

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou**  
**Faculté des Sciences**  
**Département de Chimie**



## **MEMOIRE DE MASTER**

**Spécialité : *Chimie***  
**Option : *Chimie de l'environnement***

**Présenté par :**  
***Karima CHEBALLAH et Dyhia AIT ABDESSELAM***

**Thème :**

**« *Elimination du chrome hexavalent par des procédés électrochimiques* »**

Devant la commission d'examen composée de :

M	<b>Lydia ADOUR</b>	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr	<b>Hakim LOUNICI</b>	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M	<b>Fatma BELKESSAM</b>	Doctorante	UMMTO	Co-promotrice
Mr	<b>Slimane KADOUCHE</b>	MAA	UMMTO	Examineur
Mr	<b>Mohamed DELLAH</b>	MAA	UMMTO	Examineur



**Promotion : 2010/2011**

## *Remerciements*

*Le travail présenté dans ce projet de fin d'étude a été effectué au Département de Chimie de la Faculté des Sciences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur le Professeur Hakim LOUNICI, Directeur du Laboratoire BIOGEP sis à l'École National Supérieure Polytechnique. Nous tenons à lui exprimer nos profondes gratitude et nos sincères remerciements pour sa disponibilité, son soutien et l'incalculable aide qu'il nous a apporté durant toute la durée du travail.*

*Nous exprimons aussi notre gratitude à Madame, le Professeur ADOUR Lydia de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Messieurs DELLAH Mohamed et KADOUCHE Slimane de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui nous ont fait l'honneur de juger notre modeste travail.*

*Que tous ceux qui ont contribué à la réussite de ce travail, reçoivent nos reconnaissances.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à mes parents, à mes frères : Nouredine et Toufik,  
à mes sò urs : Nadia et Yamina et à ma grand-mère,  
ainsi qu'à tous mes amis*

*Je dédie ce travail à mes parents, à mon frère Nourredine,  
à ma sò ur Lynda,  
ainsi qu'à tous mes proches*



## Chapitre II : Le chrome

1. Présentation de l'élément	14
1.1. Chimie du chrome	14
1.2. Chimie du chrome en milieu aqueux	15
2. Origine	16
2.1. Etat naturel	16
2.2. Origine anthropique	16
3. Le chrome (VI)	17
4. Problématique de traitement	17
5. Toxicologie du chrome	18
5.1. Rôle du chrome	18
5.2. Mode d'action de la toxicité	18
5.3. Effet de la toxicité	19
6. Présence dans l'environnement	19
6.1. Répartition dans les roches et les sols	19
6.2. Répartition dans l'eau	19
6.3. Répartition dans l'atmosphère...	20
7. Législations	20

## Chapitre III : Electrocoagulation

1. Historique	22
2. Principe de l'électrocoagulation	23
3. Différents modes de connexion électrique	25
3.1. Les électrodes monopolaires	25
3.2. Les électrodes bipolaires	26
4. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation	27
5. Mécanismes de l'électrocoagulation	28
5.1. Les électrodes de fer	28
5.2. Les électrodes en aluminium	30
6. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du chrome	31
6.1. Utilisation de l'électrode de fer	31

6.2. Utilisation de l'électrode d'aluminium	31
6.3. Moyens de calculs utilisés	32
7. Principales lois régissant l'électrocoagulation	32
7.1. Loi de Faraday	32
7.2. Rendement faradique et rendement énergétique	33
7.3. Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse	34

## Deuxième partie : Partie expérimentale

### Chapitre I : Matériels et méthodes

Introduction	35
1. Description du montage	35
1.1. Le réacteur électrochimique	35
1.2. La pompe péristaltique	36
1.3. Générateur de courant continu	36
1.4. Les plaques d'électrodes	36
2. Description des moyens analytiques	37
2.1. Mesure du pH	37
2.2. Mesure de la conductivité	37
2.3. Mesure de la DCO	38
2.4. Identification du chrome hexavalent	38
2.5. Caractérisation des flocs récupérés	38

### Chapitre II : Résultats et discussion

Introduction	39
1. Caractérisation de l'effluent	40
2. L'électrocoagulation appliquée à une électrode de fer	40
2.1. Influence de la densité de courant	40
2.2. Influence du nombre d'électrodes	43
2.3. Influence de la distance inter-électrodes	45
2.4. Influence de la teneur initiale en chrome	48
2.5. Influence des matériaux aux électrodes	50



## Liste des figures

<b>Figure I.I.1.</b> Cycle géochimique simplifié des métaux	6
<b>Figure I.I.2.</b> Schéma représentatif de l'atelier de peinture	12
<b>Figure I.II.1.</b> Cristaux de chrome extrêmement pur	14
<b>Figure I.II.2.</b> Le chrome	14
<b>Figure I.II.3.</b> Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 1,0 mol. L <sup>-1</sup> )	15
<b>Figure I.III.1.</b> Principe du procédé d'électrocoagulation	23
<b>Figure I.III.2.</b> Les électrodes connectées en parallèle	25
<b>Figure I.III.3.</b> Les électrodes connectées en série	26
<b>Figure I.III.4.</b> Connexion bipolaire	26
<b>Figure I.III.5.</b> Diagramme de Spéciation de Fe(III) en fonction de pH	29
<b>Figure I.III.6.</b> Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH) <sub>3</sub> (s) à 25 °C	31
<b>Figure II.I.1.</b> Réacteur électrochimique	35
<b>Figure II.I.2.</b> Générateur de courant continu	36
<b>Figure II.I.3.</b> pH mètre	37
<b>Figure II.I.4.</b> Conductimètre	37
<b>Figure II.I.5.</b> DCOMètre	38
<b>Figure II.II.1.</b> Effet de la densité de courant. pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4	41
<b>Figure II.II.2.</b> Evolution de pH. pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4	41
<b>Figure II.II.3.</b> Evolution de la tension (Volt). pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4	42
<b>Figure II.II.4.</b> Influence de la densité de courant j sur les consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. [Cr(VI)] = 75 mg/L, pH initial = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4	43
<b>Figure II.II.5.</b> Variation du nombre d'électrodes. Densité du courant = 200 A/m <sup>2</sup> , Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH = 3	44
<b>Figure II.II.6.</b> Evolution du pH. Densité du courant = 200 A/m <sup>2</sup> , Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH = 3	44





## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.I.1.</b> Normes de rejets en éléments Cd, Cu, Cr et Ni des installations de divertissements industriels (Arrêté du 14/07/1993)í í í í í í í í í í í í ..... 5
<b>Tableau II.II.1.</b> Caractéristiques de l'effluentí . 41

## *Table d'abréviations*

- ETM** : Eléments traces métalliques.
- ENIEM** : Entreprise Nationale des Industries Electroménagère.
- ED** : Électrodialyse.
- NF** : Nanofiltration.
- DCO** : Demande Chimique en Oxygène (mg O<sub>2</sub>/L).
- EC** : Electrocoagulation.
- UE** : Union Européen.
- OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.
- MES** : Matière en suspension (mg/L).
- R(%)** : Taux d'élimination ou rendement.
- K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>** : Constantes d'acidité ou constante d'équilibre.
- K<sub>d</sub>** : Constante de complexation.
- C** : [Cr(IV)] en (mg/L).
- d** : Distance inter électrodes (cm).
- I** : Intensité de courant (A).
- j** : Densité de courant (A/cm<sup>2</sup>).
- N** : Nombre d'électrons de Fer ou d'Aluminium.
- t** : Temps de l'électrocoagulation en (mn).
- U** : Tension électrique (V).
- UV** : Ultra-violet.
- W** : Energie électrique (KWh/Kg).
- : Conductivité (mS/cm).

## *Introduction générale*

# *Introduction générale*

L'évolution exponentielle de la croissance démographique couplée à l'inégalité de la répartition de l'eau sur la planète, ont fait de l'eau un bien rare et précieux, d'une valeur inestimable, convoitée par toutes les populations. Mais parallèlement, le monde de gestion industriel de l'eau continu à considérer que les cours d'eau pouvaient supporter tous les rejets de pollutions de manière illimitée qui conduit progressivement à des états de dégradations inacceptables : l'eau de nombreux cours d'eau s'est apparentée à de « l'eau dégout diluée ». Il est estimé qu'à l'horizon 2025, 1.8 milliard de personnes vivront dans des pays ou des régions disposant de moins de 500 m<sup>3</sup> d'eau renouvelable par an et par habitant.

L'industrie est responsable de la moitié des rejets polluants organiques et du quasi totalité des rejets toxiques ; métaux lourds toxiques à intérêt particulier dans le traitement des effluents industriels incluent : le zinc, cuivre, nickel, mercure, cadmium, plomb et chrome. Le chrome existe dans l'environnement aquatique principalement dans deux états d'oxydation: Cr(III) et Cr(VI). Le chrome est un élément essentiel de la métallurgie moderne. Le Cr(VI) affecte la physiologie humaine, s'accumule dans la chaîne alimentaire et cause de graves problèmes de santé s'étendant de l'irritation de peau simple au carcinome de poumon [1]. Soucis concernant l'impact du chrome sur la santé humaine et l'environnement exigent une évaluation du risque potentiel de chrome et évoluent des techniques de traitement qui fonctionnent au delà des limites de stabilité de l'eau [2].

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des effluents contenant des métaux lourds, des émulsions, des suspensions .. L'électrocoagulation a été découverte au XIX<sup>ème</sup> siècle. Elle a rapidement disparu jugée trop peu efficace, pour renaître dans les années 90. Il a été prouvé que cette technique offre la simplicité, l'efficacité, la compatibilité environnementale, la sécurité, la sélectivité, pour un faible coût, en particulier lorsque l'électrocoagulation est comparée au traitement biologique [3].

De ce fait, la présente étude se base intégralement dans l'application de l'électrocoagulation à l'élimination du chrome des effluents industriels que nous exposerons tout au long de ce travail. A quelles point ce processus est ordinaire, que sont les facteurs limitant et ceux qui le favorisent, des questions que nous essaieront d'élucider et d'enrichir,

et bien avant une étude préliminaire était nécessaire, nous avons particulièrement choisies de citer les trois chapitres suivants pour une première partie de travail que nous supposons suffisante comme un bon complément au conditionnement expérimental que nous avons suivi.

Comme approche intégrale au thématique nous avons choisit, effluents industriels et pollution engendrée pour le premier chapitre, bien approfondit; le chrome était l'intitulé du deuxième chapitre; une spécification accordée à la toxicité du chrome et son prédominance dans l'environnement, ainsi que le troisième chapitre est consacré à l'électrocoagulation un procédé de traitement considéré fiable.

La deuxième partie de ce travail concerne la description du matériel utilisé et méthode appliquée au cours de cette étude pour le premier chapitre. Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les résultats obtenues avec une interprétation qui les justifient et nous terminerons cette partie par une visualisation par microscope électronique à balayage et une conclusion générale.

*Première partie : Revue bibliographique*

***Chapitre I : Effluents industriels et pollution  
engendrée***

# Chapitre I :

## *Effluents industriels et pollution engendrée*

### **1. Introduction :**

L'histoire du développement industriel s'est construite en parallèle avec l'eau [4]. Les émissions aqueuses industrielles peuvent contenir de la pollution organique ou chimique; des matières en suspension, diverses matières organiques, des produits azotés ou phosphorés, *des produits toxiques*. Les métaux sont omniprésents dans les eaux, toutefois leurs concentrations sont en général très faibles ce qui explique leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques » (ETM). Les ETM sont présents couramment dans la croûte terrestre, aussi l'altération et l'érosion des roches alimentent naturellement les eaux de surface en ETM [5].

La contenance des effluents industriels en métaux lourds demeure à l'heure actuelle l'un des problèmes majeurs à résoudre dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement. Ainsi les pouvoirs publics nationaux et internationaux n'ont cessé au cours des dernières années d'abaisser les seuils des rejets imposant aux industriels la mise en œuvre de *procédés d'épuration* de plus en plus sophistiqués et efficaces. Il en résulte, alors de réels problèmes d'ordre environnemental, et la lutte contre les substances toxiques sera un des challenges du XXI<sup>ème</sup> siècle [6].

### **2. Notion des métaux lourds :**

Un métal est une matière, issu le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie. Ils ont un poids atomiques entre 63.5 et 200.6 [1].

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents à l'état de « traces » les métaux lourds ne sont pas tous toxiques, certains d'entre eux sont des oligo-éléments indispensables à faibles doses comme le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, l'arsenic, le

titane et l'étain. La classification des métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (comme le zinc). Tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites [7].

## 2.1. Définition des « métaux lourds » :

- **D'un point de vue purement chimique** : les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.
- **D'un point de vue physique** : le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g.cm}^3$ .
- **D'un autre point de vue biologique** : on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

*Les métaux essentiels* sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil à la concentration du millimolaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides.

*Les métaux toxiques* ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faibles concentrations. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule [9].

## 2.2. Les effets biochimiques des métaux lourds :

### Métaux lourds toxiques :

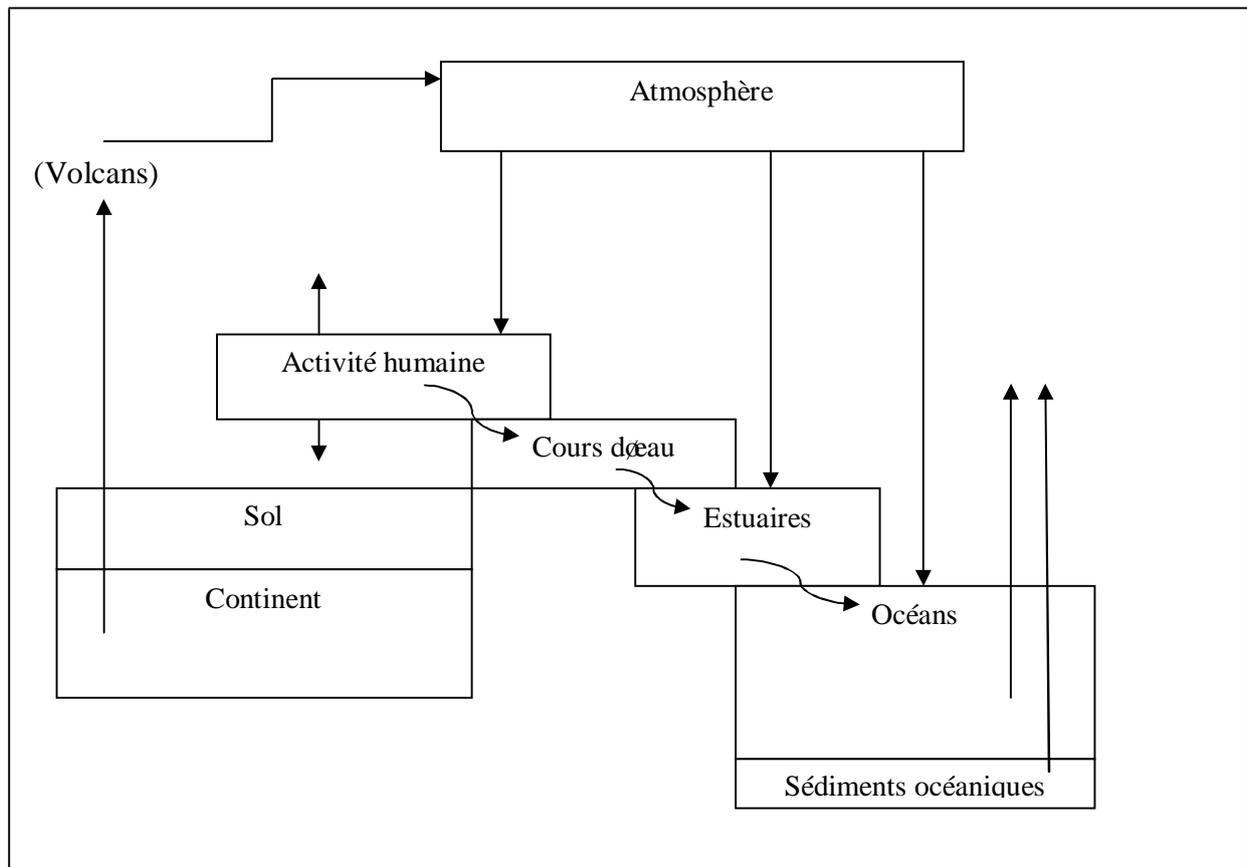
- **L'arsenic** est un poison à forte dose et est cancérigène;
- **Le cadmium** induit des effets à court terme sur le système respiratoire et à long terme sur la peau et les reins;
- **Le cobalt** est classé parmi les composés « peut-être cancérigènes » et entraîne des dysfonctionnements au niveau du foie et des reins;

- Le **chrome** (surtout le chrome VI) est cancérigène et a des effets sur le système respiratoire et sur la peau;
- L'inhalation de poussières et de vapeurs de **cuivre** provoque un refoulement sanguin dans les membranes nasales et les muqueuses, et peut entraîner une perforation de la cloison nasale;
- Le **manganèse** produit des effets sur les systèmes nerveux et respiratoire;
- Le **nickel** est cancérigène. Il provoque des allergies de la peau et des muqueuses et des problèmes de type asthmatique;
- Le **plomb** peut entraîner chez les enfants des troubles du développement cérébral. Il provoque également des risques accrus d'affections cardio-vasculaires;
- Le **antimoine**, considéré comme cancérigène pour l'homme, porte atteinte aux organes respiratoires, digestifs, aux reins et au cœur;
- Le **sélénium** et ses composés sont des irritants respiratoires sévères après exposition par inhalation. Le fonctionnement du foie, des reins et du système nerveux peut être perturbé après intoxication aiguë par voie orale;
- Le **étain** provoque des irritations cutanées, oculaires et des muqueuses respiratoires en cas d'inhalation de produits à base d'organo-étain;
- Les fumées contenant du **tellure** irritent les yeux et le système respiratoire. Certains composés peuvent causer des effets sur le foie et le système nerveux central;
- Le **thallium** et ses composés sont hautement toxiques mais on connaît mal les relations dose-effet associées à l'inhalation ou à l'ingestion de thallium;
- L'intoxication chronique au **vanadium** induit des maladies respiratoires. L'exposition aux aérosols ou fumées de sels de **zinc** est à l'origine d'une irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales [17].

### 2.3. Eléments traces et métaux lourds dans l'environnement :

Les sources de métaux pour *les milieux aquatiques* sont multiples. On différencie principalement les sources d'origine naturelle et anthropique. En effet, les métaux sont présents naturellement dans les sols. Certains sont des constituants majeurs (Al) ou importants pour la structure des minéraux (Fe, Mn). La Figure I.I.1 montre le cycle des métaux dans l'environnement. Les principaux phénomènes naturels conduisant à la dissémination des métaux dans les compartiments environnementaux sont l'activité volcanique et l'érosion des

roches. Dans le cas de l'activité volcanique, bien que la majeure partie de ces métaux retombe dans un rayon de 100 km, une partie significative atteint la stratosphère et se dissémine alors sur l'ensemble du globe terrestre. Ainsi, par l'intermédiaire du compartiment atmosphérique, ils pourront ultérieurement atteindre les milieux aquatiques. D'autre part, l'altération chimique des roches permet une mise en circulation naturelle des métaux sous forme dissoute.



*Figure I.I.1. Cycle géochimique simplifié des métaux [11].*

En plus du fond géochimique, les milieux aquatiques sont enrichis en métaux par les activités humaines. Les métaux sont utilisés par l'homme comme matériaux mais également comme réactifs dans l'industrie (traitement de surface, intermédiaire réactionnel) et l'agriculture (phytosanitaires). Les activités industrielles, ainsi que le trafic automobile émettent de fines particules métalliques dans l'atmosphère, principalement dans les zones urbaines. Les métaux ainsi disséminés se déposent dans les divers compartiments environnementaux tels que les plans d'eau et les sols. Les métaux déposés sur les sols peuvent cependant atteindre les cours d'eau par ruissellement au cours des événements pluvieux [11].

### **3. Techniques d'élimination des ions de métaux lourds des eaux usagées :**

La pollution en métaux lourds est devenue l'un des problèmes écologiques les plus accrus aujourd'hui; en tant qu'éléments non biodégradables et persistants dans l'environnement; les écologistes cherchent en permanent à retrouver des méthodes plus performantes et efficaces permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles. Ces dernières années, de diverses méthodes ont été intensivement étudiées pour l'élimination de métaux lourds des effluents industriels; nous citons donc les plus fréquemment utilisées.

#### **3. 1. La précipitation :**

Les procédés par précipitation de composés insolubles (hydroxydes, carbonates, sulfures) sont sans doute les plus connus et les plus anciens, ils dépendent essentiellement du pH, des produits de solubilité et du potentiel redox du milieu. La méthode la plus fréquemment utilisée consiste à neutraliser la solution en élevant le pH pour former des hydroxydes qui précipitent. Une simple décantation permet alors de séparer la phase solide contenant le polluant et la phase liquide constituant la solution épurée; de tels procédés peuvent nécessiter dans certains cas des quantités importantes de réactifs, rendant la méthode peu attractive d'un point de vue économique. Il faut par ailleurs signaler que cette technique ne permet pas l'élimination totale des cations dissous, une quantité inférieure au produit de solubilité demeurant en solution après le traitement. Ces concentrations limites, souvent supérieures aux normes actuelles, nécessitent alors des traitements complémentaires [1]. De nombreux traitements peuvent être faits par ces méthodes (cuivre, nickel, molybdène, étain, cobalt, vanadium ...) en utilisant différents réactifs tel que : les sulfures, le dibromo-oxine, le ferrocyanure de potassium, les thiocarbonates, les polyélectrolytes, le sulfate d'aluminium, les hydroxydes [12].

