UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



ECOLE DOCTORALE PHYSIQUE CHIMIE SCIENCES DE LA TERRE DE L'UNIVERS ET DE L'INGENIEUR

ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE

Année : 2017 N° d'ordre :

THESE PRESENTEE PAR:

MARYAM KHADIM MBACKE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

Spécialité : GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

CONCEPTION D'UN PILOTE D'ELECTROCOAGULATION POUR LE PRETRAITEMENT DES EFFLUENTS INDUSTRIELS AU SENEGAL

Soutenue le mercredi 04 février 2017 devant le jury composé de :

Jury	Nom et prénoms	Grade	Etablissement
Président	Modou FALL	Professeur Titulaire	Faculté des Sciences et Techniques (FST/UCAD)
Rapporteurs	Théo TZEDAKIS	Professeur Titulaire	Université Toulouse III- Paul Sabatier
	Benjamin Kouassi YAO	Professeur Titulaire	Institut National Polytechnique Félix Houphouet Boigny
Examinateur	Cheikhou KANE	Maître de Conférences	Ecole Supérieure Polytechnique (ESP/UCAD)
Directeur de thèse	Codou Gueye MAR DIOP	Professeur Titulaire	Ecole Supérieure Polytechnique (ESP/UCAD)

NIND -	U	005
Nº		/UCAD/DRI/AD

2 U JAN

2017

Dakar, le

<u>Objet</u> : Autorisation de la soutenance de thèse de Doctorat Unique de Madame Maryam Khadim MBACKE.

Monsieur le Directeur,

En réponse à la demande d'autorisation de soutenance d'une thèse de Doctorat unique présentée par Madame Maryam Khadim MBACKE, inscrite dans la formation doctorale «*Génie des procédés et environnement* » rattachée à l'Ecole Supérieure Polytechniques, je vous informe que je marque mon accord.

Veuillez croire, Monsieur le Directeur, à l'assurance de ma considération distinguée.

1-))

Monsieur le Directeur L'Ecole Supérieur Polytechniques <u>UCAD - DAKAR</u> LE REC.20" Président de l'Assemblée de l'Universite Cheikh Anta DIOP de Dakar Le Professeur Ibrahima THIOUB

C.C. : Professeur Bassirou BA Directeur de l'E. D. PCSTUI

UCAD-DAKAR

A M. EMMANUEL TINE

En vain le jour succède au jour, Ils glissent sans laisser de trace ; Dans mon esprit rien ne t'efface, Ô dernier songe de l'admiration !

Repose en paíx

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon Dieu qui m'a donné la force et la patience nécessaire pour accomplir ce travail.

Mes remerciements vont à l'endroit du Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche qui a subventionné ce travail à travers le Fond d'Impulsion de la Recherche Scientifique et Technique (FIRST).

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires de l'Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), sous la direction de Mme Codou Gueye Mar Diop, Professeur à l'ESP et sous la supervision de M. Cheikhou Kane, Maître de Conférences à l'ESP. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et avoir dirigé ce travail malgré leurs occupations respectives.

Mes remerciements vont également à l'endroit de l'ensemble des doctorants et Ingénieurs du Laboratoire qui, à travers l'équipe que nous formons, ont grandement contribué à ce travail.

Merci au Professeur Modou FALL de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Merci au Professeur Théo TZEDAKIS du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université Paul SABATIER et au Professeur Benjamin Kouassi YAO de l'Institut National Polytechnique Félix Houphouet BOIGNY qui ont pris de leur temps pour rapporter cette thèse.

Il m'est agréable, d'associer à ces remerciements l'ensemble des enseignants et techniciens du département Génie Chimique et Biologie Appliquée pour leur contribution qui a été d'une valeur inestimable.

Je tiens à remercier M. Mamadou Syll Kébé, Directeur du Redéploiement Industriel pour sa contribution et ses conseils.

Je ne saurai terminer ces remerciements sans y associer les membres de ma famille qui m'ont toujours apporté leur soutien.

Je remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

AVANT-PROPOS

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche financé par le Fond d'Impulsion de la Recherche Scientifique et Technique (FIRST). Elle est une contribution au projet de dépollution de la baie de Hann.

La baie de Hann, qui fut jadis la deuxième plus belle baie au monde après celle de Rio de Janeiro, est aujourd'hui dans une situation de dégradation avancée.

En effet, le développement des activités industrielles dans le domaine portuaire et la presqu'île du Cap - Vert, sans une réelle prise en compte de la dimension environnementale, est à l'origine de l'importance des volumes d'eaux résiduaires industrielles et de déchets solides rejetés dans la baie.

A cela s'ajoute le développement d'un poumon urbain à proximité voire à l'intérieur de la zone industrielle sans un respect des schémas d'aménagement et une croissance rapide des villages traditionnels de pêcheurs (Hann, Petit et Grand Mbao et Thiaroye) démunis de systèmes d'évacuation des eaux usées domestiques.

Le caractère confiné de la baie associé au phénomène d'« upwelling » (montée de la mer) favorise un enrichissement du milieu, en particulier dans la partie ouest de la baie de Hann où est localisée la Commune d'Arrondissement de Hann - Bel Air (ces conditions naturelles sont aggravées par la digue des Forces Françaises du Cap – Vert);

Au niveau externe, le non-respect de la fonction initiale du Canal VI à savoir l'évacuation des eaux pluviales constituent également une source de pollution. Ce canal est aujourd'hui le réceptacle d'eaux usées domestiques et industrielles (branchements clandestins) et d'importantes quantités de déchets ménagers et industriels (ex. huiles usagées) qui, en saison des pluies, se retrouvent dans la baie de Hann eu égard aux chasses d'eau.

Tous ces facteurs, qui sont à l'origine de la forte pollution du milieu marin et du littoral, ont pour principales conséquences :

- la perte de l'usage d'un milieu favorable aux loisirs et au développement du tourisme (amas de déchets solides sur la plage, contamination de la plage, contamination des eaux de baignade, etc...);
- les pertes de revenus pour les populations locales du fait de l'abandon des zones de loisirs et de la pêche sur la côte ;
- le développement de maladies infectieuses chez les populations locales (une étude en 1999 avait révélé que chaque habitant du village de Hann portait 2 à 3 éléments pathogènes en moyenne dans son organisme).

Ces constats ont emmené les autorités à tenir un conseil interministériel sur la baie de Hann en 2001 et à élaborer un plan d'action pour la réhabilitation de la baie de Hann avec comme objectif majeur, l'assainissement des rejets liquides industriels et domestiques.

Le rapport d'étude fourni en mars 2012 par l'ONAS prévoit que les entreprises situées dans le domaine portuaire telles que la Société Africaine de Raffinage (SAR), la Société de Gestion des Abattoirs du Sénégal (SOGAS), la Sénégal Tanneries (SENTA), la Société Nationale de Commercialisation des Oléagineux du Sénégal (SONACOS) etc... doivent avoir un système de prétraitement en interne avant le rejet vers l'intercepteur.

Nous nous proposons dès lors, de faire une étude du procédé d'électrocoagulation afin de montrer son efficacité comme système de prétraitement des eaux usées industrielles et ainsi de pouvoir le proposer aux entreprises.

Ce travail prolonge une étude antérieure qui a porté sur la décoloration de solutions de cristal violet par électrocoagulation et qui a permis de constater l'efficacité de cette technique par rapport aux autres méthodes de traitements physico-chimiques.

A l'issue de la première étude, certaines questions restaient sans réponses concernant les phénomènes impliqués dans le processus et la conception d'un procédé pilote avec essais sur des effluents industriels. La présente recherche vise à fournir les éléments nécessaires pour la réalisation d'un procédé pilote satisfaisant des critères de faible impact environnemental et de haute performance énergétique.

Ce projet a donc nécessité une collaboration industrielle avec Sénégal Tanneries (SENTA) et la Manufacture des Tabacs de l'Ouest Africain (MTOA).

Cette thèse à fait l'objet de deux publications et communications:

Publications :

Removal of crystal violet by electrocoagulation: Optimization and reaction mechanisms involved; *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2015), 039 : 64 – 76 20èmeAnnée, Juin 2015

Electrocoagulation process applied on pollutants treatment- experimental optimization and fundamental investigation of the crystal violet dye removal; *Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 4001–4011*

Communication

Doctoriale 2015 de l'Ecole doctorale Physique chimie Science de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur (ED/PCSTUI) : Elimination du cristal violet par électrocoagulation: Optimisation et mécanismes réactionnels (mai 2015)

Journée scientifiques de l'Ecole Supérieure polytechnique (ESP) : Modélisation de la cinétique d'élimination du cristal violet par électrocoagulation (juin 2016)

No	menc	lature	5
Lis	te de	s tableaux	8
Lis	te de	s figures	9
Int	rodu	ction générale	. 12
CH	API	TRE I : Etude bibliographique	. 16
I.	EF	FLUENTS INDSUTRIELS : types de pollutions et procédés de traitement	. 17
	1.	Variabilité des pollutions	. 17
	2.	Normes de rejet sénégalaises relatives aux effluents industriels (10)	. 18
	3.	Choix d'un procédé d'épuration	. 20
	4.	Electrochimie en traitement des eaux usées	. 23
II.	EL	ECTROCOAGULATION	. 24
	1.	Procédé d'électrocoagulation	. 24
		1.1. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation	. 24
		1.2. Principe du procédé d'électrocoagulation	. 25
		1.3. Réactions électrochimiques aux électrodes	. 27
		1.4. Coagulation-floculation	. 34
	2.	Conception d'une unité d'électrocoagulation	. 38
	3.	Modèles d'élimination des polluants	. 51
	4.	Exploitation des réacteurs	. 52
CH	API	TRE II : Matériels et méthodes	. 59
I.	DE	SCRIPTION DE L'UNITE DE TRAITEMENT EN MODE BATCH	. 60
	1.	Détermination des caractéristiques de la réaction électrochimique	. 61
		1.1. Définitions	. 61
		1.2. Principe général de la voltampérométrie	. 62
	2.	Electrolyse des solutions	. 63

TABLE DES MATIERES

II.	Mé	thode d'analyse des solutions de cristal violet	63	
	1.	Mesure du pH et de la conductivité	64	
	2.	Mesure de l'absorbance par spectrophotométrie	64	
	3.	Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	65	
	4.	Détermination de l'aluminium dissous	67	
III.	Mé	thode d'analyse des effluents industriels	67	
	1.	Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO5)	67	
	2.	Détermination de la teneur en chrome trivalent	68	
	3.	Détermination de l'azote totale	68	
	4.	Détermination du phosphore total	69	
	5.	Détermination de la teneur en MES	70	
IV.	DE	SCRIPTION DE L'UNITE DE TRAITEMENT EN MODE CONTINU	70	
	1.	Conception de la cellule d'électrocoagulation	71	
	2.	Conception des électrodes	72	
СН	API	FRE III : Traitement de solutions de cristal violet par électrocoagula	tion :	
opti	misa	ntion des paramètres opératoires	73	
I.	Che	oix de l'électrode de travail	75	
II.	Eff	et du potentiel d'électrolyse	76	
III.	I. Etude de la densité de courant79			
IV.	. Etude du pH			
V.	Etu	de de la distance inter-électrodes (die)	82	
VI.	Etu	de de la conductivité initiale	83	
VII	. Eva	aluation economique du procedé	85	
CH d'él	API ectro	FRE IV : Etude des réactions mises en jeu dans le proc ocoagulation	essus 89	
I.	Réa	actions à l'anode	90	
II.	For	mation du précipite	94	
III.	Cin	 létique homogène	96	

ar
)4
)5
)5
)6
)7
11
14
ur
22
23
23
24
29
31
32
33
34
35
35
36
38
40
40
41
12
45
48

I.	Traitement des effluents de tannerie : cas de la senta			
	1.	Sources de pollution des eaux14	9	
	2.	Unités de traitements existantes15	1	
	3.	Traitement par électrocoagulation154	4	
II.	Traitement d'effluents de tabac : cas de la MTOA		7	
	1.	Sources de pollutions15'	7	
	2.	Unités de traitements existantes15	8	
	3.	Traitement par électrocoagulation15	8	
Сот	Conclusion générale			
Réf	éren	ces bibliographiques	5	
AN	NEX	ES17	5	
AN	NEX	E1170	6	
AN	NEX	E 2184	4	
Val	orisa	tion de résultats	5	

Nomenclature

[Al]_{totale} : concentration totale en aluminium [Al]_{théorique} : concentration théorique en aluminium A, B, α et β : paramètres de Fritz–Schlûnder C : débit massique de métal dissous (kg.h/m³) CAO : conception assistée par ordinateur [Ce] : concentration en soluté adsorbée à l'équilibre ci et cj : concentrations dans la phase fluide (mol.m $^{-3}$) DBO5 : Demande Biochimique en Oxygène DCO : Demande Chimique en Oxygène DTS : Distribution de temps de séjour die : distance inter-électrodes Dz et Dr : coefficients de dispersion axiale et radiale $[L^2T^{-1}]$ e₀: charge élémentaire (1.602. 10⁻¹⁹ C) E₀ potentiel d'abandon des électrodes (i=0) EDP : équation aux dérivées partielles E_{Eq}: potentiel d'équilibre E(t) fonction de distribution du temps de séjour F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) FIRST Fond d'Impulsion de la Recherche Scientifique et Technique I : intensité du courant imposé (A) I₀ : intensité du faisceau lumineux I_1 : intensité du faisceau lumineux après absorption i : densité de courant (A/m^2) K₂: constante de vitesse d'une cinétique de pseudo second ordre (mg/g. min) K_F : constante de Freundlich K_L : constante de Langmuir K_{LF} : contsante de Langmuir-Freundlich K_{RP} et m_{RP} : paramètres de Radke–Prausnitz. K_T et mT : paramètres de Toth L étant la hauteur de la section parcourue entre l'entrée et la sortie

l : Distance que le faisceau lumineux parcourt dans l'échantillon

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

m_F : intensité de l'adsorption

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹)

N : nombre d'Avogadro $(6.022.10^{23} \text{ mol}^{-1})$

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

 n_x : nombre de données expérimentales

 n_{v} : nombre de données numériques obtenues par modélisation

NGL : azote total ou azote global

p: nombre d'électrodes

P : espèce réductrice

Pe : nombre de Péclet

pi et pj : pressions partielles (Pa)

Qe: débit d'alimentation de la cellule (m³/h)

qi : quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à

l'unité de masse d'adsorbant (mol kg⁻¹)

 s_p^2 : variance totale des valeurs expérimentales et les valeurs des modèles

T: température (K)

t : durée d'électrolyse (s)

 $\overline{\mathbf{t}}$: temps de séjour moyen (s)

 τ : temps de passage (s)

 μ : moment

x : le prix du kWh de l'électricité au Sénégal (Francs CFA)

y : le prix du Kg d'aluminium utilisé comme électrode (Francs CFA)

 \bar{x} : valeurs expérimentales moyennes pour une concentration initiale donnée

 χ (NaCl) : conductivité de la solution (mS/cm)

 \bar{y} : moyenne des valeurs obtenues par modélisation pour une concentration initiale donnée

 γ_p : nombre de moles de P produites

 $\boldsymbol{\varepsilon}$: coefficient d'extinction molaire de la substance à la longueur d'onde

 σ^2 : variance

 ϕ_c : rendement faradique

 ϕ_{Al} : rendement en aluminium

 Γ_t : capacité d'adsorption à l'instant t

 Γ_e : capacité d'adsorption à l'équilibre

 Γ_{max} : capacité d'adsorption maximale

 $\Gamma_{m_{RP}}$, : capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g)

 Γ_{mT} : capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g)

Liste des tableaux

Tableau 1 : Avantages et inconvénients de quelques méthodes de traitement des effluents
industriels
Tableau 2 : Les différents procédés d'EC et leurs technologies de séparation
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet
Tableau 4 : Réactifs DCO
Tableau 5 : Réactifs aluminium67
Tableau 6 : Conditions opératoires
Tableau 7 : Evaluation de l'efficacité du procédé selon la consommation électrique et celle
des électrodes
Tableau 8 : Paramètres du modèle d'adsorption de pseudo second ordre, comparaison avec
les données expérimentales112
Tableau 9 : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption
Tableau 10 : Modèle VOK pour les différentes isothermes
Tableau 11 : Analyse statistique des résultats du modèle VOK sur les différentes isothermes
Tableau 12 : Analyse statistique du modèle VOK avec l'isotherme de Freundlich à
différentes concentrations initiales119
Tableau 13 : Paramètres de la DTS 144
Tableau 14 : Paramètres du modèle piston dispersif
Tableau 15 : Paramètres du modèle écoulement en cascade
Tableau 16 : Quantités rejetées
Tableau 17 : Paramètres de traitement
Tableau 18 : Traitement des effluents prélevés à l'entrée de la station d'épuration
Tableau 19 : Traitement des effluents prélevés au niveau vidange bain de chrome
Tableau 20 : Paramètres de traitement
Tableau 21 : Traitement des effluents prélevés à l'entrée de la station d'épuration
Tableau 22 : Traitement des effluents prélevés au niveau vidange bain de chrome
Tableau 23 : Paramètres opératoires
Tableau 24 : Résultats des analyses des effluents prélevés le 11/10/2015
Tableau 25 : Résultats des analyses après traitement des eaux usées par électrocoagulation

Liste des figures

Figure 1: Schéma de principe de l'électrocoagulation
Figure 2: Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé
d'électrocoagulation
Figure 3: Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium
Figure 4: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium
Figure 5: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électronégative
Figure 6 : Configurations d'électrodes a) Électrodes monopolaires placées en parallèle b)
Électrodes monopolaires placées en série c) Électrodes bipolaires
Figure 7 : Cellule d'électrocoagulation avec électrodes plates et de dimensions rectangulaires
Figure 8 : Cellules d'électrocoagulation à écoulement croisé et écoulement ascendant 44
Figure 9: Cellule d'électrocoagulation à écoulement contrôlé (serpentin)
Figure 10 : Électrodes tridimensionnelles
Figure 11 : Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation 55
Figure 12 : Unité d'électrocoagulation en mode batch
Figure 13 : Spectre d'absorption du cristal violet en milieu acide et dans l'eau
Figure 14 : Unité d'électrocoagulation en mode continu
Figure 15 : Bloc d'électrodes et support
Figure 16: Evolution du potentiel d'oxydation en fonction du courant sur une solution de
NaCl à 1g/L
Figure 17: Courbes intensité-potentiel
Figure 18: Evolution de la concentration en cristal violet à densité de courant variable79
Figure 19: Evolution du pH au cours de l'électrolyse et evolution de la concentration
résiduelle en CV en fonction du temps et à pH initial variable
Figure 20 : Evolution de la concentration en CV en fonction du temps et à distance inter-
électrodes variable
Figure 21 : Evolution de la concentration en CV en fonction du temps et à conductivité
initiale variable
Figure 22 : Evolution du pourcentage de décoloration et du pourcentage d'abattement de la
DCO en fonction du temps

Figure 23 : Evolution du rendement faradique et du % de décoloration en fonction du temps
avec une masse de NaCl variable
Figure 24 : Balayage spectral de la solution après traitement ; évolution du pH en fonction du
temps ; évolution de la conductivité en fonction du temps
Figure 25 : Evolution de la concentration finale en CV en fonction du temps (1) sur le support
d'adsorption formé à blanc96
Figure 26 : $lnc = f(t)$ cinétique d'ordre 1
Figure 27 : Structure de l'hydroxyde d'aluminium
Figure 28 : Structure de l'EDTA
Figure 29 : Absorbance avant et après complexation sur le filtrat (a); et sur la boue (b) 100
Figure 30 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes
d'adsorption gazeux
Figure 31 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre
Figure 32: (a) $1/\Gamma e = f(1/Ce)$ isotherme de Langmuir (b) $\ln(\Gamma e) = f(\ln Ce)$ isotherme de
Freundlich113
Figure 33 : Résolution numérique du modèle VOK117
Figure 34 : Evolution de la concentration en fonction du temps ; modèle VOK et isotherme
de Freundlich
Figure 35 : Coefficient de Freundlich à concentration initiale variable
Figure 36 : Réacteur de simulation en mode continu avec chicanes
Figure 37 : Simulation de l'écoulement dans le réacteur avec l'outil « Comsol » 128
Figure 38 : Simulation du modèle VOK dans un réacteur continu 128
Figure 39 : Etalonnage de la pompe ; débit calculé en fonction du débit affiché 130
Figure 40 : Détermination du temps de séjour optimal
Figure 41 : Courbe de DTS
Figure 42 : Réponse adimensionnelle du réacteur à un échelon-positif de traceur
Figure 43 : Réponse à une injection impulsion
Figure 44 : Représentation du modèle d'écoulement à n réacteurs parfaitement mélangés en
série
Figure 45 : DTS dans une série de n réacteurs parfaitement mélangés, pour diverses valeurs
de n
Figure 46 : Evolution de la concentration en fonction du temps en absence et en présence des
électrodes dans le réacteur
Figure 47 : Distribution des temps de séjour

Figure 48 : Distribution des temps de séjour avec modèle piston dispersif,	
Figure 49 : Distribution des temps de séjour avec modèle cascade	
Figure 50 : Correction modèle	
Figure 51 : Différentes sources de pollution dans le procédé	

Introduction générale

Dans le monde, les flux de polluants sont devenus depuis bien longtemps plus importants que la capacité du milieu naturel à les éliminer. Ainsi, la gestion du cycle de l'eau dans sa globalité est essentielle pour un approvisionnement durable en eau. Une solution intégrée est nécessaire pour prendre en compte toutes les exigences et répondre à la demande mondiale en eau. Celle-ci peut-être, sera réalisée, grâce à l'augmentation de la réutilisation et du recyclage de l'eau. Il y a partout nécessité de traiter les eaux usées industrielles ou domestiques quels que soient leurs niveaux de pollution.

