abaisser les teneurs en produits non biodégradables en cas d'un envoi en station d'épuration classique. La littérature décrit un grand nombre d'exemples de traitement d'effluents industriels et plus spécifiquement d'effluents textiles par EC. Les procédés utilisés se différencient par des montages différents et des matériaux d'électrodes variés.

L'effluent traité dans cette étude n'a subi aucun traitement préalable et ne contient que les composants chimiques entrant dans l'usine de textile, cela afin de voir l'influence des mélanges complexes sur les performances de traitement par électrocoagulation

L'effluent industriel nous a été gracieusement offert par la société TINDAL de M'sila. Le complexe TINDAL est une usine de fabrication de toiles, il est implanté dans la zone industrielle de M'sila, situé à environ trois (03) Km du chef-lieu de la commune. Sa superficie totale est de 327422 m². Le complexe est composé de trois bâtiments qui sont : Filature, Tissage et Finissage.

Tableau II.3 : Caractéristiques de l'effluent textile utilisé

Paramètre	Effluent textile – TINDAL 29 Mai 2018
pH ₀	9.65
Turbidité (NTU)	325
DCO (mg O ₂ /L)	1702
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	543
MES (mg/L)	300
Conductivité κ (μ S/cm)	6510
Température (°C)	20
Couleur	Noir foncé (> 200 Co/Pt)

Un prélèvement de presque 60 litres a été réalisé dans des bonbonnes en polyéthylène de 10 litres, préalablement lavées au laboratoire, puis rincées par l'eau usée industrielle avant prélèvement sur site. Ces échantillons ont été conservés à 4°C dans des glacières et transportés rapidement au laboratoire afin d'éviter toute modification physicochimique et/ou microbiologique. Ce prélèvement a été effectué le 29 Mai 2018 à l'entrée de la station d'épuration de l'usine qui provient d'un mélange issu de différentes étapes et unités de finition. Ses caractéristiques sont regroupées dans le [tableau II.3](#).

Ces caractéristiques ne sont pas constantes. Elles peuvent varier en fonction du type de colorant utilisé dans les traitements, du type de traitement du textile selon qu'il s'agisse du blanchiment ou de la teinture et de l'activité en cours dans l'usine.

II.5. Méthodes analytiques

Pour suivre le traitement des effluents, une partie des données est mesurée en ligne par différents capteurs (pH, conductivité, tension), alors que d'autres données ont été analysées sur la phase clarifiée après traitement par EC et une décantation de 24 heures.

Ces analyses incluent les mesures de la dissolution du métal d'électrode, des indicateurs de la dépollution (Turbidité, Absorbance, MES, DBO₅, DCO). Toutes ces analyses renseignent sur la cinétique de l'abattement des indicateurs de pollution et la cinétique de dissolution des métaux.

II.5.1. Suivi des paramètres en ligne

II.5.1.1. Mesure du pH et de la conductivité (κ)

La conductivité et le pH de la solution lors des expériences, ont été mesurés en utilisant respectivement un conductimètre Hanna EC214 (Radiometer analytical, France) et un pH mètre

Hanna Microprocesseur pH210. Le pH initial a été varié entre 3.46 et 9 en utilisant une solution de HCl (0.1N) ou une solution de NaOH (2N) [7,75,151].

La conductivité de la solution du colorant a été contrôlée par l'ajout du chlorure de sodium (NaCl) dans la gamme 1.5 - 5 g/L. Cette gamme est identique à celle généralement utilisée dans la littérature pour l'étude de ce paramètre [152-154]. NaCl est un sel présentant une faible toxicité à des concentrations modérées, un coût raisonnable, une conductivité et une solubilité élevée. Il joue aussi le rôle d'un électrolyte support. L'ajout de NaCl est presque sans effet sur le pH initial de la solution.

II.5.1.2. Mesure de la tension (U)

La tension de la cellule peut être approximée par la relation:

$$U = R.I$$

U est la tension entre les électrodes en volt (V), I est le courant en ampère (A) et R est la résistance en ohm (Ω).

Dans cette relation, la tension de cellule à vide et les surtensions aux électrodes sont négligées. Seule la résistance de l'effluent qui dépend de sa conductivité et donc de sa concentration et de sa composition est considérée.

De plus, du fait de la présence des bulles de gaz dans la cellule, il est possible que la conductivité de l'effluent en soit affectée et cela peut entraîner une augmentation de résistance de l'effluent et une tension plus élevée. Par ailleurs la dissolution du métal peut modifier la conductivité du milieu : toutefois, pendant nos différents essais d'EC, nous n'avons pas observé de variation trop importante de la tension de cellule.

Les tensions sont directement relevées sur l'affichage de l'alimentation stabilisée. Pour chaque intensité de courant et au temps de prélèvement, nous avons une valeur de la tension qui s'affiche directement à l'écran de l'alimentation. Cela permet de suivre l'évolution de la tension et renseigne indirectement sur le passage du courant entre les électrodes.

II.5.2. Suivi des paramètres nécessitant des prélèvements

II.5.2.1. Mesure de la turbidité

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. Ces particules ont une taille variant entre 10 nm et 100 μ m [130]. La turbidité se mesure par techniques optiques : absorption ou diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Les unités utilisées pour la turbidité sont les Unités Jackson (JTU), la

Nephelometric Turbidity Unit (NTU) et la Formazine Turbidity Unit (FTU) ou SiO_2 (mg/L). Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments HI 88703 comportant une diode infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi qui est un appareil à lecture directe. Cette mesure permet de suivre la cinétique de la décantation des échantillons après le traitement. Lorsque nous trouvons des valeurs hors étalons, nous procédons à une dilution à l'eau déminéralisée de cet échantillon avant analyse. L'étalonnage de l'appareil est réalisé à l'aide des solutions étalons de Formazine à quatre concentrations.

II.5.2.2. Mesure de la couleur de l'effluent par l'absorbance dans l'UV visible

L'absorbance des différents prélèvements se mesure sur le surnageant clair. Auparavant le surnageant clair de l'effluent brut non traité décanté subit plusieurs mesures de longueurs d'onde afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption la plus appropriée (Fig. II.8) pour cette caractérisation et de suivre aussi l'abattement des différentes couleurs au cours du traitement. Ces mesures se font en spectrométrie UV visible après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, chaque échantillon est passé en ayant comme absorbance initiale celle de l'effluent brut. Les valeurs lues à la longueur d'onde prédéterminée représentent l'absorbance de l'échantillon.

Comme on peut le remarquer sur la figure II.8, les échantillons prélevés au cours du traitement et positionnés dans l'ordre de prélèvement montrent bien *de visu*, une réduction de la couleur au cours du temps. C'est justement ces réductions que l'on a voulu quantifier en faisant des mesures de plusieurs indicateurs de pollution.



Figure II.8 : Présentation d'échantillons (on observe l'effluent synthétique traité aux électrodes d'aluminium à la densité de courant de 300A/m^2 et échantillonnés à 0,5, 10, 15, 20, 30, 35, 40, 50, 60 min respectivement de gauche à droite)

II.5.2.3. Mesure des matières en suspensions (MES)

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 20 mL (0.02 L) des échantillons avec un filtre à 0.45 µm, on place le filtre dans une coupelle que l'on laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 105 °C. La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par :

$$\text{MES (g/L)} = \frac{M_2 - M_1}{20 \cdot 10^{-3}}$$

Avec M_1 la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g) et M_2 correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 24 h avant leur utilisation de sorte que le poids M_1 corresponde bien au poids sec.

II.5.2.4. Mesure de la demande biochimique en oxygène DBO₅

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La mesure de la DBO₅ est faite selon la méthode manométrique (par mesure de pression dans un système fermé) basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé.

a) Principe de la méthode manométrique

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation de 510 mL, fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, de type OxiDirect (BSB BOD), est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20 °C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO₅, la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par une solution de l'hydroxyde de potassium (KOH) qui se trouve dans le joint caoutchouc du flacon. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

L'ajout de l'inhibiteur de nitrification (ATH : allyle 2 thio-urée) permet de freiner la nitrification, car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène. Cette amine joue un rôle d'inhibiteur.

b) Mode opératoire

- Evaluer la plage de mesure de l'échantillon à analyser et choisir le volume d'échantillon selon le tableau ci-dessous
- Mesurer exactement le volume d'échantillon à l'aide du ballon de débordement et le verser dans un flacon DBO (éventuellement utiliser un entonnoir)
- Introduire un barreau d'agitation dans le flacon DBO
- Ajouter les gouttes nécessaires d'ATH (tableau ci-après) dans le flacon
- Visser la sonde DBO sur le flacon
- Poser l'échantillon sur le support à flacons
- Mettre l'appareil en marche en appuyant sur la touche ON/OFF
- Incuber l'échantillon à 20 °C.
- Relever les valeurs après 5 jours.

Tableau II.4 : Volume d'échantillon en fonction de la gamme de la DBO₅

Gamme de la DBO₅ (mg O₂/L)	Volume de l'échantillon (mL)	Dosage (ATH)
0 – 40	428	10 gouttes
0 – 80	360	10 gouttes
0 – 200	244	5 gouttes
0 – 400	157	5 gouttes
0 – 800	94	3 gouttes
0 – 2000	56	3 gouttes
0 – 4000	21.7	1 goutte

II.5.2.5. Mesure de la demande chimique en oxygène(DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la consommation globale à chaud, de l'oxygène du dichromate de potassium et est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables (biodégradables et non biodégradables).

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de bichromates de potassium (K₂Cr₂O₇) en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate mercure.

a) Matériel : Eau distillée, Spectrophotomètre, pipettes jaugées classe A 2,00 ml (unité), un réacteur DCO (unité), un adaptateur de tube DCO (unité), tube de réactifs pour digestion DCO (unité) fort concentration.

b) Mode opératoire (Spectrophotométrie)

Pour la mesure de la DCO, on utilise des tubes de réactif DCO, la mesure s'effectue comme suit :

- On prend 2 mL de l'échantillon de l'eau distillée, qu'on ajoute séparément au contenu de deux tubes de réactifs (2 mL chacun).
- Préchauffer le réacteur DCO à 150 °C.
- On effectue la digestion des matières oxydables en les maintenant durant deux heures à la même température 150°C.
- On retire les tubes et on attend le refroidissement à température ambiante.
- On mesure la DCO dans le Spectrophotomètre.

Le rendement d'élimination des paramètres étudiés (Turbidité, Couleur en terme d'absorbance, MES, DBO₅, DCO) est déterminé par la relation suivante :

$$Y(\%) = \frac{(Y_i - Y_f)}{Y_i} \cdot 100$$

Y_i et Y_f sont les concentrations de la solution avant et après traitement par EC.

II.6. L'énergie consommée

La consommation d'énergie spécifique par kg de colorant éliminé (E_{dye}), la consommation spécifique des électrodes par kg de colorant (μ_{Al}) et la consommation d'énergie par m³ d'eau traitée (E_{eau}) sont calculées par les équations suivantes, respectivement [80,128].

$$E_{\text{dye}} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{kgdye}} \right) = \frac{UI}{1000Q(C_i Y_{\text{COL}})}$$

$$\mu_{\text{Al}} \left(\frac{\text{kgAl}}{\text{kgdye}} \right) = \frac{3600M_{\text{Al}} I \phi_{\text{Al}}}{3F} \frac{1}{Q(C_i Y_{\text{COL}})}$$

$$E_{\text{eau}} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{UI\tau}{V}$$

La concentration initiale en colorant C_i est en kg/m³, l'intensité de courant I est en ampère (A), la tension U entre les électrodes est en volt (V), le temps de séjour τ en heure (h), le débit d'alimentation Q en m³/h, la masse molaire de l'aluminium M_{Al} (0.027 kg/mol), la constante de Faraday F (96487 C/mol) et le rendement faradique ϕ_{Al} de la dissolution d'aluminium.

ϕ_{Al} est estimé par le rapport de la perte de masse effective des électrodes lors des expériences Δm_{exp} à la masse théorique d'aluminium libérée à l'anode Δm_{th} .

$$\Phi_{Al} = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{th}} = \frac{3F}{3600M_{Al}} I \tau \Delta m_{exp}$$

Le rendement faradique ou l'efficacité de courant sont deux dénominations du même paramètre (ϕ_{Al}) ; il dépend fortement de l'évolution du pH de la solution et des espèces qui y sont présentes, par exemple de la co-existence d'autres anions [8,128].

II.7. Les électrodes utilisées

Les électrodes utilisées sont en aluminium d'une pureté d'environ 98 % (Fig. II.9). Leur conductivité électrique est de l'ordre de $38,2 \cdot 10^6$ mS/cm. Le métal des électrodes peut être obtenu par récupération des déchets d'aluminium, ce qui rend leur coût supportable pour un procédé de dépollution.

Les plaques parallèles et rectangulaires d'aluminium, ont été préalablement traitées avec un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer. Les électrodes sont extraites du réacteur, après chaque manipulation d'électrocoagulation dans le but de les examiner, et de les nettoyer, étant donné que les résidus de décomposition des polluants peuvent se déposer sur leur surface.

Le nettoyage s'effectue avec une solution d'acide chlorhydrique de 0.2 N, permettant ainsi de d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface.

La figure II.9 représente la composition élémentaire du métal des électrodes réalisée par microscope électronique à balayage (MEB) [80].

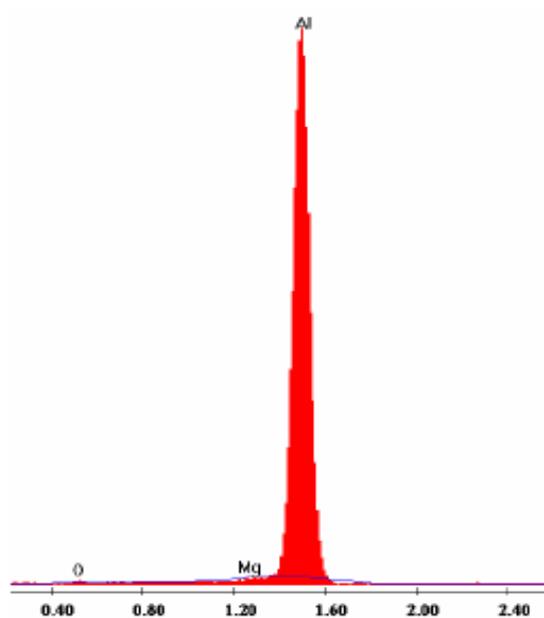


Figure II.9 : Composition élémentaire du métal des électrodes utilisées par MEB

Chapitre III

Résultats et discussions

Résultats et discussions

III.1. Introduction

L'eau polluée provenant des chaînes de finition, de teinture et de lavage dans les industries textiles, constitue une source importante de pollution. Ce rejet liquide a généralement une couleur intense, un pH élevé, une quantité importante des particules en suspension et une forte demande chimique en oxygène. L'industrie textile utilise environ 10000 types de colorants, la majorité est constituée de substances toxiques qui présentent un danger autant pour l'homme que sur la vie aquatique. 15 % de ces colorants utilisés sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des ruisseaux, rivières, fleuves et mers. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale, pour des raisons environnementales et légales.

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des performances du procédé d'électrocoagulation en continu, pour le traitement d'un effluent simulé (*constitué de l'eau potable et du colorant rouge nylosan*) et d'un effluent réel de l'industrie de textile (TINDAI – M'sila).

Les expériences ont été réalisées pour examiner les effets des paramètres de fonctionnement du procédé, tels que, la densité de courant j , le temps de traitement t , le type du courant (continu/alternatif), le mode de connexion des électrodes (monopolaire/bipolaire), le pH initial, le débit d'alimentation Q , la concentration initiale C_0 , et la recirculation du liquide sur l'efficacité d'élimination de la turbidité et de la couleur en terme d'absorbance. Suite à la présentation des résultats, nous avons fait une analyse de l'énergie électrique consommée lors du traitement de l'effluent simulé de textile.

III.2. Etude des paramètres influençant l'EC

III.2.1. Effet de la densité de courant

La densité du courant est un paramètre critique qui peut influencer l'efficacité du traitement d'EC [62,90,155,156], car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Elle permet de déterminer la dose de coagulant produite aux électrodes, l'évolution de l'oxygène, la production de chaleur et ajuster le taux et la taille des bulles produites dans le réacteur, et donc elle régit la performance du procédé d'EC et les coûts d'exploitation [20,100,115,157].

En effet, si le courant est trop faible, une faible quantité d'hydroxydes sera produite, une faible quantité d'hydrogène sera dégagée à la cathode et le temps de résidence de l'effluent dans le réacteur devra être plus long afin d'obtenir une bonne qualité de l'eau traitée [33,79]. Dans le cas contraire, un courant plus élevé provoquera une augmentation de la vitesse de réaction, mais dans ce cas, les électrodes seront attaquées plus rapidement, entraînant une consommation plus rapide des électrodes et une dépense énergétique plus importante [64].

L'effet de la densité de courant j sur l'élimination du colorant (absorbance et turbidité) a été évalué en variant diverses densités de courant (100 à 400 A/m²), tout en maintenant les autres paramètres opératoires constants : concentration initiale $C_0 = 100$ mg/L, pH de la solution d'entrée 7,01 et débit d'entrée $Q = 15$ L/h. Les résultats trouvés sont représentés sur les figures III.1 et III.2.

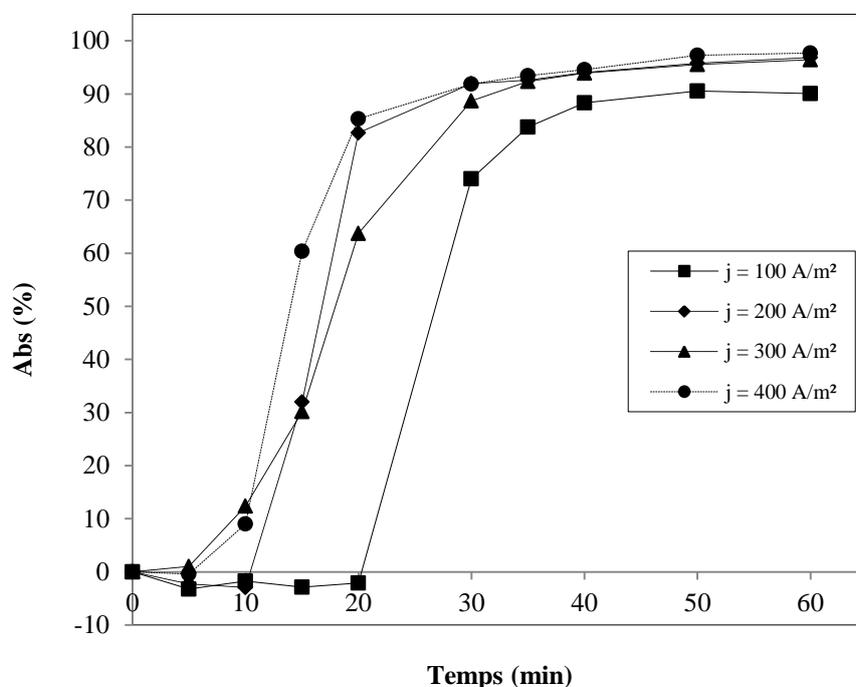


Figure III.1 : Effet de la densité de courant j sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

L'efficacité négative de la réduction de la turbidité et de l'absorbance au début de traitement peut être due au fait que durant le passage du courant électrique, une convection additionnelle apparaisse. Selon *Edeline* [158] l'aluminium dissous se polymérise sous la forme d'hydroxyde d'aluminium et augmente ainsi la turbidité.

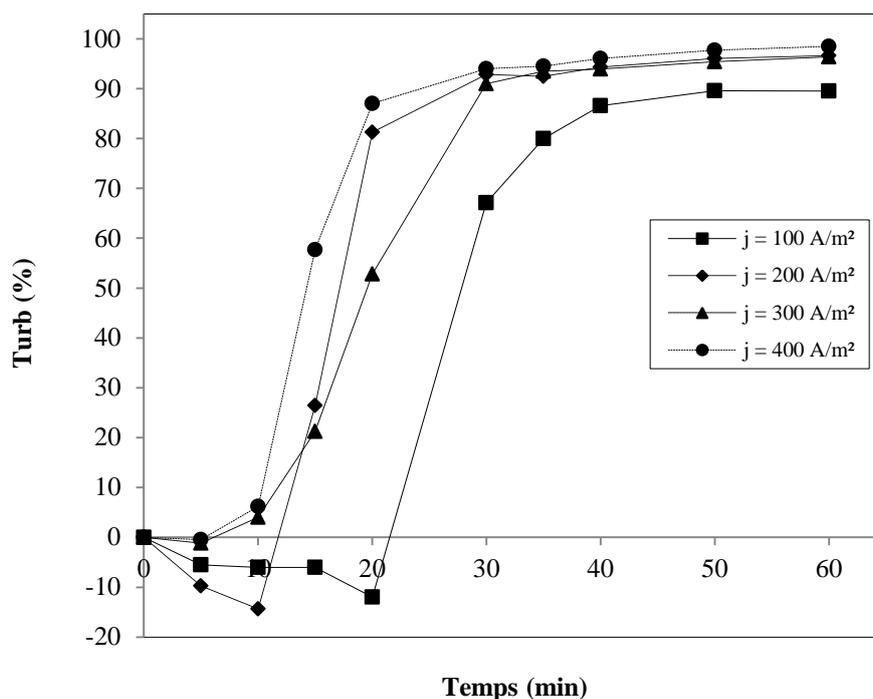


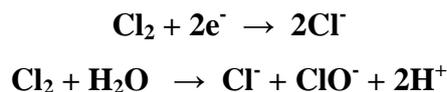
Figure III.2 : Effet de la densité de courant j sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH initial} = 7.01$, débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, conductivité $\kappa = 2.4 \text{ mS/cm}$

Les figures III.1 et III.2 montrent que le temps requis pour atteindre les valeurs optimales, correspondant aux valeurs sur le plateau, diminue lorsque j augmente de 100 à 400 A/m², et devient presque constant à environ 35 min, qui est le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur. Une augmentation de la densité de courant de 100 à 400 A/m² a engendré une augmentation de l'efficacité de décoloration de 83,72 à 93,42 % pour l'absorbance et de 80,00 à 94,50 % pour la turbidité. Ceci a été confirmé par plusieurs auteurs, lors de traitement d'un colorant textile en utilisant des électrodes en aluminium [160] ; ces auteurs ont expliqué que les courants électriques élevés génèrent un taux significatif d'ions d'aluminium qui, à leur tour piègent les molécules du colorant ce qui accentue son élimination ; *Kobyta* [161], ont confirmé qu'à des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, entraînant un taux plus important de précipités nécessaires pour l'élimination des polluants.

Il est à noter que la taille de bulles de gaz à la cathode diminue (leur nombre augmente) avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour une grande performance d'élimination du polluant par flottation à l'hydrogène [80].