#### **3.2. L'échange d'ions :**

Les traitements par échange d'ions sont également très utilisés. Ils consistent à faire passer la solution à traiter sur un matériau susceptible d'échanger un ion (le plus fréquemment  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ ) avec le cation polluant. Les échangeurs d'ions les plus couramment rencontrés

peuvent être, soit de nature inorganique comme les zéolithes, soit organique. Ces derniers, plus connus sous le nom de résines, sont des polymères, souvent des polystyrènes reliés par des groupements divinylbenzènes, sur lesquels sont greffés des groupements ionisés.

Dans le cas des échangeurs de cations, les groupements les plus utilisés sont les sulfonates pour les résines fortement acides et les carboxylates pour les résines faiblement acides.

Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes à traiter sont importants, et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé. [1] L'utilisation de résines échangeuses de cations est difficile pour les bains très acides. La récupération des métaux dans de tels milieux, ne peut être effectuée que dans quelques cas particuliers où l'ion métallique est sous forme de complexe anionique, les ions complexés sont alors fixés sur résines échangeuses d'anions [12].

### **3.3. L'adsorption :**

#### **3.3.1. Principe :**

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (absorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique ; et la quantité du soluté adsorbée est liée à sa concentration résiduelle [10]. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide) [13].

Le processus d'adsorption a été étudié et intégré en tant qu'une technique prometteuse due à son bas coût initial, simplicité de conception, facilité d'emploi et insensibilité aux substances toxiques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement répandu avec un grand succès en raison de sa grande superficie, structure microporeuse, capacité d'adsorption élevée etc... Cependant, son utilisation limitée est due à son coût élevé et basse sélectivité [14]. De nos jours on l'utilise pour éliminer les micropolluants organiques (phénols, hydrocarbures, pesticides, détergents) et certains métaux lourds [15].

L'adsorption est parfois réversible, l'adsorbant peut être régénéré par procédé approprié de désorption. Les processus de biosorption sont particulièrement appropriés à l'élimination des métaux lourds des eaux usagées [1].

### 3.3.2. Phénomène de biosorption :

Le mot de biosorption se réfère à plusieurs modes de rétention des métaux lourds par des biomasses microbiennes. Ainsi la fixation des métaux lourds par différentes parties des cellules se fait par : Complexation, coordination, chélation des métaux, adsorption, micro précipitation inorganiques et accumulation.

- **Biosorption des métaux lourds par les levures** : Plusieurs études ont montré l'adsorption d'un grand nombre de métaux par la chitine.
- **Biosorption des métaux lourds par les bactéries** : (Tornabere et Edwards) ont montré l'immobilisation du Pb par les micrococcus luteus et Azotobacter qui arrive à  $3.1 \times 10^2$  mg de Pb par gramme de bactéries sèches.
- **Biosorption des métaux lourds par les algues** : Des études expérimentales montrent que les algues placées dans une colonne peuvent éliminer 85 % du Pb de la solution à un pH neutre, on a observé également un échange de cations par libération de Ca, Mn, K, et de Na [6].

### 3. 4. Procédés membranaires :

Les procédés membranaires, utilisés depuis quelques années dans l'industrie (agroalimentaire, peinture, dessalement), tendent à se développer actuellement dans le traitement des eaux. Le principe consiste à faire circuler une solution à travers une paroi mince (membrane semi-perméable) sous l'effet d'une force motrice (pression, concentration, champ électrique) en arrêtant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La sélection peut s'effectuer: soit par la taille des pores, soit par des critères d'affinité entre molécules ou ions et la membrane [16]. Ces procédés sont très coûteux surtout si les concentrations des métaux sont de l'ordre de 1 à 100 ppm en métaux dissous.

#### 3.4.1. Électrodialyse :

Cette technique combine le caractère sélectif des résines échangeuses d'ions avec la force d'entraînement d'un potentiel électrique appliqué à des électrodes de grande surface séparées par des membranes alternativement anioniques et cationiques [17].

L'ED est également avéré une méthode prometteuse dans le traitement des eaux contenant de métaux lourds. Si on prend l'exemple du chrome; alors (Nataraj et autres (2007))

ont exécuté un nouveau système fonctionnant à l'élimination des ions de chrome hexavalent en utilisant une installation pilote d'ED comportant un ensemble de membranes d'échange ionique. Les résultats étaient satisfaisants en rencontrant une contamination maximale de 0,1 mg/L pour le chrome. Aussi (Cifuentes et autres (2009)) ont constaté que l'ED est très efficace pour l'élimination du Cu et du Fe de la solution.

### 3.4.2. La nanofiltration :

Se situe à la transition entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration [1]; la NF est une technologie prometteuse pour le traitement des rejets et l'élimination de métaux lourds tels que le nickel (Murthy et Chaudhari, 2008), chrome (Muthukrishnan et Guha, 2008), cuivre (Cséfalvay et autres, 2009; Ahmad et Ooi, 2010) et l'arsenic (Nguyen et autres, 2009; Figoli et autres, 2010) [1].

Sur le plan énergétique, ces méthodes de traitement sont assez économiques. Elles n'utilisent qu'une énergie de pompage (cas de l'osmose inverse, l'ultrafiltration) ou une énergie électrique (électrodialyse).

### 3.5. La cémentation :

La cémentation consiste à réduire un cation métallique par un métal plus réducteur et de moindre valeur. C'est la plus vieille méthode d'élaboration du métal sous forme pulvérulente à partir de solution de lixiviation du cuivre ou d'effluents de traitement de métaux précieux comme (Ag, Au et Pd) aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn.

L'attaque d'un minerai par une solution acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en général) permet la mise en solution du métal à extraire. Après purification et concentration de cette solution on effectue la cémentation. Soit par exemple la réaction de cémentation du cuivre par le fer :



Les métaux réducteurs utilisés sont le fer (disponible en grande quantité dans les vieilles ferrailles) et le zinc (pouvoir réductif très important).

Depuis ces 30 dernières années, de grands efforts ont été effectués pour améliorer ce procédé. On obtient des puretés satisfaisantes pour le cuivre grâce à un traitement sous champ magnétique [17].

### 3.6. Coagulation-floculation :

La coagulation floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et /ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet l'élimination totale ou en partie des polluants des effluents notamment les fractions particulières inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales [27].

### 3.7. Procèdes électrochimiques :

L'électrocoagulation est particulièrement intéressante pour les effluents fortement chargés en pollution organique, les effluents colorés et ceux contenant des métaux lourds. Elle est donc aussi particulièrement intéressante sur les sites industriels composés de petites unités indépendantes.

La conséquence est que cette technique est souvent moins cher que la plupart des autres technologies avec en plus des résultats conséquents et surs [27]. Nous découvrons plus d'information sur cette technique dans le chapitre trois.

## 4. Présentation de L'ENIEM :

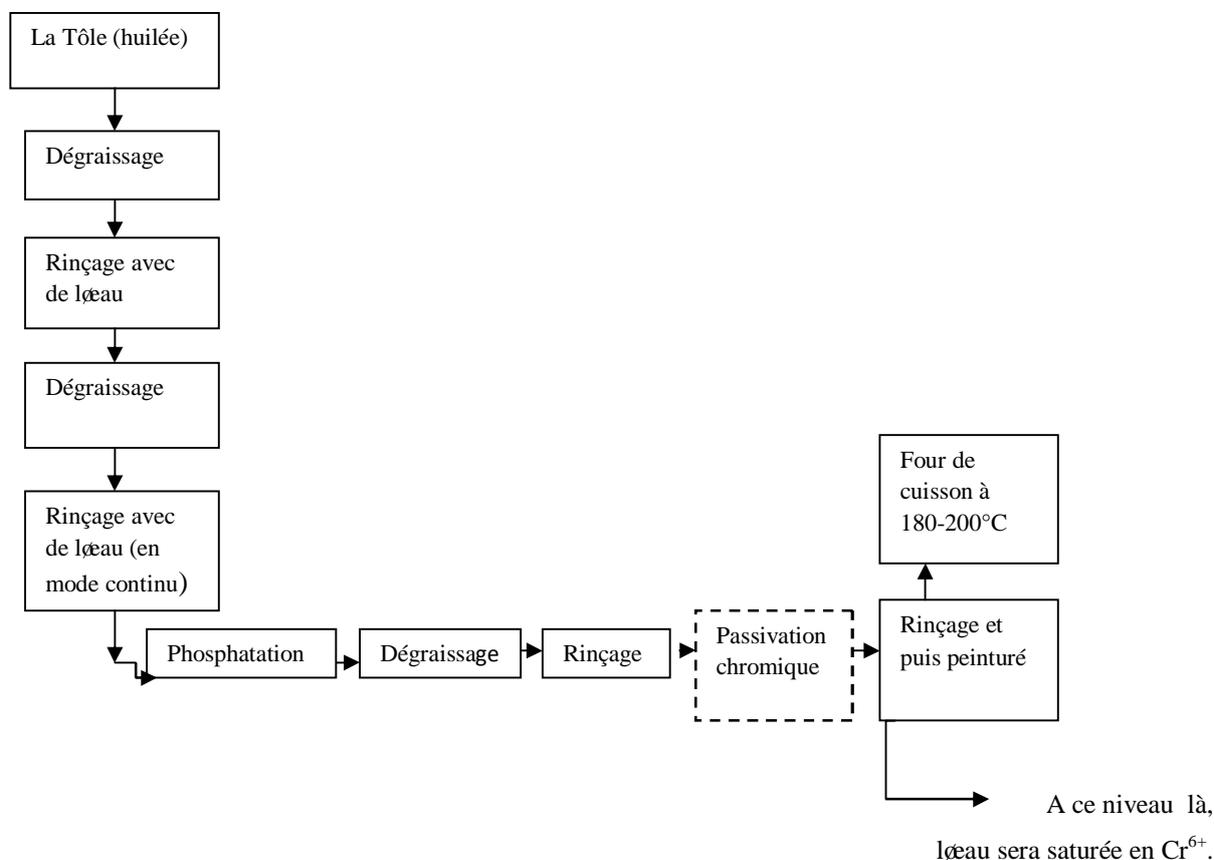
Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à appliquer le procédé proposé aux rejets de L'ENIEM, nous présentons ici sommairement l'entreprise nationale des industries électroménagères (ENIEM), L'ENIEM est située à Oued-Aissi (zone industrielle de la wilaya de Tizi-Ouzou), elle est équipée des ateliers de traitement de surface métallique : atelier de peinture et atelier de Nickelage-Chromage et Zingage.

#### ➤ Schéma représentatifs des ateliers de travail :

- **Atelier de Nickelage-Chromage et Zingage :** les échantillons métalliques subissent les traitements suivants :

Dégraissage puis rinçage; décapage; rinçage; nickelage; rinçage; chromage; finalement rinçage et l'eau récupérée contient de  $Cr^{6+}$ .

- **Atelier de peinture :**



*Figure I.I.2. Schéma représentatif de l'atelier de peinture.*

L'entreprise est aussi équipée d'une station de neutralisation des effluents : l'ENIEM adopte un procédé de traitement qui consiste dans la réduction du chrome 6 en chrome 3 en présence de  $\text{NaS}_2\text{O}_5$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.1. Réduction de chrome hexavalent :

Le traitement le plus connu des méthodes pour ramener le chrome hexavalent au chrome trivalent est d'employer les agents réducteurs de produit chimique tels que le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ) ou méta-bisulfite sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). L'équation suivante illustre la réaction qui a lieu quand l'anhydride sulfureux est employé :



Cette réaction progressera rapidement pour des pH compris entre 2 et 3. Ceci est accompli en utilisant un contrôleur de pH par l'ajout d'un acide comme l'acide sulfurique [8]. Les eaux usagées chargées en métaux lourds directement ou indirectement sont déchargées dans l'environnement [1]; et comme conséquence la contamination de l'environnement : l'eau, le sol et l'air, et donc il faudrait systématiquement penser à réduire la concentration de ces éléments surtout le chrome qui constitue un énorme danger pour la santé, dans ces effluents avant de les rejeter dans les oueds.

Nous citons quelques normes de rejets industriels annoncées le 14/07/1993 par le gouvernement Français (Monteil et al, 1991) concernant le chrome, cadmium, le cuivre et le nickel.

Eléments	Cr VI	Cr III	Cd	Ni	Cu
Valeurs limites (mg/L)	0.1	3.0	0.2	5.0	3.0

*Tableau I.I.1. Normes de rejets en éléments Cd, Cu, Cr et Ni des installations de déversements industriels (Arrêté du 14/07/1993).*

## *Chapitre II : Le chrome*

## Chapitre II :

### *Le chrome*

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Bescovsk dans du minerai de plomb à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle par le chimiste Français N.L Vauquelin [19]. En 1827, un grand dépôt de chromite fut découvert aux États-Unis près de Baltimore.

Le chrome est un élément largement distribué dans la croûte terrestre, c'est l'un des métaux les plus abondamment utilisés dans l'industrie dont les qualités sont dénombrables, et entre les bénéfices de son utilisation et les risques inhérents, les industriels poursuivent son exploitation en tenant compte de quelques préservations et en conséquence la diffusion du chrome qui pose de plus en plus de problèmes notamment pour le maintien de la qualité des ressources en eau potable.

#### **1. Présentation de l'élément :**

##### **1.1. Chimie du chrome :**

Le *chrome* est un élément chimique, Son étymologie vient du grec *chroma* signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. Dans sa forme élémentaire, le chrome est un métal lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants [20]. Sa structure électronique  $(Ar) 3d^5, 4s^1$ , son rayon ionique sous la forme  $Cr^{3+}$ ,  $0.63 \text{ \AA}$  et sous la forme  $Cr^{6+}$ ,  $0.52 \text{ \AA}$ . Cette dernière forme est très réactive et n'existe pas à l'état libre. Le chrome peut exister dans les états d'oxydation de -2 à 6 mais les états 0, 2, 3 et 6 sont rencontrés le plus souvent [21].



*Figure I.II.1. Cristaux de chrome extrêmement pur.*



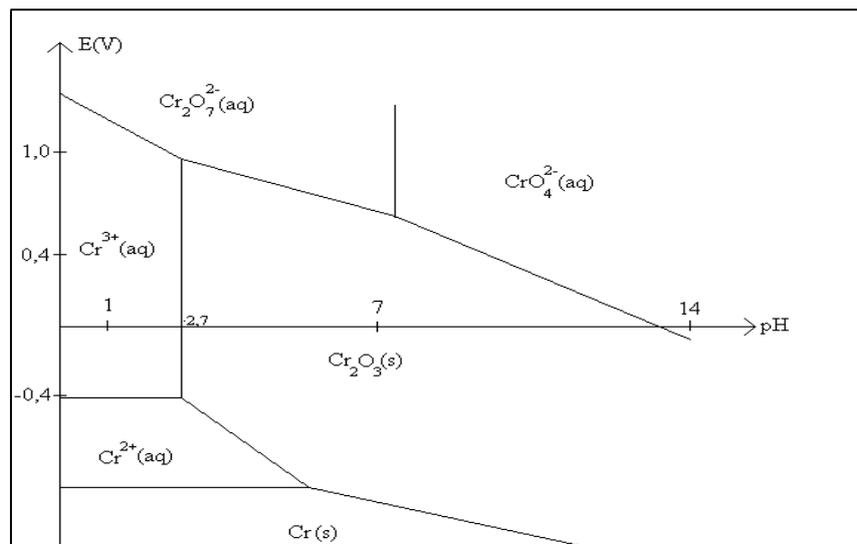
*Figure I.II.2. Le chrome.*

Dans la nature, la majorité des complexes de chrome trivalent existent sous forme de sels cationiques, ammoniacaux ou amines, les composés les plus souvent rencontrés sont:  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [20].

## 1.2. Chimie du chrome en milieu aqueux :

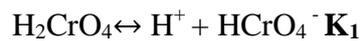
Les conditions d'oxydoréduction et le pH déterminent la forme chimique du chrome en présence dans l'eau. On peut trouver le chrome dans les deux états d'oxydation +3 et +6. Ainsi nous avons :

- **5 < pH < 9** : Cr(III) précipite sous forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$  et Cr(VI) est sous forme  $\text{CrO}_4^{2-}$  (ion chromate).
- **2 < pH < 6** :  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (ions dichromates) et  $\text{HCrO}_4^-$ .
- **pH < 1** :  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  [20].



**Figure I.II.3. Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 1,0 mol. L<sup>-1</sup>) [19].**

Les espèces monomériques ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) de chrome sont reliées par une série des réactions de dissociation acides :



Avec les valeurs de  $pK$  sont -0.86 et 6.51, respectivement. La concentration de chacune de ces espèces dépend des deux paramètres : pH de l'eau polluée (l'effluent) et la totalité de Cr(VI) [21].

Les espèces monomériques ( $H_2CrO_4^0$ ) donnent une couleur jaune à l'eau quand le Cr(VI) est supérieur à 1 mg/L. L'eau qui contient les concentrations élevées de  $Cr_2O_7^{2-}$  (ion dimère, bichromate) a une couleur orange [21].

Dans la station de neutralisation de l'ENIEM, les effluents contenant le Cr hexavalent apparaissent avec une couleur jaune qui se transforme en une couleur bleu verdâtre lorsqu'il est réduit en Cr trivalent.

## 2. Origine :

### 2.1. Etat naturel :

Le chrome, un élément métallique, ne se trouve pas à l'état natif. Le principal minerai de chrome est la chromite ( $FeCr_2O_4$ ) [22]; Il est rangé au dixième rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre [20].

La concentration du chrome se produit naturellement dans le sol minéral de la terre et s'étend d'environ 1 à 2000 mg de chrome/kg de sol aux Etats-Unis avec une moyenne de 200 mg/kg dans le monde entier [23]. Le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La forme hexavalente est la plupart du temps introduite dans l'environnement par les activités anthropiques [22]. Le chrome métallique ou chrome élémentaire, Cr(0) se produit rarement naturellement [23].

### 2.2. Origine anthropique :

Les minerais de chrome ont trois domaines d'application :

- **Industries métallurgiques:** Le ferrochrome est un alliage servant à la production d'aciers inoxydables et réfractaires. Il est utilisé en milieu corrodant, comme pour le matériel pétrochimique et en milieu à température élevée, comme les turbines et les fours et dans les articles de consommation (coutellerie et moulures décoratives). L'industrie de l'automobile est l'un des principaux utilisateurs d'alliages de chrome [20].

- **Industrie des pierres réfractaires:** Les minerais de chromite servent à la fabrication de matériaux réfractaires, comme les briques et les mortiers, le ciment Portland et les verres [20].
- **Industrie chimique:** il est utilisé dans des ateliers de traitements de surfaces métalliques. Les agents anticorrosion (passivation chromique) ont pour principe l'ajout de composés de Cr(VI), sous forme de bichromate dans les eaux de circuit fermé (eaux de refroidissement, radiateur automobile). Aussi, le chrome est utilisé dans la composition de certains engrais phosphatés, dans les résidus de laboratoire, la préservation du bois, la photographie, la fabrication de pigments, industrie textile, électrodeposition et galvanoplastie [20, 24].

La combustion de charbon et de pétrole libère également de grandes quantités de chrome (1700 tonnes par an), seulement approximativement 0,2% de celle-ci est sous forme de Cr(VI).

Approximativement 35 % de chrome libéré de toutes les sources anthropiques est du Cr(VI). Cependant, le rapport de Cr(III)/Cr(VI) dans un environnement naturel change considérablement, d'environ 0.3 à 1.5, selon oxydation/réduction et conditions base/acide. En Europe la présence de chrome hexavalent est strictement interdite dans les céramiques utilisées pour le conditionnement alimentaire (terrines, pots, etc...).

### 3. Le Chrome (VI) :

Dans le milieu naturel, Le chrome Cr(VI) est fortement mobile du à une hydrosolubilité élevée [24]. Il est essentiellement sous la forme:  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Du fait de sa forme anionique, Cr(VI) a alors une faible affinité pour les charges négatives des colloïdes du sol. L'adsorption de Cr(VI) dépend du pH. Aux pH compris entre 2 et 7, les hydroxydes de Fe et de Al présentent une affinité potentielle pour Cr(VI). La réduction de Cr(VI) en Cr(III) est possible en présence de matière organique, de Fe(II) et de sulfites [23].

#### **4. Problématique de traitement :**

La connaissance des formes, des valences sous lesquelles se trouvent les éléments chimiques est de plus en plus importante pour l'optimisation des traitements convenables. C'est le cas par exemple, du fer, de l'arsenic, du sélénium et du *chrome*.