Le traitement des eaux résiduaires chargées de matières organiques pose un problème majeur dans l'industrie chimique. Durant les vingt dernières années, des efforts constants ont été fournis par les industriels pour limiter les pollutions à la source avec des mesures telles que l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la réduction de déchets dès leur production.

Lorsqu'une industrie est confrontée à un problème de traitement d'effluents, une réflexion multi-critique est nécessaire car la "méthode universelle et simple" n'existe pas. En général, les rejets industriels présentent des propriétés physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette extrême diversité explique les efforts entrepris par les industriels dans la recherche de technologies de traitement adaptées à chaque situation. Des méthodes physico-chimiques, biologiques et électrochimiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé.

La réutilisation dans les processus industriels des effluents traités est un aspect qui est de plus en plus pris en compte par les industriels, dans le cadre de la gestion améliorée de l'eau et du développement durable, d'où la nécessité de mettre en place un système de prétraitement insitu.

Les eaux industrielles, lorsqu'elles sont biodégradables sont en général traitées biologiquement, mais pour de nombreuses industries cette solution reste impossible notamment à cause de la non-biodégradabilité des polluants, de la toxicité envers les bactéries, de la variation importante de charge polluante au cours du temps, de la lenteur du traitement ou de la grande concentration du polluant (prétraitement, dilution). Cependant, les technologies de traitement des eaux industrielles doivent être en mesure de fonctionner sur une large gamme de polluants. Les petites technologies et celles de traitement délocalisé sont souvent préférables à un traitement centralisé. Le traitement centralisé nécessite des réseaux de transport couteux tant du point de vue de l'investissement que du fonctionnement. De plus, le mélange d'eaux de qualités différentes diminue la capacité d'épuration de l'ensemble. Ainsi, les petites installations locales de traitement d'eau sont nécessaires pour un grand

nombre de pollutions industrielles. La coagulation chimique est une des techniques les plus utilisées. Par contre, certains inconvénients sont induits par la présence de sels métalliques, notamment l'acidification de l'eau traitée et la quantité importante de boues produite. Une alternative qui semble intéressante à ces procédés est l'électrocoagulation (EC) qui permet de former *in situ* un agent coagulant agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. Ce traitement, qui semble également avoir des propriétés de désinfection, permet une diminution notable des pollutions organiques et minérales des effluents industriels.

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui utilise la dissolution des anodes lors de l'imposition d'un courant pour traiter les eaux usées riches en métaux lourds (ex : effluents de tanneries riche en chrome trivalent ou hexavalent), mais également en matières organiques. En effet, les ions métalliques mis en solution lors du passage du courant se complexent pour former des hydroxydes, et ce sont ces composés qui jouent le rôle d'agents coagulants. Les hydroxydes réagissent avec les matières en suspension ainsi qu'avec certains composés dissous et permettent leur coagulation et la floculation de ces agglomérations de particules. Après traitement, l'effluent est décanté afin de séparer le liquide clair, qui pourra être recyclé pour un second traitement puis envoyé dans une station d'épuration biologique. En fonction du type d'effluent, les boues décantent ou flottent à des vitesses différentes.

L'électrocoagulation semble être une technologie à fort potentiel pour le traitement des eaux usées en particulier pour des mélanges complexes comprenant diverses pollutions (pollution organique, minérale, substances colorées et des métaux lourds ; ex : effluents de teintures). Ce procédé a la capacité d'éliminer un large spectre de polluants (1). Cependant, les principaux mécanismes et les configurations idéales des réacteurs font aujourd'hui l'objet de débats dans la communauté scientifique. À l'heure actuelle, la conception du réacteur reste relativement empirique. Des études ont toujours prouvé la viabilité de la technologie surtout pour le traitement de faibles volumes d'effluents, mais à cause de la complexité des phénomènes mis en jeu, un travail de recherche important semble encore nécessaire pour utiliser le procédé d'électrocoagulation au maximum de son potentiel.

En ce sens, l'objectif de cette recherche s'inscrit dans un projet visant à proposer un réacteur pilote pour traiter les effluents industriels au Sénégal.

Des essais batch seront effectués sur des solutions de cristal violet afin d'optimiser les paramètres opératoires, d'identifier les réactions mises en jeu et les phénomènes impliqués. Des outils de simulation seront testés sur les résultats en mode batch afin de dimensionner et de concevoir le réacteur continu. Une étude de l'hydrodynamique du réacteur sera effectuée.

Des effluents de tannerie et de tabac seront testés afin d'élargir le spectre d'efficacité du procédé. La démarche suivante sera alors adoptée :

- Le chapitre I sera consacré à une étude bibliographique sur les types de pollution et les méthodes électrochimiques dans le traitement des effluents industriels. L'électrocoagulation sera étudiée en mettant en évidence l'état de l'art et son histoire. Cela permettra de décrire et de mettre à jour, l'ensemble des processus qui interviennent dans le procédé. En effet l'objectif principal est de proposer des pistes pour améliorer les résultats proposés mais surtout, d'identifier les verrous technologiques et scientifiques.
- En Chapitre II, nous présenterons les dispositifs expérimentaux utilisés dont le réacteur électrochimique en mode batch et en mode continu ainsi que les méthodes d'analyses utilisées pour la réalisation des tests et l'évaluation de l'efficacité du traitement d'électrocoagulation.
- Le Chapitre III sera consacré à la présentation des résultats obtenus sur l'optimisation des paramètres opératoires de la mise en œuvre du procédé d'électrocoagulation.
- L'étude des réactions mises en jeu lors du traitement par électrocoagulation fera l'objet du Chapitre IV.
- Les résultats de la modélisation de la cinétique d'élimination du cristal violet seront présentés au chapitre V.
- Le Chapitre VI sera consacré à la conception du réacteur continu avec une présentation de l'outil de simulation et des résultats obtenus.
- L'étude hydrodynamique du réacteur continu sera traitée au chapitre VII.
- Enfin le chapitre VIII donnera les résultats obtenus sur les effluents industriels testés.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Introduction

Les effluents urbains ou industriels sont chargés de matières polluantes de différents types : organique, minérale, physique etc., ...Ceci confère à **ces** effluents un caractère agressif et nuisible pour le milieu récepteur. Pour s'affranchir de la pollution responsable de nombreux dégâts infligés à l'écosystème et à la ressource en eau dont les utilisations sont multiples (alimentation en eau potable, pisciculture, besoins des industries en eau, agriculture, etc.), de nombreux procédés sont mis en œuvre.

I. EFFLUENTS INDSUTRIELS : TYPES DE POLLUTIONS ET PROCEDES DE TRAITEMENT

1. Variabilité des pollutions

Les problèmes de pollution proviennent en général, de l'ensemble des activités humaines, domestiques, industrielles et agricoles, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de station d'épuration, polluants organiques persistants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (colorants, engrais, pesticides...) (2-5). Un polluant chimique est une substance toxique pour la flore, la faune et l'homme, et présente dans les milieux naturels, à des concentrations telles qu'elle a des répercussions sur l'environnement et la santé. Les exemples de polluants connus et qui se retrouvent dans les effluents sont nombreux et très variés, allant des nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires (dont les pesticides), solvants chlorés, en passant par les métaux lourds (plomb, nickel, mercure, chrome, cadmium...), les colorants (pigments), les produits minéraux (arsenic, cyanures, sulfures etc...) et les agents bactériologiques. D'autres polluants sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : COV (composés organiques volatiles), POP (polluants organiques persistants), HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), B(a)P (benzo (a) pyrène), dont le PCB (polychlorobiphényl), PCP (pentachlorophénol), dioxines, pesticides (atrazine, lindane, perméthrine...), RFB (retardateurs de flamme bromés), phtalates etc....

Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent, on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des mélanges hétérogènes ; soit soluble avec la présence de

matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue. Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. Certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être absorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulaire, pollution soluble etc...) et notamment la présence de différents polluants impliquent donc de mettre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques pour chaque effluent industriel, prenant en compte la nature chimique du polluant et sa concentration (**6-9**).

Parmi les différents types de pollutions chimiques, nous pouvons distinguer :

- une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes ; par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles- mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie ;
- une pollution toxique qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques, le stockage de déchets, les boues...;
- des pollutions azotées et phosphorées : l'azote et le phosphore sont des éléments nutritifs à l'origine des phénomènes d'euphorisation (prolifération des algues) ;
- une pollution radioactive provenant des tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines, des transports, de la métrologie et de la santé (9).

2. Normes de rejet sénégalaises relatives aux effluents industriels (10)

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. La réglementation sénégalaise sur la pollution des eaux repose essentiellement sur la norme NS 05-061 Juillet 2001.

Lorsque le débit maximal journalier autorisé dépasse le $1/10^{\text{ème}}$ du débit nominal du milieu récepteur ou s'il est supérieur à 100 m³/j, l'arrêté d'autorisation de la norme fixe également une limite à la moyenne mensuelle du débit journalier ainsi qu'une valeur limite instantanée.

La température des effluents rejetés doit être inférieure à 30°C et leur pH doit être compris, entre 5.5 et 9.5. Au cas où la température du milieu récepteur dépasse 30°C, un écart de 5°C au plus est toléré à l'effluent.

Par ailleurs, l'écart de couleur entre le milieu récepteur et le mélange, mesuré en un point représentatif de la zone d'interface ne doit pas dépasser 100mg Pt -Co/L (100mg de paltinocobalt par litre d'eau).

Pour les eaux réceptrices auxquelles s'appliquent les dispositions des milieux spécialement protégés, les effets du rejet, mesurés dans les mêmes conditions que précédemment, doivent également respecter les dispositions suivantes:

- ne pas entraîner une élévation maximale de température de plus de 3°C ;
- maintenir un pH compris entre 6 et 9 ;
- ne pas entraîner un accroissement supérieur à 30% des matières en suspension et une variation supérieure à 10% de la salinité pour les eaux conchylicoles (eaux destinées à l'élevage des mollusques conchifères).

D'autres paramètres physico-chimiques doivent également être pris en compte tels que :

- les matières en suspension totales dont la concentration doit être inférieure à 50 mg/L ;
- la DBO5 qui sur les effluents non décantés doit être inférieure ou égale à 80 mg/L si le flux journalier maximal autorisé n'excède pas 30 kg/j et 40 mg/L au-delà de ce flux ;
- la DCO qui sur les effluents non décantés doit être inférieure ou égale à 200 mg/L si le flux journalier maximal autorisé n'excède pas 100 kg/j et 100 mg/L au-delà de ce flux ;
- la teneur en Azote (azote total comprenant l'azote organique, l'azote ammoniacal, l'azote oxydé) doit être inférieure ou égale à 30 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal est égal ou supérieur à 50 kg/jour.

Toutefois des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 80 % pour l'azote pour les installations nouvelles et 70 % pour les installations modifiées.

Les indicateurs de pollution concernent également :

- la teneur en Phosphore (phosphore total) doit être inférieure ou égale à 10 mg/L en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 15 kg/jour ;
- l'indice phénols doit être inférieur ou égale à 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j ;
- la teneur en chrome hexavalent doit être inférieure ou égale à 0,2 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j ;

- la teneur en cyanures doit être inférieure ou égale à 0,2 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j ;
- les teneurs en arsenic et composés (en As) doivent être inférieures ou égales à 0,3 mg/L si le rejet dépasse 3 g/j ;
- la teneur en chrome trivalent doit être inférieure ou égale à 1 mg/L si le rejet dépasse 10 g/j ;
- les hydrocarbures totaux doivent être inférieurs ou égals à 15 mg/L si le rejet dépasse 150 g/j ;
- les teneurs en fluor et composés (en F) doivent être inférieures ou égales à 25 mg/L si le rejet dépasse 250 g/j.

3. Choix d'un procédé d'épuration

D'un point de vue historique, le premier procédé de traitement des eaux polluées est le phénomène naturel de l'auto-épuration. Cette voie utilise la capacité des cours d'eau, du sol et des sédiments à s'auto-épurer naturellement par des mécanismes physico-chimiques et biologiques. Une eau de surface, polluée par des matières organiques, arrive à se débarrasser spontanément des éléments indésirables qu'elle contient ; lorsque la charge polluante demeure en dessous d'un seuil critique, la destruction des matières organiques se traduit par une minéralisation. Indépendamment de cette capacité auto-épurative des milieux naturels, des procédés de traitement de plus en plus sophistiqués et de plus en plus efficaces ont été développés (4) (6), (11-15).

Lorsqu'une eau est polluée et qu'une action de dépollution s'avère nécessaire, il s'agit de choisir la filière d'épuration la plus adaptée pour atteindre les objectifs de décontamination établis par la législation. Une filière d'épuration est, en général, constituée au maximum de cinq étapes successives :

- prétraitement (physique et mécanique) ;
- traitement primaire (physique et physico-chimique) ;
- traitement secondaire (chimique et biologique) ;
- traitement tertiaire (physique et biologique) ;
- traitement des boues formées (décharges contrôlées, valorisation ou incinération).

Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, avant d'envisager l'utilisation d'un quelconque procédé d'épuration, il est nécessaire de connaître la nature exacte de la pollution (origine, toxicité, concentration, variabilité), ainsi que le volume d'eau à traiter. En effet, chaque effluent industriel correspond à un cas particulier plus ou moins complexe. Un effluent peut être un mélange hétérogène, coloré et/ou odorant, comprenant des matières en suspension

(MES) insolubles, des liquides non miscibles à l'eau (huiles, graisses, hydrocarbures), des molécules solubles et/ou des produits biodégradables, et posant ainsi des problèmes liés au potentiel d'oxydo-réduction, à l'acidité ou à la pathogénicité (3), (7), (13), (15). Le volume de l'effluent est également un autre paramètre à prendre en considération notamment pour dimensionner une unité de traitement.

En prenant en compte chacune de ces caractéristiques, plusieurs méthodes de types mécaniques, biologiques, physiques ou chimiques et électrochimiques peuvent être envisagées pour épurer un effluent présentant différentes formes de contaminations. Dans le tableau 1 sont résumés quelques procédés de traitement.

L'aspect non polluant et les facilités d'automatisation que l'électricité apporte, devraient permettre un développement significatif des techniques électrochimiques de traitement dans les prochaines années (16).

De nombreuses techniques utilisant directement ou indirectement, l'énergie électrique se sont déjà développées.

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Au cours de ce processus, plusieurs mécanismes physico-chimiques peuvent être observés : (i) oxydation anodique et réduction cathodique des impuretés, (ii) déstabilisation et coagulation des particules (par action du champ électrique), (iii) flottation des particules par action des bulles des gaz (O₂ et H₂) générés sur les électrodes, etc....

Le traitement par effet indirect consiste en une génération électrolytique d'un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou par réduction de l'oxygène dissous, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HCIO, HBrO, IOH, I_3^- ou H_2O_2 . Ainsi il est possible d'agir sur des particules telles que les grosses molécules, les matières en suspension et les bactéries (**16**).

Le tableau 1 donne les avantages et inconvénients de quelques méthodes de traitement.

Procédés	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Adsorption	Procédé non destructif	-Traitement très efficace avec	-Investissement relativement élevé
charbon actif		un couplage de coagulation	-Saturation rapide et encrassement des
(130)		-Excellente capacité de	réacteurs
		séparation vis-à-vis d'une large	-Régénération couteuse
		gamme de polluants	-Nécessité d'utiliser plusieurs types
			d'adsorbant
			-Inefficace sur certains types de
			colorant
			-Elimination des adsorbants
Biologique	Utilisation de culture	-Economiquement attractif et	-Nécessite un prétraitement physico-
biodégradation	biologique	acceptable par le public	chimique
lagunage		-Elimine efficacement la	-Gestion et maintenance des
bioconversion		matière organique	microorganismes
(131)		biodégradable	-N'élimine pas les composés non
		-Bonne réduction de la couleur	biodégradables
			-Inefficace en présence de substances
			toxiques
			-Produits de dégradation inconnus
			-Production de boue
			-Procédé lent
Physico-chimique	Fixation des polluants et	-Equipements simples	-Nécessité de produits chimiques non
coagulation	séparation des produits	-Economiquement intéressant	réutilisables (coagulants et les
floculation (132)	formés	-Efficace pour les MES et les	floculant)
		particules colloïdales	-Formation de grandes quantités boues
		-Réduction significative de la	(gestion, traitement, coût)
		DCO	-Contrôle (physico-chimique) de
		-Décoloration rapide et efficace	l'effluent
		pour les colorants insolubles	
Incinération (133)	Combustion thermique	-Effluents concentrés ou boue	-Coût de fonctionnement élevé
		-Excellente efficacité de	-Formation de dioxines
		traitement	-Transport et stockage des effluents
		-Elimine tous types de colorants	

Tableau 1 : Avantages et inconvénients de quelques méthodes de traitement des effluents industriels

4. Electrochimie en traitement des eaux usées

L'électrochimie est la science qui étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique. Elle constitue la base théorique des processus d'oxydoréduction, de corrosion et d'électrolyse. C'est encore actuellement un important sujet d'étude pour de nombreux chercheurs qui souhaitent en multiplier les applications. En effet, l'importance économique des procédés industriels dérivés est considérable : électrolyse des métaux (cuivre, aluminium, etc.), galvanoplastie, dorure, cuivrage, nickelage, électroaffinage (cuivre, zinc, etc.), protection contre la corrosion, etc.... (17)

Les dernières années du XX ^{ème} siècle marquent le retour en force de l'électrochimie dans le domaine du traitement des eaux usées. De nombreux procédés de traitement développés dans diverses industries sont bien connus aujourd'hui (17), (18). Les procédés de récupération des métaux lourds sont efficacement appliqués dans les traitements des effluents de l'industrie minière pour éliminer des ions radioactifs. L'électrochimie est utilisée pour détruire efficacement le cyanure et les chloro-organiques dans les eaux usées issues des industries de plaquage et de pétrochimie (19) (20) (21). L'oxydation électrochimique peut être utilisée de différentes manières pour traiter les matières organiques de l'eau.

Le traitement par voie électrochimique est considéré comme le procédé très efficace qui joue un rôle :

- dans le prétraitement avant un traitement biologique pour transformer les produits organiques "non biocompatibles " en produits biodégradables ;
- dans la destruction complète des composés organiques (transformés en dioxyde de carbone) (22-24).

Dans certains cas, notamment pour les faibles débits d'effluent, le traitement des effluents industriels contenant des matières organiques par électrocoagulation est plus avantageux que les méthodes physico-chimiques. En effet, l'élimination des matières organiques dissoutes par les réactions d'oxydoréduction s'effectue sans utilisation des réactifs, évitant donc un excès de matières chimiques dans les effluents traités. Ceci est très important pour assurer le succès du traitement biologique en aval.

L'électrocoagulation est également appelé « technologie propre » de dépollution (**25**). C'est la raison pour laquelle les efforts des industriels s'orientent de plus en plus vers les procédés de traitement basés sur ce principe assurant ainsi la protection de l'environnement naturel en général, et de l'environnement aquatique en particulier.

II. ELECTROCOAGULATION

1. Procédé d'électrocoagulation

1.1. Origine et évolution du procédé d'électrocoagulation

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster (26) 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 (27). En 1912, aux Etats-Unis, deux autres stations de traitement des eaux usées furent construites sur ce principe. Cependant, leur fonctionnement fut arrêté, quelques années plus tard (1930), en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement biologique (28). Au cours des années 1940, Stuart (1946) et Bonilla (1947) ont publié des études sur les processus électrochimiques du traitement de l'eau, mais leur publication ne semble pas avoir été motrice à cette époque. Ce n'est que plus tard, dans les années 1970 et 1980, que les recherches sur l'application de l'électrocoagulation pour le traitement de différents types d'eaux ont suscité un intérêt notable. Le développement industriel du procédé d'électrocoagulation a, cependant, été freiné par le coût jugé trop élevé de l'investissement nécessaire et par la concurrence des procédés de traitement chimique, sans pour autant que son utilisation soit totalement écartée. L'électrocoagulation a commencé à regagner de l'importance à la fin du XX^e siècle avec les progrès des procédés électrochimiques et la réglementation sur les rejets de plus en plus stricte (29), imposant d'étendre le spectre des solutions de traitement. Son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels utilisent maintenant l'électrocoagulation pour le traitement de leurs effluents. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Celle-ci a été démontrée sur divers polluants (30) (31). Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité assez significative et un coût de traitement relativement compétitif par rapport aux procédés classiques. L'électrocoagulation a permis d'avoir d'assez bons résultats dans le traitement des métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), du Carbone Organique Total (COT), des Matières En Suspension (MES), des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses ; beaucoup d'autres effluents industriels variés ont été épurés avec succès (**32**). Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est dû en partie aux coûts d'investissement et d'exploitation relativement moins élevés que pour les autres procédés (**33**).

Les limites du procédé restent cependant liées à son caractère énergivore surtout pour les grands volumes d'effluent. De par son caractère sélectif, le procédé peut impliquer des phénomènes diverses selon le type d'effluent à traiter. Les verrous scientifiques sont actuellement notés dans la compréhension des réactions et phénomènes mis en jeu dans le processus d'électrocoagulation mais également dans la modélisation de ces phénomènes.