Si le potentiel de l'anode est suffisamment élevé, des réactions secondaires peuvent aussi avoir lieu, telles que l'oxydation directe de composés organiques et des ions Cl⁻ présents dans l'effluent. Les ions chlorures peuvent également être oxydés pour donner des formes activées de chlore, tels que les anions hypochlorites qui ont un pouvoir oxydant élevé sur les colorants.

Le mécanisme de formation de ces derniers est le suivant :



Le fait de travailler à des densités de courant élevées, peut engendrer d'autres réactions secondaires au voisinage de l'anode telles que l'oxydation directe de l'un des deux constituants du polluant, ou la formation d'oxygène au voisinage de l'anode, cette dernière joue un rôle négatif dans l'efficacité de l'électrocoagulation. Réciproquement, une densité de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction d'après *Mollah* [64] ; elle conduit à une consommation élevée de l'énergie par l'effet de joule. Il serait donc intéressant de travailler à des densités de courante peu élevées. D'un point de vue consommation : concernant surtout la consommation d'énergie mais aussi la consommation des électrodes, les meilleures conditions correspondant à une faible densité de courant et un temps d'électrolyse important [130,162]. Afin de pallier la production inutile de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans l'eau usée, il est finalement important d'éviter de travailler à des densités de courant trop élevées et de se fixer à des valeurs de j inférieures de 400 A/m^2 , puisque la variation du rendement faradique (Φ) ne varie pas trop en fonction de la densité dans une gamme de densité allant de 55 à 300 A/m^2 .

III.2.2. Effet du mode de connexion des électrodes

L'influence de la nature des électrodes a été étudiée plusieurs fois selon la littérature, même s'il y a relativement peu d'études concernant l'efficacité d'utilisation d'électrodes différentes (combinées) pour traiter le même effluent. Cependant, l'influence du mode de connexion des électrodes a été rarement étudiée. *Solak et al.* [163] ont étudié les connexions monopolaire - parallèle et monopolaire - série à l'aide des électrodes d'aluminium et de fer pour le traitement d'une eau usée chargée en marbre. Récemment, *Vasquez et al.* [164], ont étudié l'effet du potentiel primaire et l'évolution de la densité de courant sur l'électrocoagulation. C'est dans cette optique, qu'on a essayé de voir l'influence du mode de connexions sur l'abattement de la turbidité et de la couleur par EC.

Pour étudier l'effet du mode de connexion des électrodes sur l'efficacité d'élimination de la couleur et de la turbidité, un procédé d'électrocoagulation en continu a été effectué en utilisant différentes densités de courant allant de 100 à 400 A/m^2 et pour les deux modes de connexion des électrodes (monopolaire MP et bipolaire BP), le reste des paramètres étudiés est constant. Les résultats trouvés pendant 60 minutes de fonctionnement sont présentées sur les figures III.3 et III.4.

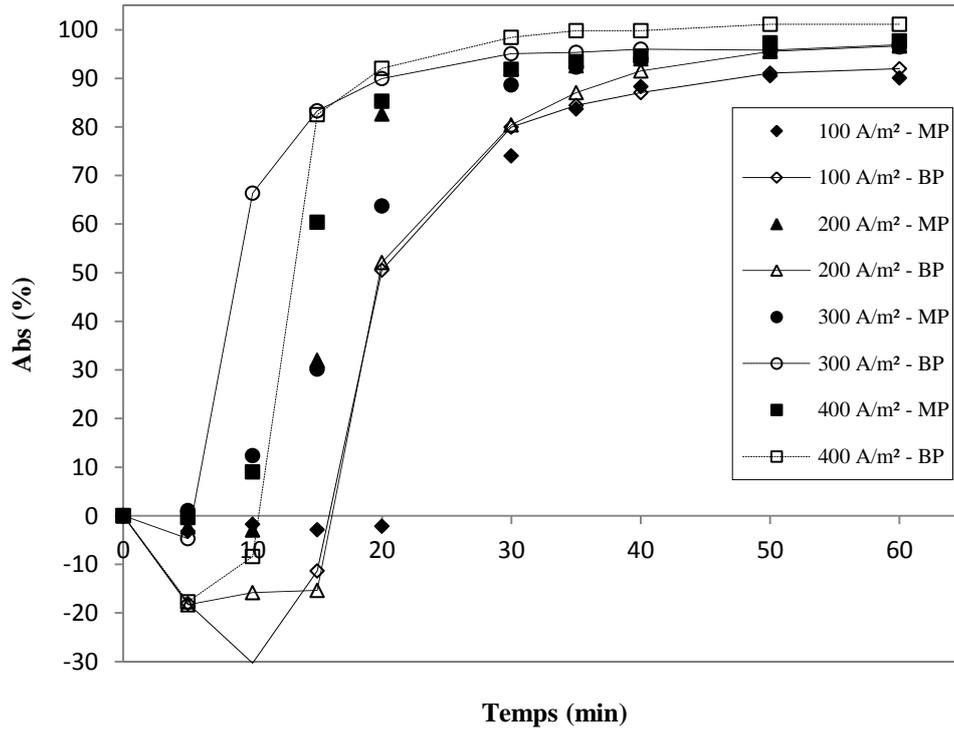


Figure III.3 : Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

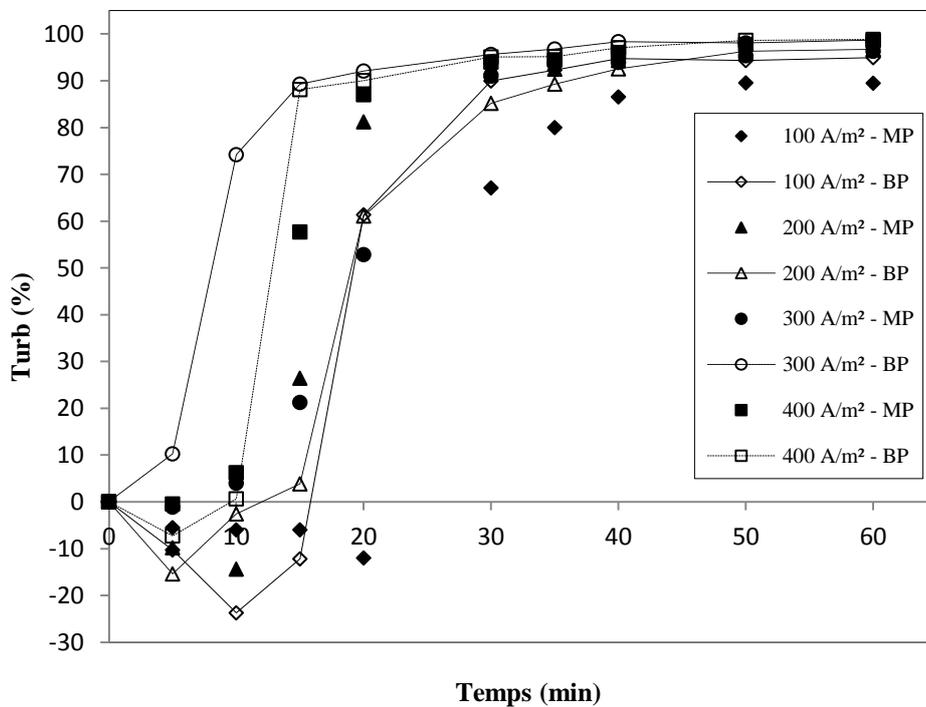


Figure III.4 : Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

D'après les figures III.3 et III.4, nous constatons que quel que soit la densité du courant et la connexion électrique, les abattements de l'absorbance et de la turbidité présentent deux phases : (i) Une phase réactive, dans laquelle l'abattement de l'absorbance et de la turbidité augmente rapidement en fonction du temps. (ii) Une phase stationnaire au bout de laquelle l'abattement de l'absorbance et de la turbidité est quasi nul. Cette phase indique qu'une dissolution supplémentaire de l'aluminium n'a pas d'effet sur le procédé [165].

La phase réactive est d'autant plus courte que la densité de courant est élevée et est réduite en mode BP : en effet, avec ce mode de connexion, les trois cellules fonctionnent en série, ce qui se traduit par un taux de dissolution de l'aluminium trois fois plus élevé dans la cellule que dans la configuration MP pour la même densité de courant. A l'état stationnaire, des performances supérieures du traitement sont permises (obtenues) par une densité de courant plus élevée comme prévu, avec un rendement de réduction de l'absorbance passant de 90 à 98 % pour une densité de courant à 100 et 400 A/m², respectivement avec configuration monopolaire. L'utilisation d'électrodes bipolaires a amélioré l'efficacité du traitement, avec une réduction de l'absorbance à 91 et 98 % avec les densités de courant ci-dessus. Comme expliqué ci-dessus, ce gain en abattement est lié à l'augmentation de la consommation d'Al en configuration BP. Le rendement d'élimination de la turbidité suit des variations comparables (similaires, identiques) avec la densité de courant et le mode de connexion de l'électrode. Les observations ci-dessus sont en accord avec les résultats obtenus par Ghosh *et al.* [166] pour le traitement des eaux contenant des fluorures, Attour *et al.* [105] pour le traitement des eaux contenant des phosphates, et ceux de Yu *et al.* [167] obtenus pour l'élimination du phosphore.

III.3. Energie consommée

Du point de vue efficacité, les deux modes de connexions (MP et BP) ont donné des résultats satisfaisants. Pour bien choisir le mode adéquat à notre système, le calcul énergétique s'impose. De nombreux travaux sur l'électrocoagulation ont porté sur la consommation énergétique en termes d'énergie électrique spécifique consommée E_{dye} [128,168]. Cette énergie a souvent été étudiée en fonction des paramètres de l'EC d'une façon générale.

L'énergie électrique spécifique consommée (E_{dye}) (Fig. III.5), la consommation spécifique des électrodes par kg de colorant (μ_{Al}) (Fig. III.6) et la consommation d'énergie par m³ d'eau traitée (E_{eau}) (Fig. III.7) sont calculées par les équations citées au chapitre II (Section II.6).

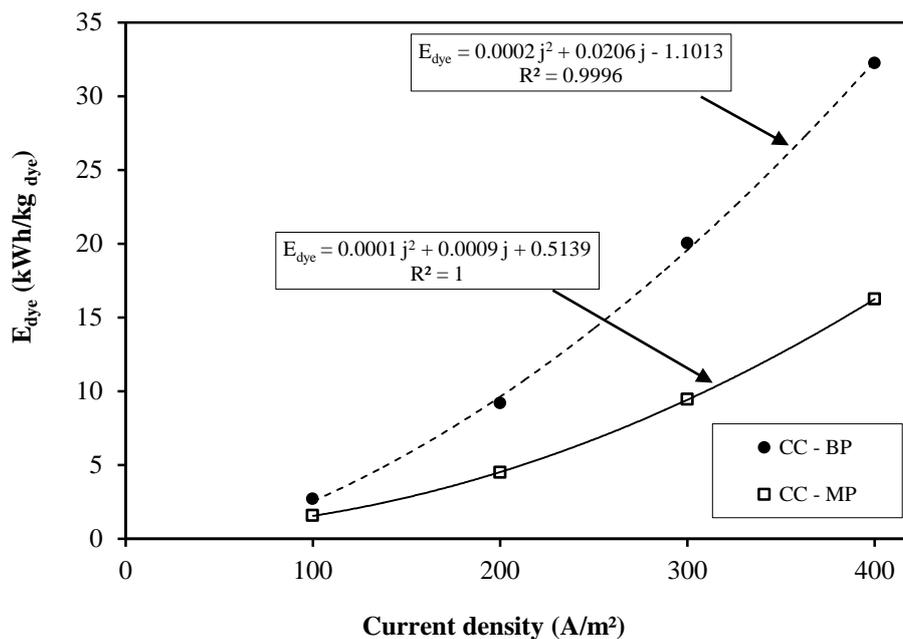


Figure III.5 : Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'énergie électrique spécifique consommée (E_{dye}) : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

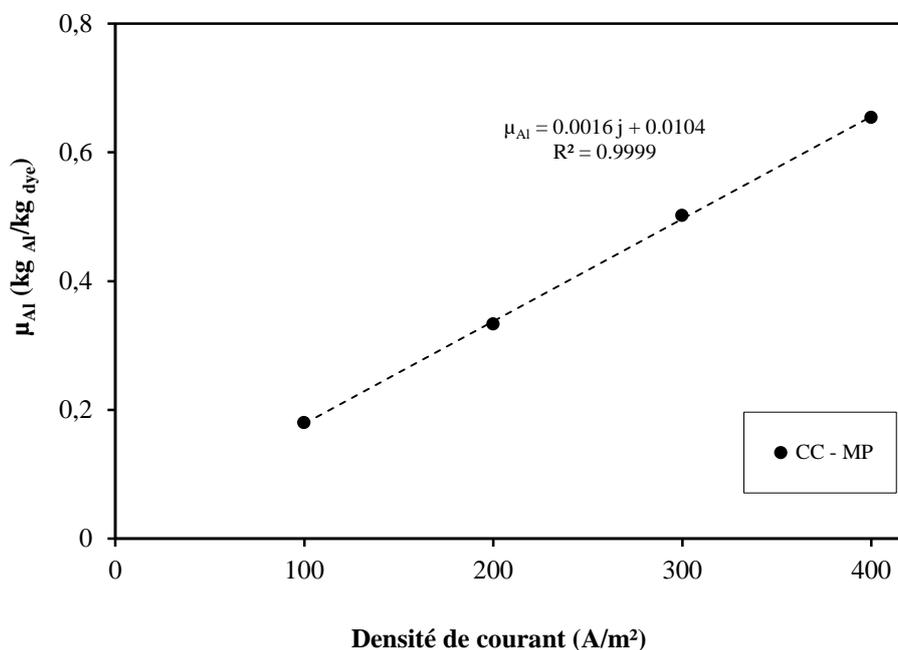


Figure III.6 : Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur la consommation des électrodes (μ_{Al}) : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

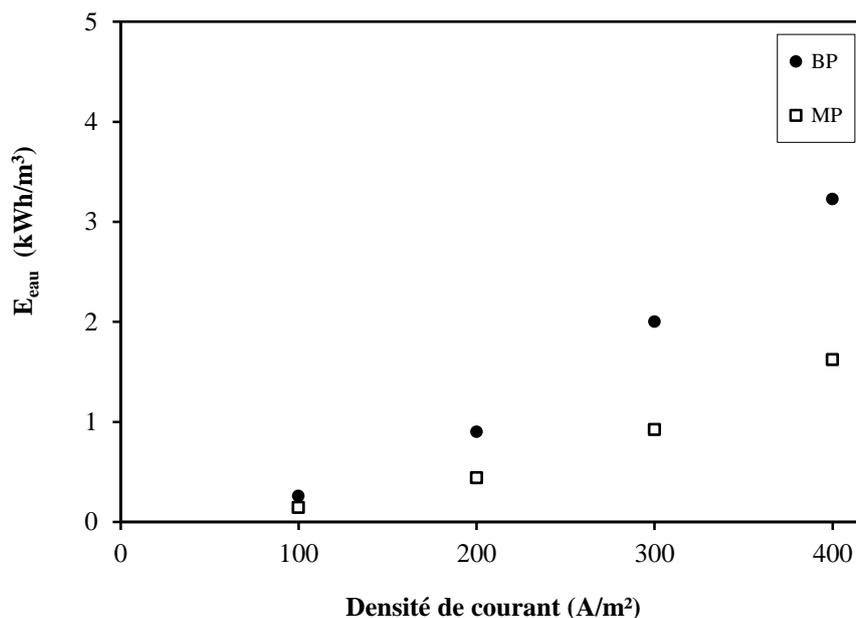


Figure III.7 : Effet de la densité de courant j et du mode de connexion sur l'énergie par m^3 d'eau traitée (E_{eau}) : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.01, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.4$ mS/cm

Les figures III.5, III.6 et III.7 montrent que E_{dye} , μ_{Al} et E_{eau} augmentent d'une façon continue en fonction de la densité de courant j . Ce qui signifie que la diminution de la durée de traitement ne compense pas l'augmentation de la densité de courant sur la consommation énergétique.

Les valeurs E_{dye} ont augmenté de 1.6 à 16 kWh/kg de colorant éliminé pendant 35 minutes avec le mode monopolaire (MP) et de 2.5 à 32 kWh/kg de colorant éliminé avec le mode bipolaire (BP) (Fig. III.5). La consommation d'énergie en fonction de la densité de courant a ensuite montré une variation de 0.15 à 1.6 kWh/m³ d'eau traitée avec la connexion monopolaire et de 0.26 à 3.2 kWh/m³ avec des électrodes bipolaires (Fig. III.7). Les données ci-dessus ont permis d'estimer la quantité d'Al requise par kg de colorant éliminé (Fig. III.6) dans le cas d'une connexion MP: des courants plus élevés, bien que plus efficaces dans la décoloration, génèrent des boues à teneur en Al supérieure : ce point, en plus du coût des plaques d'aluminium, doit être pris en compte lors de la définition des conditions de fonctionnement optimales pour le traitement.

Le choix de la densité de courant et du mode de connexion doit se faire en fonction des rendements de réduction de l'absorbance et de la turbidité souhaités. En raison des caractéristiques électriques différentes, les deux modes de connexion ont été comparés à deux niveaux de densité de courant afin d'obtenir une consommation d'énergie et une vitesse de

dissolution de l'aluminium comparables (sous la forme de la concentration d'aluminium à la sortie), c'est-à-dire avec un courant inférieur en mode BP, comme indiqué sur le [tableau III.1](#).

Tableau III.1 : Comparaison des paramètres de traitement et des performances en fonction du mode de connexion et de la densité de courant

Mode de connexion	Densité de courant (A/m ²)	Tension de la cellule	Y _{abs} (%)	[Al] (mg/L)	E _{eau} (kWh/m ³)	μ _{Al} (kg _{Al} /kg _{dye})
MP	300	9.2	96	54.8	0.88	0.57
MP	400	12.5	97	73.1	1.60	0.75
BP	100	8	91	54.8	0.26	0.62
BP	200	13	96	109.6	0.83	1.14

La configuration monopolaire permet un traitement très efficace, avec une consommation d'énergie de l'ordre de 1 kWh/m³ et une quantité modérée d'Al dans les boues produites. Avec les électrodes bipolaires, le traitement à 200 A/m² présente une efficacité comparable, avec une consommation d'énergie comparable, mais avec des taux de dissolution d'aluminium plus élevés en raison des trois cellules formées par les électrodes : en plus des coûts supplémentaires des plaques métalliques sacrificielles, ce mode génère des boues plus riches en Al. Les résultats ci-dessus montrent qu'il faut faire attention à la définition de la connexion électrique. Malgré une grande pertinence (importance) dans la pratique industrielle, la configuration BP n'a pas été prise en compte dans les sections suivantes.

En conclusion, la densité de courant optimale semble donc être entre 200 et 400 A/m² ($Y_{abs} > 96\%$ et $Y_{turb} > 97\%$). En conséquence, $j = 300$ A/m² avec une connexion monopolaire des électrodes a été maintenue pour la menée des autres expériences, parce qu'elle a réduit au minimum la consommation d'énergie. En effet, cette valeur assure un taux élevé de décoloration, tandis que E_{dye} et μ_{Al} étaient semblables ou même inférieures aux résultats rapportés par plusieurs auteurs dans la littérature [161,169,170].

Afin de voir l'effet du mode connexion pour le MP avec quatre électrodes, on a testé les modes suivants.

- a) Connexion monopolaire en parallèle (MP-P)
- b) Connexion monopolaire en série (MP-S).

Pour une concentration initiale de 50 mg/L (*Turbidité initiale* = 96 NTU), une densité de courant de 300 A/m², un pH initial aux alentours de 8, un débit d'alimentation de 15 L/h et une conductivité de 2.9 mS/cm, les résultats trouvés sont représentés sur les figures suivantes.

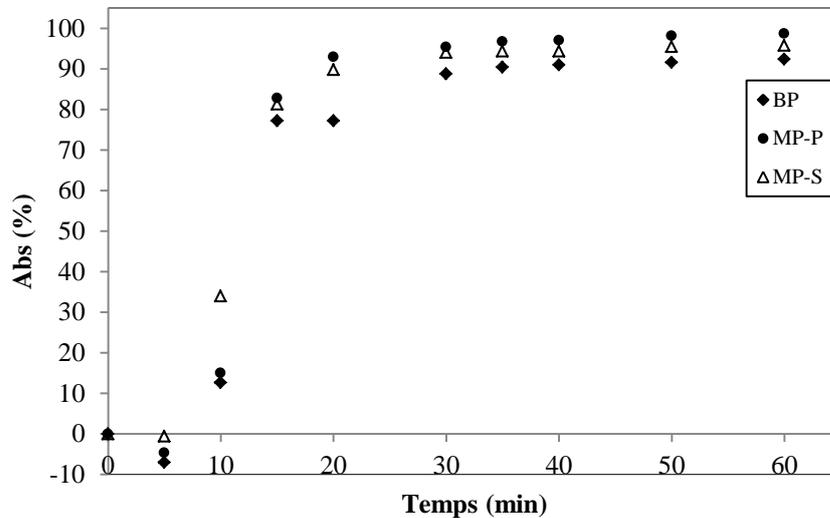


Figure III.8 : Effet du mode de connexion sur l'élimination de la couleur : $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m², pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm

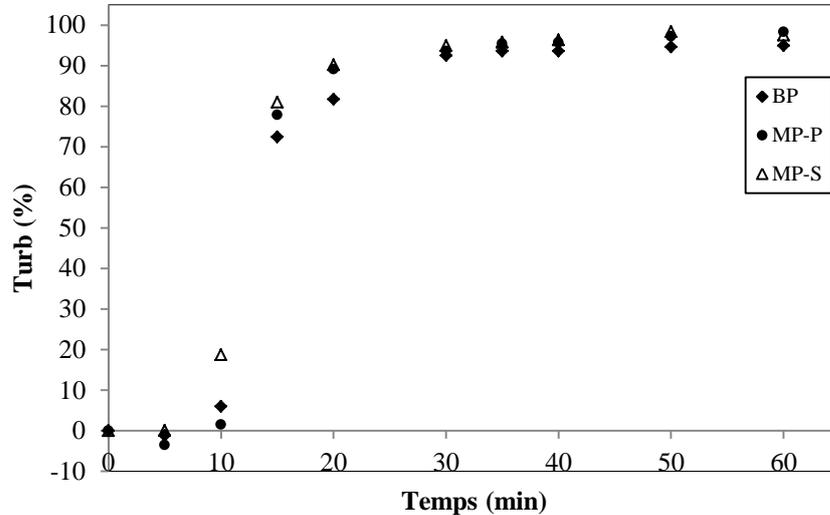


Figure III.9 : Effet du mode de connexion sur l'élimination de la turbidité : $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m², pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm

Les figures III.8 et III.9 montrent que le temps requis pour atteindre les valeurs optimales, correspondant aux valeurs sur le plateau est environ 35 min, qui est le temps de séjour de l'effluent dans le réacteur. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Résultats de comparaison entre les modes de connexion

Densité de courant j (A/m ²)	Connexion BP		Connexion MP-P		Connexion MP-S	
	Turb (%)	Abs (%)	Turb (%)	Abs (%)	Turb (%)	Abs (%)
300	93.52	90.42	95.37	96.72	95.75	94.33

On constate que le pourcentage d'abattement maximal est obtenu avec les connexions monopolaire en parallèle (MP-P) et monopolaire en série (MP-S). Pour une densité de courant de 300 A/m², la quantité de cations d'Al³⁺ libérée par l'anode et donc de particules d'Al(OH)₃ augmente considérablement.