Une fois dans l'environnement, la spéciation de Cr peut changer sous l'effet de certains paramètres, tels que la présence de matière organique, d'oxydes métalliques, le potentiel redox et le pH [23]. Pour le chrome, à la valence VI, cet élément n'est pas éliminable, il faut donc le réduire pour le faire passer à la valence III [26]. La méthode la plus simple de traitement du chrome des effluents industriels consiste à baisser le pH à environ 2 à 3 pour la réduction acide de chrome (VI) puis l'augmentation du pH pour une précipitation du chrome (III) sous forme de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , mais cette méthode ne permet pas d'éliminer la totalité du chrome [27].

#### **5. Toxicologie du chrome :**

« Le chrome (Cr) est considéré un élément essentiel et un risque sanitaire ». Comment est-ce que c'est possible? La réponse est que le chrome existe dans plus d'un état d'oxydation. Spécifiquement, le Cr dans l'état d'oxydation+6, écrit en tant que Cr(VI), est considéré nocif même à faible concentration tandis que Cr dans l'état d'oxydation +3, écrit en tant que Cr(III), est considéré essentiel pour la bonne santé à faibles doses.

##### **5.1. Rôle du chrome :**

Dès 1950, il a été prouvé que le chrome en tant qu'oligo-élément joue un rôle essentiel dans le métabolisme glucidique (utilisation du sucre) par les organismes vivants, c'est essentiellement le chrome trivalent c'est-à-dire le chrome chronique le seul physiologiquement actif (actif dans l'organisme animal ou humain) qui a un effet sur l'insuline. En effet les dosages de l'hémoglobine glyquée dès le quatrième mois d'utilisation du Cr sous cette forme ont montré une amélioration significative du diabète.

La concentration du chrome dans les divers tissus de l'organisme est très faible : dans le plasma et dans le sang les concentrations normales sont situées entre 0.1 et 0.2  $\mu\text{g/L}$ . L'Académie Nationale des Sciences de l'USA a recommandé; pour les adultes, des doses journalières de Cr(III) variant entre 50  $\mu\text{g/L}$  et 300  $\mu\text{g/L}$  en se basant sur l'absence de signe

de déficience chez la majorité de la population consommant une dose moyenne de 50  $\mu\text{g/L}$  [20].

## 5.2. Mode d'action de la toxicité :

L'impact toxicologique des ETM dépend de leur forme chimique, nommé « espèce chimique », de leur concentration du contexte environnemental, de leur biodisponibilité et de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant (le réseau trophique). La toxicité augmente en fonction de la solubilité dans l'eau [26]. Le Cr(VI) est extrêmement labile dans le système biologique et traverse facilement des membranes de cellules [28]. Il est considéré la forme la plus toxique, étant cancérigène et mutagène pour l'organisme vivant. Le Cr(III) trivalent est environ 300 fois moins toxique que Cr(VI) [24]. Étant donné le Cr(III) est généralement imperméable à travers les membranes de cellules, par conséquent considéré moins toxique [28]. Bien qu'en excès, il contribue dans des réactions allergiques de peau et même conduit au cancer [24].

## 5.3. Effet de la toxicité :

L'ingestion de Cr(VI) peut provoquer une importante irritation du tube gastro-intestinal. Des hémorragies, des hypersensibilités cutanées. En revanche, L'ingestion de Cr(III) a peu d'effet sur l'appareil digestif de l'homme mais peut provoquer des accumulations significatives de chrome dans les tissus et entraîner des dermatites de contact chez les sujets sensibilisés. Le chrome hexavalent est cancérigène au niveau des voies respiratoires et de la peau [27].

## 6. Présence dans l'environnement :

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement : dans l'eau, l'air et le sol, mais aussi par extension dans les organismes vivants.

### 6.1. Répartition dans les roches et les sols :

La concentration moyenne en chrome dans les sols est de  $50 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Cette concentration varie selon le type de sol. Ainsi, les roches magmatiques ultrabasiques (serpentinites, péridotites) présentent des teneurs en chrome de l'ordre de  $1500$  à  $3000 \text{ mg.kg}^{-1}$  [23]. La thermodynamique indique que le chrome (VI) peut exister de manière naturelle dans les sols. Le chrome (VI) est largement transformé en chrome (III) dans les sols, les sédiments

(favorisé en conditions anaérobiques et à un pH faible). Dans les sédiments et le sol, le chrome (III) s'adsorbe plus que le chrome (VI) [29].

## 6.2. Répartition dans l'eau :

Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement.

Les eaux provenant des installations de chromage peuvent contenir du chrome (VI). Le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments peuvent également libérer du chrome (III) et du chrome (VI) dans les cours d'eau.

La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau. La faible fraction soluble se propage en profondeur vers les eaux souterraines [29]. Le chrome hexavalent, présente ainsi une grande menace pour la qualité des eaux souterraines [30]. Aussi l'altération et l'érosion des roches est une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines [19].

Le chrome trivalent est un ion chargé positivement qui a tendance à donner des complexes stables avec les espèces organiques et inorganiques chargées négativement. L'intervalle de pH où le Cr(III) est le moins soluble est celui des eaux naturelles.

## 6.3. Répartition dans l'atmosphère :

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.

Dans l'air le chrome n'est pas volatil [23] et se trouve sous formes de fines particules appelées aérosols. Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient selon la localisation des zones comme l'antarctique ou le Groenland présentant des valeurs de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  g.m<sup>-3</sup>. Ces valeurs considérées comme des valeurs principales dues aux poussières constituées de particules de sol transportées par le vent ( $50 \cdot 10^3$  tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique ( $1 \cdot 10^3$ ). En comparaison, des analyses effectuées sur des échantillons

collectés des concentrations pouvaient atteindre  $0.03 \text{ g.m}^{-3}$ , valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier [31].

## 7. Législation :

- **Qualité des eaux de consommation :**

**France:** Décret n° 2001. 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. Chrome total: 50  $\mu\text{g/L}$ .

**UE:** Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998). Chrome total : 50  $\mu\text{g/L}$ .

**OMS:** Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004). Chrome total : 50  $\mu\text{g/L}$  (valeur provisoire du fait des incertitudes concernant les données toxicologiques).

- **Eau douce (rivières, lacs, eaux souterraines) :**

**OMS IPCS (1988)** : 1 à 10  $\text{g/L}$ .

## ***Chapitre III : Electrocoagulation***

## Chapitre III :

### *Electrocoagulation*

#### **1. Historique :**

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

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

Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différentes : Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par EC. Back et coll. (1974) emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires. En 1975, Strokach en URSS, évoque divers «électrocoagulateurs», permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture. En 1980, de nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées. Enfin, en 1984, Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques. En dépit de ces nombreuses recherches, le

procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électro-chimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi-conducteurs) [32].

## 2. Principe de l'électrocoagulation :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

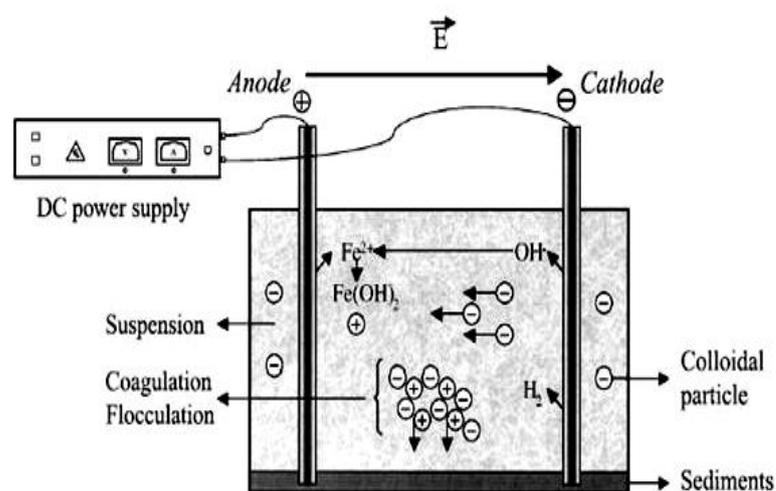


Figure I.III.1. Principe du procédé d'électrocoagulation [34].

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocons qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [33]. La figure I.11.1 présente le principe du procédé avec des électrodes de fer.

Il est généralement admis que le processus d'électrocoagulation implique trois étapes successives : Formation de coagulants, déstabilisation des particules en suspension et agglomération des phases déstabilisées.

- **Formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle au niveau de l'anode :** Sous l'action d'un champ électrique, l'anode libère des ions métalliques ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) qui, en se combinant avec les ions hydroxydes ( $OH^-$ ), libérés par l'électrolyse de l'eau, génèrent la formation d'hydroxydes métalliques; les coagulants utilisés sont  $Fe(OH)_3$  et  $Al(OH)_3$ .
- **Déstabilisation des particules en suspensions :** Elle se fait en deux étapes successives :
  1. Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées : elle se fait à l'aide des interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, après le passage du courant à travers la solution.
  2. Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules suffisamment pour que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, provoquant ainsi leur coagulation. Il en résulte alors une charge nette nulle à la fin de ce processus.
- **Agglomération des phases déstabilisées pour former des flocons :** Les coagulants vont enfin s'agglomérer avec les particules déstabilisées pour former des flocons, soit par phénomène d'adsorption soit de complexations [35].

### 3. Différents mode de connexion électrique :

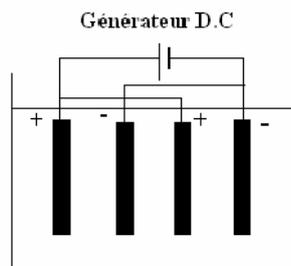
Le traitement par électrocoagulation est rendu possible en utilisant des cellules à plusieurs électrodes, ainsi on distingue les électrodes monopolaires et les électrodes bipolaires.

#### 3.1. Les électrodes monopolaires :

Les électrodes sont disposées en parallèles ou en série.

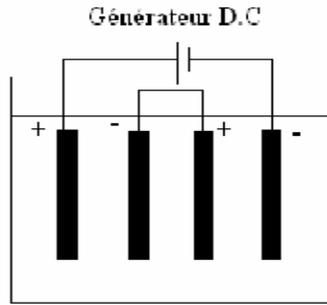
- **Montage en parallèle :** Cette cellule d'EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. La figure (I.III.2) montre un dispositif simple de cellule d'EC avec une paire d'anodes et une paire de cathodes disposées en parallèles. Les plaques métallique conductrices sont appelées « électrodes sacrificielles », elles peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes.

L'anode sacrificielle abaisse le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode, puisque le courant électrique est partagé entre toutes les électrodes en fonction de la résistance des cellules individuelles [36].



*Figure I.III.2. Les électrodes connectées en parallèle [37].*

- **Montage en série :** Un arrangement de cellule d'EC avec des électrodes monopolaires montées en série est montré par la figure (I.III.3). Les électrodes internes sont appelées anodes sacrificielles.



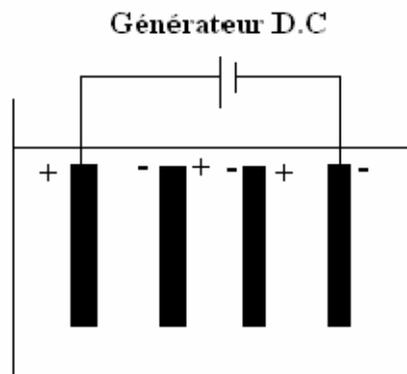
*Figure I.III.3. Les électrodes connectées en série [37].*

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 d'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, pour une intensité de courant donné, on a besoin d'une différence de potentiel plus élevée car les cellules connectées en série ont une résistance plus élevées. Cependant, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes. Ces deux types d'enchaînement demandent trop d'énergie, leur cout sera très élevé [36].

### 3.2. Les électrodes bipolaires :

Certains auteurs ont cependant utilisé des électrodes bipolaires avec des cellules en parallèle [38]. Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique, seule les deux électrodes mono-polaires sont reliées à la source d'énergie électrique, comme le montre la figure(I.III.4).



*Figure I.III.4. Connexion bipolaire [37].*

Seules les deux électrodes mono-polaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. C'est la solution qui assure la connexion en série des électrodes bipolaires. Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand un courant électrique traverse les deux électrodes, 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. Ainsi durant l'électrolyse, le côté chargé positivement subit des réactions anodiques, tandis que la face chargée négativement subit une réaction cathodique.

#### **4. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation :**

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<sub>3</sub>. Parmi les avantages de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroître la conductivité électrique de l'effluent, ce qui évite le risque de pollution secondaire [39].
- Permet d'éliminer des polluants colloïdaux très fins du fait que le champ électrique appliqué les met en mouvement plus rapidement, et les disperse facilitant ainsi leur coagulation [40].
- Les boues obtenues sont plus denses et moins hydrophiles, ce qui diminue le volume des boues [41].
- Permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation [42].
- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures [43].

Ce procédé électrochimique présente cependant des limites. La conductivité de l'eau brute est en effet un paramètre important à prendre en compte lors d'une électrocoagulation

car si elle est insuffisante, le courant ne circule pas entre les électrodes et le procédé ne peut pas fonctionner. Ainsi, pour remédier à ce problème de dysfonctionnement, un ajout de sels est réalisé, le plus souvent sous forme de NaCl. Cet ajout permet de réduire la tension de cellule à intensité constante en raison de la diminution de la résistance ohmique de l'effluent. La consommation d'électricité par conséquent diminue. Une eau de conductivité élevée permet de travailler avec de faibles tensions même si le courant à appliquer est élevé. Une augmentation de la tension à appliquer peut également être nécessaire en raison d'une augmentation de la résistance de la cellule [32].

## 5. Mécanisme de l'électrocoagulation :

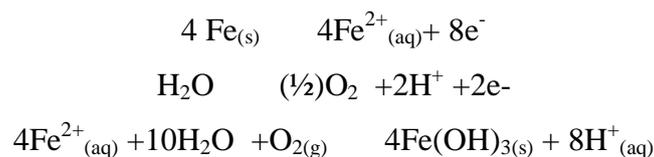
L'électrocoagulation est un processus complexe qui exige l'utilisation d'électrodes qui donnent après oxydation des espèces cationiques trivalentes, la plupart des recherches ont été faite avec les électrodes en fer et en aluminium.

### 5.1. Les électrodes de fer :

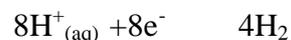
Le fer après oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer, deux mécanismes ont été proposés [45].

- **Mécanisme1 :**

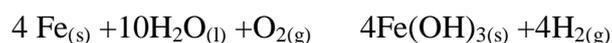
A l'anode :



A la cathode:

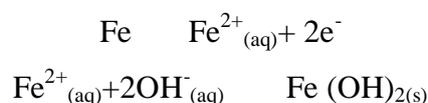


Reaction globale:



- **Mécanisme2 :**

A l'anode:



A la cathode :

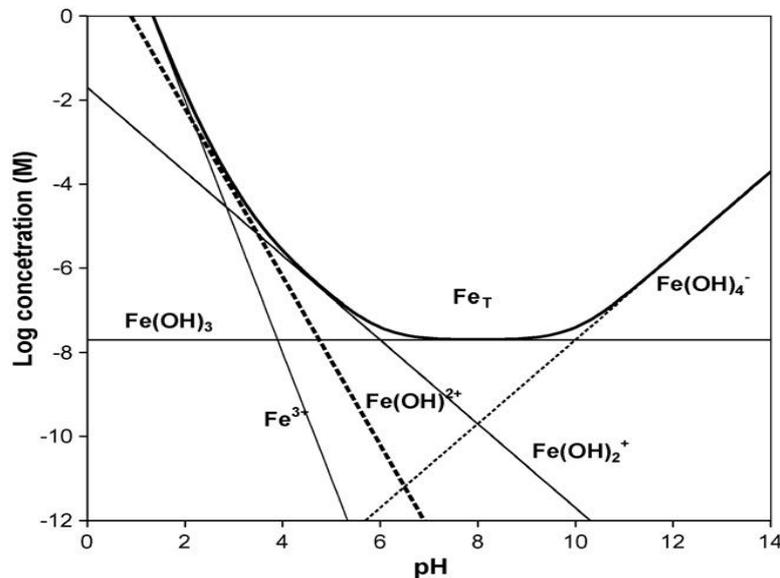


Réaction globale :



Les espèces formées dépendent du pH de la solution, on peut citer les espèces monomériques tel que  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et des complexes hydro polymériques tels que :  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{2+}$  et  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ .

Les espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  formées restent dans le milieu aqueux sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors éliminer les polluant de l'eau, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation.



**Figure I.III.5. Diagramme de Spéciation de Fe(III) en fonction de pH [50].**

On peut établir la prédominance des espèces de fer en fonction du pH, cette prédominance est présentée sous forme d'un diagramme, mettant en évidence l'évolution de la concentration, sous forme de logarithmique en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés (figure I. III.5).

## 5.2. Les électrodes en aluminium:

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes [46], (cas des électrodes en aluminium) sont :

A l'anode :

L'oxydation du métal :

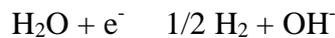


La formation de l'hydrogène :



A la cathode :

La réduction de l'eau :



Production d'oxygène par l'oxydation de l'eau :



Les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  produits par les réactions d'électrodes, vont réagir pour former l'hydroxyde du fer :



- Les espèces monomériques :  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .
- Les espèces polymériques :  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  et  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$  qui se transforme finalement en  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Ces espèces formées peuvent effectivement éliminer les polluants par adsorption en produisant une neutralisation de charge, ainsi que par agglomération sous forme de précipité; Ainsi les bulles d'hydrogène formés au niveau de la cathode vont faire flotter les particules déstabilisées qu'on peut éliminer par raclage ou par précipitation [47].

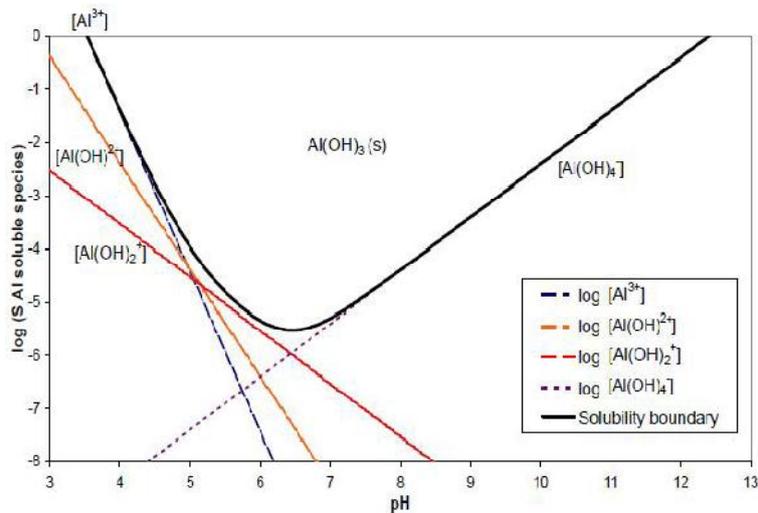


Fig.III.6. Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3(s)$  à 25 °C[56]

## 6. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du chrome :

### 6.1. Utilisation de l'électrode de fer :

A l'anode :

Dissolution du fer :



Réduction du  $Cr^{6+}$  en  $Cr^{3+}$  :



A la cathode :



Co-precipitation :

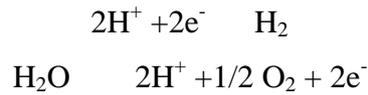


### 6.2. Utilisation de l'électrode d'aluminium :

Dissolution d'Al:



Electrolyse de l'eau:



Formation de  $\text{H}_2$  :



$\text{Cr}^{6+}$  est réduit en  $\text{Cr}^{3+}$  :



### 6.3. Moyens de calculs utilisés :

La consommation énergétique par  $\text{m}^3$  d'eau traitée nécessaire pour cette unité d'électrocoagulation est donnée par [53]:

$$E \text{ consommée (kWh/kg)} = \frac{U I t}{60} \times 0.3 \times (C_0 - C_t)$$

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{g.L}^{-1}$ ).

$C_t$  : concentration résiduelle en chrome hexavalent ( $\text{g.L}^{-1}$ ) à temps  $t$ .

$0.3$  : volume du réacteur électrochimique(L).

Le taux d'élimination de l'élément considéré est donné par la formule suivante [46]:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

## 7. Principales lois régissant l'électrocoagulation :

### 7.1. Loi de Faraday :

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

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

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

$$m = \frac{M I t}{n F}$$

Avec :

$m$  : masse du métal théoriquement 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 ( $96487 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée [57].