1.2. Principe du procédé d'électrocoagulation

Un réacteur d'électrocoagulation est composé d'une cellule électrochimique, dans laquelle une anode en métal sacrificiel est utilisée pour dépolluer l'eau en générant une dose de coagulant métallique. Le procédé d'électrocoagulation crée, au sein de l'eau que l'on souhaite épurer, des flocs d'hydroxydes métalliques par électro-dissolution des anodes solubles (le fer et l'aluminium sont les matériaux les plus utilisés pour les anodes). Les flocs vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous.

Lorsque l'on impose un courant continu entre l'anode et la cathode, un champ électrique se produit. Cela permet de créer des interactions affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes, et facilite leur rencontre (**34**) et ainsi la coagulation-floculation. D'autre part, en utilisant les anodes de fer ou d'aluminium, il est possible de faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante pour la séparation. L'action directe du champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer les conditions d'une bonne coagulation-floculation. L'électrolyse de l'eau entraîne aussi la formation de petites bulles d'oxygène (en quantité très faible) mais surtout d'hydrogène dont la taille moyenne est inférieure à 100 micromètres (**35**), à l'anode et à la cathode respectivement.

La séparation des phases est réalisée par flottation ou par décantation (**36**). En général la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique par un système de décantation (**37**). Il existe aussi certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même (**38**) par des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation-flottation. Le principe général du procédé est présenté en **figure 1**.



Figure 1: Schéma de principe de l'électrocoagulation

Les différentes étapes sont les suivantes (39):

- > formation de coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels ;
- déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et cassure des émulsions ;
- ➤ agrégation des phases déstabilisées pour former des flocs.

La **figure 1** montre le caractère complexe et interdépendant, des processus mis en œuvre lors de l'électrocoagulation. Le coagulant et ses produits d'hydrolyse peuvent avoir de nombreuses interactions avec le polluant, ainsi qu'avec d'autres espèces ioniques et les bulles du gaz électrolytique. Ces interactions sont toujours insuffisamment comprises et assez mal quantifiées. Une approche scientifique centrée sur la compréhension des mécanismes est nécessaire pour aller plus loin dans l'amélioration du procédé d'électrocoagulation.

Par ailleurs, le procédé d'électrocoagulation peut être utilisé seul ou en série avec d'autres procédés dans une chaîne de traitement des eaux. Il est possible d'identifier trois processus : le processus électrochimique, la coagulation et la phase de séparation (par flottation ou décantation). Ces trois processus ne sont pas tout à fait indépendants, et peuvent interagir (27). Le fait que ces processus soient difficiles à étudier séparément dans un réacteur

opérationnel explique partiellement l'absence d'une compréhension détaillée du traitement par l'électrocoagulation.

La contribution de ces différents processus peut être conceptualisée grâce au diagramme de Venn (**figure 2**). Abouzaid et al. (1998) ainsi que Chen et al (2000) ont déjà adopté une approche plutôt empirique pour la compréhension du traitement par électrocoagulation (**40**) (**41**).

Ils ont aussi validé la capacité de cette technologie à l'élimination de polluants, mais n'ont pas réussi à extraire (et à quantifier) les principaux mécanismes conduisant à l'abattement. Cela s'est traduit par la proposition de nombreux systèmes d'électrocoagulation conçus et exploités pour traiter et éliminer les polluants d'un effluent spécifique. Ce chapitre décrit les bases de chaque processus intervenant dans le fonctionnement global de l'électrocoagulation.



Figure 2 : Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'électrocoagulation (42)

1.3. Réactions électrochimiques aux électrodes

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

Il est nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques des électrodes en aluminium que nous avons utilisés dans nos travaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

- ➤ A l'anode :
- ➢ l'oxydation du métal :

$$Al_{(s)} \rightarrow Al_{(aq)}^{3+} + 3e^{-}$$
 Équation 1

Lors du processus d'oxydation, il peut aussi y avoir une autre réaction, secondaire, qui entraîne la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau. Cette demi-réaction se module en fonction du pH (acide ou basique) du milieu aqueux.

$$2H_2O_{(l)}
ightarrow 4H^+_{(aq)} + O_2 \uparrow + 4e^-$$
 Équation 2

$$40H^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$$
 Équation 3

- \succ A la cathode:
- la réduction de l'eau

Lors du processus de réduction, il y a formation de bulles d'hydrogène par réduction de l'eau à la cathode. Cette demi-réaction est, elle aussi, fonction du pH du milieu.

Sous conditions acides, la réduction de l'eau se fait selon la réaction suivante:

$$2H^+_{(aq)}+2e^-
ightarrow H_{2(g)}$$
 Équation 4

Sous conditions basiques, la réaction devient:

$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$ Équation 5

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} (**35**) (**43**), tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe²⁺, qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto-oxydation pour donner les ions ferriques Fe³⁺ (**44-46**). Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, il existe une multitude de complexes anioniques et cationiques (**47**). Nous pouvons ainsi distinguer:

> Les mono complexes tels que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_{2^+}$, $Al(OH)_{4^-}$

- \blacktriangleright Les poly complexes tels que Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₂(OH)₅⁺, Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₁₃(OH)₃₄⁵⁺
- \blacktriangleright Les espèces amorphes et très peu solubles telles que Al(OH)₃, Al₂O₃.

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

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environs 10 à $100\mu m$ (35) et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

Peu nombreux sont les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours qui s'intéressent aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC (28). Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu (48).

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

- ➢ par décantation (49) (50) ;
- ➢ par flottation (44) (35) ;

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation (**51**). Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même (**52**). Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour mettre en œuvre à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas. C'est le cas des réacteurs airlift.

a) Loi de Faraday (28)

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont l'oxydation du métal à l'anode, et la réduction de l'eau à la cathode, il est possible de déterminer la quantité de matière produite et consommée lors d'une réaction électrochimique qui se calcule par la loi de Faraday, et qui est fonction de la durée de l'opération **t** et de l'intensité du courant **I**.

$$m = \frac{ItM}{nF}$$
 Équation 6

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

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s)

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹)

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

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

Si le modèle d'électrolyse comprend **p** électrodes, et est alimenté par un liquide ayant un débit **Qe**, alors :

$$\boldsymbol{C} = \frac{\boldsymbol{m} \cdot (\boldsymbol{p} - 1)}{t \boldsymbol{Q}_{e}} \qquad \acute{Equation 7}$$

Avec :

C : concentration en métal dissous (g/m³)

Qe: débit d'alimentation de la cellule (m³/h)

p : nombre d'électrodes

m : quantité théorique de métal dissous (g)

Si d'autres réactions électrochimiques se déroulent simultanément, le courant d'électrolyse n'est pas entièrement utilisé par la réaction d'oxydation.

b) Rendement faradique et rendement énergétique

Soit la réaction électrochimique :

 $A + ne^- \leftrightarrow \gamma_p P$ Équation 8

Avec :

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice

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

 γ_p : coefficient steochiométrique de P.

Si cette réaction est la seule à se produire, la loi de Faraday indique que la production de γ_p moles de P nécessite le passage de γ_p moles d'électrons, c'est-à-dire, la quantité d'électricité Q_0 telle que :

$$Q_0 = n.N.e_0 = nF$$
 Équation 9

Avec :

N : nombre d'Avogadro $(6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1})$

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

e₀: la charge élémentaire (1,602. 10⁻¹⁹ C)

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

Le courant d'électrolyse est alors entièrement utilisé par cette réaction. Dans le cas où plusieurs réactions électrochimiques se produisent en même temps, le rendement faradique est évalué par rapport à la réaction de l'équation 8.

Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées (53):

 \triangleright le rendement en courant ou rendement faradique φ_c

$$\varphi_c = \frac{quantité d'électricité nécessaire pour produire \gamma_p moles de P}{quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}$$
 Équation 10

Soit:

$$\varphi_c = rac{I_{théorique} \cdot t}{I_{consomm \acute{e}} \cdot t}$$
 Équation 11

 \blacktriangleright le rendement énergétique φ_e

$$\varphi_e = rac{\operatorname{\acute{e}nergie} \min \operatorname{inimale} \operatorname{n\acute{e}cessaire} \operatorname{pour} \operatorname{produire} \gamma_p \operatorname{moles} \operatorname{de} P}{\operatorname{\acute{e}nergie} \operatorname{r\acute{e}ellement} \operatorname{consomm\acute{e}} \operatorname{pendant} l'\operatorname{\acute{e}lectrolyse}}}$$
Équation 12

$$\varphi_e = \frac{I_{théorique} \cdot E_{Eq}}{I_{consommée} \cdot E_{App}}$$
 Équation 13

Avec :

 E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_0$ (anode) – E_0 (cathode))

où E₀ sont les potentiels d'abandon des électrodes (i=0).

E_{App}: tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport E_{Eq}/E_{App} représentant le rendement des tensions φ_T , nous pouvons aussi écrire le rendement énergétique comme :

$$\boldsymbol{\varphi}_{e} = \boldsymbol{\varphi}_{c} * \boldsymbol{\varphi}_{T}$$

c) Chimie de l'aluminium

L'aluminium est utilisé le plus souvent sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments chimiques ajoutés. En effet, selon l'élément ajouté, il existe sept familles d'alliages. En réaction avec l'air, l'aluminium forme un oxyde Al₂O₃ protecteur. La formation de ce protecteur empêche l'aluminium pur de réagir avec l'eau, l'utilisation des alliages limite ce phénomène. L'aluminium peut être attaqué par

les acides minéraux. Plus l'acide est concentré, plus la dissolution est rapide. Il se dissout aussi dans les solutions aqueuses alcalines. En milieux aqueux acide, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais on écrit Al^{3+} pour simplifier l'écriture. L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante de manière générale :

$$Al^{3+} + nOH^- \rightarrow Al(OH)_n^{(3-n)+}$$
 Équation 14

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

 $Al^{3+} + H_2 0 \leftrightarrow AlOH^{2+} + H^+ \qquad \acute{Equation 15}$ $AlOH^{2+} + H_2 0 \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+ \qquad \acute{Equation 16}$ $Al(OH)_2^+ + H_2 0 \leftrightarrow Al(OH)_3 \downarrow + H^+ \qquad \acute{Equation 17}$

$$Al(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$$
 Équation 18

Sur la base de ces réactions, la prédominance des complexes d'aluminium en fonction du pH peut être établie, (**figure 3**). Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E pour des réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique (**54**).



Figure 3: Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ses hydroxydes) (54)

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien deux espèces solides ou liquides. Pour l'aluminium, les espèces solides sont Al, Al₂O₃ hydraté, Al₂O₃ anhydre et Al(OH)₃; les espèces ioniques mis en jeu sont Al³⁺ et AlO₂⁻. Ainsi, les réactions d'oxydation de l'aluminium permettent d'établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (**figure 4**). Le domaine de stabilité de l'hydroxyde d'aluminium est situé (zone c, figure 4) en dessous de celui de l'eau.



pН

Figure 4: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (53) (54)

1.4. Coagulation-floculation

La coagulation est définie comme étant l'étape de déstabilisation des substances colloïdales de nature minérale et organique. Elle est réalisée en deux étapes dont la première est la neutralisation des charges électrostatiques à la surface des particules de polluant par adsorption des ions. Cette étape est importante du fait qu'elle diminue le potentiel zêta des particules. Dans un deuxième temps, les hydroxydes métalliques s'adsorbent à leur tour à la surface des particules. Les colloïdes s'agglomèrent en micro-flocs et la taille des particules augmente. La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation ou flottation.

C'est un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents, notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions

floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique (55), (56).Il est donc impossible que certaines particules, notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée, décantent naturellement de par leurs charges de surface et leur très faible taille. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faut agglomérer un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μ m. Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle permet aussi d'expliquer comment les colloïdes sont traités par coagulation.

a) Théorie de la coagulation-floculation

Les colloïdes sont des particules de taille comprise entre 2 nm et 2 µm qui ne décantent pas naturellement, en raison de leur grande surface spécifique et de leur très faible différence de densité par rapport à la phase continue (eau). Les colloïdes sont soumis à des interactions de type Van der Waals et à des forces de répulsion électrostatiques. Ils sont généralement chargés négativement à pH > 3 - 4. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou éventuellement ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Lorsque la surface du solide, chargée électriquement se trouve au contact d'une solution aqueuse d'électrolyte, les ions de cette solution sont affectés par un champ de forces électrostatiques : les ions chargés de même signe que la paroi du solide sont repoussés par celle-ci, les autres étant attirés. Il va finalement s'établir une distribution spatiale constituant une double couche ionique à l'interface solide-liquide. Elle est assimilable à un condensateur moléculaire dont une partie est une armature formée d'ions adhérant fortement à la paroi (partie fixe), tandis que l'autre partie constituée d'un nuage d'ions diffus est mobile (couche diffuse). Le concept de la double couche ionique a permis d'exprimer dans la pratique l'importance des forces répulsives de nature électrostatique par la mesure du potentiel électrocinétique de Freundlich ou potentiel zêta, qui renseigne sur la charge électrique superficielle des colloïdes (figure 5).



Figure 5: Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électronégative (57)

Comme souligné précédemment, les particules colloïdales sont soumises à deux types de force de direction opposée : d'une part la force d'attraction de Van der Waals, liée à la surface spécifique et à la masse des colloïdes, ainsi qu'à la nature du milieu, d'autre part la force de répulsion électrostatique, liée aux charges superficielles des colloïdes et donc à leur potentiel zêta (pZ). Il en résulte que les colloïdes sont chargés négativement dans la plupart des effluents aqueux. En effet, étant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent. Un colloïde se caractérise par deux potentiels :

- le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ;
- le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique ;

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde, mais il est malheureusement non mesurable par des méthodes simples. Le potentiel zêta reste négatif comme la charge des colloïdes. Il donne le niveau d'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse (58). La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par addition d'un réactif chimique, le coagulant, qui apporte au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern ; les charges positives de l'ion métallique neutralisant les charges négatives du colloïde, ce qui correspond à l'annulation du potentiel zêta. Les

particules peuvent alors être agglomérées sous l'effet des forces attractives de Van der Waals et subissent une précipitation simultanée et conjointe, sous forme d'un gel d'hydroxyde de certains ions multivalents, qui adsorbe le polluant présent dans l'effluent à traiter. Ce gel amorphe se présente sous la forme de flocons qui peuvent être grossis progressivement (floculation) pour former un floc et ainsi le séparer efficacement de l'eau dans les phases ultérieures de décantation.

La coagulation est optimale pour une introduction de charges électriques positives correspondant à l'annulation du potentiel zêta, potentiel que l'on mesure en observant la vitesse de déplacement des particules colloïdales sous l'action d'un champ électrique dans un appareil d'électrophorèse dit zêta-mètre. Le potentiel zêta s'annule ou tend vers zéro avec la neutralisation de toutes les charges avoisinantes, ainsi il faudra que le coagulant se disperse dans l'eau pour obtenir une répartition homogène avant toute précipitation d'hydroxyde. Cela demande une forte agitation en un temps court ou, en d'autres termes, d'utiliser un gradient de vitesse très élevé. Ainsi, pour être efficace, la coagulation demande une dispersion immédiate du coagulant dans l'eau, afin que les charges électriques des particules colloïdales soient déchargées uniformément. A cet effet, des mélangeurs de type rapide qui comportent un agitateur ou de type statique mis en place à l'intérieur d'une tuyauterie (système hélicoïdal, diaphragme, cône etc...) peuvent être utilisés. Ceci crée une turbulence suffisante pour permettre la diffusion instantanée du coagulant. L'efficacité du traitement dépend du pH et ce dernier pour qu'il soit optimal exige un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal). Par exemple, le pH optimal de coagulation-floculation est compris entre 6 et 7.4 pour l'aluminium. La quantité de coagulants à ajouter peut être optimisée par une étude du potentiel zêta, le traitement idéal correspondant à un potentiel zêta de zéro. Pour rendre le traitement plus efficace, certains adjuvants tels que des polysaccharides contribuant à former des flocs résistants de plus grand diamètre sont utilisés.

b) Comparaison entre la floculation-coagulation chimique et l'EC

La coagulation chimique ou la floculation/coagulation chimique a souvent été opposée à l'électrocoagulation pour justifier le choix de l'une ou de l'autre. Toute coagulation est l'agrégation des particules colloïdales résultant d'une diminution de la charge statique surfacique ou/et de la création d'une liaison inter-particules, conduisant ainsi à un pontage des particules. Quand cela se fait par l'ajout de produits chimiques, on parle de coagulation

chimique. L'électrocoagulation est basée sur une production in situ de cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Ces agrégats produits peuvent être ensuite éliminés par décantation, filtration ou flottation. Malgré leur ressemblance, le procédé d'électrocoagulation et la coagulation chimique diffèrent tant sur la mise en œuvre pratique que sur les processus mis en jeu. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électrochimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre. De plus, la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation, facilite la migration des espèces chargées et leur adsorption sur les particules polluantes. En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique, pour dissoudre l'anode sacrificielle, avec un dégagement d'hydrogène. Il existe, en plus de la coagulation-floculation par des électrolytes, la coagulation-floculation par des polyélectrolytes.

Dans le cas de la coagulation-floculation par des électrolytes les sels les plus utilisés dans le traitement des eaux sont les sels de fer et d'aluminium. Ces sels, électrolytes forts, fournissent, par dissociation dans la solution, des cations trivalents à fort pouvoir déstabilisant. Certains électrolytes peuvent agir, par réaction ou adsorption chimique, avec les composés de la surface des particules et modifier de façon irréversible la charge particulaire. Si la quantité d'ions adsorbés est plus élevée que le nombre de sites à la surface, on assiste à une re-stabilisation due à l'inversion de la charge.

Dans le cas de la coagulation-floculation par des polyélectrolytes le coagulant est un polyélectrolyte. C'est donc un cas particulier de coagulation par adsorption, où l'un des groupes fonctionnels du polymère peut s'adsorber à la surface de la particule alors que le reste de la chaîne est momentanément libre. L'autre groupe fonctionnel peut à son tour s'adsorber sur une ou plusieurs autres particules : c'est la coagulation par pontage.

2. Conception d'une unité d'électrocoagulation

La conception d'une cellule d'électrocoagulation dépend des objectifs épuratoires à atteindre et des contraintes inhérentes à son installation pour une application particulière.

Il existe pratiquement autant de concepts d'unités d'électrocoagulation qu'il y a d'articles scientifiques publiés dans ce domaine. Ces unités varient en taille, forme, mode opératoire, régime hydraulique, structure des électrodes, etc.

Pour simplifier les démarches entreprises lors de la création d'unités d'électrocoagulation, Rajeshwar et Ibanez (1997) (**59**) ont établi une liste exhaustive des critères de conception qu'il faut considérer: la température d'opération, le régime opératoire, la technique d'agitation, le contrôle du flux énergétique, la source d'alimentation, la configuration et la géométrie des électrodes, l'espacement entre les électrodes, la technique de séparation des solides, etc. Certaines de ces caractéristiques ont une influence notable sur le processus d'électrocoagulation. Pour clarifier leur importance au sein de ce processus, il est nécessaire de les passer en revue de manière détaillée.

2.1. Température d'opération

Il est reconnu que la température du milieu aqueux peut avoir une influence sur les mécanismes de la coagulation classique. De plus, la température de l'effluent peut entraîner la variation du potentiel de réduction du processus électrolytique ainsi que la variation des constantes de solubilité des précipités d'aluminium. Généralement, les valeurs des potentiels standards de réduction et les valeurs des constantes de solubilité sont établies à 25°C. La plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température ambiante, oscillant entre 20 et 25°C (27), (60-62). Une étude de l'influence de la température sur le processus d'électrocoagulation serait souhaitable.

2.2. Régime opératoire

Les cellules électrochimiques opèrent généralement selon deux régimes: continu ou discontinu. Un mode d'opération en régime continu implique que la cellule soit continuellement alimentée en eaux usées. Par l'application d'un régime pseudo-permanent dans la cellule, la concentration en polluants qui lui est associée est considérée constante et donc la quantité de coagulants requise est fixe. Il est certain que le temps de rétention hydraulique peut avoir une influence notable sur l'enlèvement des polluants. Ce paramètre s'avère important lors de la conception d'unités électrochimiques en régime continu. Il faut que ce paramètre soit optimisé de manière à assurer un temps de contact suffisant entre les particules polluantes et les agents coagulants. Il est possible de contrôler ce paramètre en variant le volume de la cellule d'électrocoagulation ou le débit de l'effluent.

Les cellules électrochimiques fonctionnant en régime discontinu (communément appelé «batch» ou cuvée) traitent un volume constant d'effluent. La concentration en polluants de l'effluent baisse au cours du temps grâce à la constante alimentation de la cellule en ions

métalliques. Ces systèmes fonctionnent en régime dynamique; leurs cinétiques épuratrices varient avec le temps.

Certains auteurs tendent à croire qu'un procédé d'électrocoagulation fonctionnant en régime continu est plus adéquat pour des systèmes à forts débits comme des systèmes de traitement des eaux usées municipaux et industriels alors que les systèmes œuvrant en régime dynamique sont plus appropriés en laboratoire (63).

2.3. Techniques d'agitation

Une bonne agrégation requiert un temps de contact suffisant entre les particules polluantes et l'agent coagulant. Le régime fluidique à l'intérieur de la cellule est important (27). Les techniques de mélange sont intimement liées aux régimes d'opération sélectionnés. Un procédé d'électrocoagulation par cuvée (discontinu) nécessite l'installation d'un agitateur externe pour assurer l'homogénéité soutenue de l'effluent. Il est évident que les bulles de gaz électrolytique produites durant le processus peuvent aussi aider à favoriser le contact entre les différentes particules de l'effluent (27).