Les consommations d'énergie par m³ d'eau traitée (E_{eau}) sont représentées sur la figure III.10.

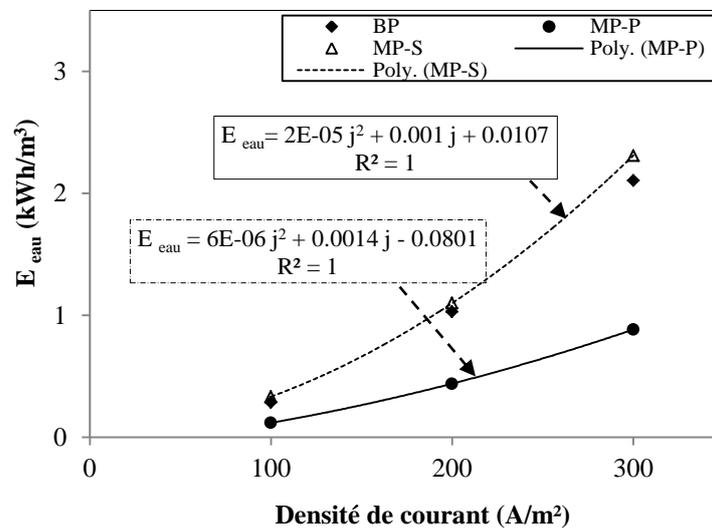


Figure III.10 : Effet de la densité de courant j sur l'énergie par m³ d'eau traitée (E_{eau}) :
 $C_0 = 50$ mg/L, $j = 300$ A/m², pH initial = 8, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h,
 Conductivité $\kappa = 2.9$ mS/cm

La figure III.10 montre que E_{eau} augmente d'une façon continue en fonction de la densité de courant j . Ce qui signifie que la diminution de la durée de traitement ne compense pas l'augmentation de la densité de courant sur la consommation énergétique.

De cela, on peut dire que la connexion monopolaire parallèle (MP-P) est plus efficace par rapport à la connexion monopolaire en série (MP-S) et à la connexion bipolaire (BP) en terme de consommation d'énergie.

III.4. Influence du type de courant

En général, le courant continu (CC) est utilisé dans les processus d'électrocoagulation. Cependant, le courant alternatif (CA) a rarement été évalué pour l'électrocoagulation et seulement en mode discontinu [93,94]. Pour étudier l'effet du type de courant sur l'élimination de la couleur et de la turbidité par EC, des expériences ont été menées à des densités de courant variant de 100 à 400 A/m² en utilisant le courant continu et le courant alternatif (Figs. III.11 et III.12).

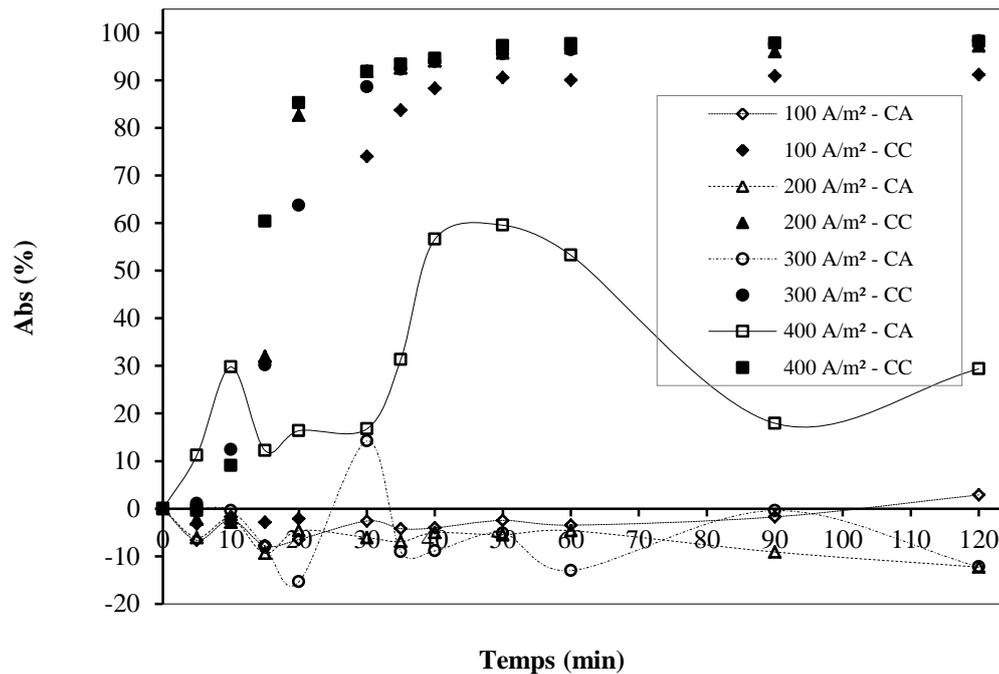


Figure III.11 : Effet de la densité de courant j et du type de courant sur l'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.2, $Q = 15$ L/h, $\kappa = 2.5$ mS/cm

Le courant continu s'est révélé beaucoup plus efficace que le courant alternatif en termes d'élimination de la couleur et de la turbidité. Pour le CA, le maximum d'élimination de la couleur (59.57 %) n'est atteint qu'au bout de 50 min sous une densité de courant très élevée (400 A/m²). Pour la turbidité, le rendement d'enlèvement a atteint un maximum de 59.7 % à 400 A/m². La faible efficacité du courant alternatif n'a pas pu être interprétée jusqu'à présent. Il est probable qu'une polarisation continue serait préférable pour une polarisation efficace de l'interface solide Al(OH)₃, pour une interaction efficace avec les molécules du colorant.

En raison de la faible performance du courant alternatif, le courant continu a été choisi pour la suite des essais.

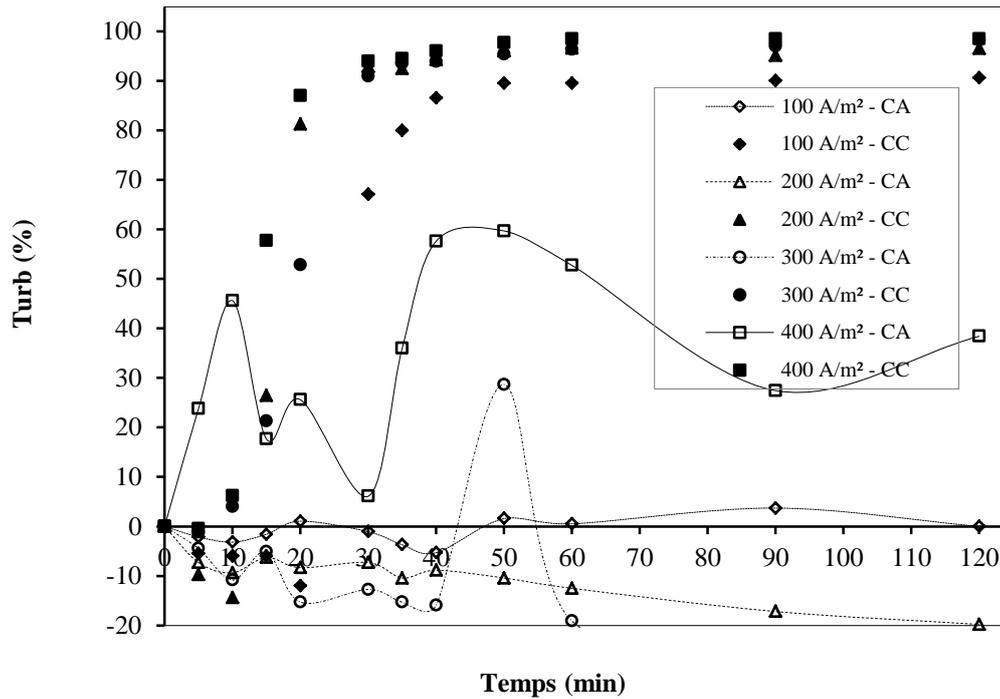


Figure III.12 : Effet de la densité de courant j du type de courant sur l'élimination de la turbidité : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH initial} = 7.2$, $Q = 15 \text{ L/h}$, $\kappa = 2.5 \text{ mS/cm}$

III.5. Etude de la tension du système

La tension de cellule représente la valeur relevée de la tension sur le générateur stabilisé. Cette valeur de tension est fonction de la densité du courant, de la conductivité, de la distance inter-électrode, de l'état de surface et du matériau des électrodes, de la connexion électrique des est faible s'il n'y a pas de dépôt sur la surface des électrodes qui empêcherait le passage du courant.

Les figures III.13 et III.14 représentent l'évolution de la tension de la cellule pendant le traitement pour les différents systèmes de connexion et les types de courant. En fait, le voltage de tension entre les électrodes est plus faible pour la connexion MP et le CC. Ce résultat est en accord avec ceux d'Attour *et al.* [105] obtenus dans le cas du traitement par EC des eaux contenant des phosphates avec un mode optimal de connexion des électrodes.

La tension, pour chaque connexion et pour chaque densité de courant, évolue indépendamment de toutes les autres densités. Les densités les plus élevées évoluent sur des lignes de tensions plus hautes. La formule de tension de cellule peut se simplifier en (négligeant les surtensions aux électrodes et la tension à vide U_0) :

$$U = R I$$

Où, R est la résistance de cellule, dépend de la conductivité de l'effluent et I est l'intensité de courant.

On peut donc comprendre pourquoi les densités de courant les plus élevées correspondent à des tensions de cellule plus importantes, étant donné que l'intensité augmente et l'effluent restant le même, la résistance ohmique non plus ne varie pas.

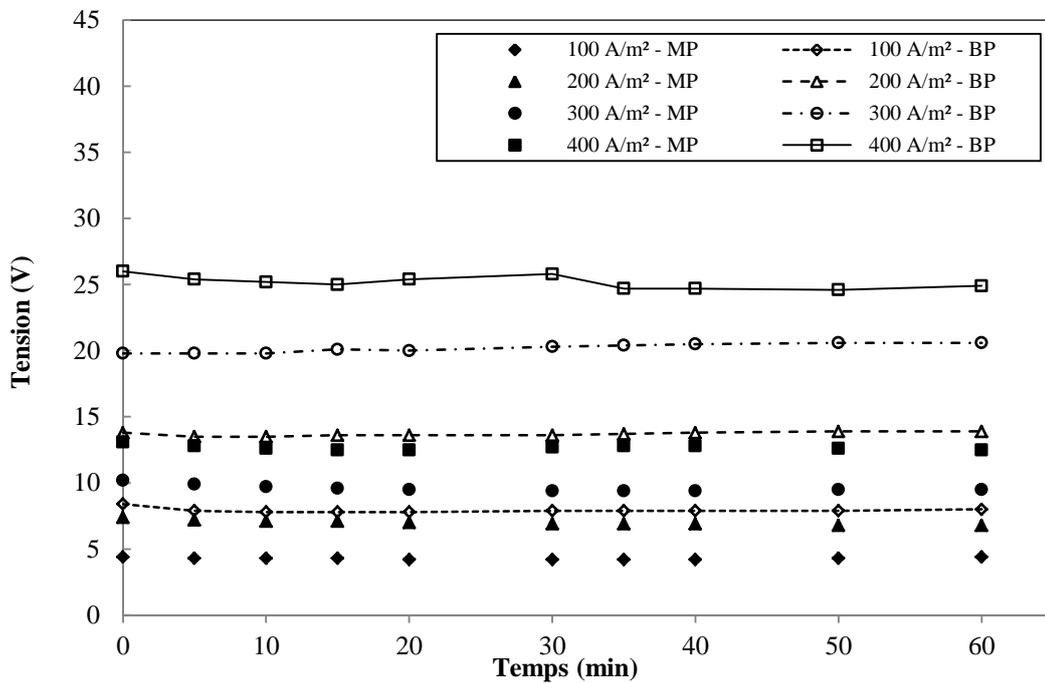


Figure III.13 : Effet de la densité de courant j et de la connexion électrique sur la tension entre les électrodes, $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.27, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.2$ mS/cm

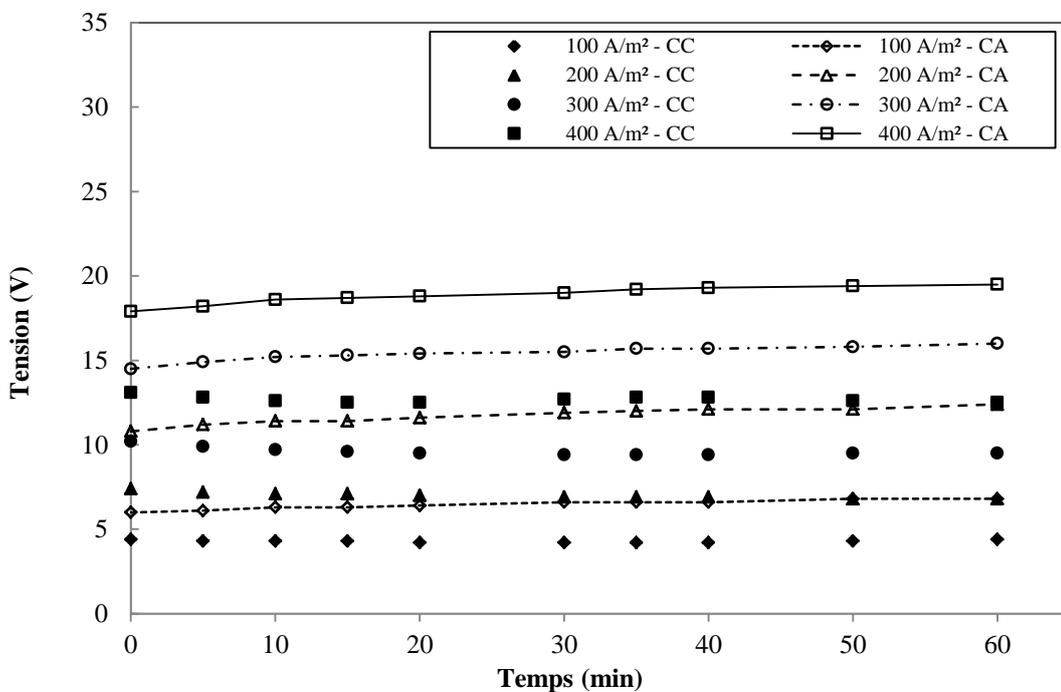


Figure III.14 : Effet de densité de courant j et du type de courant sur la tension entre les électrodes, $C_0 = 100$ mg/L, pH initial = 7.27, débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, Conductivité $\kappa = 2.2$ mS/cm

Ces résultats montrent que les systèmes de connexion électrique doivent faire l'objet d'une plus grande attention. Ceci est particulièrement le cas pour les réacteurs industriels continus dans lesquels de nombreuses électrodes sont utilisées. L'analyse théorique et les expériences ont démontré que le pH et le débit de l'eau avaient peu d'effet sur la tension d'électrolyse du processus d'électrocoagulation [133].

III.6. Effet du pH initial

Il a été établi à partir des études antérieures que le pH initial des eaux usées brutes peut avoir une influence considérable soit positive ou négative sur la qualité du traitement, comme il affecterait la stabilité de diverses espèces d'hydroxydes formés [8,75,100,171].

De même, le changement de pH peut modifier la charge de surface de particules et d'influencer grandement l'élimination des matières organiques colloïdales dispersées dans la solution [64,172,173]. Cet effet a été examiné en ajustant à la valeur désiré, le pH initial de l'effluent d'alimentation du réacteur à 3.46, 6.9 et 9 à partir d'une solution de HCl ou NaOH. Les résultats obtenus (Figs. III.15 et III.16) montrent que le pH a une influence non négligeable sur l'efficacité de décoloration.

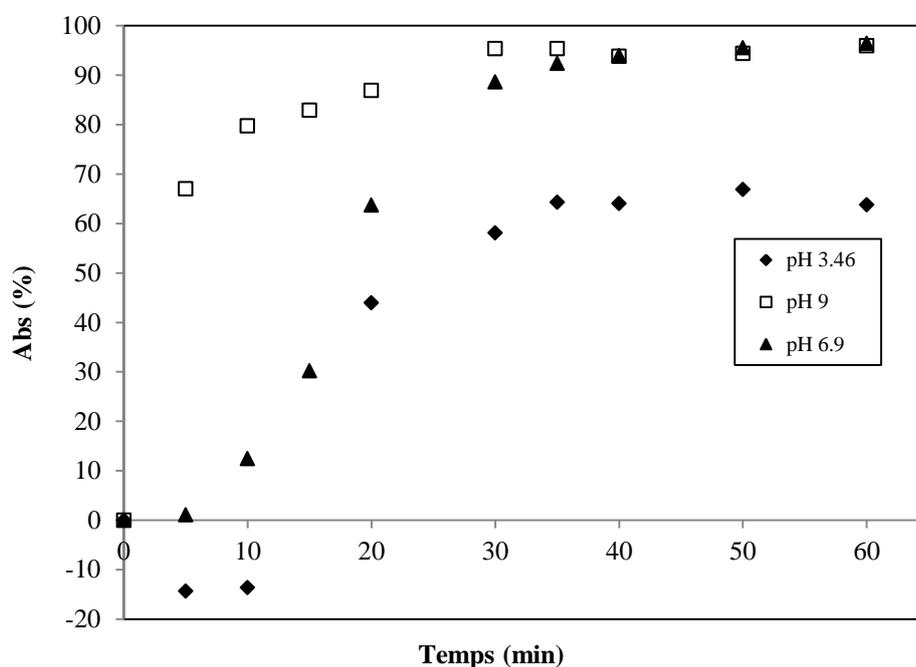


Figure III.15 : Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m², débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm

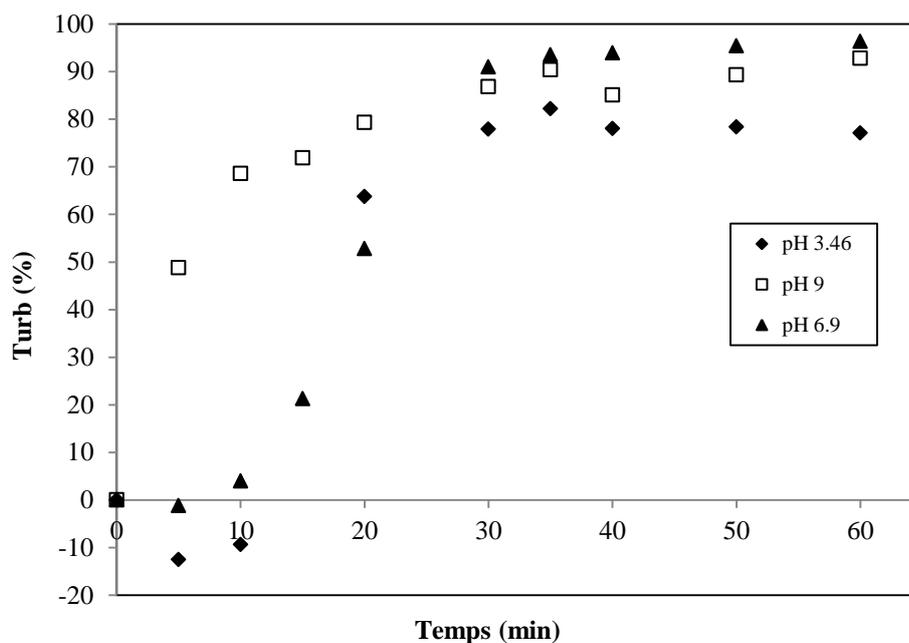


Figure III.16 : Effet du pH initial sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m², débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm

Ces figures présentent l'efficacité de réduction de l'absorbance et de la turbidité en fonction du pH initial après un temps d'électrolyse de 60 min et une densité de courant optimal de 300 A/m². En effet, la valeur de pH initial optimal assurant une meilleure efficacité d'élimination de la pollution a été constatée à pH proche de la neutralité (pH = 6.9). Ceci corrobore les résultats obtenus par *Mohd et al.* [174] ; *Bensadok et al.* [175] ; *Koparal et al.* [176] ; *Daneshvar et al.* [6], sur le traitement d'EC utilisant des électrodes en aluminium

Elles montrent que le pourcentage d'élimination de la couleur et de la turbidité augmentait avec l'augmentation du pH initial. À un pH initial de 3.46, on a obtenu un Y_{Abs} maximal de 64 % et un Y_{Tur} de 82 %. Les mêmes figures montrent que Y_{Abs} et Y_{Tur} dépassent 92 % pour les autres pH initiaux. L'efficacité maximale de l'élimination de la couleur a été observée à un pH initial de 6,9 avec $Y_{Abs} = 92.5$ % et $Y_{Tur} = 93.5$ % après seulement 35 minutes de traitement.

Pendant le processus d'EC, le pH du milieu change (Fig. III.17); les écarts observés entre les pH initiaux et finaux sont remarquables surtout pour les essais de dépollution à pH initial inférieur à 7.

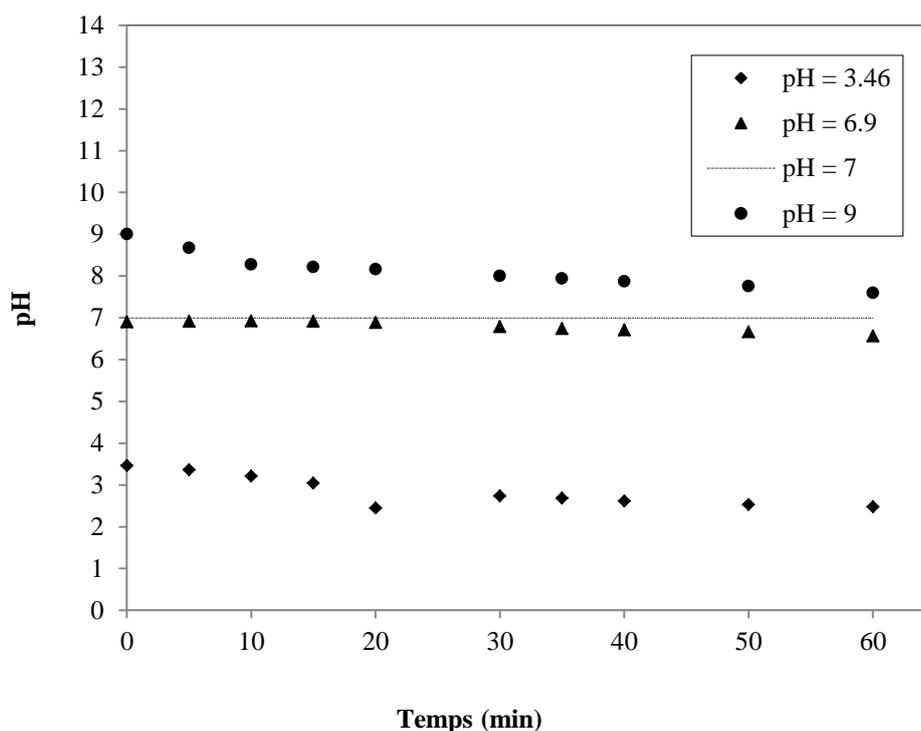


Figure III.17 : Evolution du pH au cours de l'EC pour différentes valeurs de pH initial en fonction du temps : $C_0 = 100$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m², débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité $\kappa = 3.7$ mS/cm

L'observation de l'évolution des pH finaux, suggère que le processus d'EC, présente une certaine capacité tampon liée à l'équilibre entre la production et la consommation de (OH^-). Ceci empêche le changement brusque de pH particulièrement en milieu alcalin [100].