## 7.2. Rendement faradique et rendement énergétique :

A partir de la loi de Faraday, il est donc possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique :

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentale dissoute (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \cdot 100$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday, de même le rendement cathodique peut être exprimé par :

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentale formée (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \cdot 100$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de (p - 1) anode (Jiang et al., 2002) et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \cdot (p - 1)$$

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à 1 (Labanowski, 2004). Ce rendement  $R_F$  s'exprime simplement comme :

$$r_f = \frac{\text{quantité d' électricité nécessaire pour produire n moles de produit p}}{\text{quantité d' électricité réellement consommée pendant l' électrolyse}}$$

Le rendement peut également s'exprimer en termes d'énergie comme suit [58]:

$$RF = \frac{\text{énergie minimale nécessaire pour produire n moles de produit p}}{\text{énergie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

### 7.3. Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse :

Lors d'une électrolyse, la tension électrique  $E_{App}$  appliquée extérieurement à la cellule doit être divisée en trois parties :

$$E_{App} = E_{Eq} + IR$$

Avec :

$E_{Eq}$  : Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V).

IR : chute ohmique (V)[59].

## *Deuxième partie : Partie expérimentale*

# *Chapitre I : Matériels et méthodes*

# *Chapitre I : Matériels et méthodes*

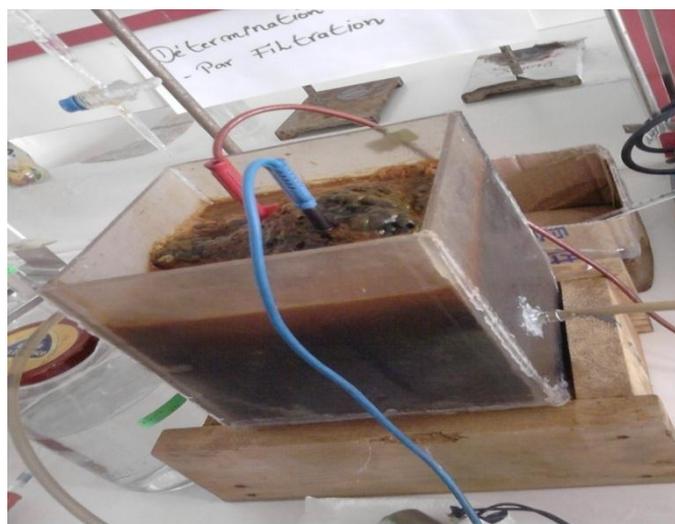
## **Introduction :**

Nous présentons dans ce chapitre l'exemple d'application du procédé de l'électrocoagulation à petite échelle réalisée dans un laboratoire et nous exposerons ainsi le matériel utilisé. Plusieurs montages existent, nous pouvons réaliser le procédé de l'électrocoagulation soit on utilisant l'agitation magnétique ou un réacteur électrochimique, dans tous les cas ce procédé se base sur un seul principe électrochimique qui est le phénomène de l'électrolyse.

## **1. Description du montage :**

### **1.1. Le réacteur électrochimique :**

Au cours de cette étude nous avons utilisé un réacteur électrochimique d'un volume de trois litres où il circule l'effluent à traiter, et disposent les électrodes en fer et l'aluminium. Ce réacteur est en plexiglas, il a une forme d'un parallélépipède qui favorise le phénomène de décantation de boues formées; ses dimensions varient successivement entre longueur, largeur et hauteur ; 15, 15 et 13 cm. Dans ce réacteur elles sont produites toutes les réactions chimiques qui peuvent y avoir lieu au moyen des électrodes bipolaires en fer planes et parallèles séparées d'une distance indiquée de 1 cm.



*Figure II.1.1. Réacteur électrochimique.*

## 1.2. La pompe péristaltique :

La pompe péristaltique est de marque EHEIM de type 1030, série 84122 qui assure la circulation de l'effluent dans le circuit de traitement. Nous avons travaillé avec un débit de 150 ml/mn dans tout notre travail.

## 1.3. Générateur de courant continu :

Un générateur du courant continu pour imposer le phénomène de l'électrolyse. Le générateur utilisé est de marque MCP de type M10-SP-303 E qui délivre une tension continu maximale de 30 V et une intensité maximale égale à 3.5 A.



*Figure II.1.2. Générateur de courant continu.*

## 1.4. Les plaques d'électrodes :

Pour les électrodes nous avons utilisé deux types de matériaux :

- L'aluminium qui est un alliage à très forte teneur en aluminium 92 %, contenant en plus du cuivre et du magnésium.
- Un acier doux d'usage courant dont la teneur en carbone est d'environ 0.3 % et celle du fer d'environ 99.7 %.

Les deux électrodes peuvent former des oxydes de métal  $Fe_3O_4$  et  $Al_2O_3$  qui les protègent lorsqu'elles sont exposées à l'air. Ces deux formes sont aussi les oxydes de protection lorsque les métaux se trouvent plongés dans l'effluent assez longtemps sans réaction électrochimique. Néanmoins en présence d'ions chlorures, cette relative passivation n'a plus lieu et la corrosion des électrodes se produit.



### 2.3. Mesure de la DCO :

L'appareil utilisé pour la mesure de la DCO est WTW, de type CR 3200 (Germany).



*Figure II .I.5. DCOmètre.*

### 2.4. Identification de chrome hexavalent :

La méthode au 1.5-Diphenylcarbazide est utilisée pour le dosage du Cr(VI). nous avons préparé 250 mg de Diphenylcarbazide dans 50 ml d'acétone, et nous l'avons gardé dans un flacon sombre jusqu'à la décoloration et puis l'utiliser. L'ajout de 0.2 ml de cette solution à 10 ml de l'échantillon que l'on désire analyser donne une couleur mauve vers le rose là en cas de fortes concentrations de chrome sinon la couleur est presque transparente que l'on analyse ensuite par spectrométrie d'absorption à 540 nm et à chaque absorbance de l'échantillon, on se référant à la droite d'étalonnage ou à l'équation correspondante représentée à l'annexe pour déterminer la concentration en chrome (VI) des différents échantillons.

### 2.5. Caractérisation des floes récupérés :

Au cours de cette étude, nous avons eu recours à une caractérisation et une mesure de la masse des floes formés pendant l'électrocoagulation. Le contenu du réacteur (3 L) a totalement été filtré immédiatement après l'arrêt de l'électrocoagulation à l'aide d'un filtre en cellulose de 0.2  $\mu$ m.

La boue ainsi récupérée sur le filtre est placée dans une étuve à 80 °C pendant 3 heures, durée jugée suffisante pour sécher totalement le floc filtré puis calciné à 900 °C pendant 2 heures. Les floes, ainsi récupérés, ont fait l'objet d'une visualisation par microscope à balayage électronique (MEB); un appareil de la compagnie FEI marque Quanta 200 a été utilisé.

## *Chapitre II : Résultats et discussions*

## *Chapitre II : Résultats et discussions*

### **Introduction :**

Chaque procédé de traitement a des facteurs le favorisant et d'autre le léisant, de même l'électrocoagulation présente une affinité à quelques paramètres que d'autres, et pour illustrer cette déférence ; nous appliquerons l'électrocoagulation à l'élimination du Cr(VI) sur un rejet réel ; nous prenons l'exemple d'un rejet industriel qui est celui de l'entreprise ENIEM Oued Aissi, au cours de cette application nous nous intéressons à faire varier quelques paramètres qui ont une influence sur le procédé de traitement.

Le suivi de taux de l'élimination de chrome (VI) a été régulièrement réalisé en prélevons à chaque intervalle de temps un volume de 25 ml de l'effluent traité puis filtrer dans un papier filtre médium et analyser pour identifier la quantité de chrome non éliminer. Afin d'éviter le phénomène de passivation des électrodes, elles ont été préalablement nettoyées et séchées, ensuite pesées. Les expériences sont effectuées à température ambiante, soit 25 °C environ.

Les paramètres à qui nous nous sommes intéressés sont : La densité de courant, la variation de la conductivité, le pH initial de la solution, la concentration initiale de la solution, la distance inter-électrodes, le nombre d'électrodes.

L'efficacité de traitement par Electrocoagulation a été étudiée quant à la réduction de Cr(VI) en utilisant des électrodes en fer, À la différence de ce dernier, des électrodes en aluminium sont avérées insuffisantes pour l'élimination de Cr(VI) [51]. Le fonctionnement de processus d'électrocoagulation est affecté par plusieurs paramètres, tels que des matériaux d'électrode, pH initial et densité de courant. Afin d'augmenter les exécutions de processus, les effets de ces paramètres ont été explorés [51].

## 1. Caractéristiques de l'effluent :

Les principales caractéristiques de l'effluent sont résumées dans le tableau suivant :

Caractéristiques de l'effluent	Leurs valeurs
[Cr(VI)]	75 mg/L
pH	6.32
Conductivité	1036 S/cm
DCO	362 mg O <sub>2</sub> /L
Aspect	jaunâtre

*Tableau II.II.1. Caractéristiques de l'effluent.*

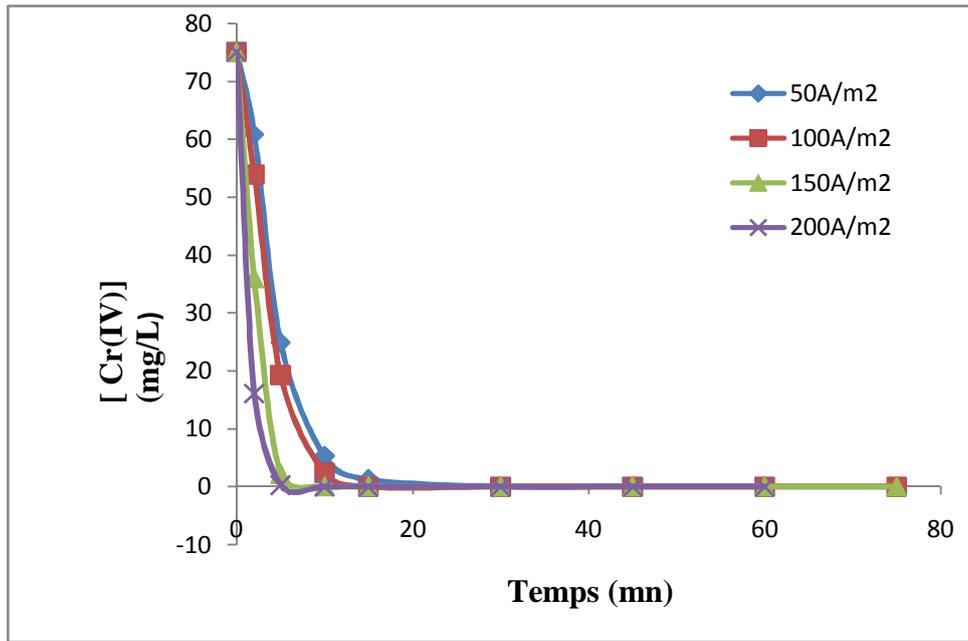
## 2. L'électrocoagulation appliquée à une électrode de fer :

### 2.1. Influence de la densité de courant :

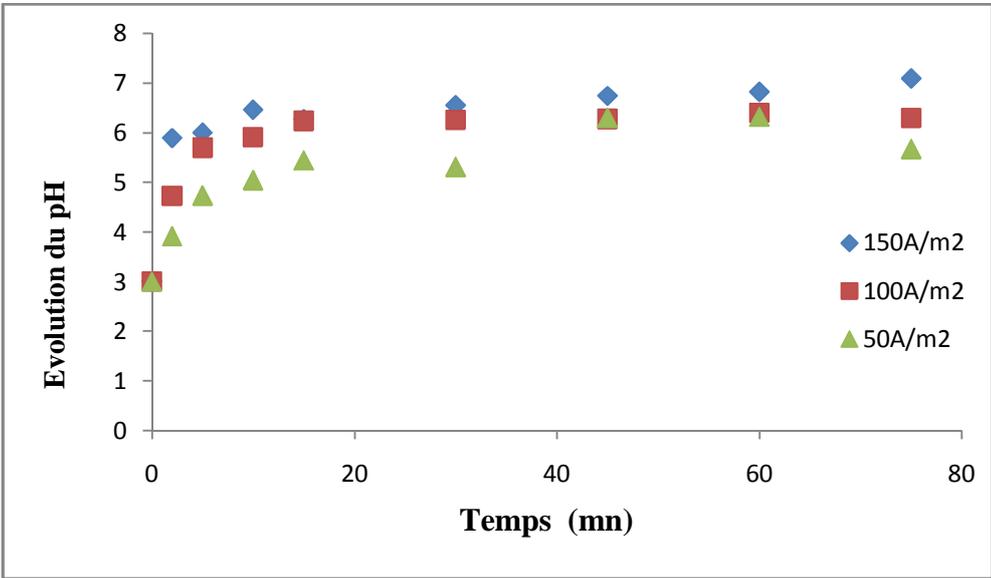
Dans tous les processus électrochimiques, la densité de courant est un paramètre très important [51]. L'effet de la densité de courant à l'enlèvement de Cr(VI) a été suivi en le faisant varier entre 50 A/m<sup>2</sup>, 100 A/m<sup>2</sup>, 150 A/m<sup>2</sup> et 200 A/m<sup>2</sup>, en gardant les autres paramètres constants :

- La concentration du rejet est de 75 mg/L.
- La distance inter-électrode est de 1 cm.
- pH=3.
- Conductivité est de 2.6 mS/cm.
- Nombre d'électrodes de 4.

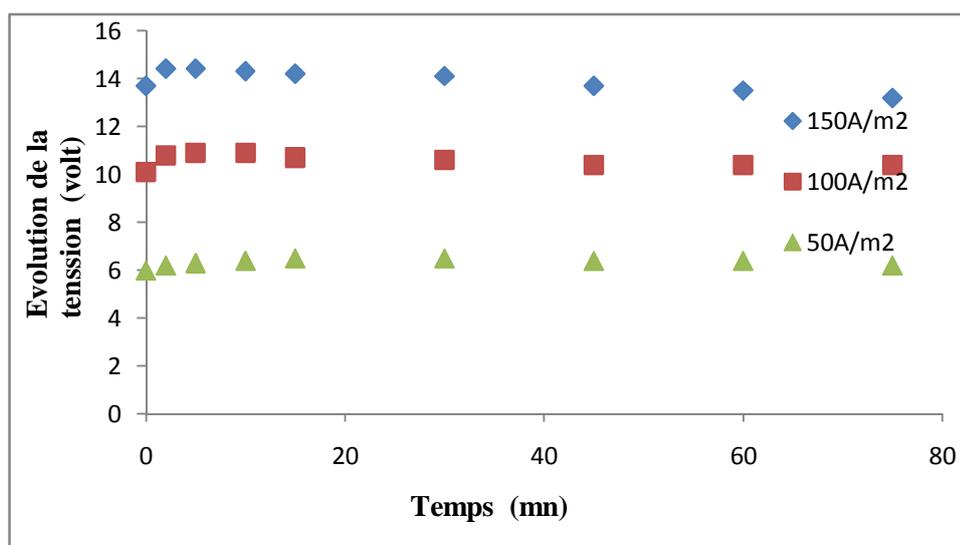
Les résultats obtenus sont représentés dans les graphes qui suivent :



**Figure II.II.1. Effet de la densité de courant.**  
*pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.*



**Figure II.II.2. Evolution de pH.**  
*pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.*

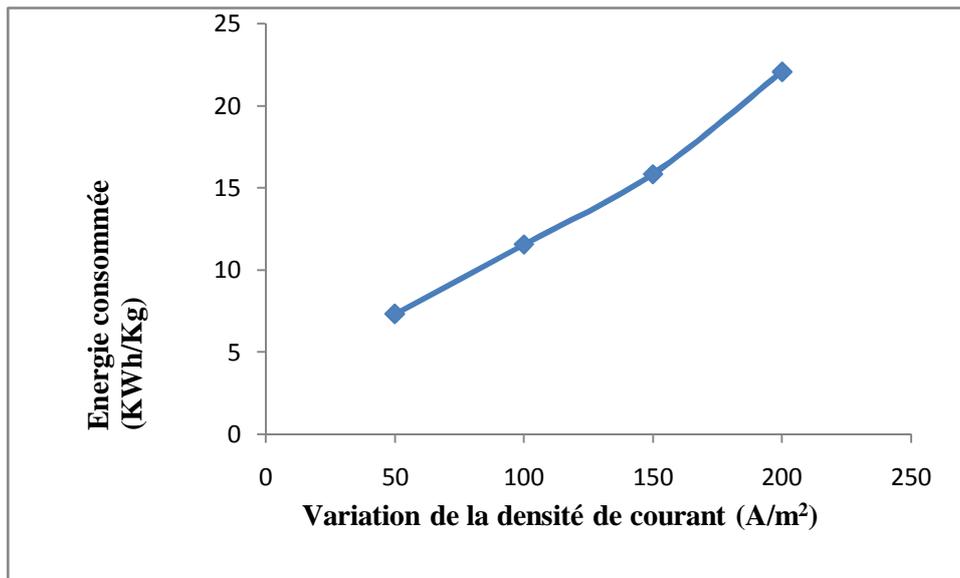


**Figure II.II.3. Evolution de la tension (Volt).**  
*pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.*

La Figure II.II.3. Montre que la tension évolue très peu; elle augmente légèrement puis se stabilise au alentour de la tension initiale.

D'après la Figure II.II.1, nous remarquons que les taux d'élimination du Cr(VI) obtenue atteignent dans tous les cas les 100 %, cependant avec des cinétiques sensiblement différentes. L'augmentation de la densité de courant fait augmenter la vitesse de transport des ions qui détruit la couche compacte formée à la surface des électrodes et ainsi augmenter la quantité d'hydroxyde métallique formé qui jouera le rôle du coagulant [52].

Nous remarquons ainsi que la valeur limite de chargement en chrome(VI) (0.1 mg/L) est atteinte pour les différentes valeurs de densité de courant. Toutefois, le temps nécessaire d'électrocoagulation  $t_{EC}$  pour atteindre cette valeur passe de 30 mn à 10 mn lorsque la densité de courant augmente de 50 A/m<sup>2</sup> à 200 A/m<sup>2</sup>.



**Figure II.II.4. Influence de la densité de courant  $j$  sur les consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.  $[Cr(VI)] = 75 \text{ mg/L}$ ,  $pH \text{ initial} = 3$ ,  $Conductivité = 2.6 \text{ mS/cm}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $N = 4$ .**

Nous avons aussi étudié l'effet de la consommation énergétique par gramme de chrome éliminé en fonction de la densité de courant (figure II.II.4). La consommation d'énergie au cours de l'électrocoagulation varie en fonction du produit  $U I t$  [53].

D'autre part une densité de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction [54], elle conduit à une consommation élevée de l'énergie par l'effet de joule. Il serait donc intéressant de travailler à des densités de courant peu élevées.

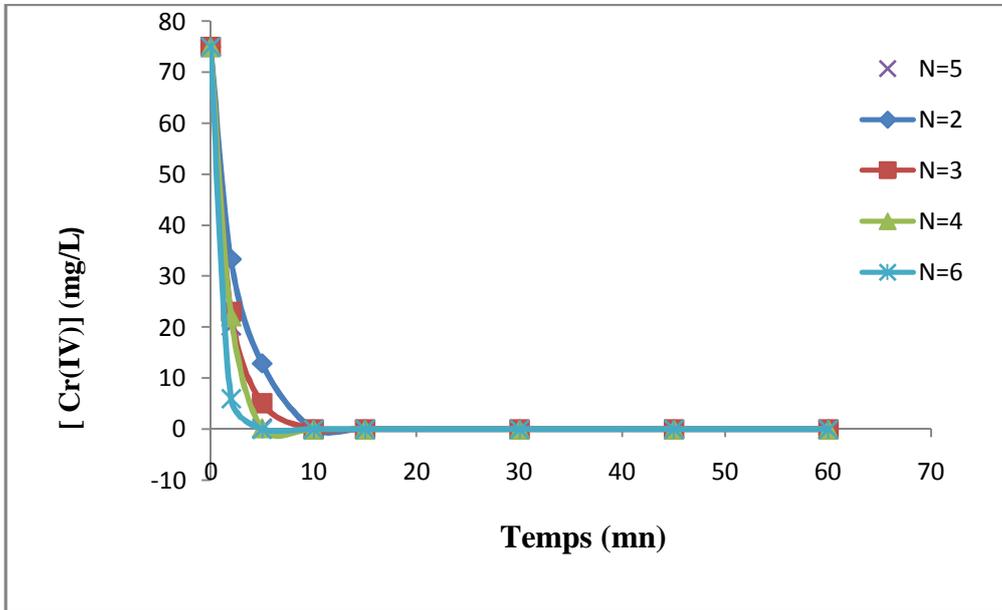
## 2.2. Influence du nombre d'électrodes :

Afin d'étudier l'influence du nombre d'électrodes sur le taux d'élimination du Cr(VI), nous avons été amené à procéder à la série de manipulation dont les conditions opératoires ont été fixé de la façon suivante :

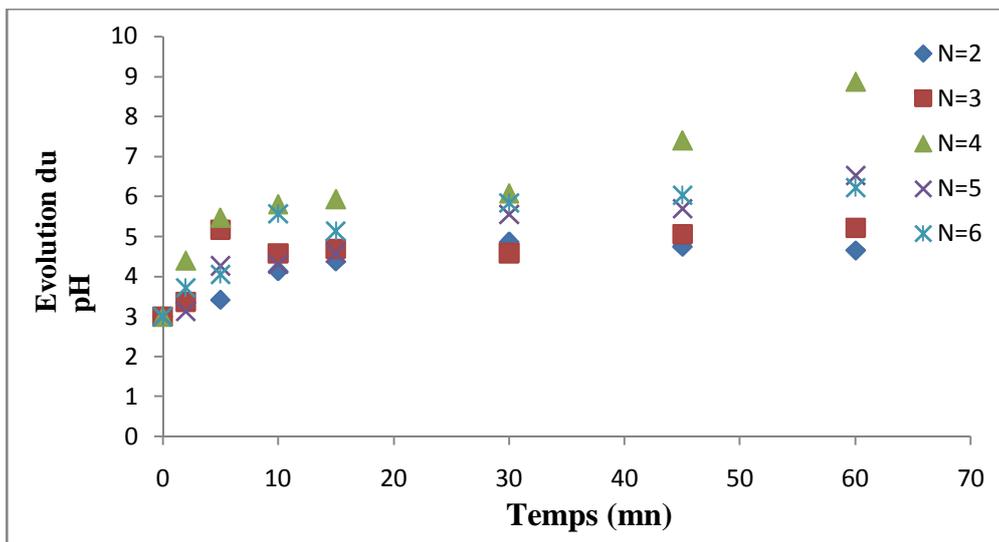
- La concentration du rejet est de 75 mg/L.
- La distance inter-électrode est de 1 cm.
- Densité de courant 200 A/m<sup>2</sup>.
- Conductivité est de 2.6 mS/cm.