Certains des procédés opérant en régime continu, comme les réacteurs parfaitement mélangés, requièrent aussi un agitateur externe pour assurer l'homogénéisation du mélange. Pour satisfaire aux exigences d'un réacteur parfaitement mélangé, il est nécessaire que l'agitation soit soutenue afin d'assurer une concentration en polluants constante dans l'ensemble du réacteur (63). Dans le cas des réacteurs pistons «flash», l'agitation est, quant à elle, assurée par l'étranglement de l'effluent dans le passage restreint du réacteur piston. Le temps de rétention hydraulique ainsi que la trajectoire de l'effluent à l'intérieur des cellules en régime continu peuvent influencer l'efficacité de l'agitation dans les deux cas.

Il est toutefois important de préciser qu'une étude d'optimisation des conditions opératoires par plan factoriel d'expériences a révélé que la vitesse d'agitation n'a pas d'influence significative sur la concentration résiduelle en phosphore d'un effluent polluée (**64**). L'agitation n'avait d'influence que sur le processus de floculation.

2.4. Source d'alimentation

Pour le fonctionnement du montage d'électrocoagulation, il est possible d'utiliser une source d'alimentation en courant continu ou encore en courant alternatif. Certains auteurs considèrent l'utilisation d'une source d'alimentation en courant alternatif préférable (**39**) (**65**) (**66**). En effet, la formation d'une couche imperméable à la cathode et la passivation de l'anode surviennent inévitablement lorsqu'est utilisée une source d'alimentation en courant direct (**39**).

De par l'inversion cyclique de la direction du flux électrique (anode - cathode) en courant alternatif, ces désagréments sont retardés.

Pour pallier aux difficultés encourues lors de l'usage d'une source d'alimentation en courant direct (CD), l'utilisation additionnelle d'électrodes sacrificielles placées en parallèle dans la configuration du bloc d'électrodes peut retarder les effets négatifs (67). L'utilisation d'un inverseur de polarité, relié au bloc d'alimentation, peut aussi retarder la dégradation des électrodes et leur assurer ainsi une plus grande longévité (68). Cet appareil est fréquemment employé afin de renverser le sens du courant, en intervertissant périodiquement le rôle des électrodes dans le cas où l'anode et la cathode sont de même nature.

Nombre des scientifiques qui étudient l'électrocoagulation préfèrent 'utiliser une source d'alimentation stabilisée en courant continu munie d'un inverseur de polarité plutôt que d'utiliser une source en courant alternatif pour des raisons de coût et de variété d'équipements (69) (70) (71).

2.5. Contrôle potentiostatique ou galvanostatique

Il est possible de contrôler l'apport électrique de la cellule d'électrocoagulation en contrôlant le potentiel (voltage) et en laissant libre cours à la variation du courant (ampérage) selon la résistance de la cellule. Le contrôle est alors qualifié de «potentiostatique». Il existe une seconde option, dite «galvanostatique». Elle est employée lorsque le contrôle d'énergie s'effectue en stabilisant le courant I du montage électrique et en laissant libre cours à la variation du potentiel selon les conditions et caractéristiques de la solution. La vaste majorité des scientifiques font le choix de contrôler le courant (galvanostatique) versus le potentiel (potentiostatique).

Afin de pouvoir établir une base de comparaison entre les divers procédés d'électrocoagulation, la mesure de l'ampérage fourni au système est établie en termes de densité de courant, qui n'est autre que la valeur de l'ampérage qui traverse chaque m^2 de surface anodique (A/m²). Les densités de courant varient largement dans la littérature, passant de 100 à 1112,5A/m² (72) (27) (69).

L'étendue des densités de courant employées peut s'expliquer par la grande variété et les charges des polluants extraits et par les caractéristiques de conception et d'opération de la cellule (métal des électrodes, temps de rétention hydraulique, ratio surface anodique sur le volume du réacteur, etc...).

Plus la densité de courant est grande, plus l'efficacité d'enlèvement des polluants est importante. Cependant, une forte hausse de la densité de courant peut entraîner une surdose en aluminium qui se traduit par une augmentation du pH de l'effluent et par une consommation énergétique superflue.

2.6. Configuration des électrodes

Une cellule d'électrocoagulation typique est composée d'une anode et d'une cathode toutes deux reliées à une source d'alimentation, telle que présentée à la **figure 1**.

Toutefois, cette configuration s'avère généralement peu efficace à long terme et ce pour diverses raisons:

- la cathode perd de son efficacité graduellement alors que l'anode se dissout par oxydation, ce qui affaiblit inévitablement l'efficacité du traitement au fil du temps ;
- les surfaces des électrodes doivent être très grandes pour assurer une solubilisation suffisante de métal dans la cellule d'électrocoagulation (39).

Il est alors préférable de se tourner vers d'autres configurations d'électrodes telles que décrites dans la littérature (**71**) et présentées à la **figure 6** :



Figure 6 : Configurations d'électrodes a) Électrodes monopolaires placées en parallèle b) Électrodes monopolaires placées en série c) Électrodes bipolaires

Comme il est possible de le constater, plusieurs électrodes dites «sacrificielles» sont placées entre la cathode et l'anode afin d'offrir une plus grande surface réactive. De plus, l'emploi d'électrodes sacrificielles diminue le potentiel de dissolution de l'anode maîtresse en plus de limiter les réactions indésirables de réduction ou de déposition de substances élémentaires à la cathode (68). Il est à noter que seules deux électrodes sacrificielles sont présentées ci-haut dans chacune des cellules; un regroupement supérieur à deux électrodes sacrificielles est possible.

Une configuration d'électrodes monopolaires placées en parallèle nécessite invariablement une connexion des anodes (maîtresse et sacrificielles) entre elles ainsi qu'une connexion entre les cathodes (maîtresse et sacrificielles). Une configuration d'électrodes monopolaires placées en série, quant à elle, emploie des électrodes sacrificielles non pas connectées avec l'anode et la cathode maîtresses, mais plutôt connectées entre elles, sous la forme de paire (l'une anode et l'autre cathode).

Une autre configuration, des plus populaires, emploie des électrodes sacrificielles bipolaires. Ces électrodes ne sont ni reliées entre elles, ni reliées aux électrodes maîtresses.

Elles se chargent d'elles-mêmes au passage du courant dans le milieu, étant positives d'un côté et négatives de l'autre. En plus de nécessiter moins de connexions physiques, cette configuration permet d'obtenir des rendements épuratoires supérieurs à ceux obtenus lors de l'utilisation d'une configuration d'électrodes monopolaires.

Cette configuration procure de nombreux avantages dont la facilité d'installation et de remplacement des électrodes et l'ajustement aisé de l'espacement entre les électrodes (72).

2.7. Géométrie des électrodes

Dans la majorité des articles parcourus, les électrodes sont plates et de dimension rectangulaire (46), (60-62), (64), (72-73). Elles sont placées parallèlement les unes aux autres et branchées selon la configuration désirée (monopolaire ou bipolaire). Par exemple, la cellule d'électrocoagulation conçue par Mameri et al. (2001) (62) utilise six électrodes bipolaires de dimensions rectangulaires (125 mm x 60 mm), tel qu'il est possible de le constater à la figure 7.



Figure 7 : Cellule d'électrocoagulation avec électrodes plates et de dimensions rectangulaires (62)

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la popularité de cette géométrie d'électrodes.

Par exemple, la fabrication d'électrodes plates et rectangulaires est aisée et peu coûteuse comparée à d'autres types de géométrie plus complexes. De plus, l'entretien et le remplacement d'électrodes sont plus commodes. Finalement, cette géométrie d'électrodes a permis d'obtenir maintes fois d'excellents rendements épuratoires.

Là où plusieurs auteurs diffèrent d'opinion, c'est au niveau de l'écoulement de l'effluent au travers des électrodes. Il est possible de diriger l'effluent au travers de la cellule d'électrocoagulation par écoulement croisé *«cross-flow»* ou encore par écoulement ascendant *«up flow»* tel que présenté à la **figure 8 (74)**.



Figure 8 : Cellules d'électrocoagulation à écoulement croisé (a) et écoulement ascendant (b) (74)

Suivant le sens de l'écoulement à l'intérieur de la cellule d'électrocoagulation, Jiang *et al.* (2002) (74) ont montré qu'une cellule d'électrocoagulation ayant un écoulement ascendant est légèrement plus efficace qu'une cellule ayant un écoulement croisé et ce, peu importe la configuration des électrodes (monopolaires ou bipolaires). Jiang *et al.* (2002) (74) ont identifié plusieurs raisons pouvant justifier cette meilleure efficacité, la première étant que le mélange de l'effluent est moins uniforme dans une cellule à écoulement croisé, ce qui entraîne des différences de pH autour des électrodes et par conséquent, une efficacité moindre. Une deuxième explication est que dans une cellule à écoulement ascendant, les chances de collision entre les bulles de gaz et les particules polluants/agrégats/flocs sont plus importantes, ce qui augmente de surcroît le rendement de ce type d'écoulement par rapport à l'écoulement croisé.

Il existe d'autres types de géométrie des électrodes qui méritent d'être mentionnés.

Par exemple, certains auteurs préfèrent forcer le passage de l'effluent entre les électrodes, tel un serpentin, par l'ouverture du passage à même les électrodes (60), (74-76). Ce type de

géométrie d'électrodes force chaque portion d'effluent à approcher anode et cathode permettant ainsi d'obtenir un traitement complet de l'effluent. À titre d'exemple, l'unité d'électrocoagulation conçue par Vik et al. (1984) (**75**) possède quatre électrodes monopolaires lesquelles sont perforées à des endroits désignés pour entraîner l'écoulement de l'effluent comme l'indique la **figure 9**.



Figure 9: Cellule d'électrocoagulation à écoulement contrôlé (serpentin) (75)

Certains auteurs choisissent de créer des électrodes plus complexes, en trois dimensions. La **figure 10** indique deux tubes concentriques insérés dans un troisième tube non-conductible (68). L'effluent circule dans l'espace annulaire pour diminuer le voltage nécessaire au passage du courant au travers du montage.

Puisque les électrodes n'ont pas la même surface d'échange, la densité de courant appliquée n'est pas la même et donc le processus d'inversion de la polarité peut s'avérer plus ardu.

Cette géométrie des électrodes peut comporter certains désavantages dont notamment l'apparition de courts-circuits induits par le stress que subissent les tubes au fil du temps et des fuites de liquide par dissolution anodique.



Figure 10 : Électrodes tridimensionnelles (68)

Toutes les géométries d'électrodes passées en revue aux paragraphes précédents comportent des avantages et inconvénients à leur implantation dans une cellule d'électrocoagulation. Cependant, pour modifier les tailles des électrodes de chacune de ces géométries, il faut effectuer une mise à l'échelle «scale-up» à l'aide d'un paramètre, ou de conditions opératoires. De manière générale, le ratio de la surface anodique des électrodes par le volume du réacteur est utilisé. L'utilisation de cette condition opératoire n'est pas encore répandue. Toutefois, Holt (2002) (27) a établi en parcourant la littérature, que les ratios S/V employés par certains chercheurs varient de 6,9 à 42,5 m²/m³. La valeur qu'il emploie dans ses essais se situe dans cet intervalle à 10,5 m²/m³.

2.8.Espacement entre les électrodes

L'espacement entre les électrodes semble avoir une influence sur le voltage nécessaire au passage du courant au travers des électrodes. Une étude entreprise par Yu *et al.* (2005) (72), démontre que plus l'espacement entre les électrodes est grand, plus la consommation énergétique est importante. Cependant, un espacement d'électrodes inférieur à 1 cm, bien que moins énergivore, nuit à l'efficacité d'enlèvement de certains polluants comme le phosphore, parce que les ions métalliques (ions de fer dans ce cas précis) ne peuvent entrer en contact avec les polluants phosphorés. Un espacement variant de 1 cm et de 2 cm s'avère préférable. Mameri *et al.* (1998) (77) ont déterminé, quant à eux, que plus l'espacement entre les électrodes est faible, meilleur est l'enlèvement du polluant. Toutefois, une faible distance inter-électrode peut accroître fortement la densité de courant et induire un court-circuit. Ces

auteurs privilégient donc un espacement entre les électrodes de 2 cm, malgré une augmentation de la résistance ohmique.

2.9. Techniques de séparation des particules solides

Lorsque l'effluent traité quitte la cellule d'électrocoagulation, une étape de séparation des solides (agrégats et flocs) est requise avant le rejet de l'effluent dans un milieu récepteur. Il existe plusieurs techniques de séparation des solides dont, la filtration, la centrifugation, la flottation et la décantation. Le processus d'électrocoagulation, de par ses caractéristiques et conditions opératoires, peut induire naturellement deux de ces techniques: la flottation et la décantation. Elles sont d'ailleurs sollicitées dans la majorité des procédés d'électrocoagulation conçus à ce jour.

a) Flottation

La formation de bulles de gaz électrolytiques à la cathode est inhérente au processus d'électrocoagulation. Ces bulles de gaz (majoritairement de l'hydrogène) produites à même le milieu aqueux peuvent induire la séparation des particules solides. Cette séparation s'exerce lorsque les bulles de gaz entrent en collision avec les particules polluantes et agrégats sur lesquels elles s'attachent. La force d'ascension que chacune de ces bulles de gaz exerce au sein du milieu aqueux, est suffisamment grande pour entraîner à la surface les particules solides sur lesquelles elle s'est fixée. Il est alors possible de retirer les impuretés solides emprisonnées dans l'écume à l'aide de dispositifs de raclage mécaniques. Lorsque ce processus de flottation des particules solides est optimisé pour recouvrir un maximum d'impuretés dans les écumes, il est alors question d'électroflottation. Ce terme désigne tout processus électrolytique qui, par dégagement de bulles de gaz (hydrogène et oxygène) sur des électrodes immergées dans l'effluent à traiter, peut entraîner l'enlèvement des particules polluantes par mouvement ascensionnel.

La faible taille des bulles produites ainsi rend ce processus de flottation attrayant (environ 50 μ m) (27). Telles que décrites par Albert (2006) (78), ces bulles ont une grande surface volumique ce qui augmente les chances de collision avec les particules solides. De plus, ces bulles ont une vitesse ascensionnelle faible, ce qui accroît leur temps de résidence -dans la cellule d'électrocoagulation et par conséquent leurs chances de collision.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus d'électroflottation, le plus important étant la densité de courant. Plus la densité de courant est importante, plus le processus d'oxydoréduction est favorisé et, par conséquent, plus la production de petites bulles

d'hydrogène est importante. Ces bulles contribuent à accroître le mélange du milieu et à favoriser ainsi le contact avec les particules polluantes et agrégats. Cependant, une trop grande production de bulles d'hydrogène peut accroître fortement le mélange du milieu et par conséquent briser flocs et agrégats de boues.

b) Décantation

Lorsque les particules solides, plus denses que l'eau, sont entraînées vers le bas de la cellule d'électrocoagulation, il est alors question de décantation. Lors du processus d'électrocoagulation, les particules solides qui n'ont pas été entraînées à la surface de l'effluent par processus de flottation décantent invariablement vers le fond de la cellule. Il existe plusieurs critères de conception dont il faut tenir compte lors du dimensionnement d'un décanteur. Ces critères se rattachent généralement aux caractéristiques du milieu (densités des particules et du milieu, viscosité du milieu, volume des particules, vitesses de décantation, etc.). Il est important de spécifier toutefois que les flocs produits par électrocoagulation sont différents de ceux produits par coagulation chimique. Plusieurs chercheurs ont démontré que les boues d'électrocoagulation sont plus denses et résistent mieux aux cisaillements que les boues produites lors de l'ajout de sels métalliques (**60**), (**79**). Ceci accroît non seulement la vitesse de décantation (vidange moins fréquente). Toutefois, de par la production incessante de bulles d'hydrogène dans la cuve, une fraction des boues peut être entraînée par flottation à la surface, ce qui perturbe le processus de décantation.

c) Couplage EC-séparation physique

La décantation et la flottation sont les principaux mécanismes de séparation de la phase solide contenant les polluants de la phase liquide épurée lors du traitement par électrocoagulation. Aussi, la combinaison des paramètres de conception et d'exploitation du procédé électrochimique a une influence relativement importante sur ces deux mécanismes de séparation. Par exemple, la densité du courant appliquée joue un rôle important dans les processus de la flottation et de la coagulation. La densité du courant détermine la dose de coagulant et la quantité de bulles du gaz hydrogène dégagées, et a une influence sur le régime du fluide dans le réacteur où ces bulles seront générées. Un faible courant électrique produit une faible quantité de bulles, conduisant à un flux ascendant des flocs lent, et donc, du fait de la faible agitation à l'intérieur du réacteur, les conditions favorisent la décantation par rapport à la flottation. Plus la densité du courant augmente, plus la quantité de bulles et le taux de

mélange augmentent, ceci favorisant plutôt la flottation. Par conséquent, la densité de courant est non seulement un paramètre opérationnel fondamental, mais aussi un facteur important pour la détermination du mécanisme de séparation d'un polluant. Le temps de traitement et le pH, peuvent également modifier la trajectoire dominante de l'élimination des polluants. Ainsi, pour un polluant donné, le processus dominant de séparation est fonction à la fois des conditions du fonctionnement du réacteur (par exemple, la densité de courant, pH, temps de traitement, conductivité, ...) mais aussi du type de réacteur utilisé. Ainsi, il convient d'étudier scientifiquement les interactions entre les différents mécanismes et de prendre en compte le fait que la modélisation du procédé ne peut pas s'effectuer isolément en raison de la nature même complexe du procédé électrocoagulation. Le défi avec l'électrocoagulation vient du fait que tous les paramètres de fonctionnement sont liés, et ne peuvent pas être considérés isolément. Un changement dans un paramètre de fonctionnement peut influencer l'action des autres paramètres. Ainsi, un changement de la densité du courant change la quantité des bulles dégagées, ce qui influe sur le mélange dans le réacteur. En outre, l'augmentation de la densité du courant augmente la concentration de coagulant dissous, qui diminue le temps de traitement nécessaire. Ce sont ces interactions qui rendent l'électrocoagulation complexe à modéliser. Ainsi, en plus du nécessaire développement de modèles basés sur les phénomènes mécaniques, la modélisation mathématique permet une quantification des interactions entre les différents paramètres. Cette modélisation peut aider à trouver les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur et peut servir de base sur laquelle peut s'appuyer une modélisation qui cherche à expliquer les phénomènes physico-chimiques.

La flottation est un aspect inséparable de ces réacteurs d'électrocoagulation de par leur conception. La production électrolytique de l'hydrogène à la cathode, et la production de bulles d'électrolyse ont deux principales influences dans le réacteur d'électrocoagulation, elles jouent un rôle dans le mélange et la séparation des polluants. La production de gaz d'hydrogène est un sous-produit inévitable de l'électrocoagulation. Ces bulles de gaz amènent des particules de polluant et des agrégats coagulants à la surface, tout en encourageant les contacts entre les particules polluantes et coagulantes en provoquant une certaine quantité d'action de mélange. Les bulles créent un flux d'impulsion vers le haut notamment, parce qu'un certain volume de liquide est entrainé dans le sillage d'une bulle. Si les bulles sont présentes en volume suffisant pour créer un mouvement ascendant suffisant, les particules du polluant agrégées flottent vers la surface.

La production des bulles induit également le mélange dans le réacteur. Le déplacement de fluide autour des bulles crée une agitation et des tourbillons qui facilitent le contact entre les

particules (coagulants et polluants), ainsi qu'entre les bulles et les particules. Ainsi, la production de gaz électrolytique fournit une source d'agitation (mélange) et un chemin de séparation. Ces effets doivent être pris en compte en rapport avec le temps de séparation dans les réacteurs d'électrocoagulation. Le temps de traitement est également majeur, pour les deux techniques d'élimination des polluants (flottation et décantation).

Comme la densité du courant détermine le taux de production du gaz d'hydrogène, et donc la densité des bulles, tandis que la géométrie du réacteur (taille, la hauteur, la position de l'électrode, la surface effective de l'électrode par rapport à leur volume) détermine le chemin de la bulle, il existe un fort couplage entre la partie électrochimique et la partie séparation physique du procédé.

Il est à noter que les forces de cisaillement de toute source de mélange affectent la croissance des agrégats. Le traitement par EC à une faible densité du courant produit une quantité de bulles relativement faible, entraînant une agitation douce qui est idéale pour la croissance globale et la floculation. La densité de bulles augmente avec la densité du courant et favorise le flux montant. Ces augmentations changent le comportement hydrodynamique du réacteur et le degré de mélange. Les forces de cisaillement élevées induites par le mélange peuvent endommager et casser les flocs, et ainsi réduire l'efficacité de l'élimination des polluants (80). Si la décantation est l'option de séparation la plus commune, le fait que le gaz électrolytique soit produit est souvent considéré comme une complication (77). Les flocs sont petits et faibles et peuvent aisément être cisaillés et cassés avec une turbulence relativement faible. Les particules plus grandes décantent rapidement, laissant les fines en suspension dans le surnageant. La plupart des boues décantent et sont bien compactées, résultat d'une bonne décantabilité, mais les flocs en suspension provoquent une concentration en solides plus élevée dans le surnageant. Ainsi, la flottation est liée à l'ajout de coagulant adéquat pour l'agrégation de polluants et à la concentration des bulles formées pour l'élimination des polluants. La décantation est aussi liée à la dispersion du coagulant adéquat suivie encore par le règlement des conditions. La relation entre le temps de traitement et la densité du courant détermine la répartition des polluants entre la base du réacteur et la surface. Flottation et décantation ont des temps différents pour séparer les flocs. Pourtant, le coagulant et les taux de production de bulles sont liés aux réactions électrochimiques. Ces paramètres avec le pH sont nécessaires pour définir la voie de l'élimination des polluants.