Aussi, la réduction de l'efficacité du traitement lorsque le pH initial tend vers des valeurs acides ou basiques, est en accord avec le caractère amphotère de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui précipite à un pH de 6-7, et dont la solubilité augmente lorsque la solution devient soit plus acide ou alcalin [177].

L'efficacité du traitement d'EC en fonction du pH peut être expliquée par rapport aux espèces formées en solution. A faible pH (inférieur à 4), les espèces cationiques Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ sont prédominantes.

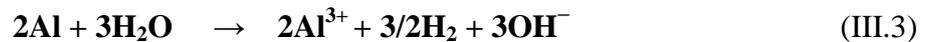
Lorsque le pH est compris entre 4 et 9, l' Al^{3+} et les ions OH^- générés par les électrodes réagissent pour former différentes espèces monomères [$\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$], et polymères [$\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$] qui se transforment finalement en composés insolubles amorphes $\text{Al}(\text{OH})_3$ via une cinétique de polymérisation / précipitation complexes [8, 72,178].

Le précipité formé augmente la solubilité quand la solution devient très basique [179]. Par exemple, à pH supérieur à 10, la concentration de l'espèce anionique monomérique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ augmentent au détriment de $\text{Al}(\text{OH})_3$ [80,178].

Les Al(OH)_4^- peuvent réagir avec les cations [100] afin d'éliminer certains polluants des eaux usées neutralisant ainsi leurs charges et de réduire leurs solubilités ou peut être transformés dans la solution en composé amorphe Al(OH)_3 qui coagule avec les polluants colloïdaux et précipite (équation III.1) [180].



De plus, la cathode pourrait être chimiquement attaquée par les ions OH^- générés en même temps que le gaz hydrogène H_2 à des valeurs de pH élevées (équation III.2) [154], et il est corrodé par l'eau (équation III.3) [181].



Le processus de formation de Al(OH)_3 est donc actif pour une gamme de pH allant de 4 à 9.

Cet intervalle de pH englobe l'optimum de pH initial trouvé dans notre cas. Cependant, le pH affecte fortement la taille des bulles d'hydrogène. La taille typique des bulles produites au cours de l'électrocoagulation par des électrodes d'aluminium varie entre 20 et 70 μm [182].

Cette taille de bulles reste dans tous les cas largement inférieure à la gamme de taille des bulles dans le cas de la flottation à air dissous (FAD) Cela permet aux bulles de gaz d'avoir une surface spécifique importante à offrir aux particules pour la flottation, augmentant ainsi l'efficacité d'agrégation dans la zone supérieure de l'appareil.

Habituellement, lors du dégagement des bulles dans des procédés semblables, la taille des bulles d'hydrogène obéit à une distribution log-normale. Le minimum du diamètre moyen des bulles est constaté à pH neutre [183]. Il est donc primordial d'optimiser la valeur du pH à adopter avant le démarrage du procédé pour réaliser un contrôle global et avoir des bulles de petite taille permettant une flottation efficace.

Comme conclusion, le pH doit être ajusté dans la gamme optimale afin de réaliser, un compromis entre une meilleure coagulation et une meilleure flottation. La valeur du pH optimal peut varier en fonction du matériau des électrodes, et de la structure du polluant. Dans les sections suivantes, le pH initial sera fixé alentour de la neutralité afin d'avoir une efficacité maximale de décoloration.

III.7. Effet du débit d'alimentation

Afin d'étudier l'effet du temps de séjour sur l'efficacité de la décoloration, le débit d'alimentation Q était varié progressivement de 15 L/h à 60 L/h, respectivement, pour $j = 300 \text{ A/m}^2$, pH initial

de 6.9 et de concentration initiale $C_0 = 100$ mg/L. Les temps de séjour correspondants étaient respectivement de 35, 19, 14 et 9 minutes.

Comme on le constate sur les figures III.18 et III.19, le procédé d'EC a fourni une efficacité de réduction de la couleur à plus de 86 % et un taux d'élimination de la turbidité supérieur à 92 % après 35 min seulement pour tous les débits étudiés. Ces chiffres montrent que Y_{Abs} présente un maximum à un débit de 15 L/h, avec une valeur de 98.5% après 120 min de traitement et de 92.5 % après 35 min de traitement, soit le temps de séjour. Par contre pour $Q = 60$ L/h, Y_{Abs} (max) est de 90 % après 120 min de traitement et de 83 % à 10 min de traitement. L'effet observé résulte simplement des plus grandes quantités d'Al dissous à faible débit.

En effet, l'augmentation de Q présente l'avantage d'augmenter le mélange dans le premier compartiment. Au-delà de 38 L/h, l'effet du mélange ne pourrait plus compenser l'influence de la diminution du temps de séjour sur la cinétique de réduction de la couleur. Le débit d'alimentation optimal pourrait donc être considéré 15 L/h. Ce débit correspond à un temps de séjour d'environ 35 minutes dans le réacteur, divisé en deux parties : 12.4 minutes dans le premier compartiment et 22 minutes dans le second.

$$\tau_1 = \frac{V_1}{Q} = \frac{3,1}{15} = 12,4 \text{min}$$

$$\tau_2 = \frac{V_2}{Q} = \frac{5,5}{15} = 22 \text{min}$$

Le temps de séjour correspondant à tout le réacteur est :

$$\tau = \frac{V_T}{Q} = \frac{8,6}{15} = 34,4 \text{min} \approx 35 \text{min} = \tau_1 + \tau_2$$

Sur la base de la littérature [6,7,28,133,154,173,184,185], les débits d'alimentation ne dépassent pas 20 L/h pour avoir des rendements supérieurs à 80 %. On doit également mentionner que le temps de séjour dans le premier compartiment de notre modèle réduit (c-à-d, celui contenant les électrodes) est inférieur par rapport aux valeurs habituellement rapportées dans les cellules d'électrocoagulation utilisées pour la décoloration.

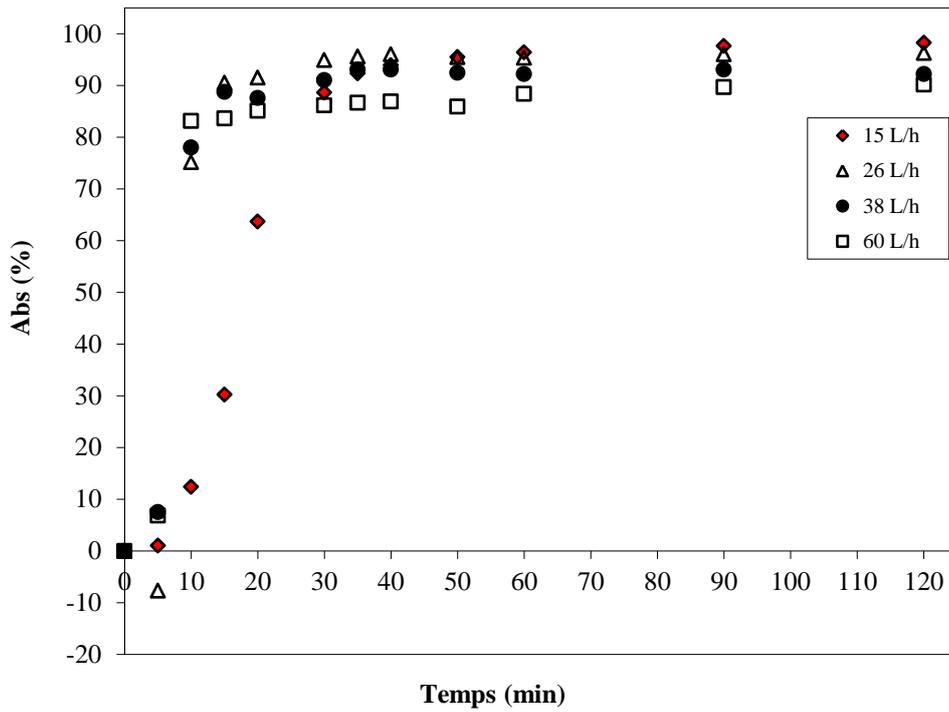


Figure III.18 : Effet du débit d'alimentation initial Q sur l'efficacité d'élimination de la couleur : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, pH initial = 6.15, conductivité $\kappa = 2.4 \text{ mS/cm}$

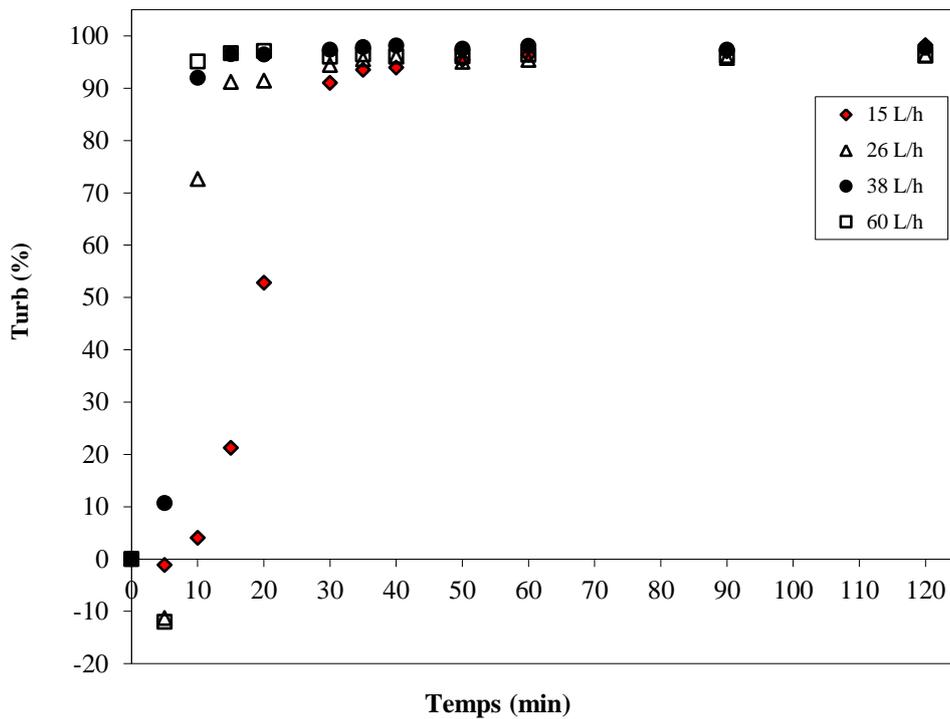


Figure III.19 : Effet du débit d'alimentation initial Q sur l'efficacité d'élimination de la Turbidité : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, pH initial = 6.15, conductivité $\kappa = 2.4 \text{ mS/cm}$

Le taux optimal d'alimentation pourrait donc être pris à un niveau modéré, c'est-à-dire 15 et 38 L/h, afin d'obtenir une meilleure efficacité de décoloration. Cependant, un fonctionnement à

faible débit entraîne une plus grande quantité d'Al dissous et des teneurs plus élevées en Al dans les boues produites, le critère μ_{Al} passant de 0.15 à 0.57 kg d'Al par kg de colorant lorsque le débit est réduit de 60 à 15 L/h. Le choix final du débit à utiliser doit tenir compte du rendement de réduction visé et de la quantité d'aluminium dissous par kg de colorant éliminé.

III.8. Effet de la concentration en colorant

Dans le but d'évaluer le rôle exercé par la concentration initiale du colorant lors de traitement par électrocoagulation EC, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants, à savoir : la densité de courant, le mode de connexion des électrodes, le pH initial des solutions et le débit d'alimentation. On fait varier la concentration initiale de colorant de 100 à 1000 mg/L, les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'élimination de l'absorbance et de la turbidité figures III.20 et III.21. Les résultats montrent que le procédé fonctionne pour toutes les concentrations étudiées ($Y_{Abs} > 87\%$ et $Y_{Turb} > 93\%$) après 120 min de traitement.

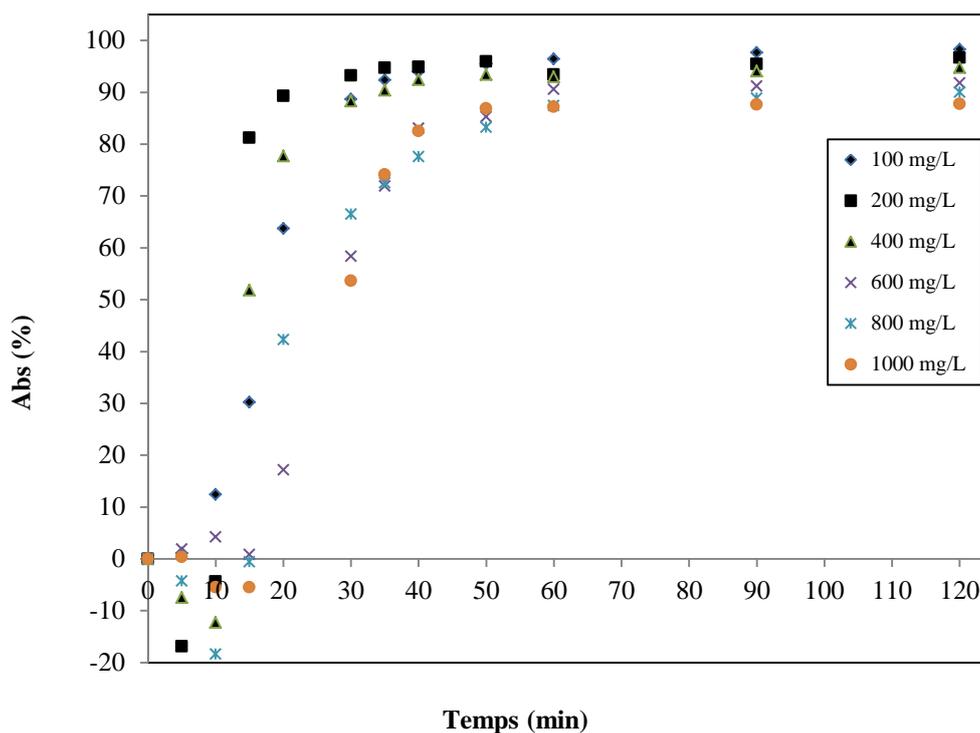


Figure III.20 : Effet de la concentration initiale C_0 sur l'efficacité d'élimination de la couleur : pH initial = 7.41, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, conductivité $\kappa = 2.5 \text{ mS/cm}$

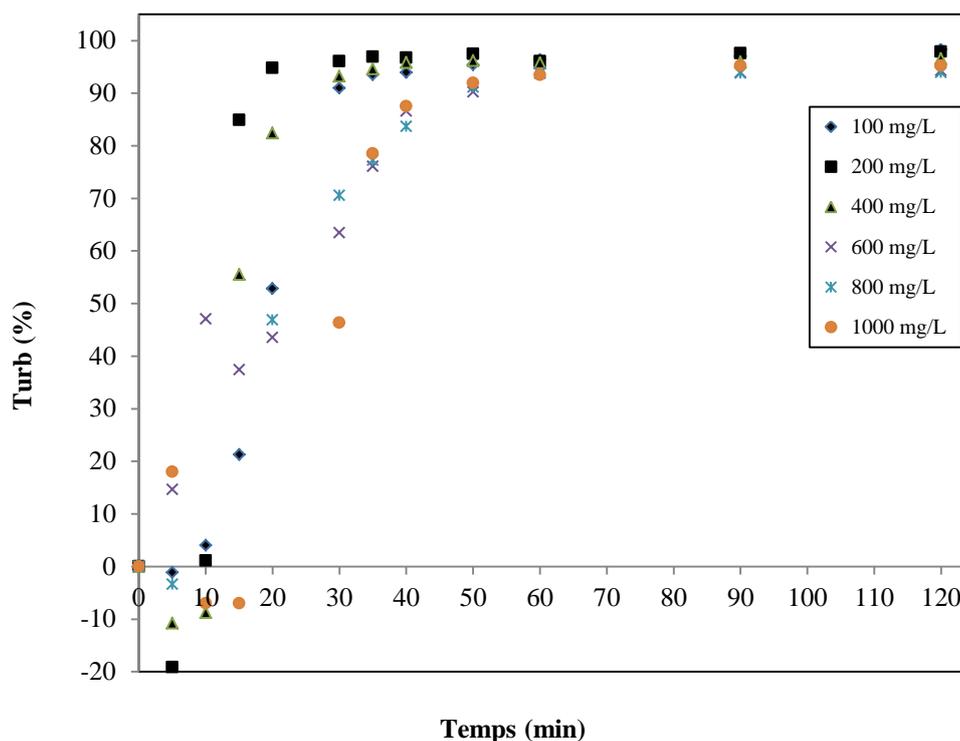


Figure III.21 : Effet de la concentration initiale C_0 sur l'efficacité d'élimination de la turbidité : pH initial = 7.41, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, conductivité $\kappa = 2.5 \text{ mS/cm}$

Des différences dans la cinétique de décoloration sont constatées à la lecture de ces graphes. Il apparaît que le traitement de solutions 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 d'hydroxydes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de colorants présentes à des concentrations élevées [79].

Comme conclusion, le traitement par électrocoagulation s'avère très efficace et aboutit à des taux d'élimination des colorants $Y_{abs} > 93 \%$ et $Y_{Turb} > 87 \%$ pour les fortes concentrations et même des taux d'élimination $Y_{abs} > 98 \%$ et $Y_{Turb} > 98 \%$ pour les moyennes et faibles concentrations.

III.9. Effet de la recirculation de l'effluent à traiter

Pour voir l'influence de la recirculation de l'effluent sur l'abattement de la turbidité et de la couleur, nous avons réalisé une série d'expériences de recirculation avec les différents modes de connexion des électrodes (*MP* à deux électrodes, *BP* à quatre électrodes). Les résultats trouvés sont représentés sur les figures suivantes.

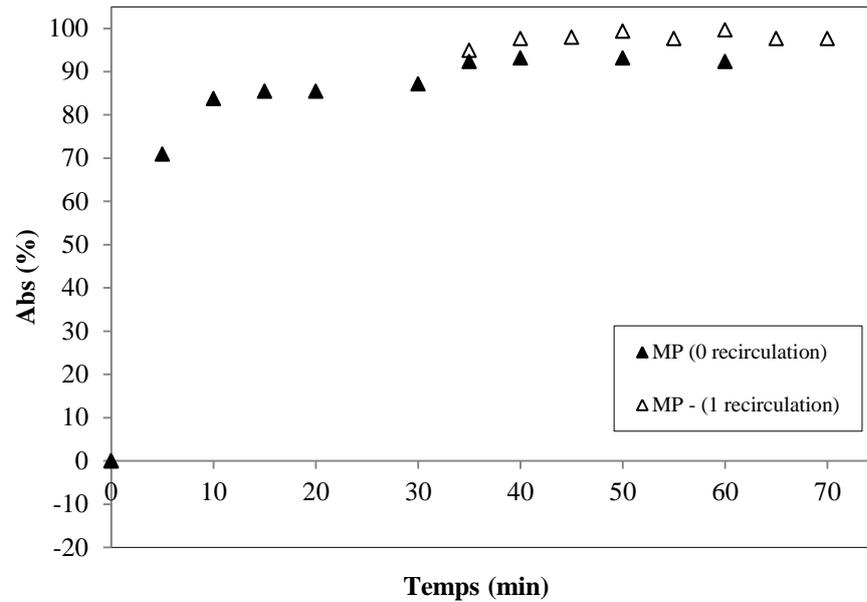


Figure III.22 : Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la couleur (MP):
 $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m², débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité
 $\kappa = 3.93$ mS/cm

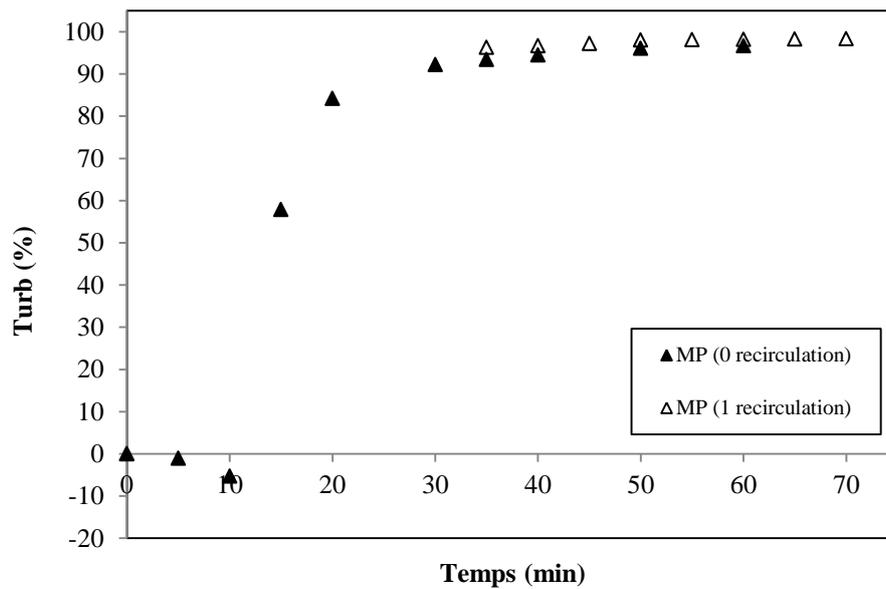


Figure III.23 : Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la turbidité (MP):
 $C_0 = 50$ mg/L, densité de courant $j = 300$ A/m², débit d'alimentation $Q = 15$ L/h, conductivité
 $\kappa = 3.93$ mS/cm