- pH= 3.
- Nombre d'électrodes de 2 à 6.

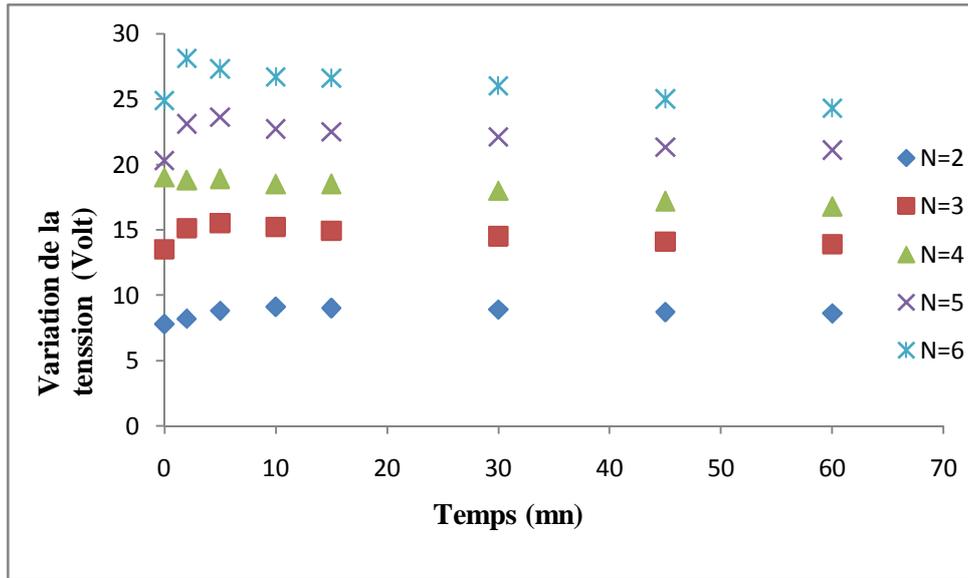
Et nous avons obtenu les résultats suivants :



**Figure II.II.5. Influence de la variation du nombre d'électrodes.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH = 3.*



**Figure II.II.6. Evolution du pH.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH*



**Figure II.II.7 Evolution de la tension (Volt).**

**Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm.**

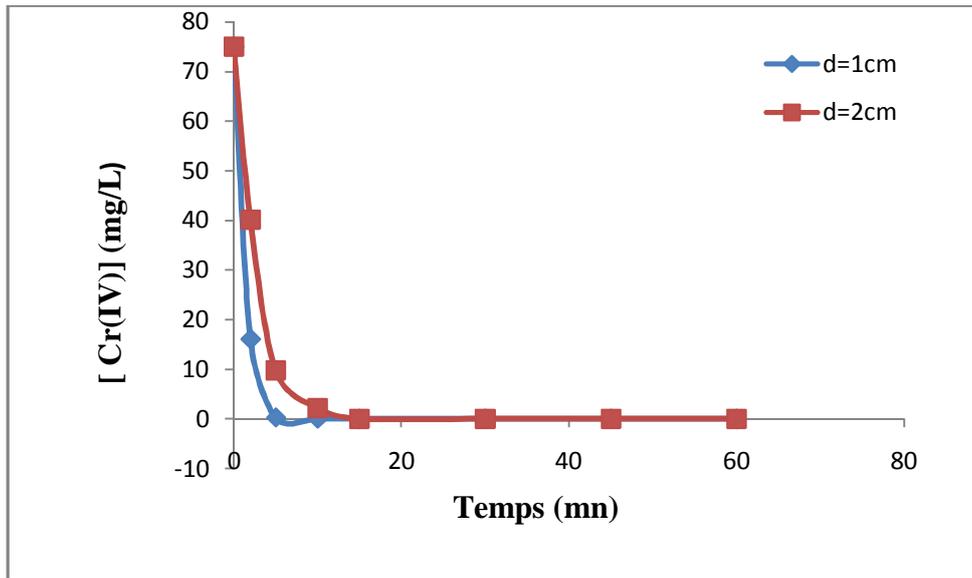
Les résultats obtenus montrent que l'ajout de nouvelles électrodes apporte un gain appréciable sur la cinétique d'EC, par exemple l'utilisation de 6 électrodes au lieu de 2 fait réduire le temps d'élimination de chrome Cr(VI) de 10 à 2 mn; temps nécessaire pour une élimination totale, cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface d'électrodes exposées à la solution ainsi la distribution des coagulants est plus importante, cela se produit sans consommation supplémentaire de courant et donc moins d'énergie consommée.

### 2.3. Influence de la distance inter-électrodes :

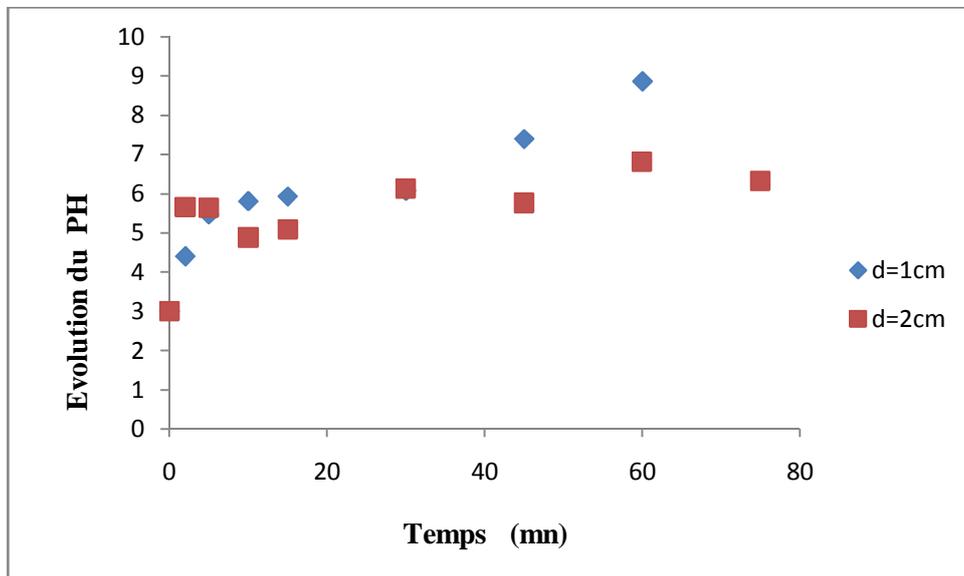
Afin d'étudier l'influence de la distance inter-électrodes sur la cinétique de l'EC, nous faisons varier la distance entre 1 et 2 cm, en gardant les autres paramètres constants :

- La concentration du rejet est de 75 mg/L.
- Densité de courant 200 A/m<sup>2</sup>
- Conductivité est de 2.6 mS/cm.
- pH= 3.
- Nombre d'électrodes de 4.

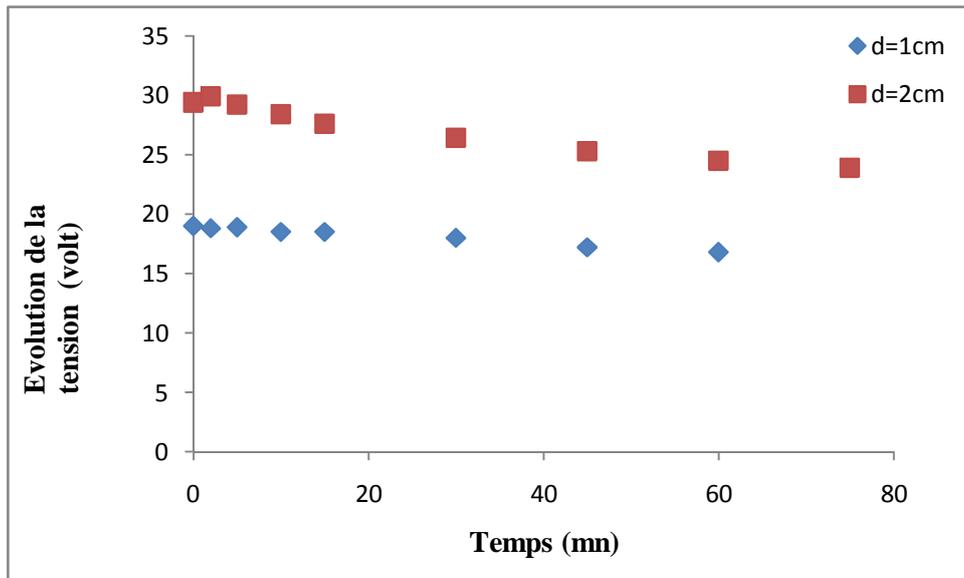
Et nous avons obtenu les résultats suivants :



**Figure II.II.8. Effet de la distance inter électrode.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*

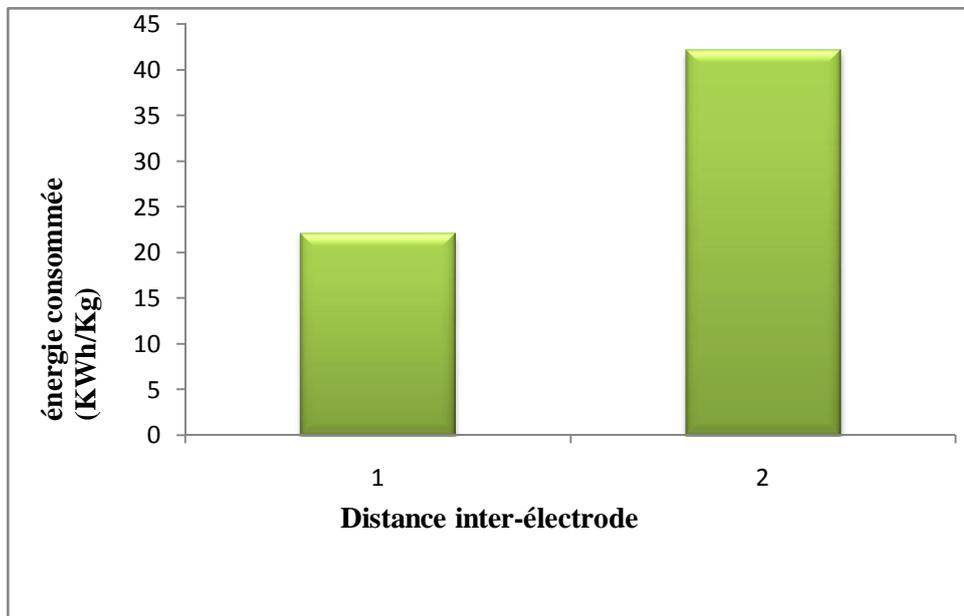


**Figure II.II.9. Effet de la distance inter électrode.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*



**Figure II.II.10. Effet de la distance inter électrode.**

*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*



**Figure II.II.11. Effet de la distance inter-électrode sur la l'énergie**

*consommée. Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*

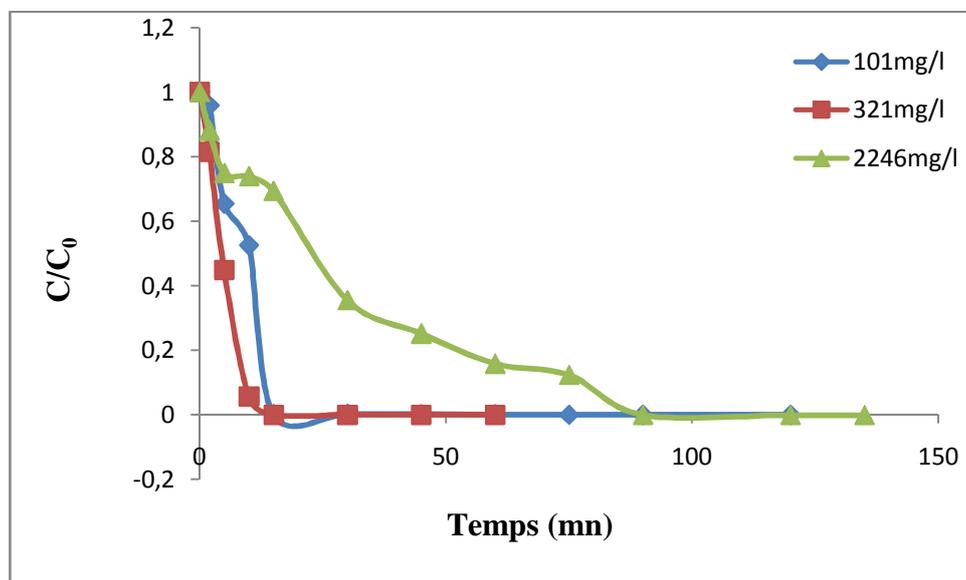
Selon les résultats (Figure II.II.8), nous observons que la cinétique de l'EC est plus favorisée avec une distance de 1 cm que 2 cm, en effet l'augmentation de distance interélectrodes fait diminuer la vitesse de transport de courant en augmentant la résistance de la solution et d'après cette équation :  $E=RI$  ou  $E$  (volt) est le potentiel électrique,  $R$  (ohm) est la résistance de la solution et  $I$  (ampère) est le courant électrique; si la résistance augmente le courant diminue et cela pour maintenir le potentiel constant.

## 2.4. Influence de la teneur initiale en chrome :

Pour déterminer l'effet de la concentration initiale en chrome(VI) nous avons ramené des échantillons à différentes concentrations et nous avons gardé les paramètres suivants constants :

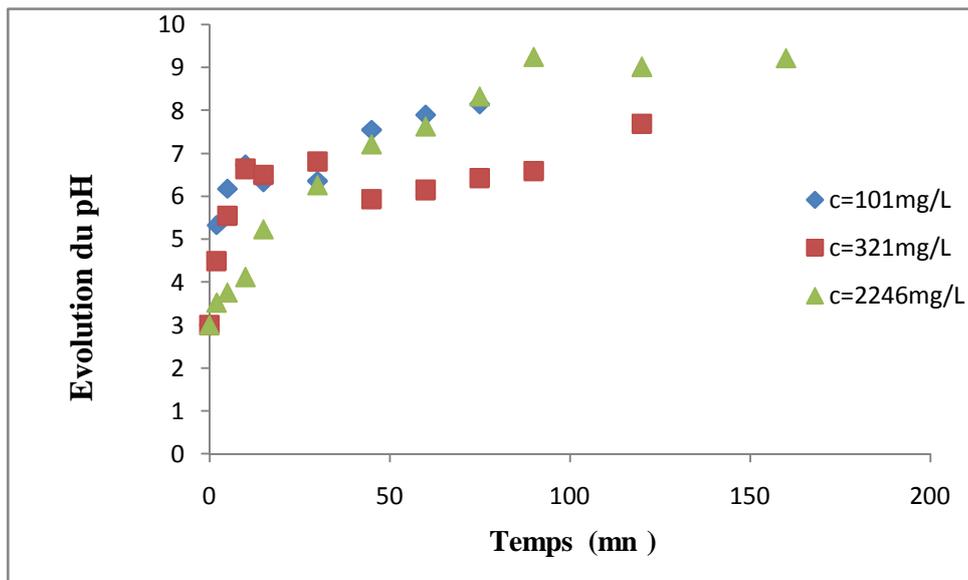
- Densité de courant  $200 \text{ A/m}^2$ .
- Conductivité est de  $2.6 \text{ mS/cm}$ .
- $\text{pH} = 3$ .
- Nombre d'électrodes de 4.
- Distance interélectrode =  $1 \text{ cm}$ .

Les résultats ont été représentés dans les courbes qui suivent :

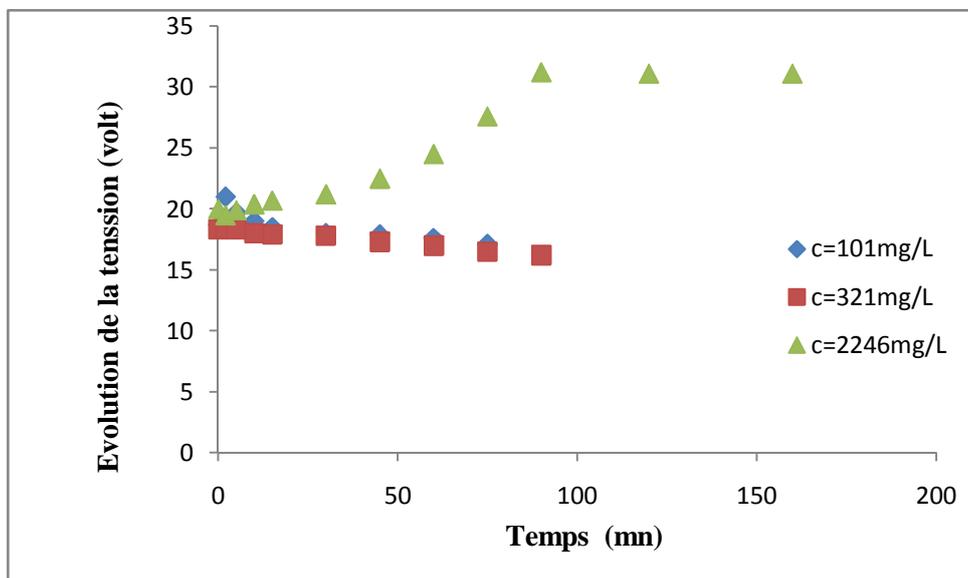


*Figure II.II.12. influence de la variation de la concentration.*

*Densité du courant =  $200 \text{ A/m}^2$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $N = 4$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ .*

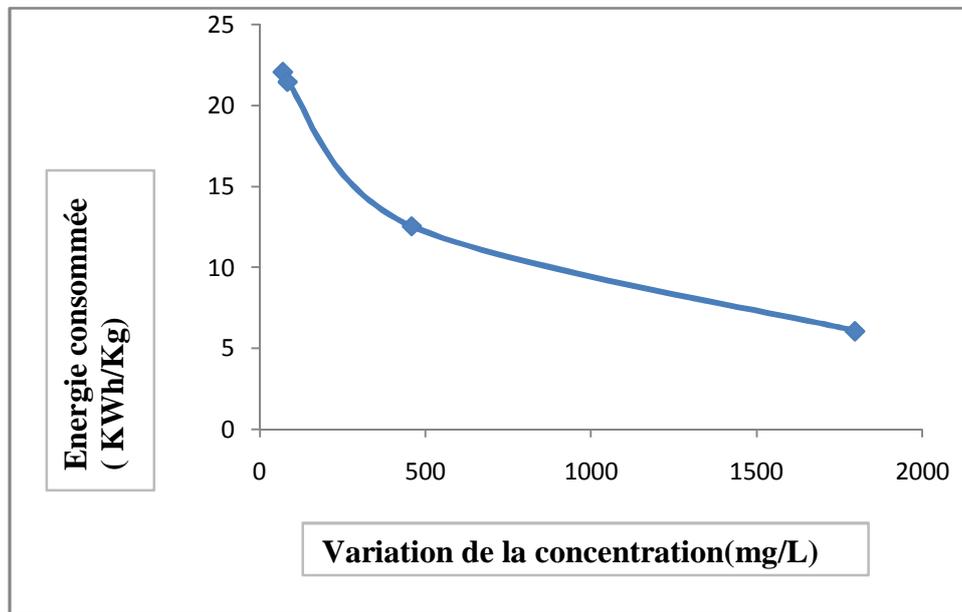


*Figure II.II.13. Effet de la variation de la concentration.  
Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4, d = 1 cm.*



*Figure II.II.14. Effet de la variation de la concentration.  
Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4, d = 1 cm.*

Suivant la cinétique d'élimination de chrome(VI) pour les différentes concentrations on remarque que le temps d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration en chrome(VI) en raison de l'insuffisance en ions hydroxyles et en ions métalliques produits par les électrodes [55].