L'agitation douce du milieu joue également le rôle de la séparation du gaz hydrogène, de la phase émulsion, et facilite ainsi la décantation des flocs. Une faible densité du courant produit

une faible quantité de bulles, ce qui conduit à un flux de faible tendance aux mouvements ascendants, des conditions qui favorisent la décantation plus que la flottation (81).

Les flocs formés par électrocoagulation, par rapport à ceux produits par la coagulation sont relativement grands, ils ont une faible teneur en eau liée. Ils sont plus stables et donc plus propices à la séparation.

3. Modèles d'élimination des polluants

Une modélisation en EC peut se faire à plusieurs niveaux. Les phénomènes qui se passent dans la cellule électrochimique, les paramètres globaux tels que la densité de courant et la tension de cellule peuvent être modélisés. La modélisation peut également être axée sur les abattements ou les cinétiques d'élimination des polluants au cours du traitement ; de plus, il y a des modèles électrochimiques pour tenter de caractériser les réactions électrochimiques. Des modèles des courbes intensité-potentiel ont été développés sur la base de la loi de Tafel (29).

Des modèles ont été développés, en les appliquant sur les électrodes d'aluminium non passivées ou bien passivées en EC (68), (82). La modélisation de la cellule électrochimique permet de déterminer les différentes valeurs des résistances de transfert de charges et de capacités. Les résistances représentent la difficulté du système à transférer les charges électroniques sous forme d'ions ou réciproquement au niveau de la surface de l'électrode. Les capacités électriques représentent la potentialité des doubles couches à stocker les ions (54). La modélisation de l'impédance de la cellule électrochimique peut être faite en considérant des circuits électriques équivalents composés de résistances et de capacités (29) pour représenter l'électrode plongée dans la solution. Il y a des modèles d'électrocoagulation pour permettre de prévenir l'abattement de divers polluants en termes de DCO, turbidité et absorbance (54). D'autres modèles conduisent à la détermination prédictive des abattements des différents polluants dans les effluents à traiter. Nous avons le cas du modèle de Khemis (29) qui repose sur l'adsorption du polluant sur la particule solide d'Al(OH)₃ formée. Il donne avec une bonne corrélation l'évolution d'abattement de la DCO sur des effluents d'huile de coupe, de latex et de silice anionique.

Également, le modèle de Carmona et al. 2006 (83) basé sur le même principe a permis de déterminer la concentration en Al au sein de la cellule électrochimique sur la base de la distance inter-électrodes, la longueur de l'électrode et la densité de courant. Ce modèle a aussi permis de voir les effets de la densité de courant et de la charge de pollution sur l'efficacité du traitement. De nombreux modèles ont été développés sur l'électrocoagulation, notamment sur l'aspect élimination de polluants organiques, moins de modèles sont préposés sur

l'élimination des métaux lourds (29). Dans tous les cas, ces modèles sont quasiment semiempiriques et se focalisent sur un processus particulier. Il n'existe pas comme pour certains procédés des modèles détaillés permettant de simuler l'hydrodynamique, les transferts de matière, les réactions électrochimiques et les processus physico-chimiques d'abattement des polluants couplés.

4. Exploitation des réacteurs

La recherche bibliographique ne révèle aucune approche systématique de conception et d'exploitation des réacteurs d'électrocoagulation. Les configurations rapportées au laboratoire varient entre les pilotes et les réacteurs à l'échelle industrielle, qui sont des unités entièrement intégrées au sein d'un système de purification des eaux usées. Relatif au choix technologique, il n'y a pratiquement aucun réacteur d'électrocoagulation dominant en cours d'utilisation aujourd'hui. Par exemple, les électrodes utilisées varient selon la nature du matériau, la conception et le mode de fonctionnement. Elles peuvent être une simple plaque, placée dans des réacteurs. De même, les conditions opératoires dans le réacteur varient énormément. Le facteur clé pour le développement d'une technologie particulière a été généralement l'abattement d'un polluant particulier (et non la compréhension de l'électrocoagulation en général). Par exemple, Emamjomeh et al. (2009, c) (84) ont réussi à traiter un effluent chargé en fluorures par électrocoagulation suivie d'une décantation. Ici, le flux est injecté à travers les électrodes, puis dans un décanteur où les polluants agrégés se déposent. Par ailleurs, Merzouk et al. (2011) (85) ont utilisé les électrodes de plaque d'aluminium dans un réacteur en continu d'électrocoagulation pour éliminer la couleur d'un effluent synthétique contenant un colorant rouge. Bien que les deux réacteurs soient des systèmes fonctionnant en continu, chaque système a sa propre conception d'électrodes bien distincte, et ses propres modes de fonctionnement du réacteur et de séparation, qui ont été fixés en considérant les propriétés des polluants. Chaque groupe a utilisé un réacteur d'électrocoagulation spécifique résultant d'une approche de conception centrée sur le polluant spécifique et non sur une base scientifique. La séparation n'est jamais étudiée de façon spécifique mais a pour simple but de rendre le surnageant clair pour réaliser les analyses nécessaires. La résolution d'un problème particulier dû aux connaissances acquises est limitée à un cas spécifique, c'est-à-dire un polluant donné, une conception particulière du réacteur et pas de couplage avec une technologie de séparation. Cela s'est traduit par l'accumulation régulière de nombreux renseignements très empiriques, qui renseignent souvent sur la viabilité de l'électrocoagulation comme une technologie, mais ne parviennent pas à améliorer son potentiel grâce à une approche généralement applicable à l'élimination des polluants. Ce qui suit est un regard critique sur les principaux aspects de la conception et de l'exploitation d'un réacteur d'électrocoagulation, avec une discussion sur la façon dont elles s'appliquent au processus d'électrocoagulation. Des travaux fondamentaux ou plus appliqués ont été entrepris pour le traitement par EC de nombreux effluents liquides. Le **tableau 2** présente les différents exemples de procédés d'EC associés à leurs technologies de séparation. Ainsi, il résume le type de réacteur d'électrocoagulation utilisé, les effluents et les polluants à traiter.

Référence	Effluent à	Types de	Technologie	Réacteur
	traiter	Polluants	de séparation	
Bennajah et al.	Eau potable	Fluorures	Electroflottation	Réacteur Airlift
(2010)				Continu
Balla et al. (2010)	Effluent textile industriel et	Colorants réactifs et	Electroflottation	Réacteur Airlift
	synthétique	dispersés		Continu
Meas et al. (2010)	Effluent Industriel chargé en	huile fluorescente	Décantation et	Réacteur continu
	huile fluorescente		filtration	
Phalakornkule et al.	Effluent synthétique coloré	Colorants réactifs et	Séparation du gaz	Réacteur continu
(2010)		dispersés	et décantation	
Moisés et al.	Effluent industriel	Matières organiques	Décantation	Réacteur continu
(2010)				
Labanowski et al.	Effluent industriel	Matières organiques	Décantation et	Réacteur continu
(2010)			filtration	
Petsriprasit et al.	Effluent industriel d'une usine	Métaux lourds	Filtration	Réacteur continu
(2010)	de billettes			et discontinu
Kumar et al.	Eau potable	Arsenic et nitrate	Décantation et	Réacteur continu
(2010)			filtration	
Emamjomeh et al.	Eau Synthétique chargée en	Fluorures	Décantation	Réacteur continu
(2009, c)	NaF			
Hu et al. (2008)	Effluent synthétique chargée	Fluorures	Bassin de	Réacteur continu
	en NaF		flottation	
Sayiner et al.	Acide borique dissous en eau	Bore	Décantation et	Réacteur continu
(2008)	distillée		filtration	
Feng et al. (2007)	Effluent industriel d'une	Matières organiques,	Filtration	Réacteur
	tannerie	Ammoniac,		Discontinu
		sulfure et Colorants		
		réactifs et dispersés		
Hansen et al.	Eau synthétique chargée en	Arsenic	Décantation	Réacteur continu

Tableau 2 : Les différents procédés d'EC et leurs technologies de séparation

(2007)	arsénite de sodium			
Yang et al. (2006)	Effluent d'industrie de	MES et Silicium	Électrofiltration	Réacteur continu
	polissage mécano-chimique			
Hutnan et al.	Boue de digestion anaérobie	Matières organiques,	Bassin de	Réacteur continu
(2006)		MVS	décantation	
Hansen et al.	Eau distillée chargée en	Arsenic	Décantation et	Réacteur continu
(2006)	arsénite de sodium		flottation	
Gao et al. (2005)	Eau distillée chargée en	Chrome (VI)	Électroflottation	Réacteur continu
	bichromate de potassium			
Parga et al. (2005)	Eau distillée chargée en	Arsenic	Flottation par	Réacteur continu
	arsenic		injection de l'air	
Zhu et al. (2005)	Eau chargée en virus	Virus	Microfiltration	Réacteur
				Discontinu
Shin et al. (2004)	Effluent d'industrie de	MES, Colorants réactifs	Séparation	Réacteur continu
	teinturerie	et dispersés, matières	magnétique	
		organiques		
Mostefa et al.	Emulsion d'huile	Matières organiques	Bassin de	Réacteur
(2004)			flottation	Discontinu
Fan et al. (2004)	Effluent synthétique chargé	Colorants réactifs et	Décantation	Réacteur continu
	en colorant azoïque	dispersés		

Le **tableau 2** montre que sur diverses types d'effluent et selon la pollution ciblée, la décantation reste le procédé de séparation le plus utilisé.

Indépendamment de la conception du réacteur utilisé, les bases d'électrocoagulation ne changent pas. C'est un processus fondé sur les interactions entre l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide-solide. Ces bases peuvent être combinées pour former un large spectre de modèles de réacteurs à priori sans rapport. Par conséquent, les outils nécessaires à la compréhension, l'exploitation et la conception du réacteur sont la compréhention des interactions entre les composants de l'électrochimie, la coagulation et la séparation liquide-solide. Plus précisément, la conception du réacteur dicte le mode d'interactions entre les processus intervenants dans le fonctionnement global de l'EC. Les types de réacteurs d'électrocoagulation notés dans la recherche bibliographique ont été classés comme le montre la (**figure 11**) (**86**). La première distinction majeure entre les conceptions des réacteurs était de savoir si le réacteur a été configuré pour une utilisation en batch ou en continu. Le deuxième critère distinctif utilisé était le rôle de la flottation. Le dernier critère est le type de technologie de séparation utilisé. La structure hiérarchique obtenue résume succinctement la conception pratique d'un réacteur d'électrocoagulation. Holt et al. (2005)

(86) ont nommé les réacteurs qui ignorent les effets de flottation comme des processus "coagulation seulement", tandis qu'ils ont classé les réacteurs qui intègrent dans leur conception la flottation comme des processus "coagulation et flottation". Les références correspondantes sont indiquées sur le schéma. Les procédés supplémentaires de séparation sont signalés avec des références regroupées en conséquence (figure 11).



Figure 11 : Résumé des réacteurs d'électrocoagulation et leurs procédés de séparation (86)

Le cadre de conception des réacteurs mis au point peut être utilisé pour faciliter les décisions de conception de nouveaux systèmes. Holt et al. (2005) (86) ont considéré cette structure hiérarchique importante pour trouver une approche conceptuelle et utile pour les futures conceptions de réacteurs de l'électrocoagulation. La multitude de modèles de réacteurs est réduite à trois démarches de conception de base. Sans détails et sans caractéristiques individuelles, ils ont résumé les démarches de conception d'un réacteur d'électrocoagulation comme suit:

- réacteur en batch ou en continu ;
- réacteurs prenant en compte le processus de coagulation seulement ou les deux processus : coagulation et flottation ;
- choix de la technologie de séparation ;

Les conséquences de ces choix de conception d'un réacteur d'électrocoagulation servent à établir un réacteur efficace et économique à la fois. Les réacteurs en continu ont une alimentation continue en polluants, avec un système d'exploitation soumis à l'état d'équilibre. Les réacteurs discontinus, ont généralement un volume fixe avec des concentrations évoluant avec le temps de réaction. La performance d'un réacteur d'électrocoagulation est liée au temps de traitement, celle d'un réacteur discontinu est liée au temps de séjour dans le réacteur. En général les performances varient en fonction du temps tant que le coagulant est fourni dans le réacteur et que l'anode en métal se corrode. Le métal est hydrolysé, tel que discuté précédemment, en une forme capable d'agréger le polluant. En conséquence, il y a des modifications des concentrations de polluant, coagulant, et du pH au cours du temps. Ainsi, ce comportement intrinsèquement dynamique, est couplé avec l'interaction entre des considérations thermodynamiques qui déterminent la position d'un système à un moment donné, et des considérations cinétiques qui déterminent la vitesse à laquelle un processus évolue vers l'état thermodynamique stable. Les espèces fondamentales de l'électrocoagulation sont le coagulant, les polluants et les bulles. Les interactions entre ces espèces sont essentielles. Le mélange et le débit déterminent ce modèle de contact. Ainsi, le mécanisme de transport et le régime liquide sont importants. Ils déterminent le transport et les collisions entre les particules polluantes, le coagulant et les bulles. Ce contact se produit dans le réacteur.

La connaissance des relations entre la conception du réacteur et le type de contact entre ces espaces est essentielle pour l'électrocoagulation. Ceux-ci rendent la modélisation d'un réacteur d'EC difficile. Le contact est dépendant de la diffusion de la matière, des mécanismes de transport et du régime de fluide à l'intérieur du réacteur. Ils ont un impact significatif sur le mécanisme de floculation et l'efficacité de l'élimination des polluants (87). Les réacteurs batch ont généralement un bon système de mélange et ils peuvent être considérés comme des réacteurs parfaitement mélangés. Le mélange dans un réacteur discontinu est essentiellement fonction de l'écoulement du fluide et de son agitation. L'agitation augmente l'homogénéité dans le réacteur et est généralement due à une source mécanique, comme par exemple la rotation d'un mobile d'agitation ou d'un barreau

magnétique. Dans un réacteur continu, le mélange est déterminé par le temps de séjour et la voie d'écoulement. Le temps de séjour est fonction de la géométrie du réacteur et de son débit. Les débits élevés produisent des forces de cisaillement supérieures, par conséquent la dispersion augmente l'homogénéité, ce qui favorise le mélange.

Les récateurs airlifts ont également été testés dans le cadre du traitement par électrocoagulation (28). Ces travaux ont pu démontré une efficacité de ce type de réacteur sur l'élimination du fluor avec un même rendement épuratoire que dans le cas d'un réacteur agité après 25 min de traitement. L'avantage des réacteurs airlifts réside dans la possibilité d'intégrer la séparation physique des polluants par flottation en utilisant l'hydrogène produit à la cathode. Ce gaz au même titre que l'oxygène produit à l'anode va assurer la mobilité de l'effluent permettant ainsi d'éviter une agitation mécanique. Dès lors, nous pouvons noter une économie d'énergie. La limite de ce type de réacteur apparait avec la sensibilité des paramètres qui définissent l'hydrodynamique du réacteur à toute variation de la géométrie de celui-ci. De plus, le choîx de la position des électrodes dans le réacteur est très limité pour éviter une dispersion axiale du fluide. Ces deux inconvénients rendent difficile leur exploitation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait la synthèse des différents processus intervenant en électrocoagulation. Nous avons présenté individuellement les trois fondements de l'électrocoagulation (électrochimie, coagulation, séparation), l'ensemble de ces connaissances été utilisé pour développer une compréhension fondamentale du procédé a d'électrocoagulation. Les interactions entre les principales espèces, coagulants, bulles et particules polluantes, ont été discutées. Nous avons fait la synthèse des principes de l'électrocoagulation, des différents effluents traités en EC, de la comparaison entre l'électrocoagulation et la coagulation chimique De plus, nous avons étudié la chimie de l'aluminium utilisé en EC. La chimie de l'aluminium a permis de connaître les avantages de ce métal du point de vue du mécanisme réactionnel. Les procédés de traitement ont également été classés en fonction des réacteurs d'électrocoagulation continus ou discontinus, ou bien en fonction de l'utilisation de la flottation électrolytique ou la décantation comme procédé de séparation. Les configurations récentes de réacteurs révellent une tendance vers une intégration de la séparation physique dans le réacteur d'électrocoagulation. S'il existe un grand nombre d'études sur le traitement de polluants particuliers (arsénic, fluor, colorants textiles etc...) par électrocoagulation avec différentes configurations des réacteurs, peu

nombreux sont celles qui combinent la dualité métaux lourds/pollution organique ou pollutions organiques multiples. Dans cette étude nous nous proposons de faire des tests sur des effleunts diverses afin de suivre l'abattement simultanné de plusieurs polluants. A cet effet un système batch et un système continu seront conçus. Les résultats jusqu'ici obetenus sur la modélisation ont fait état des phénomènes d'adsorption avec les isothermes. Ces même modèles seront repris avec une discussion des phénomènes d'équilibres qui sont difficiles à cerner dans le cas du procédé d'électrocoagulation où la masse d'adsorbant varie en fonction du temps.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre les matériels et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC) seront présentés

L'analyse du procédé a été faite suivant deux phases :

- dans un premier temps, des essais batch sur des solutions de cristal violet sont effectués afin d'optimiser les paramètres opératoires mais également d'identifier les mécanismes mis en jeu et les phénomènes impliqués.
- Une seconde phase permet, à partir des résultats batch de modéliser, simuler et concevoir le réacteur continu mais également de procéder à des études hydrodynamiques et des tests sur des effluents industriels.

Le chapitre présentera également une description des méthodes d'analyses et des outils utilisés pour l'évaluation des performances du procédé.

I. DESCRIPTION DE L'UNITE DE TRAITEMENT EN MODE BATCH

Afin de procéder à des études préalables à la conception d'un pilote fonctionnant en continu, une cellule d'électrolyse fonctionnant en mode batch a été réalisée (figure 12).



Figure 12 : Unité d'électrocoagulation en mode batch : montage à trois électrodes reliées à un potentiostat contrôlé par un ordinateur RE (électrode de référence), WE (électrode de travail), AE (contre électrode)

1. Détermination des caractéristiques de la réaction électrochimique

1.1. Définitions

La réaction électrochimique est définie comme un échange d'électrons entre un conducteur plongeant dans une solution et certaines espèces, ions ou molécules, existants dans cette solution. Dans certains cas, cet échange d'électrons peut être précédé ou suivi de réactions chimiques se déroulant dans le voisinage immédiat de l'électrode. Dans ce qui suit, nous nous préoccupons uniquement de la cinétique des réactions électrochimiques non associées à des réactions chimiques. Le déroulement d'une réaction électrochimique peut être schématisé en trois étapes :

- transfert des espèces du sein de la solution à l'électrode ;
- échange d'électrons à la surface de l'électrode ;
- transfert des produits de la réaction de l'électrode à la solution.

La seconde étape est un processus hétérogène présentant un caractère particulier on peut faire varier sa vitesse en modifiant le potentiel de l'électrode. Le transport de matière dans la solution peut avoir lieu sous trois formes : la diffusion, la migration et la convection. Expérimentalement, il est possible d'éliminer les transferts par migration et convection. Les espèces ne se déplacent alors que par diffusion dont la vitesse est régie par les écarts de concentration entre la solution et le voisinage immédiat de l'électrode. De ces deux étapes (échange d'électrons et transfert par diffusion), c'est la plus lente qui déterminera la cinétique de la réaction électrochimique globale. Les vitesses de ces deux processus varient suivant des lois différentes et leur rapport peut traverser la valeur de l'unité lorsque le potentiel varie d'une façon continue. Ainsi une réaction électrochimique peut être contrôlée par la vitesse d'échange d'électrons puis par la diffusion. Le passage d'un régime à l'autre peut avoir lieu dans un grand domaine de potentiel où existe alors un contrôle simultané par les deux processus.

La connaissance des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention de figures appelées voltampérogrammes. Elle est l'objet de la voltampérométrie.

1.2. Principe général de la voltampérométrie

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Pour pouvoir imposer le potentiel d'électrode (ou l'intensité), le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse comportant trois électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté. Le potentiel de l'électrode principale où doivent avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (ou encore, électrode de travail) peut être contrôlé avec l'aide d'une électrode de référence. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre-électrode (le potentiel de la contre-électrode n'ayant en général pas besoin d'être luimême contrôlé). Celle des deux électrodes qui est traversée par le courant dans le sens correspondant à un processus de réduction est désignée par le terme de cathode. L'autre électrode, traversée par le courant dans le sens qui correspond à un processus d'oxydation, est désignée par le terme d'anode. Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel ou un courant bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode, nécessaire pour que la tension entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La mesure automatique du courant peut aussi être effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme. Outre cet aspect essentiel lié à la procédure expérimentale de détermination des voltampérogrammes, il est important de considérer les différents dispositifs d'électrode indicatrice. Pour la caractérisation des solutions nous utiliserons un potentiostat de type VoltaLab PGZ 100. Le montage comprend outre le potentiostat, une électrode de référence au calomel saturée en KCl, une électrode de travail en aluminium et une contre électrode en acier inox.