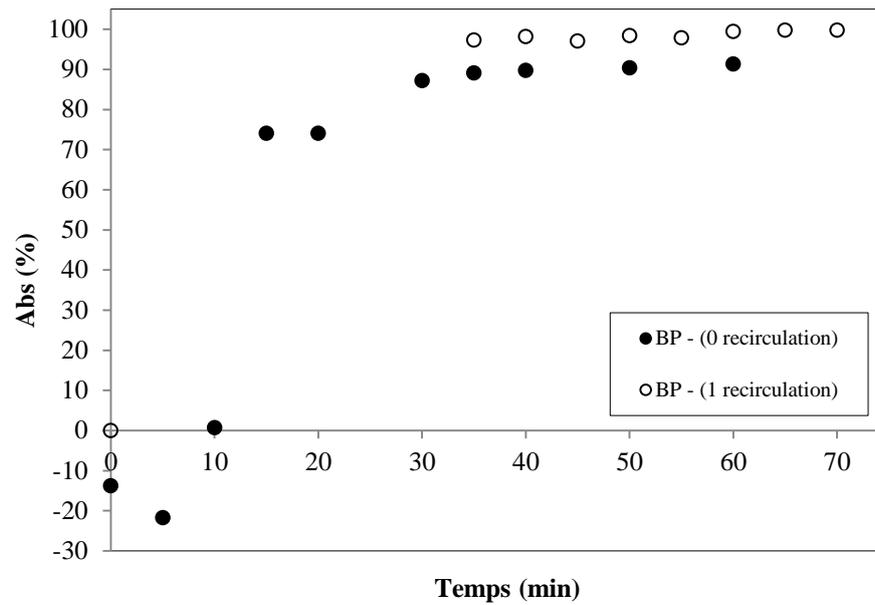


Figure III.24 : Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la couleur (BP):
 $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, conductivité
 $\kappa = 3.93 \text{ mS/cm}$

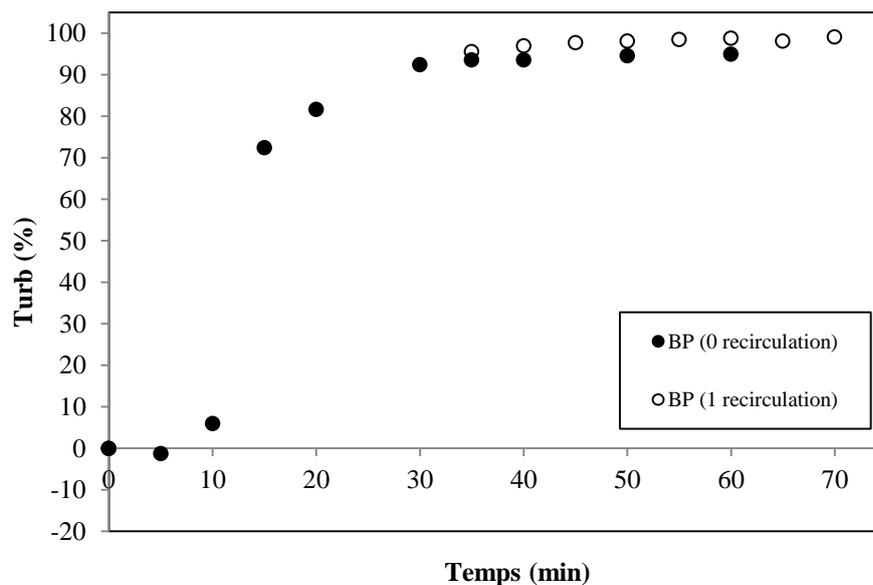


Figure III.25 : Effet de la recirculation de l'effluent sur l'élimination de la turbidité (BP):
 $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, conductivité
 $\kappa = 3.93 \text{ mS/cm}$

D'après les résultats obtenus, malgré que les taux d'élimination de la couleur et de la turbidité soient tous supérieurs à 85 % après 35 min de traitement, la recirculation (une fois) de l'effluent a augmenté considérablement (> 95.61 %) ces taux d'abattement pour les deux modes (MP et BP). Ce résultat de l'effet positif du recyclage de l'effluent a été également enregistré par *Tezcan Un et al.* [186].

III.10. Étude de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du colorant (FTIR)

La figure III.26 présente les spectres FTIR du colorant avant et après traitement par EC. Avant le traitement, le spectre (RN 1) montre un pic à 3402.2 cm^{-1} qui peut être assigné à la présence de vibrations étirement O-H et N-H sur la molécule du colorant, tandis que le pic à 2923.9 cm^{-1} est dû à C-H groupe de chaîne alkyle. Les pics à 1624 cm^{-1} sont dus à la présence de groupes carbonyles. Le pic à 1184.2 cm^{-1} montre la présence de vibrations C-N (s). Les bandes à 952.8 et 837 cm^{-1} sont une caractéristique des vibrations C-Cl (s). Les pics à 767.6 et 655.8 cm^{-1} sont dus à la présence de vibrations N-H dues aux amines secondaires.

Après EC, on note un changement marqué dans la bande de 2349.7 à 3448.5 cm^{-1} . La structure supplémentaire remarquable comme celle à 3448.5 cm^{-1} peut être assignée aux vibrations étirement O-H dans la structure d'hydroxyde d'aluminium formé $\text{Al}(\text{OH})_3$ [187].

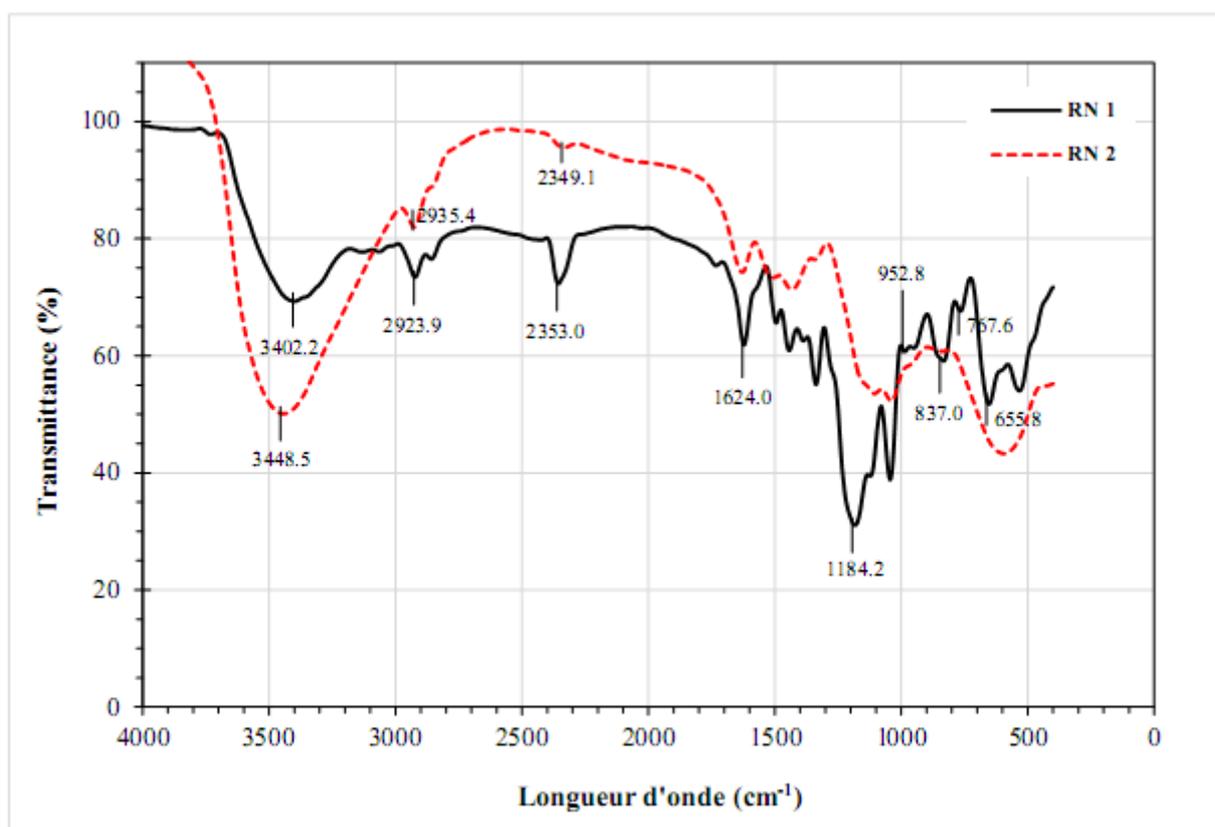


Figure III.26 : Spectres FTIR de l'Acid Red 336 avant et après traitement par EC

III.11. Etude de cas : Effluent textile – TINDAL

Afin de voir l'effet des paramètres optimisés précédemment ($j = 300 \text{ A/m}^2$, $Q = 15 \text{ L/h}$), nous avons testé un effluent textile réel du complexe TINDAL, qui n'a subi aucun traitement préalable.

L'évolution de l'abattement de la pollution (Turbidité, DCO et MES) de cet effluent pour les deux modes de connexion, à savoir le monopolaire (MP) et le bipolaire (BP) est résumée dans le [tableau III.3](#).

Tableau III.3 : Taux d'abattement de la pollution en utilisant les modes de connexion MP et BP

Mode de connexion		Turbidité (NTU)	DCO (mg/L)	MES (mg/L)
MP [188]	t = 0 min	123	2200	300
	t = 60 min	48	300	143.5
Taux d'abattement (%)		60.97	86.36	52.16
BP	t = 0 min	325	1702	300
	t = 60 min	110	120	136.5
Taux d'abattement (%)		66.15	92.94	54.5

D'après les résultats obtenus, et malgré que l'effluent est trop chargé et constitué de plusieurs composés, le taux d'abattement de la DCO est très considérable. Il atteint plus de 92 % pour le mode BP et plus de 86 % pour le MP. Le taux maximum d'abattement de la turbidité est de 66.15 % pour BP et 60.97 % pour MP. Pour les MES, une réduction de 52.16 % et 54.5 % a été enregistré pour le MP et le BP, respectivement. Ces valeurs moyennes pour la turbidité et les MES sont dues au fait que les rejets de ce complexe industriel sont très colorés et concentrés.

III.12. Conclusion partielle

Une série d'expériences a été réalisée afin de trouver les effets des paramètres influençant l'EC pour le traitement d'un effluent simulé constitué à base d'un colorant Rouge Nylosan utilisée dans l'industrie de textile. Les paramètres optimisés sont appliqués sur un effluent réel de l'industrie textile (Complexe TINDAL).

La réduction de la couleur (absorbance) et de la turbidité par le procédé d'EC en continu a été affectée par la densité de courant, le type de courant, le pH initial, le débit d'alimentation, la concentration initiale en colorant, la recirculation de l'effluent et le mode de connexion des électrodes. Nos résultats soulignent l'opportunité d'appliquer le procédé d'EC avec un courant

continu pour une réduction efficace de la couleur et de la turbidité de l'eau usée à de bas frais d'exploitation. Les résultats ont montré des taux d'abattement d'environ 95 % pour la turbidité et 92.5 % pour la couleur ont été observés lorsque la concentration initiale du colorant C_0 était inférieure à 600 mg/L, la densité de courant $j = 300 \text{ A/m}^2$, la conductivité $\kappa = 2,54 \text{ mS/cm}$, le débit d'alimentation $Q = 15 \text{ L/h}$, le temps de séjour $\tau = 35 \text{ min}$ (mais seulement 12 min dans le premier compartiment contenant les électrodes) et le pH initial entre 6.9 et 9. La consommation spécifique d'énergie électrique (E_{dye}) était de 09.5 kWh par kilogramme de colorant éliminé.

S'agissant de l'influence du mode de connexion des électrodes, les résultats obtenus ont montré que la connexion bipolaire (BP) est légèrement plus efficace que la connexion monopolaire (MP) en termes de réduction de la couleur et de la turbidité, mais en termes de consommation d'énergie, le mode bipolaire consomme plus d'énergie que le mode monopolaire (20 kWh par kilogramme de colorant éliminé).

De ce fait, l'EC en continu peut être considérée comme un processus efficace et fiable permettant d'obtenir un degré élevé d'élimination des colorants dans les eaux usées de textile.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'électrocoagulation (EC) est une méthode de traitement des eaux usées développée en 1889 [100,189]. Après avoir été délaissée pendant quelques années, elle reprend de l'importance à partir des années 90 comme le montrent les nombreuses publications sur cette thématique à partir de cette date. Cette technologie est bien adaptée pour le traitement primaire des effluents complexes pour lesquels les traitements biologiques ont montré leur limite.

L'analyse bibliographique a montré qu'elle a été utilisée pour traiter des effluents très variés, tels que les effluents de l'agroalimentaire, des solutions colorées, des eaux phosphatées, des eaux de consommation, etc. Elle permet aussi d'éliminer simultanément certaines pollutions organiques, minérales et métalliques.

Malgré les nombreux travaux publiés sur ce sujet couvrant un large spectre de type d'effluents traités par des réacteurs de différents types et opérant dans des conditions très différentes, nous nous sommes efforcés de concentrer nos recherches sur des points spécifiques qui n'avaient été que peu ou pas étudiés.

Le premier point concerne l'utilisation d'un courant alternatif au traitement d'un effluent synthétique de textile.

Le second point consiste à comparer entre les différentes connexions électriques des électrodes sur l'efficacité de traitement par EC.

Dans le dernier point, nous avons testé l'effet de la recirculation de l'effluent à traiter.

Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé un réacteur continu et avec plusieurs connexions d'électrodes, dans lequel l'effluent traité s'écoule en continu. Nous avons effectué systématiquement des traitements à quatre densités de courant (100, 200, 300 et 400 A/m²) en étudiant l'évolution d'un grand nombre de paramètres.

Deux types d'effluent ont été traités :

- Un effluent synthétique constitué d'un colorant Rouge Nylosan (Acid Red 336) et de l'eau potable.
- Un effluent réel de textile (TINDAL - M'sila).

Les résultats trouvés montrent que :

- Le courant continu s'est révélé beaucoup plus efficace que le courant alternatif en termes d'élimination de la couleur et de la turbidité.
- Pour l'influence des modes de connexion des électrodes, la connexion bipolaire (BP) est légèrement plus efficace que la connexion monopolaire (MP) en termes de réduction de la couleur et de la turbidité mais, en termes de consommation d'énergie, le mode bipolaire (BP) consomme plus d'énergie que le mode monopolaire (20 kWh par kilogramme de colorant éliminé).
- Le pourcentage d'abattement maximal est obtenu avec les connexions monopolaire parallèle (MP-P) et monopolaire en série (MP-S), et que la consommation d'énergie par m^3 d'eau traitée E_{eau} augmente d'une façon continue en fonction de la densité de courant j .
- De cela, on peut dire que la connexion (MP-P) est plus efficace par rapport à la connexion (MP-S) et à la connexion bipolaire (BP) en terme de consommation d'énergie
- Malgré que les taux d'élimination de la couleur et de la turbidité soient tous supérieurs à 85 %, la recirculation (une fois) de l'effluent a augmenté considérablement ces taux d'abattement pour les deux modes (MP et BP).
- Sous l'application des conditions expérimentales optimisées sur les rejets industriels de TINDAL ($j = 300 \text{ A/m}^2$, $pH = 6.9$, $Q = 15 \text{ L/h}$), l'efficacité de réduction des différents paramètres est : le taux d'abattement de la DCO est très considérable. Il atteint plus de 92 % pour le mode BP et plus de 86 % pour le MP. Le taux maximum d'abattement de la turbidité est de 66.15 % pour BP et 60.97 % pour MP. Pour les MES, une réduction de 52.16 % et 54.5 % a été enregistré pour le MP et le BP, respectivement. Ces valeurs moyennes pour la turbidité et les MES sont dues au fait que les rejets de ce complexe industriel sont très colorés et concentrés.

La réduction de la couleur (absorbance) et de la turbidité par le procédé d'EC en continu a été affectée par la densité de courant, le type de courant, le pH initial, le débit d'entrée, la concentration initiale en colorant, la recirculation de l'effluent et le mode de connexion des électrodes. Nos résultats soulignent l'opportunité d'appliquer le procédé d'EC en continu (ECC) avec un courant continu pour une réduction efficace de la couleur et de la turbidité de l'eau usée à de bas frais d'exploitation. Les résultats ont montré qu'environ 95 % pour la turbidité et 92.5 % pour la couleur ont été observés lorsque la concentration initiale du colorant C_0 était inférieure à 600 mg/L, la densité de courant $j = 300 \text{ A m}^{-2}$, la conductivité $\kappa = 2,54 \text{ mS cm}^{-1}$, le débit d'entrée

$Q = 15 \text{ L h}^{-1}$, le temps de séjour $\tau = 35 \text{ min}$ (mais seulement 12 min dans le premier compartiment contenant les électrodes) et le pH entre 6.9 et 9. La consommation spécifique d'énergie électrique (E_{dye}) était de 09.5 kWh par kilogramme de colorant éliminé.

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

- Etude comparative avec d'autres techniques de traitement telles que, la coagulation-floculation, l'adsorption ...
- Couplage de l'EC et de la coagulation-floculation
- Etude de plusieurs variantes d'implantation de l'étape EC dans une station d'épuration
- Etude de l'influence de la position (horizontale et verticale) des électrodes, type des électrodes
- Etude d'élimination des métaux lourds par ECC
- Etude des rendements Faradiques en analysant l'aluminium par spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigments*, 37 (1998) 335–356.
- [2] A.J. Greaves, D.A.S. Phillips, J.A. Taylor, Correlation between the bioelimination of anionic dyes by an activated sewage sludge with molecular structure. Part 1: Literature review. 115 (1999) 363–365.
- [3] B. Zielinska, J. Grzechuska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂ Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157 (2003) 65–70.
- [4] M.V.B. Zanoni, J. Sene, M.A. Anderson, Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157 (2003) 55–63
- [5] M. Pérez, F. Torrades, X. Doménech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.*, 36 (2002) 2703–2710.
- [6] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation : an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, B129 (2006) 116-122.
- [7] T.H. Kim, C. Park, E.B. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150 (2002) 165-175.
- [8] M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.* 37 (2004) 117-125.
- [9] Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Mais en ligne le 22 décembre 2000, consulté le 08 janvier 2009.
- [10] AFNOR, Détermination du pH (NF ISO 10390). *Qualité des sols*, volume 1, p 339-347. (1994).
- [11] M. Sperandi, Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées. Thèse de doctorat Génie des procédés, INSA, Toulouse, 1998.
- [12] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton-Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab, Blida, Algérie, (2010).
- [13] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [14] l'industrie textile, prévention de la pollution dans la région méditerranéenne, centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP). septembre (2002) 29-31.
- [15] <http://fr.wikipedia.org>
- [16] S. Boumaza, Evaluation rapide des protéines par turbidimétrie : Application à quelques effluents agro-alimentaires avant et après un traitement de clarification. Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2014).
- [17] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.
- [18] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, the biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 1998, 114, 38-41.
- [19] U. Pagga, D. Brown, the degradation of dyestuffs part ii: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (4) (1986) 479-491.
- [20] P. Servais, *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.

- [21] R. Ganesh, Fatevof azo dye in sludges. Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university : 1992, 193p.
- [22] M.A. Brown, S.C. Devito, predicting azo dye toxicity. Critical review in environ. Sc. And techn.12 (1993) 405-414.
- [23] S.J. Clup, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research 506-507 (2002) 55-63.
- [24] Santé Canada, sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur le SPCD, Nov 1999b.
- [25] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, risque pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, (1998), 19, 3.
- [26] Journal Officiel de La République Algérienne N° 26 23, Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril (2006).
- [27] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs. Nantes, Culture et technique, 253p, (1993).
- [28] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- [29] M. Miocque, C. Combet Farnoux, H. Moskowitz, Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome2, 2^{ème} édition Masson, PARIS, 1982, p : 211-222.
- [30] K. Winacker, L. Kucheler, Chimie organique. 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, PARIS, 1986, p : 5-17.
- [31] L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. jranjan, The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanism. 15th Word conference on non-destructive testing, Rome, (2000).
- [32] H. Chenini, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de doctorat, Université de Constantine 1 (2012).
- [33] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, (2012).
- [34] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density hydrophobicity and polarizability properties. Water research, 30 (1996) 1137-1142.
- [35] J.P.Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere 54 (2004) 397-404.
- [36] S. Frédérique, Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008).
- [37] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 2nd Ed, VCH, 1991.
- [38] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark. Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [39] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Lyon, France, (1982).
- [40] M.G. Evans, P. George, N. URI, The [Fe(OH)]²⁺ and [Fe(O2H)]²⁺ complexes. Trans Faraday Soc.45. 1949. 230-236.
- [41] E. Guivrach, M.A. Oturan, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire? Actualité chim., 277/238 (2004) 65-68.
- [42] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 (1999) 433-437.
- [43] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. Wat. Res. 28(5) (1994) 1051-1057.

- [44] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, The absorption of dyes on activated sludges. *J. Soc. Dyers and colorists*, 94(2) (1978) 71-76.
- [45] E. Weber, N.L. Wolfe, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.
- [46] C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, C. A. Buckley, D. A. Mulholland and E. Senior, Microbial Decolorization of a Reactive Azodye under Anaerobic Conditions. *Water SA*, Vol. 21 (1) (1995) 61-69.
- [47] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterisation of textile wastewaters - a review. *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.
- [48] C. Raghavacharya, Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World*, 1979, 32, 53-54.
- [49] O. J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Envir. Sci. Technol.*, 2000, 30, 4, 449-505.
- [50] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [51] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [52] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.
- [53] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*. New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [54] S. Aliouche, Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV. Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2017).
- [55] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry. A step towards cleaner production, the pollution research group. University of Natal Durban, South Africa, for the south African, Water Research Commission*, 1 (2000).
- [56] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289-302.
- [57] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *J. Hazard. Mat.* 98(2003), 91-106.
- [58] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions. *Dyes and Pigments*, 36 (1998) 313-322.
- [59] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999).
- [60] B. Ramesh Babou, A.K. Parrande, S. Raghu, T. Pern Kumar, Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science* 11:141-153 (2007).
- [61] F. Persin, M. Rumeau, le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *tribune de l'eau*, 42, 539, 45-56 (1989).
- [62] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 19, 65-76 (2000).
- [63] C.J. Lin, S.L. Lo, C.Y. Kuo, C.H. Wu, pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminium electrodes for on-site domestic greywater reuse. *J. Environ. Eng.*, 131(3), (2005) 491-495.
- [64] M. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Coke, Electrocoagulation (EC)- Science and applications. *Journal of Hazardous Materials* 84 (2001) 29-41.
- [65] J.S. Do, M.L. Chen, Decolorization of dye-containing solution by electrocoagulation. *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 785-790.