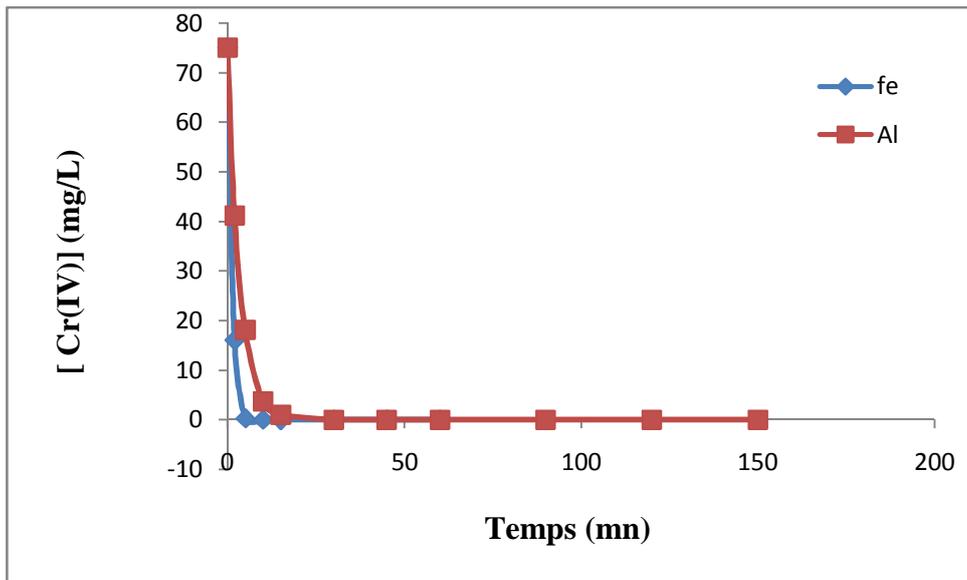


*Figure II.II.15. Influence de la variation de la concentration initiale en chrome sur les consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. pH initial = 3, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4, j = 200 A/m<sup>2</sup>.*

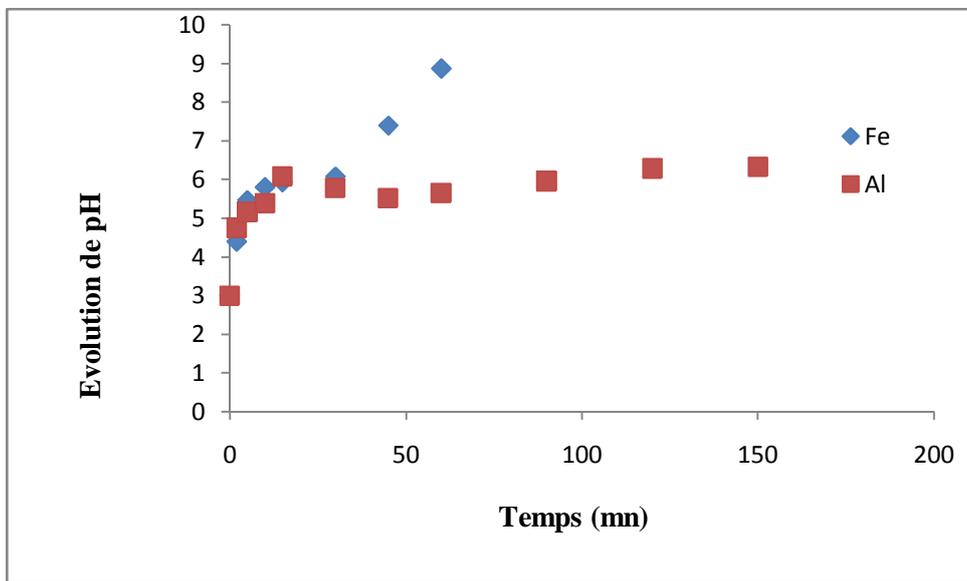
Nous remarquons une diminution d'énergie consommée avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome(VI); et cette diminution en énergie peut être expliquée par le fait que la présence excessive du chrome qui favorise la formation de floccs, ce qui facilite son élimination.

## 2.5. Influence des matériaux aux électrodes :

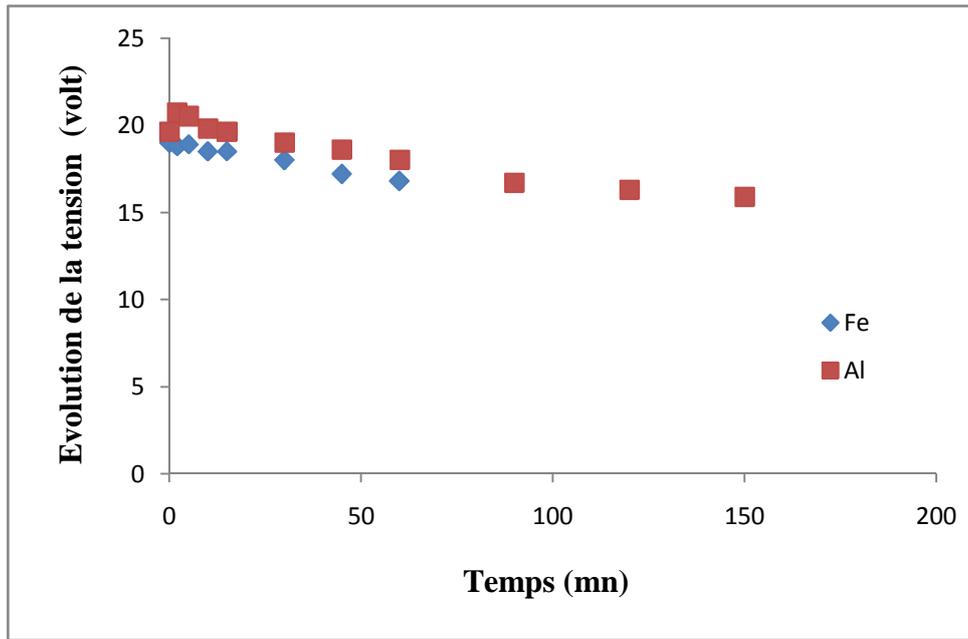
Pour élucider la différence observer due à la nature de l'électrode, nous faisons une comparaison et nous appliqueront toutes les conditions optimales à une électrode d'aluminium, les résultats ont été représenté dans les figures suivantes :



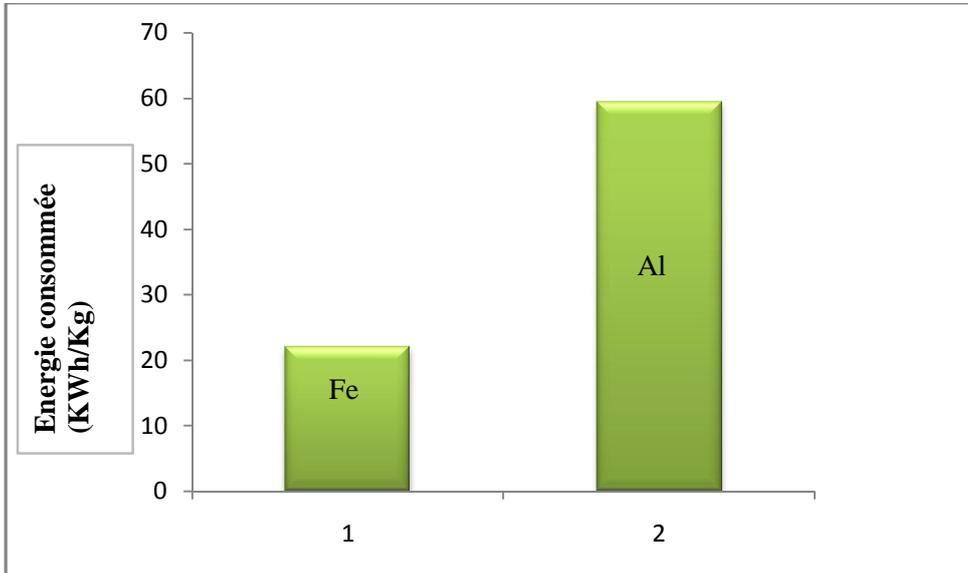
**Figure II.II.16. Effet des matériaux des électrodes.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*



**Figure II.II.17. Effet des matériaux des électrodes.**  
*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*



*Figure II.II.18. Effet des matériaux des électrodes.  
Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*



*Figure II.II.19. Effet des matériaux aux électrodes sur l'énergie consommée. Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, pH = 3, N = 4.*

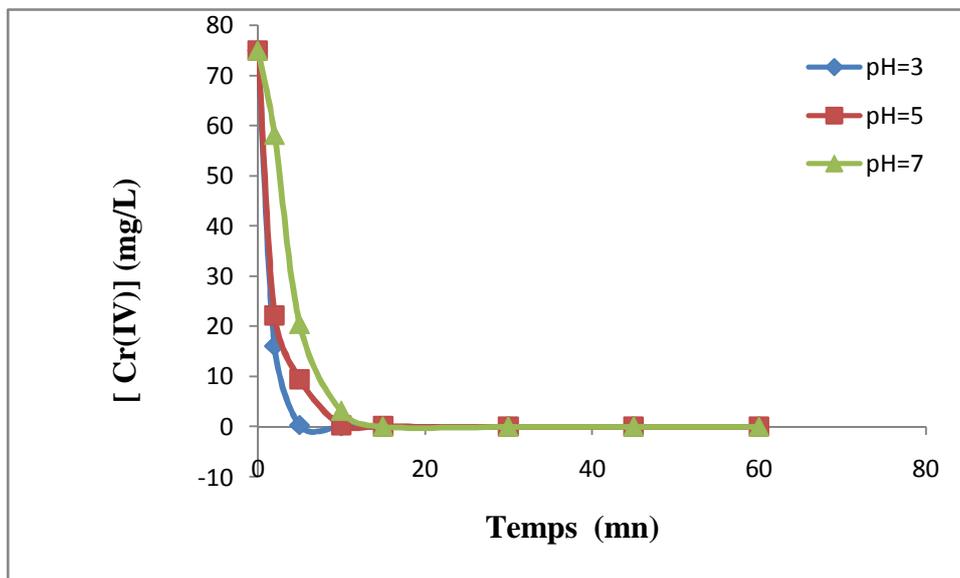
Les résultats obtenus avec les électrodes de fer sont meilleurs que ceux obtenus dans le cas de l'aluminium. En effet pour éliminer 99 % de Cr(VI), seulement 5 minutes sont nécessaires, alors qu'il en faut 10 minutes dans le cas de l'aluminium.

## 2.6. Influence du pH initial :

Afin d'étudier l'influence du pH sur le taux d'élimination du Cr(VI), nous faisons varier le PH de l'effluent de 3 à 7 en tenant les autres paramètres constants :

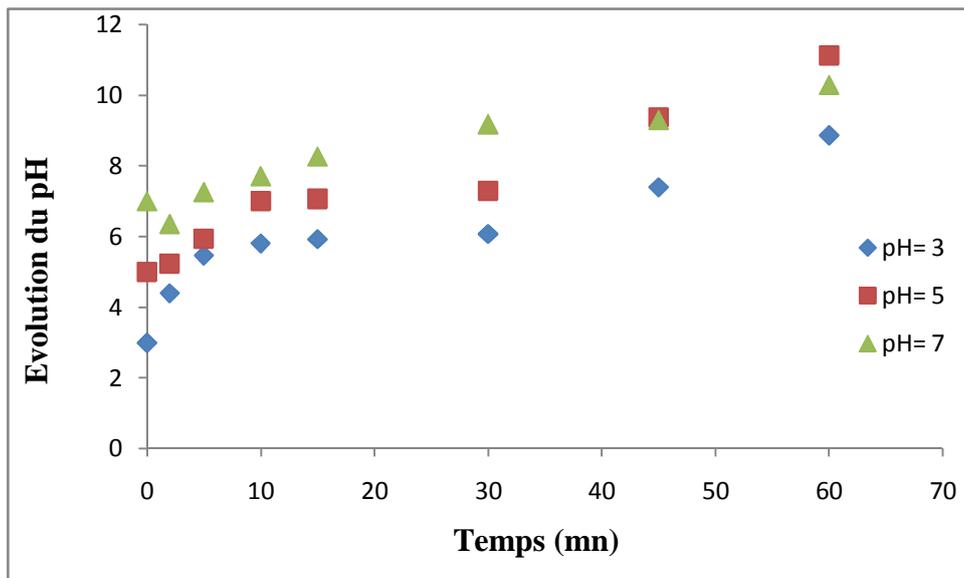
- La concentration du rejet est de 75 mg/L.
- La distance inter-électrode est de 1cm.
- Densité de courant  $200 \text{ A/m}^2$ .
- Conductivité est de  $2.6 \text{ mS/cm}$ .
- Nombre d'électrodes de 4.

Nous avons obtenu les courbes suivantes :

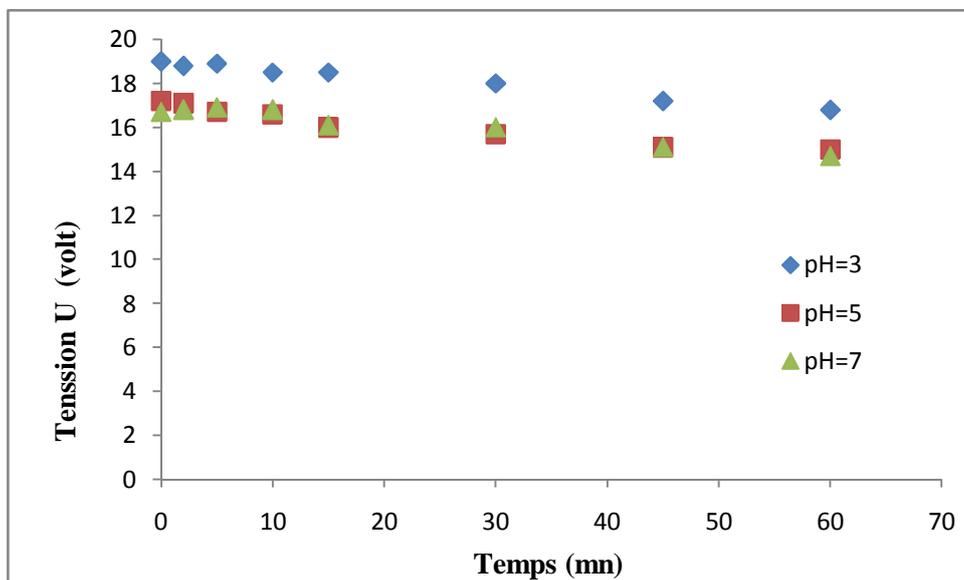


*Figure II.II.20. Effet de la variation du pH.*

*Densité du courant =  $200 \text{ A/m}^2$ , Conductivité =  $2.6 \text{ mS/cm}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ .*



*Figure II.II.21. Evolution du pH. Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>,  
Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.*



*Figure II.II.22. Evolution de la tension (Volt).  
Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, Conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.*

Comme il a été bien identifié, le pH du milieu traité joue le rôle major dans le processus d'électrocoagulation. Selon le diagramme de Pourbaix de Cr la réduction de Cr(VI) à Cr(III) est thermodynamiquement favorisée dans des conditions acides dues à une augmentation de son potentiel standard avec la concentration en proton [51].

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination du Cr(VI) est beaucoup plus favorisé à des pH plus acides, après 5 min de traitement on atteint 99 % à pH = 3.88 % à pH = 5 et 82 % à pH = 7. Cela peut être expliqué par la formation d'ions  $Fe^{3+}$  selon le diagramme de Pourbaix du fer qui justifie son prédominance à ce pH et donc formation de  $Fe(OH)_3$  selon la réaction suivante :



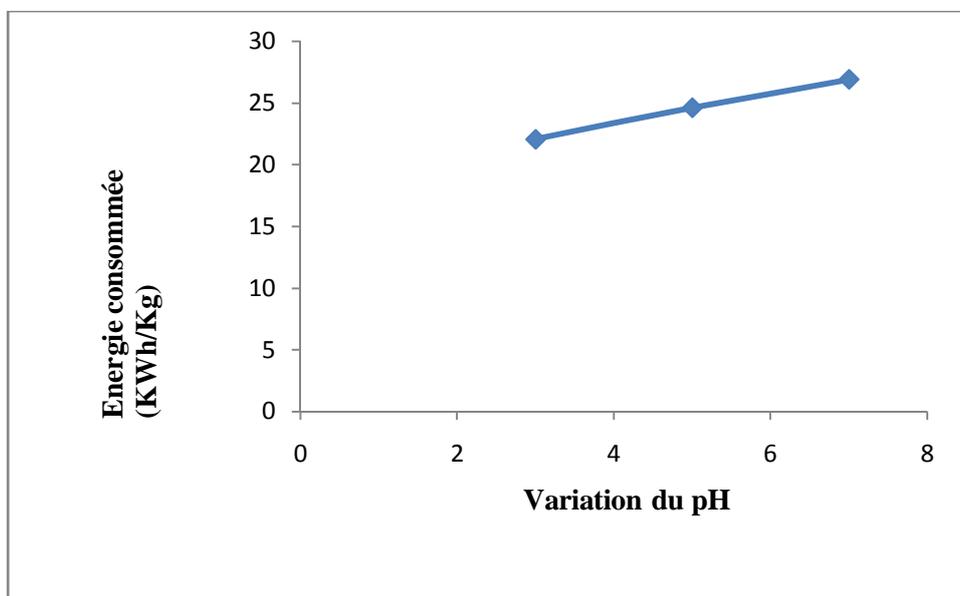
Ainsi réduction du Cr(VI) :



Suivi d'une précipitation :



Nous observons aussi que le pH du milieu évolue pendant le processus, et atteint des pH basiques cela est dû à la formation des hydroxydes métalliques au cours de traitement [50].



**Figure II.II.23. Influence de la variation du pH sur les consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.**

**$[Cr(VI)] = 75 \text{ mg/L}$ , Conductivité =  $2.6 \text{ mS/cm}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $N = 4$ ,  $j = 200 \text{ A/m}^2$ .**

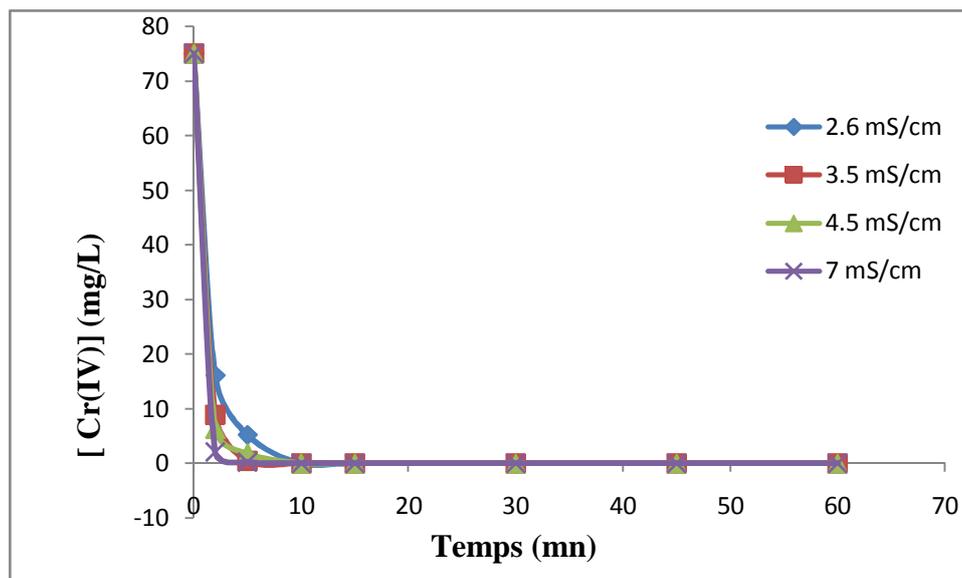
Au faible pH, l'élimination du chrome se fait d'une manière très efficace, au cours de traitement l'énergie consommée augmente en fonction du pH.