2. Electrolyse des solutions

La cellule d'électrocoagulation est constituée d'une éprouvette de 100mL avec un montage à trois électrodes. Les électrodes sont immergées de 70 mm x 20 mm avec une distance inter électrodes de 5mm. La connexion au potentiostat permet de faire varier l'intensité du courant envoyé. Un agitateur magnétique de type « *AMEL- 291/LF* » avec un barreau aimanté permet d'avoir une bonne agitation de l'échantillon donc une solution homogène tout au long de l'électrolyse. La distance entre les électrodes est maintenue avec des bandes verticales en plexiglas de 5mm d'épaisseur.

II. METHODE D'ANALYSE DES SOLUTIONS DE CRISTAL VIOLET

Pour se rapprocher des conditions industrielles, un rejet du colorant a été simulé avec des solutions synthétiques de cristal violet, préparée à différentes concentrations. Ces solutions seront utilisées pour effectuer des essais en mode batch et réaliser des tests sur un réacteur continu.

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- solubilité élevée dans l'eau ;
- > analyse par spectrophotomètre UV/visible ;
- modèle de structure: cationique ;
- ➤ tension de vapeur: faible.

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau 3 suivant :

Nom Usuel	Cristal violet
Structure	
Masse Molaire	407.99 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	papeterie-colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du Cristal violet

Pour assurer une bonne conductivité de la solution à traiter, du NaCl est utilisé comme électrolyte support.

Le pH des solutions est contrôlé par ajout de HCl à 0,1 M ou NaOH à 0,1 M.

Après chaque électrolyse les solutions sont décantées puis filtrées au moyen de papiers filtre.

Les boues récupérées sont séchées à l'étuve à 105°C et conservées pour les essais de modélisation.

L'efficacité du traitement est vérifiée par mesure d'absorbance avant et après chaque traitement.

En plus du pH, de la conductivité et de l'absorbance, l'aluminium dissous et la DCO sont analysés dans les échantillons.

1. Mesure du pH et de la conductivité

La conductivité et le pH des solutions étudiées, ont été mesurés en utilisant respectivement un conductimètre de type *EC214 (HANNA INSTRUMENTS)* et un pHmètre de type *pH 210 (HANNA INSTRUMENTS)*. Le pH initial a été varié entre 3 et 10 en utilisant des solutions 0,1M de HCl pour les pH acides et de NaOH pour les pH basiques.

La conductivité de la solution de colorant a été contrôlée par l'ajout du chlorure de sodium. Elle a été variée de 0,9 à 4,27 mS/cm soit des teneurs en NaCl variant entre 0,2 et 1 g/L. NaCl est un sel présentant une faible toxicité à des concentrations modérées, un coût raisonnable, une conductivité et une solubilité élevées. Il joue aussi le rôle d'électrolyte support. L'ajout de NaCl n'affecte pas le pH initial de la solution.

2. Mesure de l'absorbance par spectrophotométrie

L'absorbance des solutions de cristal violet se mesure sur les échantillons avant et après traitement. Auparavant on effectue plusieurs mesures de longueurs d'onde afin de déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption. La **figure 13** présente le spectre d'adsorption du cristal violet.

Le maximum d'absorption est obtenu pour une longueur d'onde de 592 mn.

La Loi de Beer Lambert permet d'évaluer la concentration en fonction de l'absorbance obtenue.



Figure 13 : Spectre d'absorption du cristal violet en milieu acide (a) et dans l'eau (b)

Ces mesures se font en spectrométrie UV visible après la prise de ligne de base avec de l'eau déminéralisée. Par la suite, chaque échantillon est passé en ayant comme absorbance initiale celle de l'effluent brut. Les valeurs lues à la longueur d'onde prédéterminée représentent l'absorbance de l'échantillon. Le spectromètre UV visible de type $HE\lambda 10S\gamma$ est piloté par un ordinateur.

3. Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existants dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. Sa mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures).

Ce test est particulièrement utile pour l'appréciation du fonctionnement des stations de traitement. La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation, etc., il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leur interprétation ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées.

La DCO est déterminée en utilisant des tubes tests selon la gamme de lecture.

Gamme	Kit d'analyse
Large gamme (entre 1500 et 15000mg/L)	HI93754C
Gamme moyenne (entre 150 1500 mg/L)	HI93754B
Basse gamme (entre 0 et 150mg/L)	HI93754A

Tableau 4 : Réactifs DCO
Un thermo réacteur HI 839800 CDO REACTOR Heater est utilisé pour chauffer les tubes, et un photomètre HI 83099 CDO and Multiparameter Bench Photometer HANNA Instruments pour faire la lecture.

La phase de mesure se décompose en deux opérations :

- une procédure de mise à zéro
- > puis la procédure de mesure proprement dite.

Le thermo réacteur sert à chauffer les tubes test à 150°C pendant 2h pour la phase de digestion.

Le photometer permet la lecture de plusieurs paramètres selon le programme sélectionné et le réactif choisi.

La quantité du rayonnement absorbé est donnée par la loi de BEER-LAMBERT

$$log \frac{I_1}{I_0} = \varepsilon lc$$
 Équation 19

Log I/Io = absorbance (A)

- $\boldsymbol{\varepsilon}$: Coefficient d'extinction molaire de la substance à la longueur d'onde
- c : Concentration molaire de cette substance
- 1 : Distance que le faisceau lumineux parcourt dans l'échantillon
- *I*₀ : Intensité du faisceau lumineux
- I_1 : Intensité du faisceau lumineux après absorption.

La concentration **c** peut être calculée à partir de l'intensité lumineuse de la substance déterminée par son rayonnement I_1 .

Une lampe tungstène émet un rayonnement qui est filtré pour obtenir un faisceau d'intensité Io. Ceci est obtenu à l'aide d'un filtre passe-bande.

La cellule photoélectrique mesure le rayonnement I_1 qui n'a pas été absorbé par l'échantillon et le convertit en un signal électrique.

Le microprocesseur utilise ce signal électrique et le convertit en une valeur directement exprimée dans l'unité désirée.

La lecture de la DCO s'effectue par adaptation de la méthode EPA 410.4. Les composantes organiques oxydables réduisent l'ion bichromate (orange) en ions chrome III (vert). La quantité de Chrome III formé est mesurée.

La limite de cette méthode est liée à la présence d'ions chlorures en solution à des concentrations supérieures à 2000 ppm pour les faibles et moyennes gammes et 20000 ppm pour la gamme large.

4. Détermination de l'aluminium dissous

La dissolution de l'anode en aluminium entraîne la mise en solution de Al^{3+} . Par pesée des électrodes ou par l'utilisation de la loi de Faradays, il est possible de calculer la quantité totale d'aluminium consommée. Cette quantité totale est constituée d'une portion qui se retrouve sous forme de $Al(OH)_{3(s)}$ dans les boues et d'une portion dissoute en solution.

La quantité dissoute en solution est déterminée à l'aide d'un photomètre HI 83099 CDO and Multiparameter Bench Photometer HANNA Instruments.

Pour chaque paramètre à mesurer, cet appareil dispose d'un mode opératoire avec des réactifs associés. Dans le cas de l'aluminium les réactifs sont :

Désignation	Description	Quantité
HI 93712 A-0	Acide Ascorbique	1 sachet
HI 93712 B-0	Réactif Aluminium	1 sachet
HI 93712 C-0	Poudre bleaching	1 sachet

Tableau 5 : Réactifs aluminium

Le processus est une adaptation de la méthode de mesure par l'aluminon. La réaction entre l'aluminon et les réactifs provoque une coloration rougeâtre de l'échantillon.

III. METHODE D'ANALYSE DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Pour tester le réacteur continu, outre les solutions de cristal violet, des effluents industriels sont utilisés. Il s'agit d'un rejet d'une industrie de tannerie qui utilise du chrome trivalent pour le tannage et d'un rejet d'une industrie de tabac. Différents paramètres ont été déterminés pour évaluer l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination de divers indicateurs de pollution.

1. Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO5)

Le test de la demande biochimique en oxygène a constamment fait l'objet de discussions. Amélioré et précisé, dans des conditions de pH, de température et de salinité bien déterminées, il constitue cependant un moyen valable de l'étude des phénomènes naturels de destruction des matières organiques. Les difficultés d'application, d'interprétation des résultats, de reproductibilité, sont liées au caractère biologique de la méthode.

L'oxydation des matières organiques n'est pas le seul phénomène en cause ; il faut y ajouter l'oxydation des nitrites et des sels ammoniacaux ainsi que les besoins nés des phénomènes d'assimilation et de la formation de nouvelles cellules dans les effluents.

Par ailleurs, certains corps réducteurs comme les sulfures, les sulfites, le fer ferreux, susceptibles d'être rencontrés dans les effluents industriels réagissent aussi sur la consommation de l'oxygène. Le problème se compliquera encore en présence de mélanges de rejets d'origines diverses. Pratiquement, la demande biochimique en oxygène devrait permettre d'apprécier la charge du milieu considéré en substances putrescibles, son pouvoir auto-épurateur et d'en déduire la charge maximale acceptable, principalement au niveau des traitements primaires des stations d'épuration.

La demande biochimique en oxygène (DBO5) est définie comme la quantité d'oxygène consommée dans les conditions de l'essai, c'est-à-dire après incubation durant 5 jours, à 20 °C et dans l'obscurité, par certaines matières présentes dans l'eau, principalement pour assurer leur dégradation par voie biologique. La mesure de la quantité d'oxygène consommée est suivie dans une solution ensemencée ou non.

Pour sa détermination, la méthode respirométrique est utilisée (88).

Les mesures de DBO sont réalisées uniquement sur les effluents industriels.

2. Détermination de la teneur en chrome trivalent

La teneur en chrome trivalent est appréciée par mesure d'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV visible de type $HE\lambda 10S\gamma$. Un balayage spectrale est effectué au préalable sur une solution synthétique de chrome III préparée à partir de la même substance utilisée pour le tannage afin de déterminer la longueur d'onde du maximum d'absorption.

3. Détermination de l'azote totale

L'azote présent dans l'eau peut avoir un caractère organique ou minéral. L'azote organique est principalement constitué par des composés tels que des protéines, des polypeptides, des acides aminés, de l'urée. Le plus souvent ces produits ne se retrouvent qu'à de très faibles concentrations. Quant à l'azote minéral (ammoniaque, nitrates, nitrites), il constitue la majeure partie de l'azote total ou azote global (NGL).

 $NGL = Ntotal = Norganique + Nminéral = Norganique + N-NH_4^+ + N-NO_2^- + N-NO_3^-$

L'azote ammoniacal et l'azote des nitrites et nitrates seront quantifiés séparément pour obtenir la teneur en azote totale.

L'azote réduit sera apprécié par la méthode Kjeldahl

Les composés azotés présents dans l'eau sont oxydés en nitrates dans un autoclave par une solution alcaline de persulfate. Les nitrates sont ensuite réduits en nitrites et dosés. Les nitrites sont déterminés par spectrométrie après diazotation avec la sulfanilamide et copulation avec la *N*-1 naphtyléthylènediamine.

4. Détermination du phosphore total

Le phosphore peut exister dans les eaux en solution ou en suspension, à l'état minéral ou organique. Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrophotométrique sont considérés comme étant des orthophosphates. L'hydrolyse en milieu acide fait apparaître le phosphore hydrolysable et la minéralisation fait apparaître le phosphore organique.

Chaque fraction (phosphore en solution ou en suspension) peut être séparée analytiquement en orthophosphates, phosphore hydrolysable et phosphore organique.

Ptotal = Porganique + Pminéral = Porganique + (Ppolyphosphates + Porthophosphates)

Les orthophosphates sont analysables directement par analyse en flux continu. Il s'agit d'une adaptation de la méthode basée sur la formation d'un complexe phosphomolybdique en milieu acide, en présence de molybdate d'ammonium et d'orthophosphates puis réduction de celui-ci par l'acide ascorbique avec le tartrate double d'antimoine et de potassium comme catalyseur. Les polyphosphates sont transformés par hydrolyse acide en orthophosphates et dosés. Une minéralisation transforme le phosphore organique en orthophosphates et permet ainsi d'accéder au phosphore total. Cette minéralisation s'effectue par digestion à l'aide d'un

mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

5. Détermination de la teneur en MES

La détermination des matières en suspension (MES) s'effectue par filtration. L'eau est filtrée et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle après séchage à l'étuve à 105°C.

IV. DESCRIPTION DE L'UNITE DE TRAITEMENT EN MODE CONTINU

Tel que mentionné précédemment, de nombreuses configurations d'unités d'électrocoagulation ont vu le jour au cours de la dernière décennie. Développée à l'aide de différentes méthodes, certaines complexes, la conception d'une unité d'électrocoagulation s'avère généralement réalisée par approche empirique et non par approche théorique.

En effet, nombreux sont les auteurs qui ont conçu leur unité à partir d'études empiriques orientées vers l'abattement d'un ou de plusieurs polluants spécifiques. Ces recherches s'activent habituellement à maximiser l'épuration de tel effluent ou à minimiser la consommation énergétique de tel procédé, en laissant toutefois peu de place à l'étude théorique des mécanismes physiques et chimiques impliqués dans le processus d'électrocoagulation. Les mécanismes fondamentaux n'étant pas encore bien compris, il n'est pas possible, pour le moment, de concevoir de nouvelles unités d'électrocoagulation ou d'en améliorer les conditions opératoires à partir de principes théoriques physico-chimiques. C'est en s'inspirant des approches empiriques utilisées par différents auteurs, tout en tenant compte des contraintes inhérentes à la création de petites installations, qu'a été définie l'unité d'électrocoagulation spécifique à ce projet.

Dans le but de pouvoir reproduire le plus exactement possible l'environnement dans lequel sera implanté l'unité d'électrocoagulation à l'échelle industrielle, l'unité pilote utilisée en laboratoire fonctionne en régime continu. L'unité est constituée d'un réacteur d'électrocoagulation muni de ses électrodes et supports d'électrodes, de l'effluent à traiter ainsi que de composés annexes au réacteur permettant le fonctionnement du procédé.

L'unité d'électrocoagulation utilisée à l'échelle pilote est constituée de quatre zones distinctes. Il s'agit d'une première zone correspondant à la chambre de distribution à partir de laquelle l'effluent est réparti de façon homogène dans la cellule. La deuxième zone représente la cellule d'électrocoagulation où sont logées les électrodes. La troisième zone est une zone de séparation physique de forme conique où sont récupérées les boues permettant de séparer les flocs de l'effluent traité. La quatrième zone permet de récupérer les flocs qui quittent la cellule sous l'effet de la flottation.



Figure 14 : Unité d'électrocoagulation en mode continu

1. Conception de la cellule d'électrocoagulation

Une cellule d'électrocoagulation a été fabriquée spécifiquement pour procéder aux essais pilotes en laboratoire. La chambre de distribution d'un volume de 1,37 L comprend une face avec plusieurs perforations pour faciliter une distribution homogène du liquide.

La cellule électrochimique d'un volume totale de 6,37L présente une base conique servant de chambre d'accumulation des boues. Les boues sont récupérées par purge à la fin du traitement. L'alimentation électrique est assurée par un générateur de courant continu de type KERT 60V 5A. L'effluent est introduit dans la cellule à l'aide d'une pompe péristaltique d'alimentation HEIDOLPH 5201.

Selon le type d'effluent à traiter, les flocs formés peuvent décanter ou flotter. Pour récupérer les flocs entrainés par l'effluent traité et récupéré à la sortie, il est prévu un système de décantation.

La chambre d'accumulation des flocs permet de récupérer les flocs qui se forment au cours du traitement et selon le type d'effluent.

2. Conception des électrodes

Dans le cadre de cette recherche, une configuration d'électrodes bipolaires a été retenue (figure 15). En effet, le bloc d'électrodes est muni d'une anode (-), d'une cathode (+) et de quatre électrodes bipolaires, aussi appelées électrodes sacrificielles. N'étant pas branchées au bloc d'alimentation, ces dernières se chargent d'elles-mêmes au passage du courant électrique produit entre l'anode et la cathode. Par conséquent, chaque électrode sacrificielle est chargée positivement d'un bord et négativement de l'autre. L'anode ainsi que les électrodes sacrificielles sont en aluminium tandis que la cathode est en acier inoxydable.



Figure 15 : Bloc d'électrodes et support

Pour accomplir les essais, un bloc d'électrodes a été construit. Les électrodes sont toutes de dimensions égales avec une longueur de 460 mm et une largeur de 60 mm. Le support en bois permet de maintenir une distance inter électrodes de 1 cm ; choisie faible pour limiter la chute ohmique mais suffisamment large pour éviter le colmatage et les surtensions.

Plusieurs configurations d'électrodes existent à travers la recherche bibliographique mais celle-ci est la plus répandue. En effet, cette géométrie d'électrodes permet d'avoir une mise en œuvre facile et une utilisation simple de par sa facilité de nettoyage et de remplacement (53).

En tenant compte des 4 électrodes sacrificielles et de l'anode, la surface électroactive totale est estimée à $1,38.10^5$ mm².

CHAPITRE III : Traitement de solutions de cristal violet par électrocoagulation : optimisation des paramètres opératoires

Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 t/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t/an, est rejetée lors des étapes de fabrication et coloration des tissus (89).

Au Sénégal l'utilisation des colorants outre dans le secteur agroalimentaire, reste encore très timide. Dans le domaine textile, nous disposons actuellement d'une unité industrielle (DOMITEXKA). Cependant, au niveau artisanal, le dernier recensement de 2005 a inscrit 12000 teinturiers dont 3000 dans la commune de Guédiawaye.

95% de ces unités utilisent la teinture chimique et 5% disposent de procédés de teintures biologiques.

L'utilisation de l'eau est évaluée à 20 bassines par jour et par site soit 250 L. Sur les 1000 sites existants les débits sont donc de 250 m^3 /jour.

A ce jour, au niveau artisanal, il n'y a pas d'unités de traitement destinées à ces eaux qui sont souvent versées à même le sol.

Il nous a semblé donc pertinent, pour un projet qui vise le traitement des effluents industriels au Sénégal par électrocoagulation, de faire des essais sur des colorants.

Nous avons ainsi, simulé un effluent de teinture à travers des solutions de cristal violet.

Rappelons cependant, que le cristal violet n'est pas utilisé comme un colorant textile. Il est utilisé pour teindre le papier et comme une composante de bleu marine et encres noires pour l'impression, stylos à bille, et les imprimantes à jet d'encre. Il est également utilisé pour colorer divers produits tels que les engrais, les antigels, les détergents, et le cuir. Le colorant est aussi utilisé comme un colorant histologique, en particulier dans la coloration de Gram pour la classification des bactéries.

Pour optimiser le fonctionnement d'un procédé de traitement par électrocoagulation, les différents paramètres opératoires que sont : la densité de courant, la tension, la distance interélectrodes, le pH, la conductivité et la concentration des solutions, doivent être étudiés.

L'efficacité du traitement sera appréciée en fonction de la valeur de l'absorbance (qui sera ramenée à la concentration par la loi de Beer Lambert) avant et après traitement mais également selon l'abattement de la DCO.

Les différentes conditions opératoires imposées dans l'optimisation des paramètres sont représentées dans le **tableau 6**.

Paramètres	Valeurs
Densité de courant (A/m ²)	100 ;150 ; 200 ;250
Tension (V)	entre 1 et 2
рН	3;5;7;9;10
Conductivité (mS/cm)	0,9 ; 1,76 ; 2,48 ; 3,38 ; 4,27
Distance inter-électrode (cm)	0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2
Concentration initiale (mg/L)	5;20;40;60;100
Temps de traitement (min)	15;60
Surface électroactive (cm ²)	14

Tableau 6 : Conditions opératoires

I. CHOIX DE L'ELECTRODE DE TRAVAIL

Le matériau constituant les électrodes influence visiblement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié l'incidence du matériau de l'électrode avec diverses théories. Les plus communes des électrodes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité (25) (74).

Il a été observé que l'électrocoagulation est fortement améliorée avec des électrodes en aluminium en comparaison avec l'acier. Ceci est attribué à l'efficacité plus élevée due à la formation *in situ* de complexes d'hydroxydes d'aluminium par hydrolyse de l'ion aluminate, qui ne se présente pas avec des électrodes en acier (**90**).

Une étude comparative a été faite sur la performance des électrodes de fer et d'aluminium pour éliminer la couleur contenue dans des solutions (91). Les conclusions de cette étude sont

que les conditions optimales d'électrocoagulation varient avec le choix des électrodes (fer ou aluminium), dépendant aussi des paramètres suivants :

- la concentration initiale du polluant;
- la nature du polluant;
- la vitesse d'agitation;
- ➢ et l'intensité.

Dans cette étude, nous avons travaillé avec une anode en aluminium et une cathode en acier inox.

La figure 16, présente les courbes de potentiel obtenues avec une anode en aluminium (électrode de travail WE) et une cathode d'acier inoxydable (électrode auxiliaire AE). Les courbes (a) et (b) montrent qu'en opérant avec du NaCl seul ou en présence de cristal violet, le potentiel de l'oxydation de l'aluminium dans les conditions opératoires choisies est à -0,6V/SCE; il diminue légèrement en présence de cristal violet, probablement à cause de certaines complexations (par le colorant) des produits anodiques (en évitant la formation de l'alumine ainsi que la passivation / désactivation de l'anode). La courbe cathodique, obtenue sur de l'aluminium, de type exponentiel, correspond à la réduction de l'eau. Une courbe similaire, à faible surtension a été obtenue lorsque l'acier inoxydable est utilisé comme cathode.