- [66] M. Rumeau, Méthodes électrolytiques de traitement des effluents – première partie. Electrocoagulation, flottation, détoxification, chloration. L'eau et l'industrie, (1989) 47-51.
- [67] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, Ch. Vial, M. Barkaoui, Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. Chemical Engineering Journal 149 (2009b) 207-214.
- [68] M. Khemis, Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation: application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales. Thèse de doctorat, Université de Nancy (2005).
- [69] L. Sanchez-Calvo, J.P. Leclerc, G. Tanguy, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan, F. Lapique, An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. Environmental Progress 22 (2003) 57-65.
- [70] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 211 (2002) 233-248.
- [71] A. Savas Koparal, U.B. Ogutvern, removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. J. Hazard. Mater., B89 (2002) 83-94.
- [72] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, M. Chibane, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique, a case study. Journal of Hazardous Materials 164 (2009a) 215-222.
- [73] N. Meunier, P. Drogui, C. Gourvenec, G. Mercier, R. Hausler et J.F. Blais, Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. Environ. Technol., 25(2004) 235-245.
- [74] E. Brillas, C.A. Martinez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: An updated general review. App. Catal. B 166-167 (2013) 603-643.
- [75] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. J. Hazard. Mater. 100 (2003) 163-178.
- [76] B. Merzouk, B. Gourich, K. Madani, Ch. Vial, A. Sekki, Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation: A comparative study. Desalination, 272 (2011) 246-253.
- [77] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum and E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, Water Res. 18 (11) (1984) 1355-1360.
- [78] M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W.J. Glenn, N.S. Kukunoor, W.H.I. Waits, E.J. Clayfield, Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 104 (1995) 101-109.
- [79] M. Mollah, S. Pathak, P. Patil, M. Vayuvegula, T. Agrawal, J. Gomes, M. Kesmez, D. Coke, treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials B109 (2004) 165-171.
- [80] M. Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur air lift. Thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil, procédés, (2007).
- [81] I. Beauchesne, N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, G. Mercier, J.F. Blais, Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator. Journal of Hazardous Materials, 1 20(1 - 3) (2005) 201 -211.
- [82] R. Laridi, P. Drogui, H. Benmoussa, J.F. Blais, J.C. Auclair, Removal of refractory organic compounds in liquid swine manure provided from a biofiltration process using electrochemical treatment. Journal of Environmental Engineering, 131 (2005) 1302-1310.
- [83] P. Drogui, J.F. Blais, G. Mercier, Review of electrochemical technologies for environmental applications. Recent Patents on Engineering, 1 (3) (2007) 257 -272.
- [84] M. Rebhun, M. Lurie, Control of organic matter by coagulation and floc separation. Water Science & Technology, 27(11) (1993) 1-20.

- [85] B. Merzouk, Etude expérimentale pour le traitement des eaux usées industrielles par Électroflottation. Thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2009).
- [86] S.H. Lin, C.T. Shyu, M.C. Sun, Saline wastewater treatment by electrochemical method. *Water Res.* 32 (4) (1996) 1059-1066.
- [87] V.Y. Baklan, G.V. radygin, S.N. Gonopl'skii, N.A. Schuster, A.I. Rukitskii, F.V. Markodei, V.F. Khitrich, T.I. Ponomarenko, Development of electrocoagulation technology of water treatment. *Khimiya I Tekhnologia* 16 (3) (1998) 334-337.
- [88] S. Rubach, I.F. Saur, Onshore testing of produced water by electrocoagulation. *Filtration and separation*, October (1997) 877-882.
- [89] P. Holt, Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process. Thèse de doctorat, Université de Sydney, (2002).
- [90] P. Holt, G. Barton, C. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere* (2005) 355-367.
- [91] J.C. Catonne, Traitements de surface par voie humide. Introduction. *Techniques de l'ingénieur M* 1428 (1996) 1-16.
- [92] E. Ofir, Y. Oren, A. Adin, Comparing pretreatment by iron of electroflocculation and chemical flocculation. *Desalination*, 204 (2007) 87-93.
- [93] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 192(1) (2011) 26–34.
- [94] E. Keshmirizadeh, S. Yousefi, M.-K. Rofouei, An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current, *J. Hazard. Mater.*, 190 (2011) 119–124.
- [95] S. Vasudevan, B.S. Kanan, J. Lakshmi, S. Mohanraj, G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86 (2011) 428–436.
- [96] U.B. Ogutveren, N. Gonen, S. Koparal, Removal of chromium from aqueous solutions and plating bath rinse by an electrochemical method, *Intern. J. Environmental Studies* 45 (1994) 81-87.
- [97] N.S. Abuzaid, A.A. Bukhari, Z.M. Alhamouze, Removal of bentonite causing turbidity by electrocoagulation, *Environmental Science Health A* 33 (1998) 1341-1358.
- [98] C.P.C. Poon, Electroflotation for ground water decontamination, *J. Hazard. Mater.* 55 (1997) 159-170.
- [99] B.G. Hernlem, S.Tsai, Chlorine Generation and Disinfection by Electroflotation, *J. of Food Science* 95 (05) (2000) 834-837.
- [100] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004)11–41.
- [101] B. Khemila, B. Merzouk, A. Chouder, R. Zidelkhir, J. Leclerc, F. Lapique, Removal of a textile dye using photovoltaic electrocoagulation. *Sustainable Chem. Pharm.* 2018, 7, 27–35.
- [102] J.P.F. Koren, U. Syversen, State-of-the-Art Electroflocculation. *Filtration & Separation* 2 (1995) 153-156.
- [103] M.H. El-masry, O.M. Sadek, W.K. Mekhemer Purification of raw surface water using electrocoagulation method. *Water, Air, and Soil Pollution* 158 (2004) 373–385.
- [104] W. Phutdhawong, S. Chowwanapoonpohn, D. Buddhasukh, Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds. *Analytical Sciences* October 2000, VOL. 16. 1082-1083.
- [105] A. Attour, N. Ben Grich, M.M. Tlili, M. Ben Amor, F. Lapique, J.P. Leclerc, Intensification of phosphate removal using electrocoagulation treatment by continuous pH adjustment and optimal electrode connection mode. *Desalin. Water Treat.* 57 (28) (2016) 13255–13262.
- [106] B. Merzouk, K. Madani, A. Sekki, Epuration des effluents industriels par électroflottation, *Revue Synthèse* N° 20, Juin 2009, Université Badji Mokhtar - Annaba (Algérie).

- [107] N. Chairungsi, K. Jumpatong, P. Suebsakwong, W. Sengpracha, W. Phutdawong, D. Buddhasukh, Electrocoagulation of quinine pigments. *Molecules*, 11 (2006) 514-522.
- [108] A.H. Essadki, B. Gourich, Ch. Vial, H. Delmas, M. Bennajah, Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation in a stirred tank reactor with a comparative performance to an external-loop airlift reactor. *J Hazard Mater* 2009 Sep 15:168 (2-3): 1325-33. Epub 2009 Mar 17.
- [109] A. Damien, Electrocoagulation et electrofloculation, *Revue Générale de l'Electricité* 3 (1992) 24-27.
- [110] J.M. Rovel, Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, *Ind. Alim. Agric.* 91 (1947) 1243-1248.
- [111] G. Poteaux, Epuration des eaux résiduaires par électrolyse, *Tec. Mod.* 70 (1978) 42-44.
- [112] G. Patermarakis, E. Fountoukis, Disinfection of water by electrochemical treatment, *Water es.* (1990).
- [113] M. Muruganathan, G. Bhaskar Raju, S. Prabhakar, Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation, *Separation and Purification Technology* 40 (2004a) 69-75.
- [114] I. Heidmann, W. Calmano, Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I), Cr(VI) present in aqueous solution by aluminium electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 934-941.
- [115] I. Zongo, J.P Leclerc, H.A. Maïga, J. Wéthé, F. Lapicque, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation : A comprehensive comparaison of aluminium and iron electrodes. *Separation and Purification Technology* 66 (2009a) 159-166.
- [116] F. Shen, X. Chen, P. Gao, G. Chen, electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chemical Engineering science* 58 (2003) 987-993.
- [117] Q. Zuo, X. Chen, W. Li, G. Chen, Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 452-457.
- [118] F. Bichon-Lhermitte, Electrocoagulation et électrofloculation, *Electrochimie et Environnement, Journées d'études, Ecole Supérieure d'Electricité, Gif sur Yvette* (1991) 189-193.
- [119] M. Kobya E. Gengec E. Demirbas, Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. *Chem. Eng. Process.* 101 (2016), 87-100.
- [120] S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lapicque, J.P. Leclerc, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. *Sep. Purif. Technol.* 108 (2013) 215-222.
- [121] D. Valero, J.M. Ortiz, E. Exposito, V. Montiel, A. Aldaz, Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behaviour. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 92 (2008) 291-297.
- [122] N. Tyagi, S. Mathur, D. Kumar, Electrocoagulation process for textile wastewater treatment in continuous upflow reactor. *J. Sci. Ind. Res.* 73 (2014) 195-198.
- [123] C. Phalakornkule, P. Sukkasem, C. Mutchimsatth, Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. *Inter. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 10934-10943.
- [124] M.Y.A. Mollah, J.A.G. Gomes, K.K. Das, D.L. Cocke, Electrochemical treatment of Orange II dye solution-Use of aluminum sacrificial electrodes and floc characterization. *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 851-858.
- [125] E.E. Chang, H.J. Hsing, C.S. Ko, P.C. Chiang, Decolorization, mineralization, and toxicity reduction of acid orange 6 by iron-sacrificed plates in the electrocoagulation process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 488-495.
- [126] U.T Un, E. Aytac, Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. *J. Environ. Manage.* 123 (2013) 113-119.
- [127] S.H. Shin, Y.H. Kim, S.K. Jung, K.H. Suh, S.G. Kang, S.K. Jeong, H.G. Kim, Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater. *Korean J. Chem. Eng.* 21 (2004) 806-810.
- [128] A. Amour, B. Merzouk, J.P. Leclerc, F. Lapicque, Removal of reactive textile dye from aqueous solutions by electrocoagulation in a continuous cell. *Desal. Water Treat.* 57 (2016) 22764-22773.

- [129] M. Tiaiba, B. Merzouk, A. Amour, M. Mazour, J.P. Leclerc, F. Lapique, Influence of electrodes connection mode and type of current in electrocoagulation process on the removal of a textile dye. *Desal. Water Treat.* 73 (2017) 330–338.
- [130] I. Zongo, Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, (2009).
- [131] B. Tremillon, *Electrochimie Analytique et réactions en solution*. Tome 2, Edition Masson. Paris (1993).
- [132] M. F. Pouet, traitement physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. Thèse de doctorat – université de Montpellier (1994).
- [133] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2449–2455.
- [134] J. P. F. Koren, U. Syversen, state of the art electroflocculation. *Filtr. Sep.* 32 (1995) 153- 156.
- [135] J.W. Goodwin, *Colloidal dispersions*, Royal Soc. of Chemistry, University of Bristol, 8th 10th September (1981).
- [136] A. Amirtharajah, K.M. Mill, Rapid mix design for mechanisms of alum coagulation. *J. Am. Wat. Wks Ass.* 74 (1988) 210-219.
- [137] A. Despic, V. P. Parkhutilk, Electrochemistry of aluminium in aqueous solutions and physics of its Anodic oxide. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 20, 403 (1989).
- [138] C. Vargel, *Corrosion de l'aluminium*, Ed. DUNOD, Paris, 502 (1999).
- [139] D. J. Blackwood, A. S. L. Chong, Pitting corrosion on aluminium in absence of chloride. *British Corrosion Journal*, 33, 3, 219-225 (1998).
- [140] P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3rd Ed., Marcel Dekker, New-York (1997).
- [141] J.P. Bechac, P. Boutin, B. Mercier, P. Nuer, *Traitement des eaux usées*. Ed. Eyrolles (1984).
- [142] T. Mohamed, Utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions hydrocarbures/Eau. Thèse de Doctorat, Université de M'Hamed BOUGARA-Boumerdès, (2009).
- [143] G. Rios, C. Pazos and J. Coasa, Destabilisation of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *J. Colloid and Surfaces* 138 (1998) 383-389.
- [144] M. Tiaiba, B. Merzouk, M. Mazour, J.P. Leclerc, F. Lapique, Study of chemical coagulation conditions for a disperse red dye removal from aqueous solutions. *Membrane Water Treatment*, Vol. 9, No. 1 (2018) 9-15.
- [145] J. Gregory, The effect of cationic polymers on the colloidal stability of latex particles. *J. Colloid Interfac. Sci.* 55 (1976) 35 44.
- [146] E. Hamori, W.C. Forsman and R.E. Hughes, Adsorption of Poly(methyl methacrylate) from Dilute Solution by Silica and Silicic Acid. *Macromolecules*, 4 (2) (1971) 193-198.
- [147] T.W. Healy, P. Somasundran and D.W. Furstenu, The aggregation of colloid alumina dispersions by adsorbed surfactant ions, *J. Colloid Interfac. Sci.* 22 (1966) 599-605.
- [148] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*. 2ème Ed. Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1997).
- [149] M.R. Wiesner, Kinetics of aggregate formation in rapid mix. *Water Res.* 26 (1992) 379- 387.
- [150] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, *Spectrochimie moléculaire*. Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [151] A. Alinsafi, M. Khemis, M.N. Pons, J.P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chem. Eng. Process* 44 (2005) 461–470.
- [152] M. Bayramoglu, M. Eyvaz, M. Kobya, Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: economical evaluation. *Chem. Eng. J.* 128 (2007) 155–161.

- [153] W. Chu, S.M. Tsui, Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system. *Water Res.* 36 (2002) 3350–3358.
- [154] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Res.* 32 (1998) 1604–1612.
- [155] N. Boudjema, N. Drouiche, N. Abdi, H. Grib, H. Lounici, A. Pauss, N. Mameri, Treatment of Oued El Harrach river water by electrocoagulation noting the effect of the electric field on microorganisms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (2014) 1564–1570.
- [156] S. Mahesh, B. Prasad, I. Mall, M. Mishra, Electrochemical degradation of pulp and paper mill wastewater. Part 1. COD and color removal. *Industrial Engineering and Chemical. Ressource*, 45 (2006) 2830.
- [157] B. Merzouk, K. Madani, A. Sekki, Using electrocoagulation– electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 250 (2010) 573–577.
- [158] Edeline F, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie. Cebedoc Editeur Lavoisier Tec. et Doc. (1996).
- [160] M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, F. Lapique, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation. Experimental investigation and interpretation model. *Chemical Engineering Science*, 61 (2006) 3602–3609.
- [161] M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 2006, 183–188.
- [162] I. Zongo, J. Wéthé, B. Merzouk, H.A. Maïga, Traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie par électrocoagulation : étude énergétique et effet des paramètres opératoires sur le traitement des polluants. *European journal of scientific research ; ISSN 1450-216X Vol.62 No.2* (2011), pp. 216–235.
- [163] M. Solak, M. Kiliç, H. Yazici, A. Sencan, Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 345–352.
- [164] A. Vazquez, I. Rodriguez, I. Lazaro, Primary potential and current density distribution analysis: A first approach for designing electrocoagulation reactors. *Chemical Engineering Journal* 79 (2012) 253–261.
- [165] N. Gousmi, K. Bensadok, étude de l'applicabilité du procédé d'électrocoagulation pour le traitement de rejets pétroliers, Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP 30–31, Constantine, Algeria, 2016.
- [166] D. Ghosh, C.R. Medhi, M.K. Purkait, Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73 (2008) 1393–1400.
- [167] M.J. Yu, J.S. Koo, G.N. Myung, Y.K. Cho, Y.M. Cho, Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Sci. Technol.*, 51(10) (2005) 231–239.
- [168] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R., Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC) . *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 566–572.
- [169] A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M. Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/ electroflotation in an external-loop airlift reactor - application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study. *Chem. Eng. Process.* 47 (2007) 1211–1223.
- [170] O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181–187.
- [171] C. Gong, Z. Zhanga, H. Lia, D. Lib, B. Wuc, Y. Suna, Y. Cheng, Electrocoagulation pretreatment of wet-spun acrylic fibers manufacturing wastewater to improve its biodegradability. *Journal of Hazardous Materials*, 274 (2014) 465–472.

- [172] P. Cãnzaires, C. Jiménez, F. Martínez, M.A. Rodrigo, C. Sáez, The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 158-164.
- [173] G. Chen, X. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (9) (2000) 858-863.
- [174] N. Mohd, S. Lakhveer, A.W. Zularisam, Treatment of Sewage by Electrocoagulation and the Effect of High Current Density. *Energy and Environmental Engineering Journal*, 1 (1), p. 27-31.
- [175] K. Bensadok, N. El Hanafi, F. Lopicque, Electrochemical treatment of dairy effluent using combined Al and Ti/Pt electrodes system. *Desalination*, 280 (2012) 244–251.
- [176] A.S. Koparal, Y.S. Yildiz, B. Keskinler, N. Demircioglu, Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 59 (2008) 175–182.
- [177] P.V. Shrivastava, A.B. Soni, Treatment of rice mill effluent for pollution control by Electrocoagulation. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, 2(1) (2012) 480-483.
- [178] J. Bensaid, Contribution à la dépollution des eaux usées par électrocoagulations et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Thèse doctorat, université Mohammed V, Rabat, (2009).
- [179] G. Cathalifauld, J. Ayele, M. Mazet, Etude de la complexation des ions aluminium par des molécules organiques : constantes et stoechiométrie des complexes. *Water Research*, 31(1997) 689-698.
- [180] A. Benhadji, M. Taleb Ahmed, R. Maachi, Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. *Desalination*, 277 (2011) 128–134.
- [181] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery, H.F. Ayedi, Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: towards a better understanding of the involved phenomena. *Journal of Hazardous Material*, 168 (2009) 983–991.
- [182] N. Adhoum, L. Monser, Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chemical Engineering and Processing*, 43(2004) 1281–1287.
- [183] O.J. Murphy, S. Srinivasen, B.E. Conway, *Electrochemistry in Transition: from the 20th to the 21st Century*, Plenum, New York, (1992).
- [184] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, BI 14 (2004) 199-210.
- [185] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Y.D. Lee, Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation–flotation system with bipolar aluminium electrodes. *Sep. Purif. Technol.* 60 (2007) 1–5.
- [186] U. Tezcan Un, E. Aytac, Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. *J. Environ. Manag.* 123 (2013) 113-119.
- [187] M. Dalibartand L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur, dans Techniques d'Analyses*, dossier P2845 (2000).
- [188] R. Boudjemaa, Etude de l'efficacité de l'élimination de la couleur par la technique d'électrocoagulation-électroflotation : Application au traitement des effluents industriels. Mémoire de Master en Hydraulique urbaine, (2013), Université de M'sila.
- [189] P. Debillemont, *Eaux résiduaires: Traitements biologiques et physicochimiques. Récents Progrès en Génie des Procédés*, 10 (1996) 129-136.

Annexes

Annexe A

*Article publié dans le cadre
de la thèse*

Influence of electrodes connection mode and type of current in electrocoagulation process on the removal of a textile dye

Mohammed Tiaiba^a, Belkacem Merzouk^{b,c,*}, Abdallah Amour^d, Mohammed Mazour^a, Jean-Pierre Leclerc^e, François Lapicque^e

^aLaboratoire d'Hydrologie Appliquée et Environnement, Centre Universitaire d'Ain Témouchent, Ain Témouchent, Algérie, Tél./Fax +213 43 60 34 31, email: tiaibamohamed@hotmail.com (M. Tiaiba), mohamed_mazour@yahoo.fr (M. Mazour)

^bDépartement Hydraulique, Faculté de Technologie, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, B.P. 166, Ichbilia, M'sila, 28000 – Algérie, Tél. +213 772 78 29 63, Fax +213 35 55 94 94, email: mbelka01@yahoo.fr

^cLaboratoire 3BS, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algérie

^dLaboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algérie, Tél. +213 661 63 28 50, email: azerfaz@yahoo.fr

^eLaboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) UMR 7274, CNRS, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France, Tél. +333 83 17 52 66, Fax +333 73 32 29 75, email: jean-pierre.leclerc@univ-lorraine.fr (J.-P. Leclerc), francois.lapicque@univ-lorraine.fr (F. Lapicque)

Received 16 July 2016 ; Accepted 11 January 2017

ABSTRACT

The main objective of this study was to investigate the operation of a continuous electrochemical reactor comprising an electrocoagulation part provided with aluminium electrodes and a settling zone, for the removal of a red nylosan dye (Acid Red 336). More precisely the effect of the operating parameters has been followed, e.g. initial pH, initial concentration (C_0), residence time (τ), current density (j), inlet flow rate (Q), direct/ alternating current (DC/AC) and electrode connection mode. Abatement yields between 87% and 96% for color and turbidity were observed with direct current, for dye concentration ranging from 100 mg L⁻¹ to 1000 mg L⁻¹, at 300 A/m², for inlet flow rate $Q = 15$ L h⁻¹ and 26 L/h. The specific electrical energy consumption was found at 9.5 kWh kg⁻¹ removed dye for direct current and monopolar connection. At the same current density, bipolar connection with four electrodes immersed is more effective than monopolar connection in terms of color and turbidity abatement, but with far larger energy consumption. The performance difference between the two modes at comparable energy consumption is discussed.

Keywords: Electrocoagulation; Color; Turbidity; Red nylosan dye; Electrode connection modes; Alternating/direct current

1. Introduction

Textile and dyestuff industries are the primary sources of dye emission into the environment. The dyeing step in textile production has the largest risk for the environment due to high concentrations of organic dyes, additives and

salts used [1,2]. In most cases, this process represents the major part of the water consumption and generates wastewaters characterized by high chemical oxygen demand (COD), high dissolved and suspended solids, and high color contents [3,4].

Dyes represent a major part of the pollution problem as it is estimated that 50 % of their amount is not fixed on fibers and remain free in the wastewater generated. Due

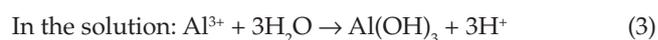
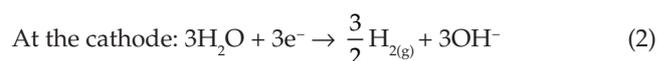
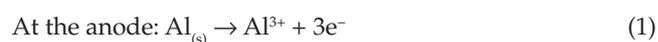
*Corresponding author.

Presented at the EDS conference on Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, Rome, Italy, 22–26 May 2016.

to the large presence of aryl groups in the dyes and their chemical stability, treatment methods for their removal e.g. adsorption, chemical coagulation, activated carbon, electrochemical oxidation, microfiltration, nanofiltration and biological treatment have been developed [5–10]. Most of these methods can be insufficient and often consist of simple contaminant transfer from one phase to another in the overall treatment process [11]. Although ensuring only the separation of pollutant waste, electrocoagulation (EC) process can be of large interest, because of the moderate energy and cost requirements [12–14].

In EC, the action of the electrical current between two electrodes allows the formation of metal ions by oxidation of the sacrificial anode. In a suitable pH range, insoluble metal hydroxides are generated from the ions and can then remove pollutants. The treatment can be achieved with aluminium or iron electrodes without addition of chemical flocculants or coagulants.

With aluminium anodes, the reactions involved are as follows:



Highly charged cations destabilize the colloidal particles by the formation of polyvalent polyhydroxide complexes. These complexes have high adsorption properties, forming aggregates with pollutants. Once the floc is generated, the electrogenerated hydrogen bubbles attach the flocs and allows their flotation toward the liquid surface. The size distribution of hydrogen bubbles depends on pH, current density, electrode material, and cell arrangement [15–18].