## 2.7. Influence de la variation de la conductivité :

Afin d'étudier l'effet de la conductivité de l'effluent sur la cinétique de l'électrocoagulation. Nous faisons varier la conductivité de la solution; en tenant les autres paramètres constants :

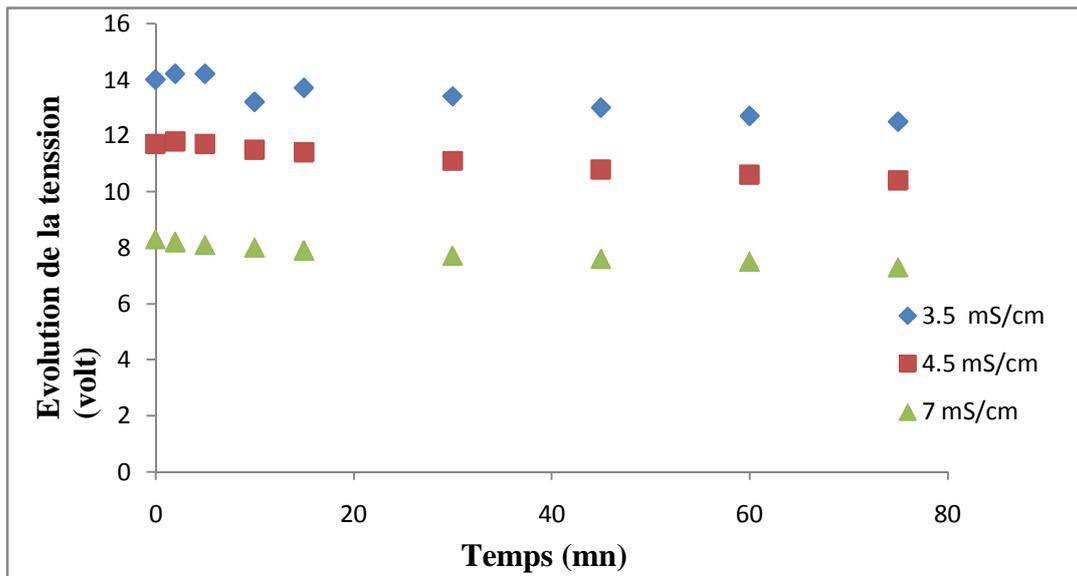
- La concentration du rejet est de 75 mg/L.
- La distance inter-électrode est de 1 cm.
- Densité de courant 200 A/m<sup>2</sup>.
- Le pH = 3.
- Nombre d'électrodes de 4.

Nous avons obtenu les courbes suivantes :

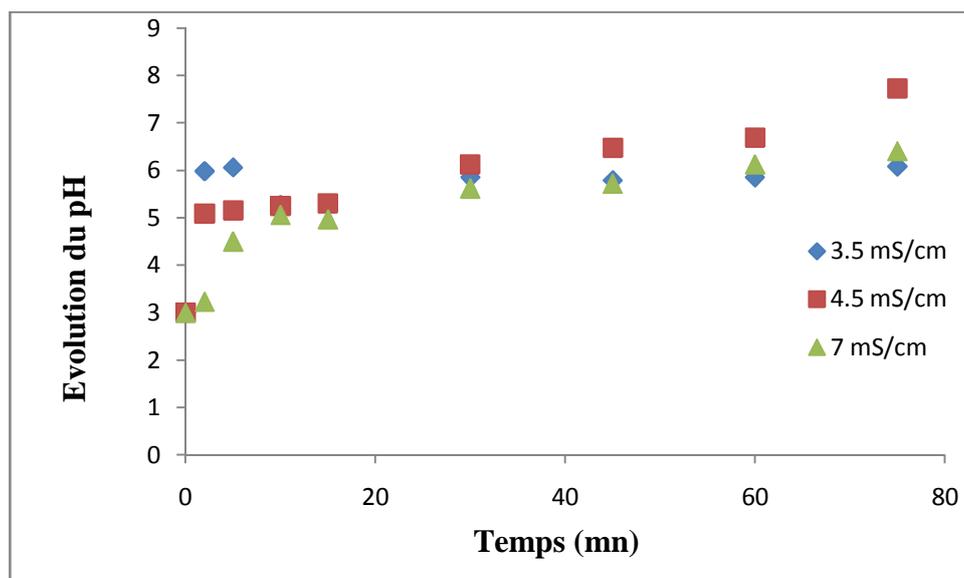


*Figure II.II.24. Effet de la conductivité (mS/cm).*

*Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, d = 1 cm, pH = 3, N = 4.*



**Figure II.II.25. Effet de la conductivité (mS /cm.)**  
**Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, d = 1 cm, pH = 3, N = 4.**



**Figure II.II.26. Effet de la conductivité (mS /cm.)**  
**Densité du courant = 200 A/m<sup>2</sup>, d = 1 cm, pH = 3, N = 4.**

D'après les courbes obtenues nous observons que la cinétique d'élimination est d'autant plus rapide que la concentration en sels est augmentée. En effet, pour une conductivité de 7 mS/cm le taux

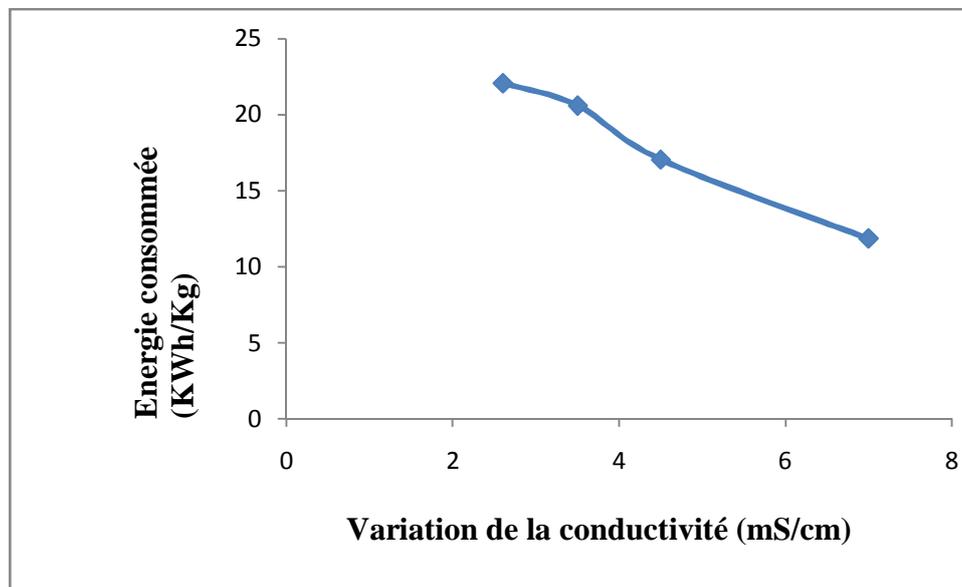
d'élimination atteint les 99 % à  $t = 5$  mn, alors que pour 3.5 et 4.5 mS/cm ce taux est atteint en 10 mn.

L'addition de NaCl augmente la conductivité du milieu, en effet la présence des ions chlorures réduisent au minimum la consommation d'énergie, empêchent la passivation de l'anode de fer et catalysent la dissolution du matériel d'électrode par le phénomène de corrosion ce qui améliore l'efficacité d'EC par l'augmentation de la concentration du coagulant disponible.

Si le potentiel d'anode est suffisamment haut, des réactions secondaires peuvent se produire sur la surface de l'anode, telle que l'oxydation des ions  $\text{Cl}^-$  :



Le gaz chlore produit de l'oxydation des ions de chlore est un oxydant fort favorise les réactions aux électrodes [50].

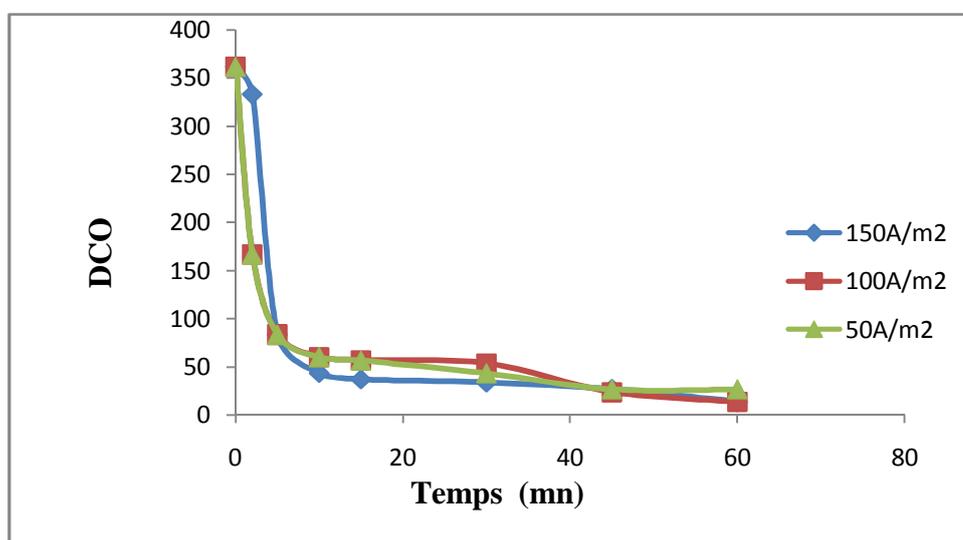


**Figure II.II.27. Influence de la variation de la salinité de l'effluent sur les consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.  $[\text{Cr}(\text{VI})] = 75 \text{ mg/L}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $N = 4$ ,  $j = 200 \text{ A/m}^2$ ,  $\text{pH} = 3$ .**

L'ajout de sel (NaCl) est bénéfique en termes de consommation d'énergie, la concentration en sel augmente et en parallèle diminution de l'énergie consommée, mais en revanche nous avons remarqué qu'il y a surconsommation des électrodes de fer par corrosion. Pour cette raison nous avons fixé la conductivité à une valeur de 2.6 mS/cm, une valeur qui semble optimale en termes de consommation d'énergie ainsi qu'en termes de prévention de la dissolution rapide des électrodes.

### 3. Abattement de la DCO :

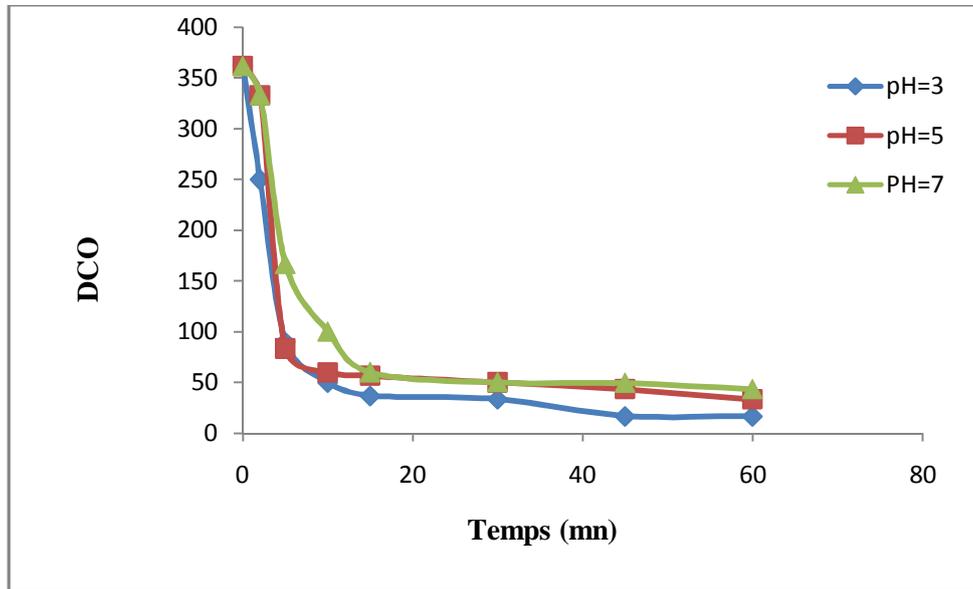
#### 3.1. Densité de courant :



*Figure II.II.28. Influence de la variation de la densité de courant sur l'abattement de la DCO pour une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99 % d'élimination. [Cr(VI)] = 75 mg/L, d = 1 cm, N = 4, conductivité = 2.6 mS/cm, pH=3.*

Pour une densité de courant de 50 A/m<sup>2</sup> l'efficacité d'élimination de la DEMANDE CHIMIQUE D'OXYGÈNE était de 96.31 % de même pour une densité de courant de 100 A/m<sup>2</sup>, augmente ainsi à 98.17 % pour 150 A/m<sup>2</sup>.

### 3.2. Variation du pH :

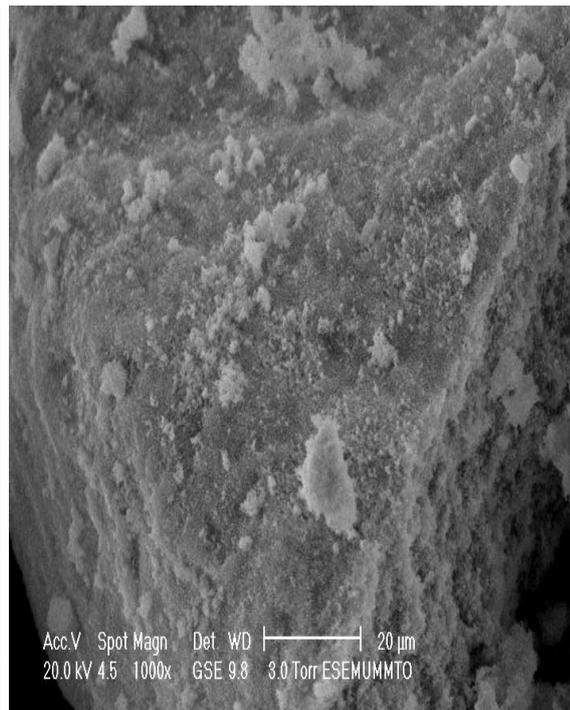
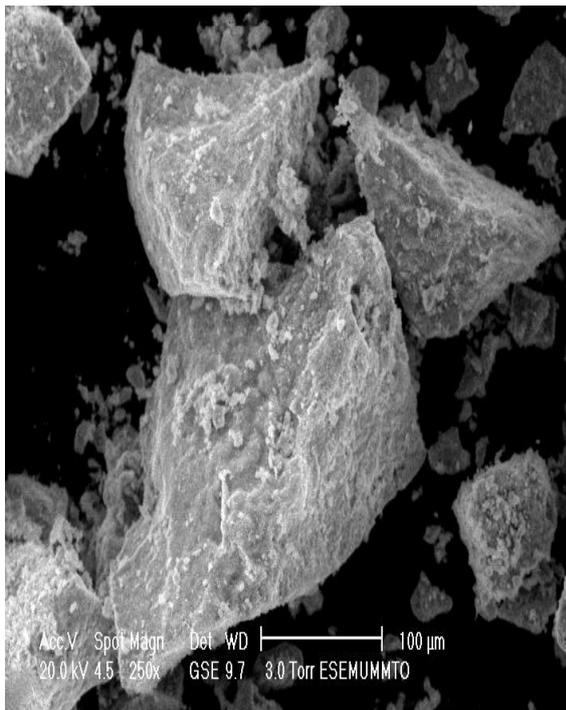
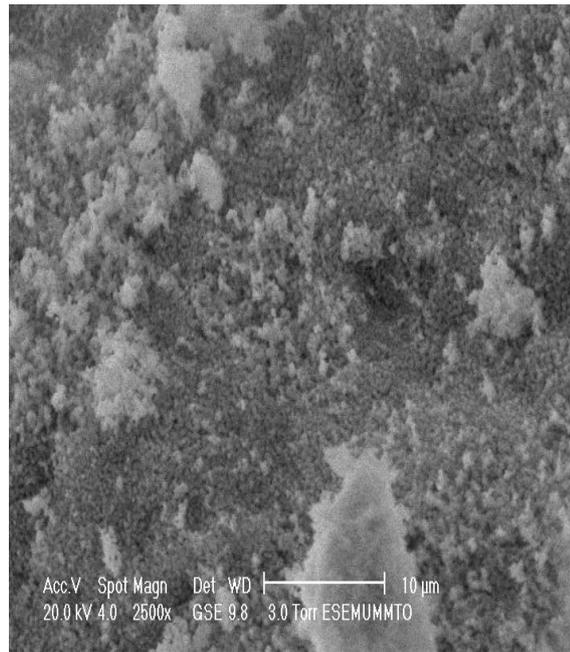
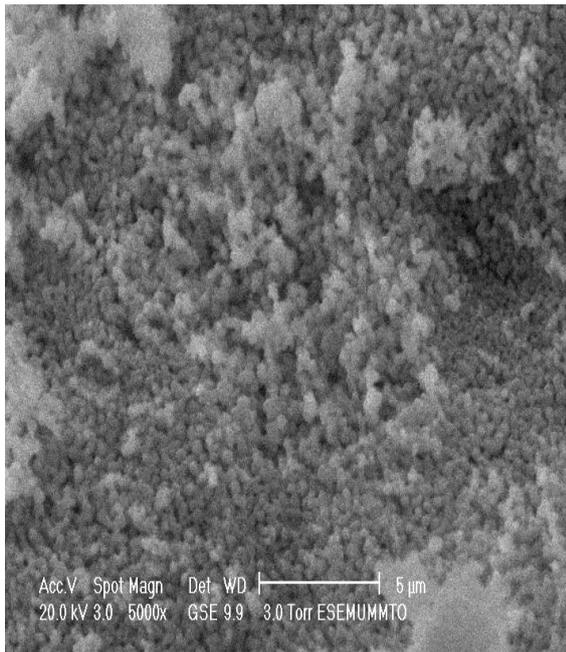


*Figure II.II.29. Influence de la variation du pH de l'effluent sur l'abattement de le DCO pour une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99% d'élimination.  $[Cr(VI)] = 75 \text{ mg/L}$ ,  $t = 1 \text{ cm}$ ,  $N = 4$ ,  $j = 200 \text{ A/m}^2$ ,  $pH = 3$ .*

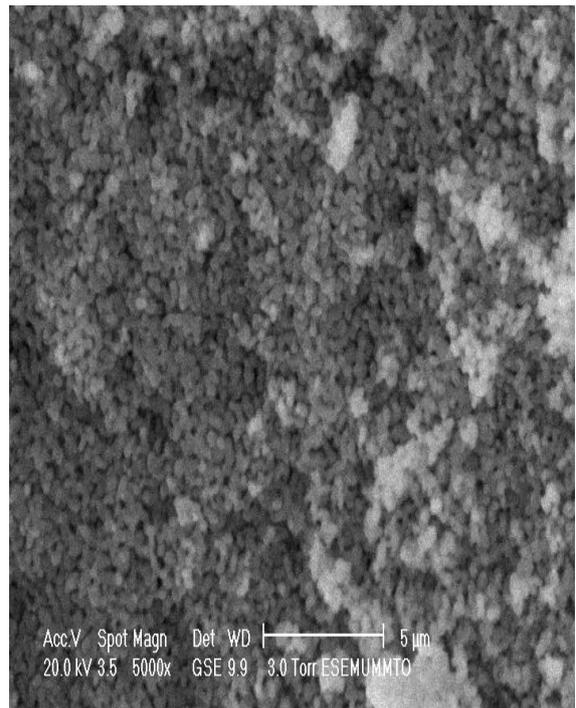
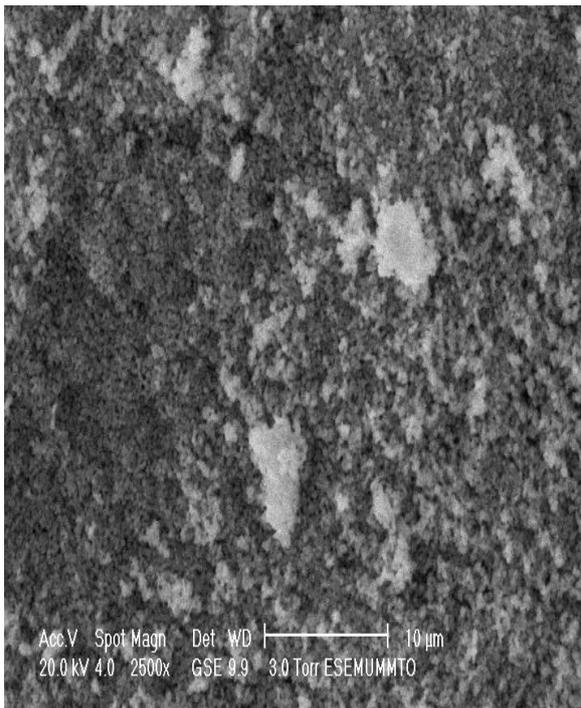
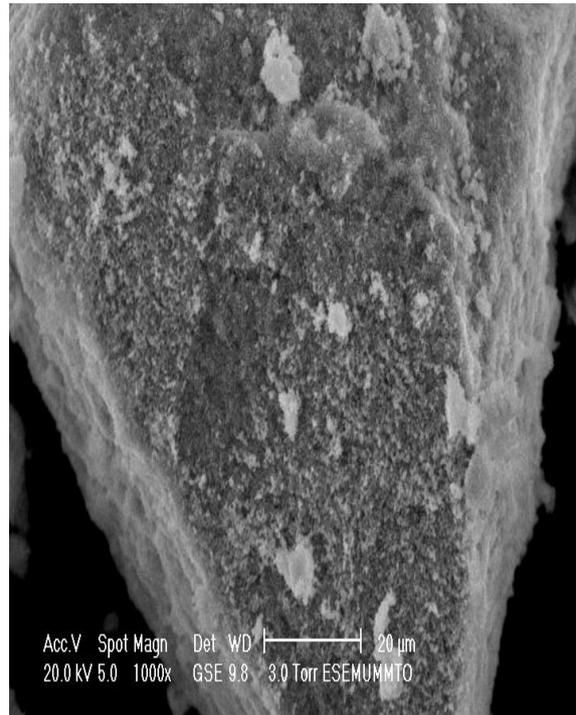
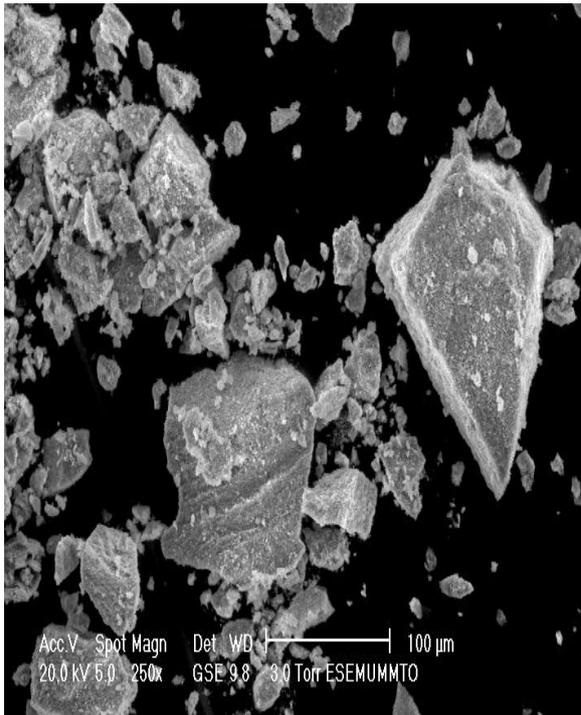
Le taux d'abattement à un  $pH = 7$  est de 88.03 % et de 90.79 % pour un  $pH$  de 5; au  $pH = 3$  le taux d'abattement est de 95.39 %.