Figure 16: Evolution du potentiel d'oxydation en fonction du courant sur une solution de NaCl à 1g/L (a) et en présence de 100 mg/L de cristal violet dans du NaCl 1g/L (b); die=0,5 cm ; pH initial=5,43

II. EFFET DU POTENTIEL D'ELECTROLYSE

L'alimentation en énergie électrique de la cellule d'électrocoagulation peut se faire selon un contrôle potentiostatique I = f(t) ou galvanostatique E=f(t). Dans les réactions d'oxydation, des

travaux (92) ont montré qu'en mode potentiostatique il est nécessaire d'avoir une valeur de potentiel assez élevée pour démarrer un processus d'oxydation. Le fonctionnement galvanostatique semble donc plus adapté pour contrôler le coût du procédé.

Dans le procédé d'électrocoagulation, la tension est un paramètre important car il conditionne indirectement le flux de coagulant produit. Quand une tension constante est appliquée, le courant pourrait resté constant ou modifié, en fonction des modifications apportées à ses termes constitutifs :

$$\Delta V_{a-c} = \Delta V min_{a-c} + \eta a - \eta c + RI \text{ } Equation 20$$

 η **a**, la surtension anodique, est supposée constante en raison de la dissolution uniforme de l'anode en forme de plaque en aluminium (**figure 17a courbe 1**); en outre le produit Al (III) est supposé être libéré en solution si la distance inter-électrodes permet cette dispersion (en raison de l'agitation vigoureuse de la suspension).

 ηc , la surtension cathodique, peut varier en raison du changement du pH de la solution; diminuer le pH permet de réduire la concentration en H⁺ ([H⁺]= 10^{-pH}) (figure 17a courbe 4.); à l'inverse, pour des solutions légèrement acides (pH> 4), le taux de réduction de H⁺ est négligeable, la réduction de l'eau s'impose (**figure 17a courbe 5**) et la surtension est élevée ($|\eta c H_2O / H_2| > |\eta c H^+ / H_2|$). Ceci implique la diminution du courant de fonctionnement à tension constante. Toutefois, des changements de pH se produisent seulement au début de l'électrolyse; il se stabilise rapidement et la solution devient tamponné, alors ηc peut être considérée comme constante pour des électrolyses qui durent plus de 4 à 5 min.

RI, la chute ohmique, peut varier pour différentes raisons:

- dans le cas de solutions acides (pH <4) la réduction de H⁺ provoque une réduction de la conductivité au niveau cathodique de la solution; pour les opérations à tension constante ceci implique une diminution du courant et par conséquent le flux de production de coagulant. En outre, les bulles d'hydrogène produites contribuent à une augmentation de la résistivité ionique de la solution.
- l'oxydation de l'aluminium produit l'hydroxyde d'aluminium, dont une partie peut se déposer sur la surface de l'électrode. Si ce dépôt n'a pas été enlevé, il pourrait entrainer la passivation de l'électrode et par conséquent une augmentation de la surtension correspondant et une diminution du courant (figure 17a courbes 2 et 3).

En effet, l'oxydation de l'aluminium détruit en continu le dépôt, ce qui permet sa dispersion dans la masse. La présence des électrodes contribue à réduire la conductivité ionique de la suspension à l'espace inter-électrode et conduit à une augmentation de la chute ohmique. De plus, en fonctionnement à tension constante, la présence des deux bandes et des bulles H_2 contribue à l'abaissement du courant résultant.

Dans le cadre des opérations galvanostatiques la conséquence de la présence des deux bandes et des bulles H₂ est une augmentation de la tension de cellule résultante, et par conséquent l'augmentation de la puissance électrique dissipée sous l'effet Joule.



Figure 17: (a) Courbes intensité-potentiel permettant la compréhension des effets du fonctionnement potentiostatique; anode Al; cathode acier iniox. Courbes 1 à 3: oxydation de Al à pH: <2, 3 et >6 respectivement. Courbe 4: réduction du H⁺ libre en H₂ (partie linéaire) suivie de la réduction de H₂O en H₂ (partie exponentielle). Courbe 5: réduction de l'eau en H₂ (partie exponentielle).

 ΔV_1 , ΔV_2 , and ΔV_3 tension de cellule (le graphe n'intègre pas la chute ohmique), à pH: <2, 3 et>6.. (b) effet de la tension sur l'abattement de la couleur et de la DCO . [CV]°=100 mg/L; [NaCl]=1g/L, pH_{t=0}=5.43; durée d'électrolyse 1 h; 1< ΔV <2.

La tension appliquée influe directement sur la puissance et la consommation d'énergie électrique; cette tension représente la partie la plus importante du coût de fonctionnement du processus d'électrocoagulation. Afin d'examiner son effet sur l'efficacité d'élimination de la couleur et la DCO, de longues durées de l'électrolyse (1h) ont été réalisées en appliquant des potentiels anodiques dans la gamme de 1 à 2,0 V / ECS (voir ΔV_2 , **courbes 5 et 2 de la figure 17 (a)**), tous les autres paramètres sont maintenus constants. Les résultats, présentés sur la **figure 17(b)**, en termes de décoloration et de pourcentage d'abattement de DCO, indiquent que la décoloration de la solution est complète (+99%) et l'abattement de la DCO reste proche de 99%. En outre, il apparaît que la tension n'a pas affecté de manière significative l'un des paramètres pour ces opérations de longue durée.

III. ETUDE DE LA DENSITE DE COURANT

Afin de pouvoir mieux évaluer le coût énergétique du procédé, nous avons choisi de travailler avec un fonctionnement galvanostatique.

La densité de courant représente le rapport de l'intensité du courant imposée sur la surface électroactive immergée dans la solution à traiter.

La densité de courant est un facteur important dans le procédé d'électrocoagulation car il détermine le flux de production de coagulant mais également la production de bulles d'hydrogène qui affectent la croissance et la taille des flocs formés, par conséquent, l'efficacité de l'électrocoagulation. La **figure 18 (a)** montre les résultats expérimentaux de l'électrocoagulation effectuée sous différentes densités de courant variant de 100 à 250A/m². A une densité de courant constante, la concentration résiduelle en cristal violet diminue avec le temps. En outre, pour une durée d'électrolyse constante, cette concentration diminue également lorsque la densité de courant appliquée augmente. Après 15 min de traitement, la quantité de cristal violet éliminée augmente de 19 à 65 % lorsque la densité de courant varie de 100 à 250A/m², ce qui correspond au comportement attendu (i \nearrow , flux de production de Al^(III) \checkmark , [CV] \searrow).



Figure 18: Evolution de la concentration en cristal violet à densité de courant variable. [CV]°=100 mg.L⁻¹; X_{NaCl}= 4,27mS/cm; pH=5,43;die= 0,5 cm.
(a): Concentration résiduelle en cristal violet [CV]_(g/L) =f(temps). (1) ◆: i=100 A/m²; (2) ■: i=150 A/m²; (3) ▲: i=200

 A/m^2 ; (4) **×**: $i=250 A/m^2$.

(b): Effet de la densité de courant sur le pourcentage d'abattement du cristal violet (résultats tirés de la fig. 18(a)). (5) 5min { $i_{(A/m^2)} = 89,2+4,5 \times [CV_{\ell liminée}]_{(mg/L)} R^2 = 0,95$ }; (6) •: 10min { $i_{(A/m^2)} = 79,3+3,3 \times [CV_{\ell liminée}]_{(mg/L)} R^2 = 0,99$ }; (7) \checkmark : 15 min. { $i_{(A/m^2)} = 40,8+3,1 \times [CV_{\ell liminée}]_{(mg/L)} R^2 = 0,99$ }

La **figure 18 (b)**, extraite de (a), montre l'évolution de la quantité de cristal violet éliminée pour une durée d'électrolyse constante et à densité de courant variable. Même si une relative

dispersion des résultats a été observée, les courbes i = f [CV] semblent être des droites (voir corrélations sur la légende). L'Oxydation de l'aluminium n'est donc accompagnée d'aucune limitation de transfert de masse, ce qui implique que l'ensemble du courant appliqué a été utilisé pour oxyder Al (rendement Faraday> 95%) et la proportion d'autres réactions (oxydation de l'eau ou du chlorure ou du cristal violet) est négligeable pour les conditions opératoires choisies.

Notons que si la fixation du colorant sur l'hydroxyde d'aluminium est instantanée et que l'oxydation anodique est le facteur limitant, alors la pente de ces droites doit être de 1; mais les corrélations obtenues (voir la légende **figure18 (b)**) indiquent clairement une diminution de la pente avec la durée d'électrolyse (de 4,5 à 3,1) pour respectivement une durée de 5 à 15 min); cela signifie que la quantité de cristal violet éliminée augmente plus rapidement que prévu lorsque la densité de courant augmente , ce qui démontre que l'Al (III) s'accumule dans la masse avant d'être saturé (fixation) par le cristal violet. Cela signifie également que la fixation du colorant sur l'hydroxyde d'aluminium n'est pas instantanée; il y a donc une limitation de l'ensemble du procédé, causée à la fois par la génération anodique de l'adsorbant, mais aussi, par sa réaction de coagulation.

IV. ETUDE DU PH

Le pH de la solution joue un rôle important dans les processus de coagulation électrochimique et chimique. Sous certaines conditions, la présence des ions Al (III) en solution peut entrainer la formation de divers complexes ou polymères par des réactions d'hydrolyse et de polymérisation par voie électrochimique (93) (41) (94) (95). Ainsi, des expériences ont été réalisées pour étudier l'effet du pH sur l'élimination de cristal violet. Les résultats obtenus, pour une concentration initiale en cristal violet de 100 mg/L sont représentés graphiquement sur la **figure 19 (a)**, qui traduit la variation du pH observée au cours des expériences.

Quel que soit le pH initial de la solution, il se stabilise à environ 8.5 après 5 min de traitement. En effet, la réduction de l'eau à la cathode génère une production constante d'ions hydroxydes utilisés pour précipiter l'hydroxyde d'aluminium dans la masse, ce qui entraine un maintien du niveau de pH constant et légèrement alcalin. Le processus d'électrocoagulation est caractérisé par un effet tampon que l'on observe lorsque l'hydroxyde d'aluminium commence à se former.



Figure 19: Evolution du pH au cours de l'électrolyse (a) et evolution de la concentration résiduelle en CV en fonction du temps et à pH initial variable (b) (1) \blacklozenge : $pH_{(t=0)}=3,0$; (2) \blacktriangle : $pH_{(t=0)}=5,0$; (3) \star : $pH_{(t=0)}=7,0$; (4) \clubsuit : $pH_{(t=0)}=9,0$; (5) \times : $pH_{(t=0)}=5,43$ (pH naturel de la solution de CV à 100 mg/L); (6) \blacksquare : $pH_{(t=0)}=10,0$.

concentration initiale en CV [CV]°=100 mg.L⁻¹; $\chi_{(NaCl)}$ = 4,27mS/cm; densité de courant: i= 250A/m²; distance inter-électrodes (die)= 0.5 cm.

La **figure. 19** (b) montre l'évolution de la concentration en CV pendant 15 minutes d'électrolyse, pour tous les pH examinés.

A durée d'électrolyse constante, pour les deux valeurs de pH initiales : inférieures à 5 ou supérieures à 6, l'efficacité d'élimination du cristal violet diminue. Le taux d'élimination optimale (65% pendant 15 min de l'électrolyse) a été obtenu pour le pH naturel (5,4) de la solution de CV à 100 mg/L. L'effet du pH initial sur le processus d'électrocoagulation est lié à la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium formé initialement. A pH <5,4 les molécules de Al(OH)₃ peuvent être hydrolysées et des espèces monomères ($Al_{\lambda}(OH)_{3\lambda-\mu}^{\mu+}$) telles que Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ apparaissent. Ces espèces (Al(OH)₃ par exemple) sont connues pour leur capacité à se fixer (94) (95) sur des particules ayant un potentiel zêta négatif conduisant à la neutralisation de leur charge ou à l'inversion de celle-ci s'il y a un excès de particules chargées positivement.

D'autre part, la diminution du pH entraine une augmentation de la force ionique; ceci implique une diminution de la répulsion électrique entre les particules de $Al(OH)_3$ qui peuvent ainsi coaguler, ce qui réduit leur surface spécifique et leur interaction (soit la capacité d'adsorption). Ces changements interviennent au début de l'électrolyse (t <5 min), mais il est évident que les produits obtenus au cours de cette «période de stabilisation du pH » conditionnent l'efficacité voire la faisabilité de la coagulation.

A des valeurs de pH variant entre 6 et 9, en particulier lorsque Al^{3+} est en excès, la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium amorphe devient importante. Cette précipitation

peut se produire soit sur la surface de particules d'hydroxyde d'aluminium ou sur les précipités d'hydroxydes formés dans la masse et capables de fixer d'autres particules.

A des valeurs de pH supérieures à 9, les ions de aluminates, Al(OH)₄⁻, deviennent les espèces prédominantes. Ces ions présentent une faible capacité à fixer des molécules de cristal violet ou à se fixer sur les flocs existants.

V. ETUDE DE LA DISTANCE INTER-ELECTRODES (die)

Pour le procédé d'électrocoagulation effectué sous une tension constante, l'augmentation de la distance inter-électrodes entraine une augmentation de la chute ohmique donc une diminution du courant.

En fonctionnement galvanostatique, la distance inter-électrode n'affecte pas le flux production de Al (III); néanmoins, il agit sur la tension requise, et par conséquent la consommation d'énergie et d'électrolyse en particulier lorsque la conductivité est faible.

La **figure 20** présente les résultats expérimentaux de l'évolution de la vitesse d'élimination du cristal violet en fonction de la distance inter-électrodes (variant entre 0,25 et 1,5 cm) à densité de courant constante.



Figure 20 : (a) Evolution de la concentration en CV en fonction du temps et à distance inter-électrodes variable (a):; $i = 250A/m^2$; $[CV]^\circ = 100 \text{ mg/L}$; $\chi_{NaCl} = 4,27\text{mS/cm}$; $pH_{t=0}=5,43$ (1) ×: die=1,5 cm; (2) \blacktriangle : die=1,0 cm; (3) \checkmark : die=0,25; (4): \blacksquare die=0,5 cm.

(b): Evolution de la quantité de cristal violet éliminée en fonction de la distance inter-électrodes à durée d'électrolyse constante. (5) ●: 5 min; (6) ▲: 10 min; (7) ■: 15 min.

Pour toutes les électrolyses, la concentration résiduelle en CV diminue (fig.20 (a)); en outre, à durée d'électrolyse constante, le tracé de la vitesse d'élimination du CV en fonction de la

distance inter-électrodes (**figure20** (**b**)) donne des courbes présentant une forme curviligne avec un pic maximum obtenue à une distance inter-électrodes de 0,5 cm.

En plus de l'effet sur la consommation d'énergie, la distance inter-électrodes affecte aussi l'agitation de la solution située entre l'anode et la cathode, et donc l'uniformisation de l'ensemble des paramètres de fonctionnement dont le pH, la conductivité, et la concentration en CV. Pour de faibles distances inter-électrodes (de 0,25 cm), la dispersion des flocons de l'espace inter-électrodes à la masse, apparaît plus difficile, ils pourraient s'agglomérer sur les électrodes et provoquer des réactions secondaires (par ex : oxydation de l'hydrogène accumulée sur l'anode) conduisant à la diminution de la vitesse d'élimination du CV. Pour une distance inter-électrodes supérieure à 0,5 cm, la diminution de la vitesse d'élimination du CV pourrait être expliquée par un vieillissement éventuel des ions Al (III) pendant le temps nécessaire à sa dispersion dans la masse ou de sa réaction avec les ions OH⁻; la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium amorphe (forme moins active pour l'adsorption du CV) peut avoir lieu. Une autre explication pourrait être liée à la fraction d'hydrogène (plus faible dans le cas de die> 0,5 cm), qui ne suffit pas pour favoriser la création des flocs.

Selon les études de Prasinidis (96) (97), la distribution de la taille des flocs est fortement conditionnée par la vitesse de cisaillement de la solution. Dans un réacteur batch agité, l'augmentation de l'amplitude de la vitesse de cisaillement de la solution provoque la diminution de la taille des flocs obtenus à l'état d'équilibre (par exemple équilibre entre la coagulation et de la dispersion).

Dans la présente étude, l'augmentation de la distance inter-électrodes permet une agitation plus élevée de la solution entre les deux plaques, ce qui casse les flocs formés.

VI. ETUDE DE LA CONDUCTIVITE INITIALE

Le chlorure de sodium est utilisé pour réguler la conductivité des solutions à traiter par électrocoagulation, et par conséquent réduire la résistance ionique de la solution dans l'espace inter-électrodes. A densité de courant constante, l'augmentation de la concentration en sel permet de diminuer la tension et par conséquent de réduire la consommation d'énergie dans les cellules électrolytiques.

La figure 21 montre les résultats obtenus pour divers essais d'électrocoagulation effectués en utilisant des concentrations en NaCl variant de 0,2 à 1g/L dans des conditions galvanostatiques.

La concentration résiduelle en cristal violet diminue en fonction du temps pour toutes les expériences (figure 21 (a)), et la diminution est plus importante pour les conductivités

élevées. Par ailleurs à durée d'électrolyse constante, cette concentration diminue également lorsque la conductivité de la solution augmente; par exemple, à 15 minutes d'électrolyse, la quantité de cristal violet éliminée augmente de 35 à 65% lorsque la conductivité augmente de 0,9 à 4,27mS/cm. (**figure 21 (b**)).



Figure 21: $[CV]^{\circ}=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH_{t=0}=5,43$; die= 0,5 cm (a) Evolution de la concentration en CV en fonction du temps et à conductivité initiale variable (1) •: $[NaCl]^{\circ} 0,2 \text{ g.L}^{-1}, \chi = 0,9\text{mS/cm}$; (2) •: $[NaCl]^{\circ} 0,4 \text{ g.L}^{-1}, \chi$ =1,76mS/cm; (3) •: $[NaCl]^{\circ} 0,6 \text{ g.L}^{-1}, \chi =2,48\text{mS/cm}$; (4) ×: $[NaCl]^{\circ} 0,8 \text{ g.L}^{-1}, \chi =3,38\text{mS/cm}$; (5) •: $[NaCl]^{\circ} 1,0 \text{ g.L}^{-1}, \chi =4,27\text{mS/cm.}(b)$: Evolution de la quantité de CV éliminée en fonction de la conductivité à durée d'électrolyse constante (6) •: 5 min.; (7) •: 10 min.; (8) •: 15 min.

A un pH initial constant, la conductivité affecte la tension de fonctionnement ; généralement, à une densité de courant constante, la diminution de la conductivité de 4,27 à 0,9 mS/cm provoque une augmentation de la tension de fonctionnement ΔV de 5V à 12V (soit une puissance dissipée très faible : 14.10^{-4} m² × 250A/m² x 12V = 4,2W pour 100 mL de solution) et ne conduit pas à un changement significatif de la température de la solution. Canizares et coll. (98) ont étudié l'électro-dissolution des électrodes d'aluminium dans les processus d'électrocoagulation, et ils ont observé une forte influence du pH et pratiquement aucune influence de l'électrolyte sur la dissolution de Al, dissolution qui semble ne dépendre que de l'intensité du courant envoyé.

Une faible concentration en NaCl pourrait affecter la forme du cristal violet en solution, probablement par la déprotonation de l'ammonium quaternaire et la formation de la forme neutre du CV qui a une faible affinité avec l'hydroxyde d'aluminium et donc entraine une diminution de l'efficacité de la réaction aboutissant à la fixation du colorant sur le support adsorbant.

VII. EVALUATION ECONOMIQUE DU PROCEDE

L'optimisation des paramètres opératoires a permis de retenir les données de fonctionnement du réacteur suivantes :

- Densité de courant : 250 A/m²
- Distance inter-électrodes : 0,5 cm
- Conductivité : 4,27 mS/cm soit une concentration en NaCl de 1 g/L
- pH initial : 5,43 correspondant au pH non modifié d'une solution de cristal violet de concentration égale à 100 mg/L

Sur la base de ces paramètres, nous avons effectué un essai de traitement avec suivi de l'abattement de la couleur et de la DCO en fonction du temps pour une durée de 60 min.



Figure 22: (a) Evolution du pourcentage de décoloration en fonction du temps (b): Evolution du pourcentage d'abattement de la DCO en fonction du temps $[CV]^\circ=100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH_{t=0}=5,43$; die= 0.5 cm , $[NaCl]^\circ 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\chi=4,27\text{mS/cm. i}=250 \text{ A/m}^2$

La **figure 22** montre qu'avec les paramètres opératoires retenus, un traitement sous conditions galvanostatiques de 60 min d'un échantillon de 100 ml d'une solution de cristal violet à 100 mg/L donne un pourcentage de décoloration de 99,75 et un pourcentage d'abattement de la DCO de 98.

Le but de l'opération étant de procéder à un prétraitement des effluents industriels, nous avons effectué un essai d'une durée de 15 mim pour évaluer le coût global du procédé. Ainsi, avec un temps de traitement de 15 min, une densité de courant de 250A/m², une conductivité de 4,27 mS/ cm, un pH de 5,43, et une distance inter-électrodes de 0,5 cm, une solution de cristal violet à 100mg/L peut être décolorée à 70% avec un abattement de la DCO de 66%.

A partir de ces paramètres le coût du procédé en fonctionnement optimal est évalué. Le coût du procédé d'électrocoagulation comprend essentiellement :

- le coût des électrodes et des produits chimiques (NaCl, HCl, NaOH) ;
- le coût de l'énergie électrique ;
- le dispositif de traitement des boues ;
- les équipements (pompe, générateur, réacteur...).

La consommation en électrode de travail et en énergie électrique aux conditions optimales sont les paramètres les plus influents qui définissent le coût d'un procédé d'électrocoagulation.