EC technique has successfully been used for the treatment of waters containing suspended solids [19], various organic matters [20–22], heavy metals [16,23], arsenic [24,25], fluoride [26,28], phosphate [29,30] and wastewaters from tannery [31], dairy [32,33] and textile industry [12,13,15,34–38]. Most of these studies focus on the elimination of a pollutant in a conventional EC system (batch process, with monopolar electrodes, low concentrations and direct current). However few papers focused on continuous EC [17,30,39–42], in most cases with low inlet concentrations and flow rates, other electrical connection systems as with bipolar electrodes [43–46] and nature of the current applied [47–48].

The objective of this paper is to investigate the above operating conditions in view to improving the efficiency of the continuous treatment. In this study, wide ranges of nylosan dye initial concentrations (100–1000 mg L⁻¹) and inlet flow rates (15–60 L h⁻¹ corresponding to residence times ranging from 9 to 35 min) have been investigated. Moreover, alternating current (AC) mode has been tested for the treatment, in comparison with conventional direct current (DC) method. Besides, monopolar (MP) and bipolar (BP) electrode connection was examined, with discussion of both Al and energy consumption and treatment efficiency.

2. Materials and methods

2.1. Synthetic wastewater

The dye (red nylosan) was supplied by Tindal Company (Algeria). Its chemical formula is shown in Fig. 1. The main characteristics of this dye are given in Table 1. Experiments were carried out using a red nylosan dye N-2RBL (sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[[[(2,4-dimethylphenyl) amino] sulphonyl] phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate). The synthetic wastewater has been prepared by dissolving the dye in distilled water in the wastewater tank of Fig. 2, and has been diluted according to the desired concentration (100–1000 mg L⁻¹). The pH and the conductivity were adjusted to their desired levels with NaOH or HCl and NaCl respectively: the inlet conductivity was fixed at 2.5 mS cm⁻¹ in all cases. These values were chosen to emulate the properties of wastewater issued from a textile industry in Algeria [39].

2.2. Reactor design

The continuous EC cell shown in Fig. 2 consists of a rectangular tank for both metal dissolution and solid settling. The reactor machined out of methyl polymethacrylate comprises a 3 L electrochemical chamber and a larger settling/flotation tank being 5.5 L in volume. The waste liquid (1) is pumped to the electrochemical chamber (4) provided with aluminium (98 % pure Al) plate anodes and cathodes (dimensions 240 × 20 × 10 mm) used as vertical Al electrodes. The area of one electrode side was 48 cm². In the cell, the fluid leaves the chamber by continuous overflow and enters gently the settling section (5). The electrodes were

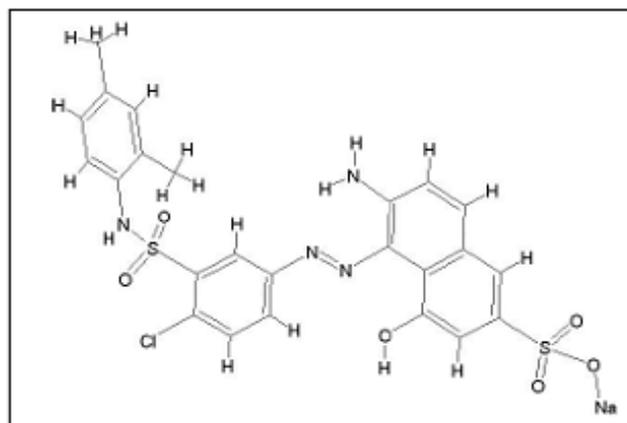


Fig. 1. The chemical structure of red nylosan dye.

Table 1
Main characteristics of Red nylosan dye

Color index number	Acid Red 336
CAS registry number	71873-39-7
Molecular formula	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ S ₂ Na
Molecular weight	587.97 g mol ⁻¹
UV absorption	λ _{max} 502 nm

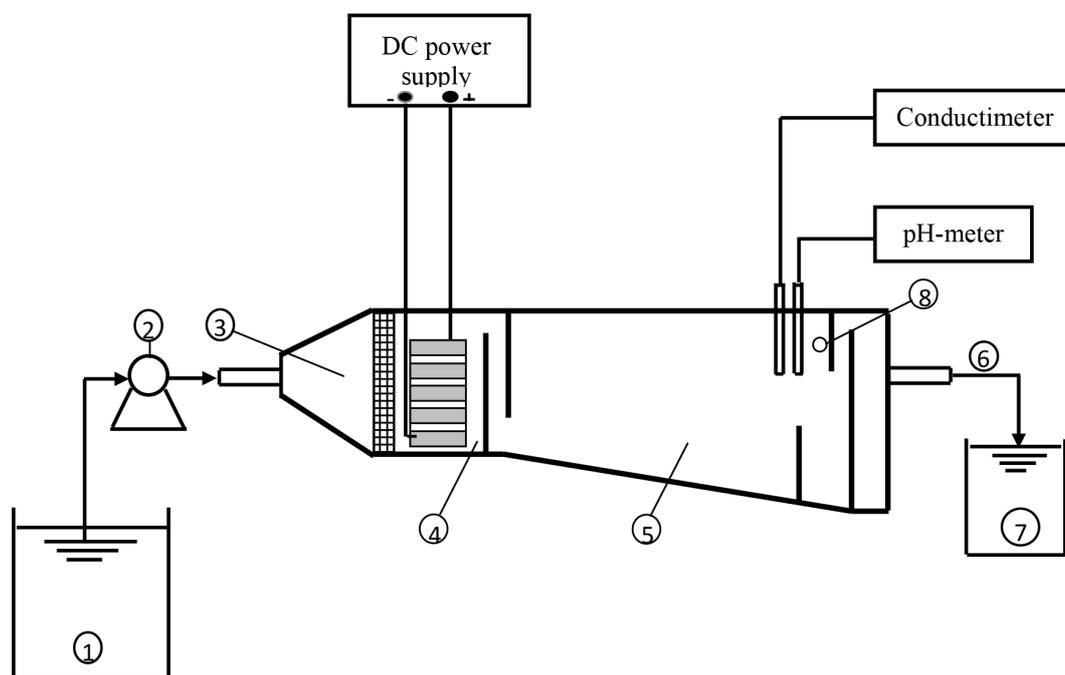


Fig. 2. Experimental setup of continuous EC cell. (1) wastewater tank, (2) peristaltic pump, (3) inlet section, (4) EC cell, (5) sedimentation-flotation chamber, (6) outlet section, (7) treated water tank, (8) sludge evacuation.

fully immersed in an aqueous solution in the transparent reactor. The gap between the two neighboring electrode plates was kept constant at 10 mm for all the experiments as suggested before [39]. Regulated direct current (DC) was supplied from a rectifier (10 A, 0–30 V; GPS3303_{3CH}) whereas for alternating current (AC) a source (0–5 A, 0–270V, 50 Hz; EC1000S) was used. Time t was counted from the switch on of the current generator. Two connection modes of the electrodes were tested as illustrated in Fig. 3. A monopolar configuration with two electrodes (MP) and a bipolar configuration with four electrodes (BP) were used as shown in Fig. 3a and 3b respectively. This configuration is more representative of continuous industrial reactors in which the numerous bipolar electrodes inserted form a stack of individual cells in series. For MP configuration, Al dissolution occurs in a single-cell system, whereas electrochemical reactions occur in three cells formed by the four electrodes in BP configuration.

The sludge was essentially recovered by flotation. The floating materials were removed continuously from the second compartment by overflow (8), whereas the denser materials could settle. The solution to be treated was continuously circulated in the flow circuit by means of a peristaltic pump (Heidolph PD 5006, Pump drive) allowing flow rates up to 60 L h⁻¹.

2.3. Analytical methods

Samples (40 mL) were collected from the reservoir (7) every 5 min until steady state was attained. In practice, the reactor reaches steady state conditions within at least one residence time [39]. Dye concentration was estimated from its absorbance characteristics in the UV–vis range

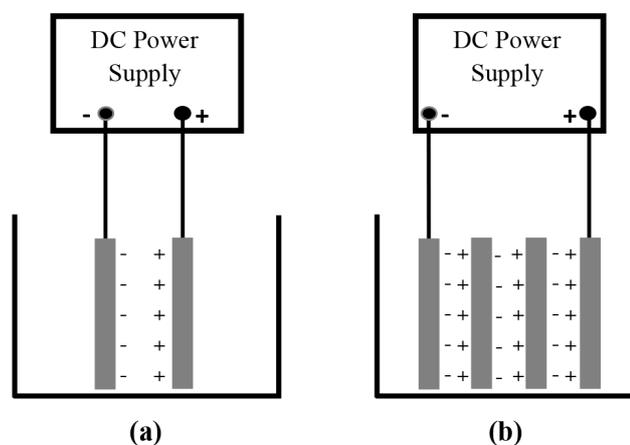


Fig. 3. Electrodes connection configurations.

(250–800 nm), using the wavelength providing the maximum intensity ($\lambda_{max} = 502 \text{ nm}$) and a UV–vis spectrophotometer (Shimadzu-1240 S). Solution conductivity and pH were measured using a Hanna EC214 conductimeter and a Hanna pH210 pH-meter respectively. The UV–visible spectra of the filtered samples were recorded with an Anthelie Light (Secomam, Domont, France) spectrophotometer in the range 200–600 nm using 1 cm-path quartz cells. Turbidity of the waters was measured using a Hanna HI88703 spectrophotometer. Data were given in nephelometric turbidity unit (NTU).

Absorbance and turbidity removal efficiencies (Y_{Col} , Y_{Tr}) expressing the visual aspects of the solution were defined in percents as:

$$Y(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

Subscripts “0” and “f” are respectively for the concentrations in the inlet and the outlet streams of the electrocoagulation cell. The specific electrical energy consumption per kg dye removed and per m³ wastewater treated (E_{dye} and E_{water} respectively) together with the specific electrode consumption per kg dye (μ_{Al}) were calculated from the liquid absorbance as follows:

$$E_{dye} \left(\frac{kWh}{kg \text{ dye}} \right) = \frac{UI}{1000Q(C_0 Y_{COL})} \quad (5)$$

$$E_{water} \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{UI\tau}{V} \quad (6)$$

$$\mu_{Al} \left(\frac{kg \text{ Al}}{kg \text{ dye}} \right) = \frac{3600 M_{Al} I \phi_{Al}}{3F} \frac{1}{Q(C_0 Y_{COL})} \quad (7)$$

with initial dye concentration C_0 (kg m⁻³), current intensity I (A), cell voltage U (V), residence time t (h), liquid volume V (m³), molar weight of aluminium $M_{Al} = 0.027$ kg mol⁻¹, Faraday’s constant F (96487 C mol⁻¹) and the faradic yield f_{Al} of Al dissolution. f_{Al} was defined as the ratio of the weight loss of the aluminium electrodes during the experiments Dm_{exp} over the amount of aluminium consumed calculated according to Faraday’s law, Dm_{th} [39,41]:

$$F_{Al} = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{th}} = \frac{3F}{3600 M_{Al} I \tau} \Delta m_{exp} \quad (8)$$

This feature depends on pH and the amount of other species present in the solution e.g. co-existing anions [49].

3. Results and discussion

3.1. Effect of current density and connection mode

The applied current density is the major operating parameter governing the coagulant production rate, oxygen evolution, heat generation, and the bubble production rate, and hence it rules the EC process performance and operating costs [12,14,39,50]. To determine the effect of current density j on the efficiency of color and turbidity removal and energy consumption, continuous electrocoagulation runs with a direct current (DC) were carried out at various current density levels ranging from 100 to 400 A m⁻², while maintaining the rest of the investigated parameters constant: initial concentration $C_0 = 100$ mg L⁻¹, inlet solution pH 7.0 and inlet flow rate $Q = 15$ L h⁻¹. The data monitored for 60 min operation time are presented in Fig. 4. The negative values of absorbance and turbidity removal yields at short times can be explained by the formation of solid polymeric aluminum hydroxide, yet without efficient adsorption of the dye, thus resulting in transient increased medium turbidity [12,16].

As shown in Fig. 4, steady operation of the continuous cell can be attained within less than one hour. The transient period is as much shorter as the current density is high and is reduced in BP mode: as a matter of fact, with this con-

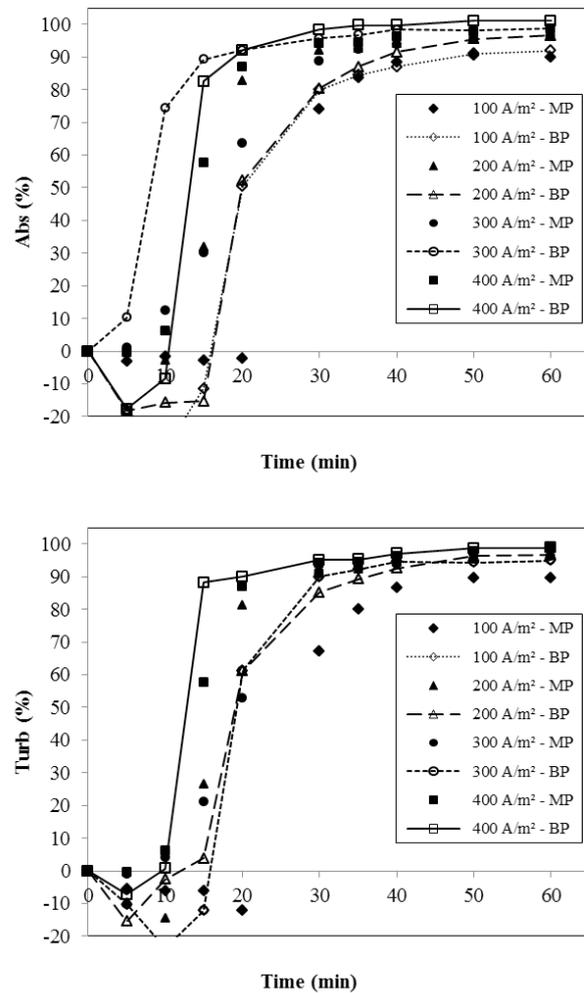


Fig. 4. Transients of absorbance and turbidity removal yields during the treatment at different current densities j and electrical connections: $C_0 = 100$ mg L⁻¹, inlet solution pH 7.0, $Q = 15$ L h⁻¹.

nection mode the three cells are actually operated in series, resulting in a threefold higher aluminium dissolution rate in the cell than in MP configuration for the same current density. At steady state, higher performances of the treatment are allowed by higher current density as expected, with absorbance abatement yield passing from 90 to 97% for current density at 100 and 400 A/m² respectively with monopolar configuration. Use of bipolar electrodes improved the treatment efficiency, with absorbance abatement at 91 and 98% with the above current densities. As explained above, this gain in abatement is linked to the higher Al consumption in BP configuration. The turbidity removal yield follows comparable variations with the current density and the electrode connection mode. The above observations are in agreement with the results obtained by Ghosh et al. [45] for the treatment of water containing fluorides, Attour et al. [30] for the treatment of phosphate-containing water, and those of Yu et al. [46] obtained for phosphorus removal.

The cell voltage varied from 4.5 to 25 V depending on the current density and the electrode configuration (data not

shown). Although steady operation of the EC reactor was attained only after 20–60 min, the cell voltage varied quite little from start-up of the run. Voltage in BP mode ranging from 7.5 to 25 V was not perfectly equal to three times that at MP, because of current by-pass phenomenon for which the current does not flow only to the facing electrode but can also pass directly through the surrounding liquid to a more distant electrode. This effect is to be more pronounced in the present case of sufficient space around the electrode stack in the cell, in spite of the moderate conductivity of the solution.

The energy consumption for the treatment of the synthetic waste E_{water} was then shown to vary from 0.15 to 1.6 kWh m⁻³ with monopolar configuration and from 0.26 to 3.2 kWh m⁻³ with bipolar electrodes. The E_{dye} values increased from 1.6 to 16 kWh kg⁻¹ dye removed at steady state with the monopolar (MP) mode, and from 2.5 to 32 kWh kg⁻¹ with the bipolar (BP) mode (Fig. 5). The above data made it possible to estimate the amount of Al required per kg dye removed (Fig. 5, right) for the case of MP connection: higher currents, although more efficient in the abatement, are to

generate sludge with a higher Al content: this point in addition to the cost of Al plates, has to be accounted for when defining the optimal operating conditions for the treatment.

The selection of current density and connection mode has to be made depending on the desired abatement yields of absorbance and turbidity. Because of the different electrical features, the two connection modes were compared at two current density levels for the sake of comparable energy consumption and Al dissolution rate (in the form of the outlet Al concentration), i.e. with lower current for BP mode, as shown in Table 2.

Monopolar configuration allows high efficient in the treatment, with energy consumption in the order of 1 kWh m⁻³ and moderate amount of Al in the sludge produced. With bipolar electrodes, treatment at 200 A m⁻² exhibits comparable efficiency, with comparable energy consumption, however with higher Al dissolution rates – because of the three cells formed by the electrodes: in addition to the additional costs of the sacrificial metal plates, this mode generates richer Al-containing sludge. The above results show that attention has to be paid in defining the electrical connection. In spite of high relevancy in industrial practice, BP configuration was not considered in the following sections.

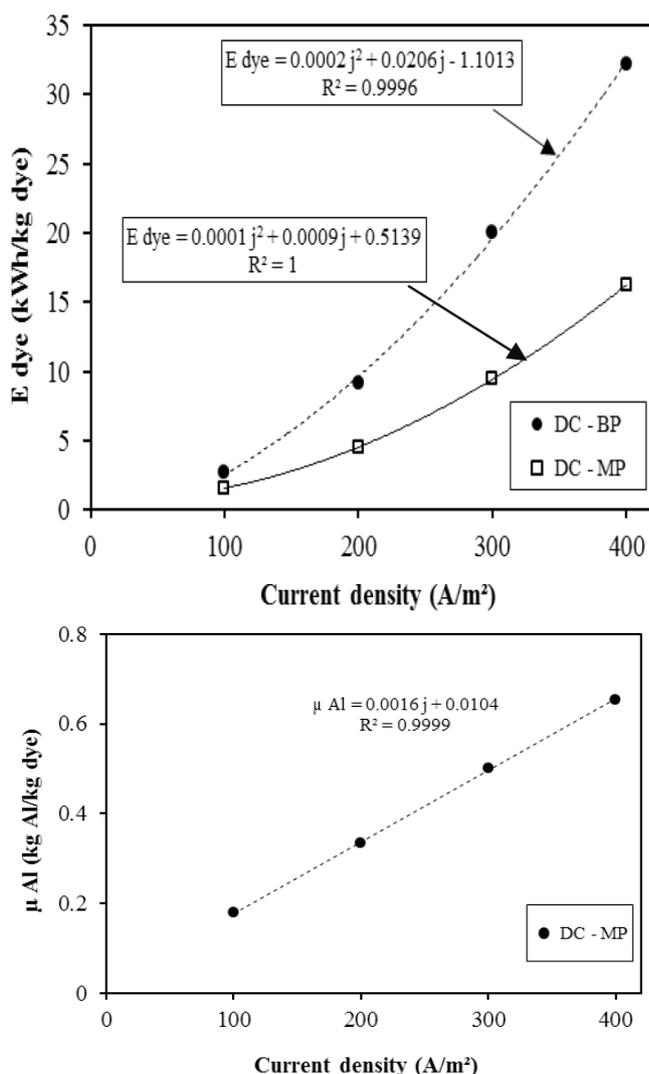


Fig. 5. Effect of current density j and electrical connections on energy consumption (E_{dye}) and electrode consumption (m_{Al}): $C_0 = 100$ mg L⁻¹, inlet solution pH 7.0, $Q = 15$ L h⁻¹.

3.2. Influence of the type of current

In general, direct current (DC) is used in electrocoagulation processes. However, the alternating current (AC) has been rarely evaluated for electrocoagulation and only in discontinuous operation [43,47,48]. To study the effect of the type of current on color and turbidity removal by continuous electrocoagulation, experiments were conducted by varying current density from 100 to 400 A m⁻² with direct current and alternating current. DC was shown to be far more efficient than AC in terms of color and turbidity removal (data not shown). For AC, the highest color removal yield – only at 52.5% – is reached only at 400 A m⁻². For turbidity, the removal yield peaked at 35% at 400 A m⁻². The poor efficiency of AC could not be interpreted up to now. It is likely that continuous polarization would be preferred for efficient polarization of the solid Al(OH)₃ interface, for efficient interaction with the dye molecules. Because of the poor performance of AC, DC has been applied in the runs presented below.

Moreover the cell voltage monitored in the treatment was usually larger with AC than with DC, varying from 10.5 to 18 V in the current density range considered, in comparison with voltages below 12 V with direct current.

The variation of the electrical energy consumption calculated in kWh/m³ of treated effluent for the two connection modes and the current nature, is illustrated in Fig. 6. At 400 A m⁻² and after 35 min transient regime, E_{dye} is 1.6 kWh m⁻³ for DC-MP, 2.5 kWh m⁻³ for AC-MP – with a far lower efficiency – and 3.2 kWh m⁻³ for DC-BP. Because of the poor efficiency of alternative current, direct current (DC) with MP electrodes connection has been considered.

3.3. Effect of the inlet flow rate

For this parameter of large significance in continuous operation, four values for the inlet flow rate have been tested (15, 26, 38 and 60 L h⁻¹), for $j = 300$ A m⁻² and inlet

Table 2
Comparison of treatment parameters and performance depending on the connection mode and the current density

Connection mode	Current density (A m ⁻²)	Cell voltage (V)	Y _{abs} (%)	[Al] (mg L ⁻¹)	E _{water} (kWh m ⁻³)	μ _{Al} /dye (kg Al/kg dye)
MP	300	9.2	96	54.8	0.88	0.57
MP	400	12.5	97	73.1	1.60	0.75
BP	100	8	91	54.8	0.26	0.62
BP	200	13	96	109.6	0.83	1.14

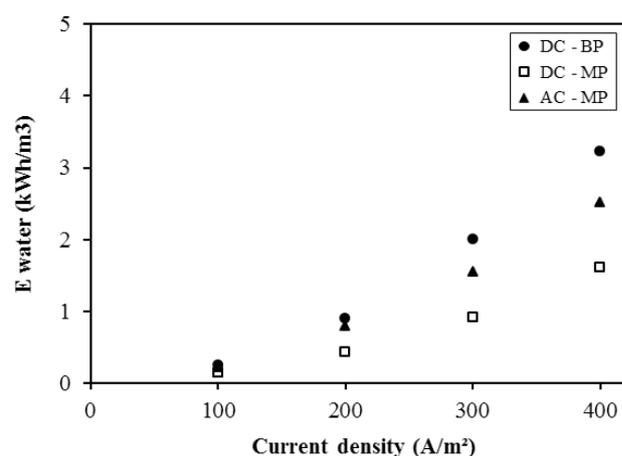


Fig. 6. Energy consumption (E_{water}) versus current density with AC or DC and for the two connection modes: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, inlet solution pH 7.74, $Q = 15 \text{ L h}^{-1}$.

solution pH at 6.8. The corresponding residence times were 35, 19, 14 and 9 min, respectively. As shown in Fig. 7, the continuous EC process is efficient for the various flow rates, with color removal yield larger than 90% at steady state in all cases. These figures show that Y_{Col} is at its highest at 15 L h⁻¹ at 98.5% after 120 min operation (steady state) and 92.5% after 35 min transient regime, which corresponds to the cell residence time. On the other hand for $Q = 38 \text{ L h}^{-1}$, $Y_{\text{Col(max)}}$ is 93% with 35 min close to steady state values at 92%. For $Q = 60 \text{ L h}^{-1}$, $Y_{\text{Col(max)}}$ is 86% after 35 min treatment and 90% at steady state conditions. The observed effect simply result from the larger amounts of dissolved Al at low flow rates. Comparing the results obtained in this study with published ones [17,33,41,42,43], the inlet flow rates do not exceed 20 L h⁻¹ to obtain a color removal ratio higher than 80%.