### 4. Caractérisation des floes récupérés par Microscope Electronique à Balayage (MEB) :

Pour évaluer les caractéristiques structurales de la boue générée après l'avoir calcinée à  $900^\circ\text{C}$ , des analyses par microscopie électronique à balayage ont été faites. Les figures suivantes représentent la morphologie du précipité produit par le procédé d'électrocoagulation. Les agrégats formés n'ont pas une structure bien définie.



**Figure II.II.30. Visualisation par MEB des flocs récupérés après 60 mn d'EC pour un nombre d'électrode de 6.**



**Figure II.II.31. Visualisation par MEB des floccs récupérés après 60 mn d $\phi$ EC pour un rejet de concentration initiale en chrome (VI) de 321 mg/L.**

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

L'électrocoagulation est un procédé de traitement bien adapté au traitement de différents effluents contenant principalement des métaux lourds nocifs à l'organisme vivant ainsi que des colorants, matière organique et colloïdes, un procédé qui paraît bien satisfaisant par rapport aux autres procédés, du point de vue économique ou même efficacité de traitement ainsi l'atteinte de valeurs limites en un temps minime d'exposition.

Dans la présente étude, nous avons appliqué le procédé d'EC pour le traitement d'un effluent industriel contenant le chrome hexavalent récupéré au niveau de l'ENIEM.

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le processus de déchromatation en appliquant l'électrocoagulation bipolaire (ECB). Nous avons fait varier des paramètres tels que : la densité du courant appliqué, le pH initial du milieu, la salinité de la solution, la charge initiale en chrome et la distance inter-électrodes et le nombre d'électrodes ; influençaient l'efficacité du traitement. L'électrocoagulation s'opère par l'utilisation, le plus souvent, d'électrodes en fer ou en aluminium, nous avons utilisé des électrodes en fer qui s'avère plus efficace par rapport aux électrodes d'aluminium.

La dépense en énergie spécifique est beaucoup plus petite en utilisant les électrodes en fer, elle est estimée au environ de 22.07 KWh/kg contre 59.34 KWh/kg de chrome dans le cas des électrodes en Al. Ainsi qu'à des concentrations faibles en chrome (VI) l'énergie consommée est de 22.07 KWh/kg, cette valeur atteint une valeur de 6.05 KWh/kg pour une concentration plus élevée en chrome hexavalent.

Des études sur l'influence de la distance inter-électrode et le nombre d'électrode, nous ont permis d'obtenir une meilleure efficacité d'élimination du Cr(VI) lorsque la distance inter-électrode est égale à 1 cm et le nombre d'électrodes est de 6.

A l'issue de ce travail, nous avons choisi les conditions optimales du procédé d'électrocoagulation. Des abattements du Cr(VI) ont été marqués pour des densités de courant

élevées ( $j = 200 \text{ A/m}^2$ ), un pH initial de 3, et la conductivité optimale est estimée à environ  $2.6 \text{ mS/cm}$ ; ces paramètres diminuent le temps de traitement ainsi que l'énergie consommée.

Comme illustration nous avons finalisé ce simple travail par la caractérisation des boues récupérées qui ont fait l'objet d'une visualisation par microscope à balayage électronique (MEB).

Les contraintes réglementaire relative à l'environnement obligent actuellement la pluparts des usines à mettre en òuvre un procédé supplémentaire dans leur usines qui leurs permet de se conformer à la loi et protéger au même temps l'environnement. Plusieurs techniques sont actuellement applicables mais le choix est souvent basé sur l'aspect économique ainsi que la facilité d'exécution.

Pour l'ès boues générées, le problème d'occupation d'espace et de risque de dissolution et diffusion de certains ions toxiques incite plusieurs laboratoires à rechercher des traitements adéquats permettant de récupérer des ions et d'effectuer ensuite des épandages sur des terre cultivables.

## *Bibliographie*

## ***Bibliographies***

[1] Fu.Fenglian, Qi .Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters, J. of Environmental Management (2011), 92, 407.

[2] J.M. Farrell, electrochemical methods for waste water and potable water treatment, (2002), 42, 501.

[3] Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, Mounir BENNAJAH, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2007).

[4] Alain Strébelle, L'eau et l'industrie; Centre Tertiaire de l' Arsenal (Agence de l'eau), (2004).

[5] Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, Matias Miguel Salvarredy Aranguren, thèse de doctorat, L'Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2008).

[6] Détermination des métaux lourds dans les eaux usées, épuration par des polymères d'origines naturelles, Marouan GHAOUCH, Université Saint-Joseph, Mémoire de Diplôme de Etudes Approfondies (DEA), (1998).

[7] FERNANE, Farida (2007).

[8] Dr. Markon, Hexavalent Chrome Waste Treatment, (2006), USA.

[9] Impact des métaux lourds sur l'interaction plante /ver de terre /microflore tellurique, Thi My Dung. HUYNH, Thèse de Doctorat, Université Paris est, (2009).

[10] Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, BENDOU Samira, Diplôme de magistère, Université Mohamed bougara Boumerdes,(2009).

[11] Evaluation des impacts de l'irrigation par les eaux usées traitées sur les plantes et les sols du périmètre irrigué d'El Hajeb-Sfax: salinisation, accumulation et phytoabsorption des éléments métalliques, Nebil BELAID, Thèse en cotutelle, Université de Sfax École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, (2010).

[12] Rétention des ions métalliques par complexations, Sidy Mambaye Lü, thèse de doctorat, Université Chiikh Anta Diop de DAKAR, (1994).

[13] Etude expérimentale de l'adsorption de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption, Application à la silice et à certains matériaux naturels, département de chimie industrielle, Fouzia BELAIB, thèse de doctorat en science, Université Mentouri de Constantine (2006).

[14] Xue Song Wang, Li Fang Chen, Fei Yan Li, Kuan Liang Chen, Wen Ya Wan and Yu Jun Tang, Removal of Cr (VI) with wheat-residue derived black carbon: Reaction mechanism and adsorption performance, J. Hazard. Mater., (2010), 175, 816-822.

[15] Etude expérimentale et modélisation de l'élimination des cations métalliques de l'acide phosphorique issu du procédé humide, application aux cas de l'aluminium, le fer et le cuivre, Ahlem Bendada, (2005).

[16] Etude de la complexation des cations métalliques en vue leur séparation par un procédé membranaire, Mustapha CHIKHI, Université Mentouri de Constantine, (2008).

[17] Amélioration de la méthode de prélèvement des métaux lourds à l'émission, Emmanuel FIANI, (2006).

[18] Etude sur les produits pharmaceutiques dans les eaux de provenance domestique. Problèmes et solutions pour les pays industrialisés, Léon Berger et Fabien Gigon, de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL). (2004).

[19] Elimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique Amel BENHADJI, Mémoire de Magister, Université Mohamed bougara Boumerdes, (2008).

[20] DESOIGNIES Laurence, L'arsenic et le chrome dans les eaux souterraines, Laboratoire cycle urbain et pollution des eaux, Artois-Picardie, (juin 1997).

[21] Carl D. Palmer and Robert W. Puls, Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils, Environmental Science and eng., (1994).

[22] Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexant : Transfert et accumulation de ces métaux chez Daturainnoxia, Liliane JEAN, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2007).

[23] Jacques Guertin, Toxicity and Health Effects of Chromium (All Oxidation States), CRC Press. LLC (2004), 213-232.

[24] P. Miretzky and A. Fernandez Cirelli , Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials, J. Hazard. Mater., (2010), 180, 1-19.

[25] 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, J. Hazard. Mater., (2009).

[26] A. Montiel and B. Welté, Détection of inorganic micropollutants in waters-Future development of analytical techniques, Rev. Sci. Eau, (1998). 119-128.

[27] Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application aux deux effluents textiles et d'un effluents simulé de tannerie, Inoussa ZONGO, thèse en cotutelle Institut national polytechnique de LORRAINE, (2009).

[28] B. Chattopadhyay, Utral Singha ROY and S. K. Mukhopadhyay, Mobility and Bioavailability of Chromium in the Environment: Physico-Chemical and Microbial Oxidation of Cr (III) to Cr (VI), (2010), 14, 97.

[29] A. Pichard, M. Bisson, R. Dideriche, N. Houeix, C. Hulot, G. Lacroix, J.P. Lefevre, S. Leveque, H. Magaud, A. Morin, M. Rose et G. Pepin, Chrome et ses dérivés, INERIS, (2005),1-80.

[30] Weifeng Liu, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Yifu Wang, Ye Li, Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from Trapa natans husk, Chem. Eng. J., (2010),162 , 677.

[31] M.E Iosi, C Amrhein, W.T. Frankenberger jr, environmental biochemistry of chromium, Reviews of Environmental contamination and toxicologie, (1994),136, 91-121.

[32] Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électrolocation en réacteur airlift, Mounir BENNAJAH, Institut national polytechnique de TOULOUSE, (2007).

[33] B. Merzouka, B. Gourichb, A. Sekkic, K. Madanid and M. Chibaned, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulationélectroflotation technique , J. Hazard. Mater., (2009), 164, 2156222.

[34] Moh Faiqun Nizam, Fadil Othman, Johan Sohaili and Zulfa Fauzia, Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, (2007), 11, 198-205.

- [35] C. Phalakornkule, W. Worachai and T. Satitayut, Characteristics of Suspended Solids Removal by Electrocoagulation, World Academy of Science, Engineering and Technology (2010), 65.
- [36] M.Y.A.MOLLAH. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, j. Hazard. Mater., (2004), B114, 199-210.
- [37] A.K. Golder, A.N. Samanta, S. Ray, Removal of  $\text{Cr}^{3+}$  by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations, J. Hazard. Mater., (2007), 141, 6536661.
- [38] X. Chen, G. Chen, P.L.Yue, Separation of pollutant from restaurant wastewater by electrocoagulation, Sep. Purif. Technol., (2001), 24, 519-521.
- [39] Pablo Cañizares, Fabiola Martínez, Carlos Jiménez, Cristina Sáez and Manuel A. Rodrigo, Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions.
- [40] H. Fatiha, S. Nadia, A. Omar et Mohammed Mountadar, Traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium, J. Water Science, (2009), 22, 473-485.
- [41] I. Ayhan, S. engil and Mahmut O zacar, The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes, J. Hazard. Mater., (2009), 161, 136961376.
- [42] M. Kashfialasl, M. Khosravi, R. Marandi and K. Seyyedi, Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes, Int. J. Environ. Sci. Tech., (2006), 2, 365-371.
- [43] C.Y. Hua, S.L. Loa and W.H. Kuanb, Effects of co-existing anions on fluoride removal in electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, Water Res., (2003), 37, 45136-4523.

- [45] Fatih Ilhan , Ugur Kurt , Omer Apaydin and M. Talha Gonullu, Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes, J. Hazard. Mater., (2008), 154, 3816389.
- [46] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani and M. Chibane, Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulationóelectroflotation technique, J. Hazard. Mater., (2009),164, 2156222.
- [47] M.Yousouf and A.Mollah, Electrocoagulation (EC) science and application, J. Hazard. Mater., (2001),B84, 29-41.
- [48] B. Edris, Performance Evaluation of Electrocoagulation Process for Removal of Chromium (VI) from Synthetic Chromium Solutions Using Iron and Aluminum Electrodes, Turkish J. Eng. Env. Sci., (2008), 32, 59 -66.
- [49] G. Mouedhena, M. Fekia, M. De Petris-Wery and H.F. Ayedi, Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials, J. Hazard. Mater., (2009), 9529 , 9.
- [50] M.G. Arroyo, V. Pérez-Herranz, M.T. Monta"nés, J. García-Antón and J.L. Gui"nón, Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor, J. Hazard. Mater. , (2009), 169, 112761133.
- [51] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery and 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, J. Hazard. Mater., (2009), 168, 9836991.
- [52] M. Kobya , Traitment of textile waste waters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. Journal of Hazardous Materiels (2003), B 100, 163-178.

[53] M. Zaid, N. Bellakhal, Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry, Journal of Hazardous Materials (2009), 163, 99561000.

[54] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga and D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) science and applications, J. Hazard. Mater., (2001), 84, 29641.

[55] O.T.CAN , M.Bayramoglu, Decolorization of reactive dye solutions by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. Desalination 2003,vol 42, 3301-3306.

[56] P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, (2002), 211 2336248.

[57] Virginie PALLIER, Elimination de l'Arseenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d'Eaux Faiblement Minéralisées, UNIVERSITE DE LIMOGES(2008).

[58] M.F. Pouet, Traitement physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine. Thèse de doctorat - Université de Montpellier II- Sciences et techniques du Languedoc, (1994).

[59] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. Chem. Eng. Sci., (2002), 57, 244962455.

## *Annexe*

# Annexe

## 1. Protocole d'analyse de la DCO :

Norme Canadienne MA. 315 ó DCO 1.0. La demande chimique en oxygène; est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes exprimée en mg O<sub>2</sub>/L.

### 1.1. Principe :

#### 1.1.1. Mode opératoire :

Dans des tubes environ 10 ml; verser 2.5 ml de l'échantillon puis ajouter 3.5 ml de réactif acide préparé préalablement ainsi que 1.5 ml de solution de digestion, mélanger avec précaution, l'apport d'acide dans le mélange provoque un fort dégagement de chaleur; puis fermer avec un bouchon, un blanc doit être préparé on remplace les 2.5 ml de l'échantillon avec l'eau distillé.

Placer les tubes dans le four qui doit être préalablement allumé, laisser chauffer pendant 2 heures. Après ce temps; faites sortir les tubes et laisser les refroidir environ 30 minutes à température ambiante, leur couleur doit être jaune vers orange et la couleur verte indique une forte concentration qui sort de la gamme d'analyse. Gamme au choix : 0-150 mg O<sub>2</sub>/L. 0-750 mg O<sub>2</sub>/L. 0-1500 mg O<sub>2</sub>/L.

La lecture a été effectuée sur un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 600 nm dans des cuves en verre rincées avec l'eau distillée et puis avec la solution de l'échantillon à analyser.

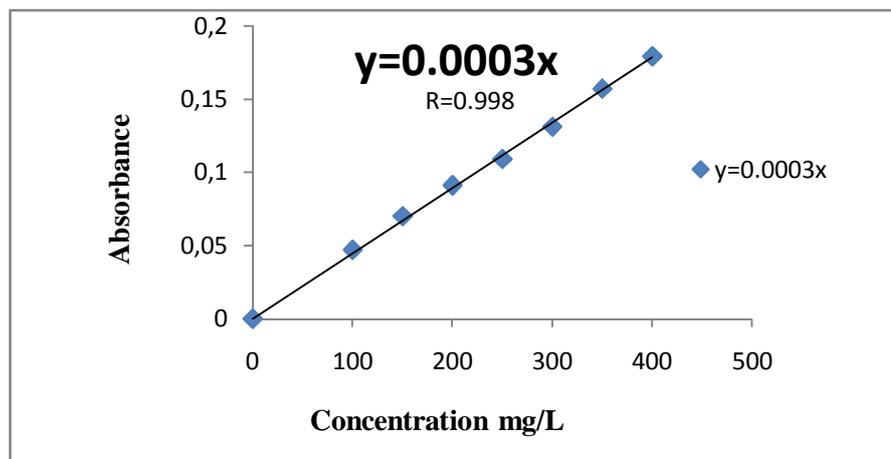


Figure A.1. Courbe d'étalonnage de la DCO.

## 2. Dosage de chrome (VI) :

Nous avons préparé une solution mère de 50 g/L en chrome(VI) on fait dissoudre 0.0707 g de  $K_2Cr_2O_7$  dans 500 ml d'eau distillée, ainsi de cette solution on prélève 10 ml dans 100 ml pour obtenir une concentration de 5.00 g/L. de cette solution prélever 2, 6, 10, 14, 18 et 20 ml et compléter à 100 ml pour atteindre des concentrations 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 et 1 mg/L.

Prélever 10 ml de chaque solution puis additionner 0.2 ml de Diphénylcarbazide, on attend 10 min puis on effectue la lecture sur un spectrophotomètre UV-VIS à une longueur d'onde de 540 nm; les résultats ont été présentés dans la figure qui suit :

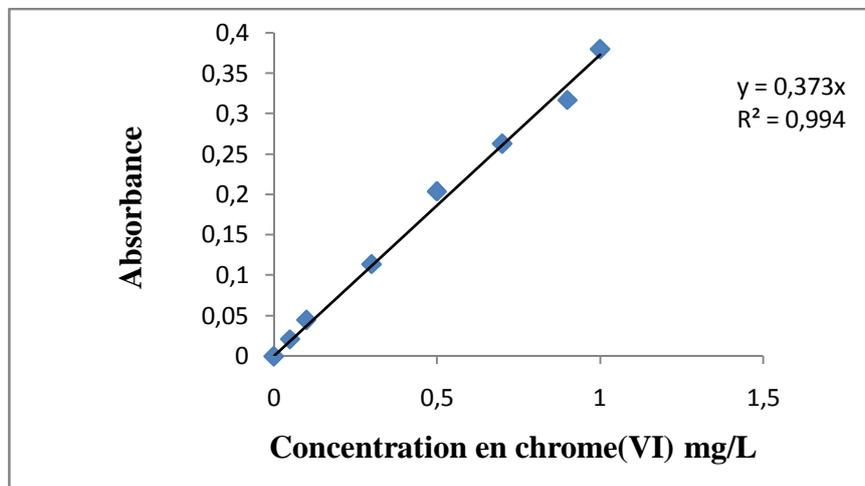


Figure A.2. Courbe d'étalonnage du dosage du chrome par spectrométrie UV-Visible.

## **Résumé**

*Cette étude porte sur l'application de l'électrocoagulation à l'élimination du chrome hexavalent des eaux usées en utilisant des électrodes en fer. Les échantillons d'un rejet industriel ont été récupérés au niveau de l'entreprise ENIEM Oued-Aissi de Tizi-Ouzou.*

*L'étude a montré que plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité de traitement dans le réacteur électrochimique, tel que : la densité de courant, la salinité, le pH, la teneur initiale en chrome, la distance inter-électrodes, le nombre d'électrodes et les matériaux aux électrodes.*

*L'efficacité est déterminée en mesurant l'absorbance par un spectrophotomètre à 540 nm pour le Cr(VI) et la demande chimique en oxygène (DCO) à 600 nm. En appliquant les conditions optimales, il en résulte une efficacité avoisinant les 99 % de déchromatation et 95.95 % environ d'élimination de DCO après 60 minutes d'électrocoagulation avec une consommation énergétique environ 22.07 KWh/kg.*

*A l'issue de ce travail; les floccs ainsi récupérés ont fait l'objet d'une visualisation par le microscope électronique à balayage.*

**Mots clés:** *électrocoagulation, chrome, électrode bipolaire, fer, traitement des effluents.*

## **Abstract**

*This study concerns the application of electrocoagulation to removal of hexavalent chromium from wastewater with iron plate electrodes. The samples of industrial effluents were recovered on the level of company ENIEM Oued-Aissi of Tizi-Ouzou.*

*The study showed that several parameters can influence the effectiveness of the treatment in the electrochemical engine, such as: current density, salinity, initial pH, hexavalent chromium concentration, distance inter-electrodes, the number of electrodes and the electrode material.*

*The effectiveness is given by measuring the absorbance with a spectrophotometer at 540 nm for hexavalent chromium and the chemical oxygen demand (DCO) at 600nm. By applying the optimal conditions, it results effectiveness from it bordering the 99 % from dechromating and 95.95 % approximately of elimination of DCO after 60 minutes of electrocoagulation with a power consumption of 22.07 KWh/kg approximately.*

*Finally, the flecks thus recovered were the subject of visualization by the electronic microscopy scan.*

**Keys words:** *electrocoagulation, chromium, bipolar electrode, iron, treatment of effluent.*