The optimal rate of feed could thus be taken at a moderate level i.e. 15 and 38 L h⁻¹ for the sake of higher removal efficiency. However, operating at low flow rates results in higher amount of Al dissolved, and higher Al contents in the sludge produced, with μ_{Al} criterion increasing from 0.15 to 0.57 kg Al per kg dye when the flow rate is decreased from 60 to 15 L h⁻¹. The final selection of the flow rate to be used must take into account the abatement yield targeted and the amount of Al dissolved per kg dye removed.

3.4. Effect of inlet dye concentration

For assessment of the role exerted by the inlet concentration of the dye during treatment with continuous EC,

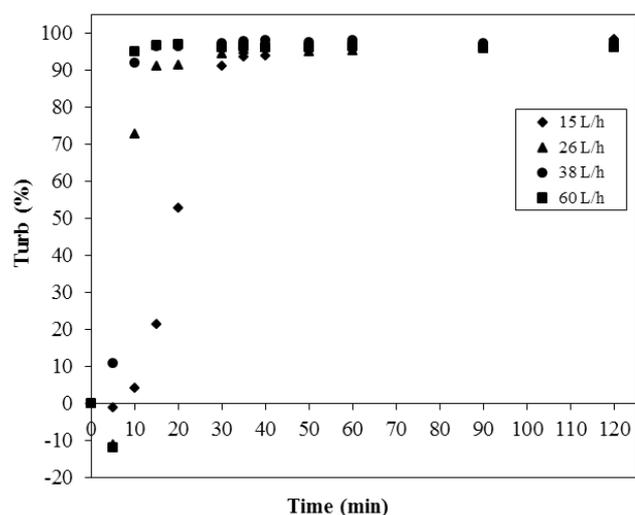
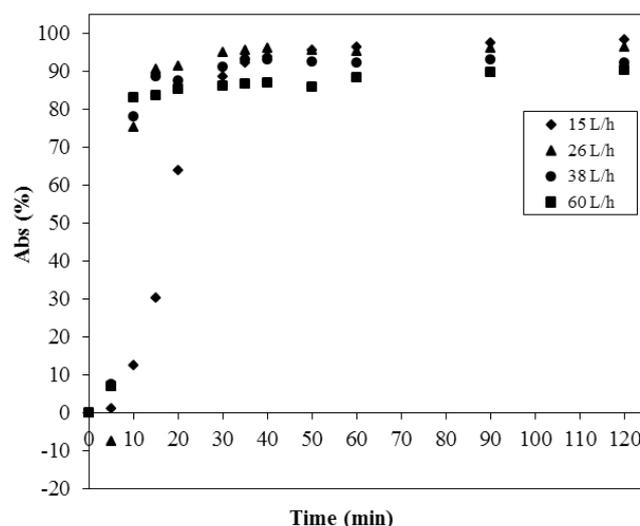


Fig. 7. Transient of absorbance and turbidity removal yields during the treatment at different inlet flow rates Q : $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, inlet solution pH 6.8, $j = 300 \text{ A m}^{-2}$.

experiments were performed at 300 A m⁻², with the lowest flow rate and an inlet pH at 6.9. The transients of color and turbidity removal yields for six different inlet concentrations (100–1000 mg L⁻¹) are shown in Fig. 8. In all cases Y_{Tr} is higher than 93% and Y_{Col} higher than 87%. Moreover, as expected, higher removal yields could be obtained from

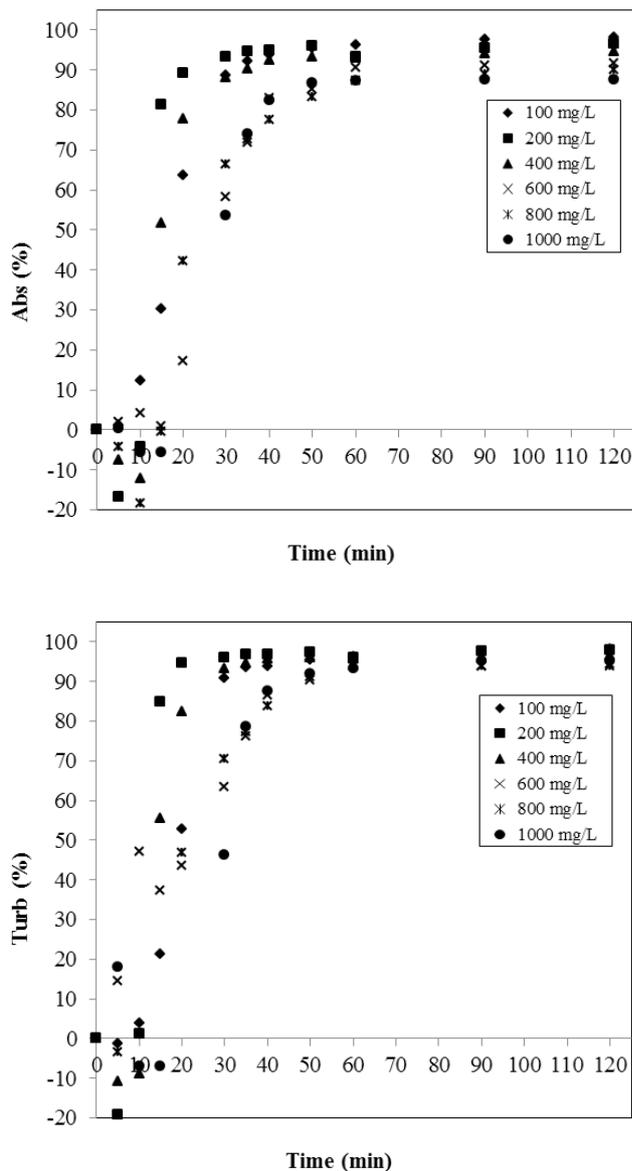


Fig. 8. Transients of absorbance and turbidity removal efficiencies during the treatment for different initial concentration C_0 : $Q = 15 \text{ L h}^{-1}$, inlet pH 6.9, $j = 300 \text{ A m}^{-2}$.

dilute wastewater than with higher inlet concentrations: the efficiency of dye removal is also to depend on the concentration ratio Al (III) hydroxide/Dye; probably because of sorption equilibria of the dye molecule on the Al (III) flocs.

3.5. Effect of inlet solution pH

The inlet solution pH affects the speciation of trivalent aluminum in the solution, the surface charge of the particle and the performance of electrochemical process [16,18,30–32,36,42,43,51], in spite of the buffering capacity of Al hydroxides species. Tests have been made considering acidic, neutral or alkaline pH in the inlet solution.

The yield of color and turbidity removal is affected by the inlet pH (Fig. 9). At inlet pH of 3.46, minimum Y_{Col} of 64%

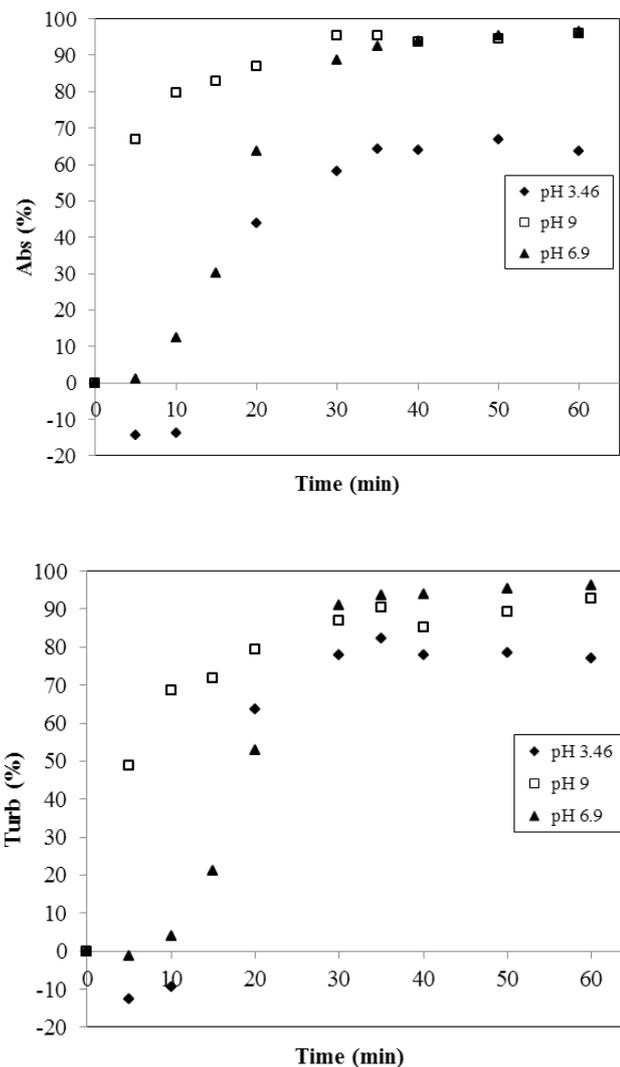


Fig. 9. Transients of absorbance and turbidity removal yields in the treatment for different inlet pH: $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 300 \text{ A m}^{-2}$, $Q = 15 \text{ L h}^{-1}$.

and Y_{Tr} of 82% were obtained at steady state. Fig. 9 shows that Y_{Col} and Y_{Tr} exceed 92% for other inlet solution pH. The maximum efficiency of color removal was observed at inlet pH 6.9 with $Y_{\text{Col}} = 92.5\%$ and $Y_{\text{Tr}} = 93.5\%$ at steady state.

4. Conclusions

This study aimed to study the removal of a dye largely used in textile industry by continuous electrocoagulation. The abatement yield of the dye is affected by current density, inlet solution pH, inlet flow rate, initial concentration, connection mode and type of current. DC mode was found to be far more efficient than AC mode. At the same current density, the bipolar electrocoagulation mode (BP) was found to be more effective on turbidity and color removal than monopolar electrocoagulation (MP), mainly because of the multiplicity of EC cells in series. However the energy consumption at fixed current density using MP connection

was far lower in the monopolar mode since only one cell is involved. For the case examples studied, BP connection although allowing comparable efficiency at comparable energy consumption was shown to result to larger dissolution rates of sacrificial aluminum.

For the DC mode and monopolar connection, abatement yields near 87% and 96% for color and turbidity were reached as the initial concentration of the dye ranged from 100 mg L⁻¹ to 1000 mg L⁻¹, with a flow rate Q at 15 L h⁻¹ (corresponding to residence time $\tau = 35$ min) and the inlet solution pH was larger than 6.9. The maximum efficiency of color removal was observed at inlet pH 6.9 with $Y_{\text{Col}} = 97.5\%$ and $Y_{\text{Tr}} = 98.5\%$, when the inlet dye concentration was lower than 400 mg/L. The specific electrical energy consumption (E_{dye}) was 9.5 kWh/kg removed dye. According to the results obtained, the continuous EC mode has proven to be effective for the treatment of appreciable flow rates of textile dyes.

References

- [1] B.V.D. Bruggen, E. Curcio, E. Drioli, Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology, *J. Environ. Manage.*, 73 (2004) 267–274.
- [2] M. Chafi, B. Gourich, A.H. Essadki, C. Vial, A. Fabregat, Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye, *Desalination*, 281 (2011) 285–292.
- [3] A. Pela, E. Tokat, Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.*, 36 (2002) 2920–2925.
- [4] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Removal of reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *J. Saudi Chem. Soc.*, 15(3) (2011) 263–267.
- [5] S. Kim, C. Park, T.H. Kim, J. Lee, S.W. Kim, COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process, *J. Biosci. Bioeng.*, 95(1) (2003) 102–105.
- [6] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, *J. Environ. Manag.*, 93 (2012) 154–168.
- [7] I.A. Sengil, A. Özdemir, Simultaneous decolorization of binary mixture of blue disperse and yellow basic dyes by electrocoagulation, *Desal. Water Treat.*, 46 (2012) 215–226.
- [8] A.K. Verma, P. Bhunia, R.R. Dash, Chemical coagulation and sonolysis for total aromatic amines removal from anaerobically pre-treated textile wastewater: A comparative study, *Adv. Environ. Res.*, 3(4) (2014) 293–306.
- [9] D. Zerrouki, A. Benhadji, M.T. Ahmed, H. Djelal, R. Maachi, Treatment of a dye solophenyle 4GE by coupling electrocoagulation/Nanofiltration, *Membr. Water Treat.*, 5(4) (2014) 251–263.
- [10] N. Tahri, G. Masmoudi, E. Ellouze, A. Jrad, P. Drogui, R. Ben Amar, Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent, *J. Clean. Prod.*, 33 (2012) 226–235.
- [11] J. Wang, Y. Jiang, Z. Zhang, G. Zhao, G. Zhang, T. Ma, W. Sun, Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors, *Desalination*, 216 (2007) 196–208.
- [12] B. Merzouk, K. Madani, A. Sekki, Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies, *Desalination*, 250 (2010) 573–577.
- [13] E-S.Z. El-Ashtoukhy, N.K. Amin, Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation - A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, 179 (2010) 113–119.
- [14] G. Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.*, 38 (2004) 11–41.
- [15] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, M. Sozbir, Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 37 (2004) 117–125.
- [16] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, M. Chibane, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique. A case study, *J. Hazard. Mater.*, 164 (2009) 215–222.
- [17] M.Y.A. Mollah, S.R. Pathak, P.K. Patil, M. Vayuvegula, T.S. Agrawal, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, D.L. Cocke, Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes, *J. Hazard. Mater.*, B109 (2004) 165–171.
- [18] D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Kellil, Natural organic matter removal and enhanced coagulation as a link between coagulation and electrocoagulation, *Desal. Water Treat.*, 2 (2009) 203–222.
- [19] M. Solaka, M. Kiliç, H. Yazici, A. Sencan, Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems, *J. Hazard. Mater.*, 172 (2009) 345–352.
- [20] K. Bensadok, S. Benammar, F. Lapique, G. Nezzal, Treatment of cutting oil emulsion by electrocoagulation using aluminium plate electrodes, *J. Hazard. Mater.*, 152 (2007) 423–430.
- [21] M.H. El-Naas, S. Al-Zuhair, A. Al-Lobaney, S. Makhlof, Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater, *J. Environ. Manage.*, 91 (2009) 180–185.
- [22] N. Boudjema, N. Abdi, H. Grib, N. Drouiche, H. Lounici, N. Marmeri, Simultaneous removal of natural organic matter and turbidity from Oued El Arrach rive by electrocoagulation using an experimental design approach, *Desal. Water Treat.*, 57 (2016) 14386–14395.
- [23] W. Bouguerra, K. Brahmi, E. Elaloui, M. Loungou, B. Hamrami, Optimisation of electrocoagulation operation parameters and reactor design for Zn removal : applications to industrial Tunisian wastewater, *Desal. Water Treat.*, 56 (2015) 2706–2714.
- [24] S. Zodi, O. Potier, C. Michon, H. Poirot, G. Valentin, J.P. Leclerc, F. Lapique, Removal of arsenic and COD from industrial wastewaters by electrocoagulation. *J. Electrochem. Sci. Eng.*, 1(1) (2011) 53–63.
- [25] D. Lakshmanan, D.A. Clifford, S. Gautam, Comparative study of arsenic removal by iron using electrocoagulation and chemical coagulation, *Water Res.*, 44 (2010) 5641–5652.
- [26] N. Drouiche, H. Lounici, M. Drouiche, N. Mameri, N. Ghafour, Removal of fluoride from photovoltaic wastewater by electrocoagulation and products characteristics, *Desal. Water Treat.*, 7 (2009) 236–241.
- [27] N. Drouiche, S. Aoudj, H. Lounici, H. Mahmoudi, N. Ghafour, M.F.A. Goosen, Development of an empirical model for fluoride removal from photovoltaic wastewater by electrocoagulation process, *Desal. Water Treat.*, 29 (2011) 96–102.
- [28] M. Bennajah, B. Gourich, A.H. Essadki, Ch. Vial, H. Delmas, Defluoridation of Morocco drinking water by electrocoagulation/electroflotation in an electrochemical external-loop airlift reactor, *Chem. Eng. J.*, 148 (2009) 122–131.
- [29] S. Irdemez, N. Demircioglu, Y.S. Yildiz, Z. Bingul, The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium and iron plate electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 52 (2006) 218–223.
- [30] A. Attour, N.B. Grich, M.M. Tlili, M.B. Amor, F. Lapique, J.-P. Leclerc, Intensification of phosphate removal using electrocoagulation treatment by continuous pH adjustment and optimal electrode connection mode, *Desal. Water Treat.*, 57(28) (2016) 13255–13262.
- [31] J.W. Feng, Y.B. Sun, Z. Zheng, J.B. Zhang, S. Li, Y.C. Tian, Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *J. Environ. Sci.*, 19 (2007) 1409–1415.
- [32] U.U. Tezcan, A. Kandemir, N. Erginel, S.E. Ocal, Continuous electrocoagulation of cheese whey wastewater: An application of response surface methodology. *J. Environ. Manage.*, 146 (2014) 245–250.

- [33] A. Aitbara, M. Cherifi, S. Hazourli, J.-P. Leclerc, Continuous treatment of industrial dairy effluent by electrocoagulation using aluminium electrodes, *Desal. Water Treat.* 57(8) (2016) 3395–3404.
- [34] C. Phalakornkule, S. Polgumhang, W. Tongdaung, B. Karakat, T. Nuyut, Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *J. Environ. Manag.*, 91 (2010) 918–926.
- [35] C.A. Martinez-Huitile, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B: Environ.*, 87 (2009) 105–145.
- [36] S. Zodi, O. Potier, F. Lapique, J.P. Leclerc, Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes, *Desalination*, 261 (2010) 186–190.
- [37] J.B. Parsa, H.R. Vahidian, A.R. Soleymani, M. Abbasi, Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: optimization parameters and minimizing of energy consumption, *Desalination*, 278 (2011) 295–302.
- [38] S. Aoudj, A. Khelifa, N. Drouiche, M. Hecini, H. Hamitouche, Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. *Chem. Eng. Processing: Process Intensification*, 49(11) (2010) 1176–1182.
- [39] A. Amour, B. Merzouk, J.-P. Leclerc, F. Lapique, Removal of reactive textile dye from aqueous solutions by electro-coagulation in a continuous cell, *Desal. Water Treat.* 57 (48–49) (2016) 22764–22773
- [40] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 2449–2455.
- [41] T.H. Kim, C. Park, E. Shin, S. Kim, Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process, *Desalination*, 150 (2002) 165–175.
- [42] S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lapique, J.-P. Leclerc, Direct Red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Sep. Purif. Technol.*, 108 (2013) 215–222.
- [43] S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 192(1) (2011) 26–34.
- [44] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Y.D. Lee, Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminium electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 60 (2007) 1–5.
- [45] D. Ghosh, C.R. Medhi, M.K. Purkait, Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections, *Chemosphere*, 73 (2008) 1393–1400.
- [46] M.J. Yu, J.S. Koo, G.N. Myung, Y.K. Cho, Y.M. Cho, Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal, *Water Sci. Technol.*, 51(10) (2005) 231–239.
- [47] S. Vasudevan, B.S. Kanan, J. Lakshmi, S. Mohanraj, G. Sozhan, Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of fluoride from water, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86 (2011) 428–436.
- [48] E. Keshmirizadeh, S. Yousefi, M.-K. Rofouei, An investigation on the new operational parameter effective in Cr(VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current, *J. Hazard. Mater.*, 190 (2011) 119–124.
- [49] C.Y. Hu, S.L. Lo, W.H. Kuan, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminium electrodes, *Water Res.*, 37 (2003) 4513–4523.
- [50] I. Zongo, J.P. Leclerc, H.A. Maiga, J. Wéthé, F. Lapique, Removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by electrocoagulation: A comprehensive comparison of aluminium and iron electrodes, *Sep. Purif. Technol.*, 66 (2009) 159–166.
- [51] N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghadim, M.H. Rasoulifard, Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *J. Hazard. Mater.*, 148 (2007) 566–572.

Annexe B

Production scientifique

Communications nationales

1. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, M. Mazour, Utilisation de la photovoltaïque pour le traitement d'un effluent simulé de l'industrie de textile par électrocoagulation. Journées Nationales sur les Sciences de l'Eau (JONSE'17), 12 – 13 Septembre **2017**, Université USTHB, Alger, Algérie.
2. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, M. Mazour, La décoloration des rejets liquides de textile par électro-coagulation, Séminaire National de Génie des Procédés (SNGP2018), 7 – 8 Novembre **2018**, Université de Bilda 1, Algérie.

Communications internationales

1. B. Merzouk, **M. Tiaiba**, A. Amour, M. Mazour, J.-P. Leclerc, F. Lapique, Removal of acid red 336 from aqueous solution by continuous electrocoagulation: influence of the electrode connection modes and type of current, Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, 22–26 May **2016**, Rome – Italy.
2. B. Khemila, **M. Tiaiba**, A. Messaad, M. Abbas, B. Merzouk, Effect of the electrodes connection mode and the recirculation of the effluent on elimination of a synthetic textile wastewater by electrocoagulation, 6th Maghreb Conference on Desalination and water Treatment (CMTDE 2017), 17–20 December **2017**, Hammamet – Tunisia.
3. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, M. Mazour, Traitement d'un effluent simulé de l'industrie de textile par un réacteur continu d'électrocoagulation, 1^{er} Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les zones arides (SMEEZA'1) : Eau et Santé, 23-25 Avril **2018**, Université de Ouargla, Algérie.
4. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, M. Mazour, Élimination de l'acide rouge 336 d'une solution aqueuse par électrocoagulation continu : influence des modes de connexion des électrodes et du type de courant, 5^{ème} Séminaire International sur l'Eau et l'Environnement (SIEE'2018), 20-22 Novembre **2018**, Université de Chlef, Algérie.
5. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, M. Mazour, Etude de l'appliquabilité du procédé d'électrocoagulation pour le traitement de rejets textiles. 2^{ème} Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement (SIHE 2019), 12-14 Mars **2019**, Université de Ouargla, Algérie.

Publication international

1. **M. Tiaiba**, B. Merzouk, A. Amour, M. Mazour, J.P. Leclerc, F. Lopicque, Influence of electrodes connection mode and type of current in electrocoagulation process on the removal of a textile dye, *Desal. Water Treat.* 73 (2017) 330–338.