Les coûts tels que: la main d'œuvre, l'entretien, la déshydratation des boues et toutes autres dispositions sont supposées fixes et ne seront pas inclus dans les calculs.

L'énergie consommée pour traiter à 70% 100ml d'une solution contenant 100mg/L de cristal violet est déterminée à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{énergie}} = \frac{UIt}{\% * [CV]^{0}V} \qquad \text{Équation 21}$$
$$C_{\text{énergie}} = \frac{5 * 0, 15 * (\frac{15}{60})}{0, 7 * 0, 1 * 10^{-4}}$$
$$C_{\text{énergie}} = 27 \text{ kWh/kg de CV}$$

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday (équation 6). Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (75).

Le coût de l'aluminium consommé pour traiter à un rendement de 70% 100ml d'une solution contenant 100mg/L de cristal violet est déterminé à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{électrode}} = \frac{\text{prix de l'aluminium*ItM}}{\% [CV]^{0} ZFV} \qquad \text{Équation 22}$$
$$C_{\text{électrode}} = \frac{0, 3 * 0, 15 * 15 * 60 * 27. 10^{-3}}{0, 7 * 0, 1 * 3 * 96500 * 10^{-4}}$$
$$C_{\text{électrode}} = 0, 539 \text{US}/\text{Kg de CV}$$

Le coût de l'opération peut varier en fonction de divers paramètres. Par exemple au Sénégal le coût du kWh d'électricité pour les installations moyennes est d'environ 130 FCFA soit 0,22 US\$ et ce coût varie selon que l'on soit en heure de pointe ou pas. Le coût de l'énergie assez élevé peut être un frein à l'utilisation du procédé d'électrocoagulation. Une autre variation du coût du procédé peut également être liée au type d'effluent traité et aux conditions opératoires idoines.

Néanmoins, en observant les temps de traitement nécessaires et le rendement obtenu, le procédé peut être rentable surtout pour des effluents contenant des polluants difficilement biodégradables et avec des débits journaliers moyens.

Les bulles d'hydrogène produites à la cathode peuvent aussi faire l'objet d'une revalorisation soit dans le procédé de séparation ou dans l'optimisation énergétique.

Certains auteurs ont étudié le coût du procédé en raisonnant sur le volume d'eau traité.

On détermine la masse d'aluminium consommée par pesée des électrodes avant et après traitement. Ainsi, la masse d'aluminium nécessaire pour traiter à 70% 100 ml d'une solution de CV de 100mg/L est :

$$C_{\text{\'electrode}} = 0,249 \ kg/m^3$$

La consommation en énergie par m³ d'eau traitée est :

$$C_{energie} = 1,875 \, kWh/m^3$$

Le coût de l'opération est alors évalué selon la relation suivante (54):

$$C_{opération} = xC_{energie} + yC_{électrode}$$
 Équation 23

avec:

x le prix du kWh de l'électricité au Sénégal 0,22US\$/kWh;

y le prix du Kg d'aluminium utilisé comme électrode 5US\$/kg.

$$C_{op\acute{e}ration}=0$$
, $487\$/m^3$

Conclusion

Le traitement par électrocoagulation de solutions de cristal violet par les électrodes d'aluminium est un procédé de traitement compact et efficace pour la réduction de la couleur et de la demande chimique en oxygène.

L'optimisation des paramètres opératoires impliqués a montré que pour une densité de courant de 250A/m², une distance inter-électrodes de 0,5 cm, une conductivité de 4,27 mS/ cm obtenu avec 1 g/L de NaCl, un temps de traitement de 60 min, une solution de cristal violet à 100 mg/L pouvait être traitée avec des rendements de décoloration de 99,75% et d'abattement de la DCO de 98% sans ajustement du pH de la solution qui est de 5,43, ce qui constitue une économie pour l'étape de neutralisation.

L'efficacité du traitement est influencée fortement par la densité du courant, la tension électrique et le temps d'électrolyse. La valeur optimale de la densité de courant engendrant un rendement maximal avec une consommation faible d'énergie et des électrodes est de (250 A.m^2) .

Dans une application industrielle, ces niveaux opérationnels optimaux peuvent permettre, d'une part, d'avoir de bons rendements de traitement et, d'autre part, les eaux traitées pourront être épurées par voie biologique vu l'élimination importante et simultanée des charges polluantes.

CHAPITRE IV : Etude des réactions mises en jeu dans le processus d'électrocoagulation

Introduction

Dans une cellule d'électrolyse, par définition, deux types de réactions sont possibles à la surface des électrodes. L'anode est le siège de réactions d'oxydation, la cathode celle des réactions de réduction.

Pour qu'une réaction d'oxydation soit possible il faut que le potentiel à l'anode E_A soit supérieur au potentiel d'équilibre $E_{A(eq)}$ et dans le cas d'une réduction que le potentiel à la cathode E_C soit inférieur au potentiel d'équilibre $E_{C(eq)}$.

Ces conditions ne sont toutefois pas suffisantes pour qu'une réaction ait lieu, il faut également que les cinétiques de réaction soient adéquates. Pour rendre compte des vitesses de réaction, il faut tenir compte d'après plusieurs auteurs du processus de transfert de masse, de transfert électronique à la surface des électrodes, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et d'autres réactions telles que l'adsorption ou la désorption à la surface de l'électrode. La vitesse globale de la réaction électrochimique dépend des cinétiques de réaction les plus lentes, donc limitantes du processus.

Ces aspects chimiques et électrochimiques font de l'électrocoagulation un procédé qui implique plusieurs phénomènes.

Dans ce chapitre nous allons voir les différentes réactions qui peuvent avoir lieu dans le processus depuis la production de Al(III) jusqu'à la décoloration de la solution de cristal violet.

I. REACTIONS A L'ANODE

La **figure 4** permet de voir que l'aluminium dont le potentiel d'oxydation est de 1.67 V/ ENH (électrode normale à hydrogène) est situé en dessous du domaine de stabilité de l'eau et donc est un métal très oxydable. Son comportement passif le rend néanmoins très stable. En effet, l'aluminium peut se couvrir d'une couche d'oxyde continue et uniforme de formule Al₂O₃, se formant spontanément dans des milieux oxydants (eau, air). En dehors de ce domaine de stabilité l'aluminium subit une corrosion ou oxydation dans l'eau. Notons cependant que ce diagramme est tracé pour une température de 25°C, dans l'eau pure et pour le métal pur et non un alliage.

Chatalov (99) a montré qu'en milieu tamponné, l'aluminium se dissout beaucoup plus vite à pH basique qu'à pH acide. Kolics et al (100) ont estimé que dans une solution décimolaire à pH = 12, la quantité d'aluminium est 200 fois plus importante que dans une solution à pH = 2. Ce résultat est dû d'après eux aux comportements de la couche d'aluminium qui différent selon que l'on soit en milieu acide ou basique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les formes ioniques et moléculaires de l'aluminium dépendent essentiellement du pH du milieu. Un diagramme a pu être tracé (**figure 3**), représentant la répartition des espèces monomères de l'aluminium en fonction du pH et du pourcentage de chacune d'elles.

Il existe par ailleurs de nombreuses espèces polymères en solution aqueuse suivant le pH du milieu. Le phénomène hydrolyse- polymérisation- précipitation des espèces peut être caractérisé par un rapport d'hydroxylation appelé \mathbf{r} donné par Hsu (**101**) de la façon suivante :

$$r = \frac{[OH^-]}{[Al]_{total}}$$
 Équation 24

[OH⁻]: concentration de la base utilisée par la polymérisation

[*Al*]_{total} : concentration totale en aluminium

Holmes et al et Rebhun et al (102) (103) ont montré que pour :

- des solutions diluées de [Al]_{total} inférieure à 10⁻⁴ mole/L et de pH compris entre 4 et 9.5, les principaux produits d'hydrolyse de l'ion Al³⁺ sont des espèces monomères, leur cinétique de formation serait de 10⁻¹s.
- des solutions concentrées de [Al]_{total} supérieure à 10 mole/L et à pH acide ou neutre, et pour un rapport r plus élevé, ce sont les espèces polymères de diverses tailles qui dominent. Ce processus de formation est plus long que le précédent allant de quelques minutes à quelques heures.

Certains auteurs ont pu détecter aux R.X ou par RMN des espèces comme $[Al_{13}O_4(OH)_{13}]^{7+}$ $[Al_2(OH)_2]^{4+}$). Bersillon et al (**104**) ont proposé des modèles tels que $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ et $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ pour expliquer certains phénomènes expérimentaux.

Baes et Mesmer (105) décrivent la chimie de l'aluminium en utilisant :

- > cinq monomères : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)^+_2$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)^-_4$;
- ▶ trois polymères : $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{13}]^{7+}$;
- > un précipité : $Al(OH)_3$ (s).

Rebhun et al. (**103**) estiment que d'autres polymères tels que $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_7(OH)_{17}]^{4+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{24}]^+$ sont susceptibles d'exister.

De nombreuses études sont entreprises actuellement pour mettre en évidence d'autres polymères en solution, ainsi que leurs cinétiques de formation.

Lorsque l'aluminium se comporte comme anode sous l'action d'un courant continu, le potentiel qui lui est imposé est supérieur à son potentiel d'abandon. L'électrode d'aluminium

est oxydée en donnant des ions Al dissous, ceux-ci réagissent avec l'eau pour donner des espèces polymères ou monomères (106) selon la réaction suivante :

$$xAl^{3+} + yH_2O \leftrightarrow Alx(OH)y^{(3x-y)+} + yH^+$$
 Équation 25

Les ions H⁺ produits à l'anode créent un milieu acide à la surface de l'électrode. Dobolyi (**79**) montre que le pH peut devenir inférieur à 4,5 dans ces conditions.

Pour situer notre procédé par rapport à ces différentes hypothèses, nous avons évalué le rendement faradique et le rendement en aluminium pour différentes concentrations initiales en crystal violet.

Le rendement faradique φ_c définit le rapport entre la masse d'aluminium consommée obtenue par pesée des électrodes et la masse d'électrode calculée à partir de la loi de Faraday (équation6).

$$\varphi_c = rac{[Al]_{totale}}{[Al]_{théorique}}$$
 Équation 26

Le rendement en aluminium est définit par :

$$\varphi_{Al} = 1 - \frac{[Al]_{dissout}}{[Al]_{totale}}$$
 Équation 27

Suivant les conditions opératoires optimisées, les rendements faradique et en aluminium pour un pourcentage de décoloration de 98% ont été déterminés.

Concentration (mg/L)	φ_c	φ_{Al}
5	99.42	99.4
10	99.852	99.35
15	100.9	99.16
20	133.39	99.63
60	141.59	99.283
100	160	99.56

Tableau 7 : Evaluation de l'efficacité du procédé selon la consommation électrique et celle des électrodes

Le **tableau 7** montre que la quasi-totalité de l'aluminium consommé au niveau des électrodes se retrouve sous forme de précipité avec des valeurs de $\varphi_{Al} > 99\%$. Une faible proportion reste dissoute en solution. Le calcul du rendement Faradique indique que la quantité d'aluminium consommée est supérieure à celle prédéfinie par la loi de Faraday ce qui correspond à un rendement supérieur à 100%.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène. Bersert et al (107) ont utilisé les travaux de Brouillet et al (108) et ont supposé que la valence des ions d'Aluminium fournies serait de 2 au lieu de 3, ce qui influe directement sur le calcul de la masse théorique dissoute. Antropov (109) quant à lui, interprète le rendement supérieur à 1 par le fait qu'une autre réaction chimique se déroule simultanément à l'anode.

Picard (26) rapporte que la masse dissoute supplémentaire serait due à l'une des réactions suivantes :

$2Al + H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 2H_2$	Équation 28
$2Al + 6H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$	Équation 29

Ces hypothèses n'ont par ailleurs pas été validées par ces auteurs.

Damien (110), Szynvarczuk et al (111), Mameri et al (77) estiment que le comportement de l'aluminium serait dû à la présence d'ions chlorure en grande quantité, qui induirait une corrosion par piqûre et la formation de $AlCl_4^-$ qui activerait la réaction d'oxydation.

Radovan et al (112), bien avant eux avaient constaté que lors de l'oxydation anodique de l'aluminium de petits morceaux d'aluminium (Chunck Effect) se détachent et interviennent dans la masse expérimentale dissoute.

L'effet de la quantité d'électrolyte support introduite initialement sur le rendement faradique a été évalué.



Figure 23 : Evolution du rendement faradique et du % de décoloration — en fonction du temps avec une masse de NaCl variable (1) [NaCl]=2g/L ; (2) [NaCl]=4g/L ; (3) [NaCl]=6g/L ; [CV]=100 mg/L ; die =0,5 cm; i=250 A/m²

La figure 23 montre que le rendement de décoloration et le rendement faradique augmente avec la quantité de NaCl introduite dans la solution et des quantités de NaCl \geq 4 g/L laissent

apparaitre un pourcentage de décoloration de plus de 50 après 8 min de traitement tandis que le rendement faradique est supérieur à 100. Lorsque la quantité de NaCl est de 6 mg/L au-delà de 10 min de traitement on commence à observer une corrosion au niveau de l'anode avec un dépôt de métal au fond du bécher ce qui entraine une surconsommation des électrodes conformément aux observations de certains auteurs (**112**).

Néanmoins, les calculs de rendement montrent que l'essentiel de l'aluminium consommé se retrouve sous forme de précipité d'hydroxyde d'aluminium qui adsorbe les polluants et qu'il ne reste qu'une faible portion dissoute en solution.

La nature chimique exacte de l'hydroxyde d'aluminium est controversée. L'hydroxyde d'aluminium possède trois formes cristallographiques :

- \succ la *Bayerite* (αAl(OH)₃);
- \succ la Nordstrandite. (βAl(OH)₃);
- > la gybbsite ou l'*Hydrargillite* (γ Al(OH)₃).

Dans ce qui suit nous allons analyser les mécanismes d'adsorption du cristal violet sur l'hydroxyde d'aluminium et les autres formes dissoutes en solution.

II. FORMATION DU PRECIPITE

Nous avons vu précédemment que la formation du précipité d'hydroxyde d'aluminium est fortement dépendante du pH et de la conductivité. Sur une solution de NaCl à 1g/L nous avons procédé à une électrolyse pendant 60min pour observer la formation du précipité en absence de colorant.





Figure 24 : (a) Balayage spectral de la solution après traitement ; (b) évolution du pH en fonction du temps ; (c) évolution de la conductivité en fonction du temps ; [NaCl]=1g/L ; die=0,5cm ; i=250A/m²

Le balayage spectral de la solution de NaCl montre un pic autour de 400 nm qui caractérise la présence des ions Cl⁻. Le suivi de l'évolution du pH en fonction du temps confirme l'effet tampon observé dans la phase d'optimisation. En effet, en milieu acide (pH=5) l'aluminium Al³⁺ issu de l'anode est hydrolysé soit sous forme de monomères tels que Al(OH)^{2+,} Al(OH)₂⁺, soit sous forme de polymères hydroxylés tels que Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₃[(OH)₄]⁵⁺ et Al₁₃O₄(OH)₂₄. A ce pH, Al(OH)₃, existe en faible quantité (**figure 3**). Les ions OH⁻ issu de la cathode restant libres contribuent principalement à l'augmentation du pH. Au cours de la réaction d'électrocoagulation la quantité de Al(OH)3 s'accroît en raison, d'une part, de l'augmentation du pH, due aux ions OH⁻ libérés par la réaction électrochimique de l'hydrolyse de l'eau, et à la disponibilité des ions Al³⁺ libérés par la réaction de dissolution de l'aluminium, et d'autre part, par la dissociation des polymères hydroxylés qui se dissocient en présence de OH- avant de se réorganiser et précipiter pour former l'hydroxyde d'aluminium. Quand le pH atteint une valeur voisine de 8,7, juste avant le palier de ce dernier, l'hydroxyde d'aluminium devient prédominant car les ions Al³⁺ et OH⁻ générés dans le milieu réactionnel précipitent sitôt formés et la concentration des ions OH- devient constante ce qui stabilise le pH (palier final).

L'évolution de la conductivité peut s'expliquer par la mobilité des ions présents dans les différentes solutions. En effet, les ions H_3O^+ , doués d'une grande mobilité, en présence de Na⁺ et Cl⁻ assurent la conduction électrique. Au fur et à mesure que le pH augmente la conductivité due aux ions H_3O^+ est remplacée par celle des ions OH⁻. L'aluminium sous toutes ses formes cationiques contribue dans une moindre mesure à cette augmentation. A une

certaine valeur de pH, correspondant à la précipitation de $Al(OH)_{3}$, la conductivité de la solution devient constante.

Ces mêmes résultats ont été observés par Bensaid (113) qui a effectué une analyse des structures obtenues aux rayons X et observé outre $Al(OH)_3$ sous trois structures différentes : Bayerite, Gibbsite, Nordstrandite, la présence de $AlCl(OH)_2.2H_2O$ et une nouvelle structure $Al_{45}O_{45}(OH)_{45}Cl$.

La boue formée après 60 min de traitement a été séchée à l'étuve puis mise en en contact avec 100 ml de solution de cristal violet à 100 mg/L.



Figure 25 : Evolution de la concentration finale en CV en fonction du temps (1) sur le support d'adsorption formé à blanc et séché puis mis en contact avec le colorant (m=155,27 mg) et sous agitation ; (2) au cours de l'électrolyse ; [CV]=100 mg/L ; die =0,5 cm ; χ =4,27 mS/cm ; i=250A/m²

La figure 25 montre que l'adsorption du colorant sur le support n'est pas une adsorption physique. Des réactions chimiques sont impliquées d'où la nécessité de les analyser séparément.

III. CINETIQUE HOMOGENE

Pour pouvoir définir un mécanisme réactionnel, il est nécessaire de disposer de données cinétiques qui permettent de comprendre les phénomènes microscopiques.

La vitesse d'élimination du cristal violet par électrocoagulation a été suivie sur des solutions à concentrations initiales variables et suivant les paramètres optimisés.

La figure 26 traduit les résultats obtenus pour des cinétiques d'ordre 1 et 2.





La **figure 26** (**b**) montre que la décoloration des solutions de cristal violet s'effectue selon une cinétique d'ordre 2. En effet, les coefficients de corrélation pour différentes concentrations initiales restent supérieurs à 98%.

Lorsque le courant circule dans la cellule, deux réactions sont en concurrence:

- Al³⁺ libéré en solution peut réagir avec les ions OH⁻ pour la formation de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃;
- \blacktriangleright Al^{3 +} libéré en solution peut réagir avec le cristal violet par complexation.

Dans sa structure, le cristal violet a trois atomes d'azote portant des doublets libres qui peuvent agir en tant que donneur; il est tridenté et sera symbolisé par $AN_3^+Cl^-$. L'étude de la vitesse de décoloration du cristal violet a montré que la cinétique est du second ordre par rapport au cristal violet (**figure 26 (b**)). Dans les mécanismes réactionnels suivants, on suppose que la molécularité est égale à l'ordre de la réaction ce qui implique qu'une molécule de $Al(OH)_3$ réagit avec deux molécules de cristal violet.

L'effet tampon du procédé d'électrocoagulation est observé après 3 minutes de traitement (pH se stabilise à environ 8 et reste constant tout au long de l'électrolyse (**figure 19a**)). La mesure d'absorbance montre une réduction de 10% de la couleur. La mesure DCO a montré qu'il n'y avait pas de diminution de la DCO initial.

L'échantillon est filtré et on remarque qu'il n'y a pas de formation de boues. Pendant les 3 premières minutes de traitement, la décoloration serait observée en raison de la complexation du cristal violet par des cations métalliques Al³⁺ en solution. Cette première réaction s'écrit:



$$2nAN_{3}^{+}Cl^{-} + (Al^{3+})n_{(aq)} \rightarrow (Al(AN_{3}^{+}Cl^{-})_{2n})_{n}^{+}$$
Équation 30

La forme prédominante de l'hydroxyde d'aluminium dans la solution est constituée de polymère (Al (OH) 3) n, dont la structure est la suivante:



Figure 27 : Structure de l'hydroxyde d'aluminium

Il s'agit d'une chaine infinie de plans carrés liés par les molécules de OH qui forment un pont. Après l'électrolyse, l'échantillon a été filtré et les essais de complexation sont effectués sur les boues et le filtrat récupéré. La complexation est réalisée dans le but de séparer le cristal violet du support adsorbant et de quantifier la quantité adsorbée par rapport à la quantité initialement introduite. L'acide éthylène diamine tétra acétique est utilisé comme agent complexant.

L'EDTA (Éthylène Diamine Tétra-Acétique), ou acide éthylène diamine tétraacétique, est un acide diaminotétracarboxylique de formule $C_{10}H_{16}N_2O_8$.

L'EDTA comporte six sites basiques, quatre correspondant aux bases conjuguées (carboxylates) des fonctions carboxyliques et deux correspondant aux fonctions amines. Ces sites basiques sont également des centres ligands, faisant de l'EDTA un ligand hexadentate (ou parfois tétradentate, lorsque seuls les sites carboxyliques sont utilisés). C'est d'ailleurs sa principale caractéristique, son fort pouvoir chélatant (ou complexant) par lequel il forme des complexes métalliques très stables. Dans les complexes, l'EDTA est lié aux cations métalliques sous la forme d'une de ses bases conjuguées.

La structure de l'EDTA est représentée sur la figure 27 :



Figure 28 : Structure de l'EDTA

Pour les essais de complexation, la masse de l'EDTA utilisée est de 5 mg et la boue est diluée à 1/10. La complexation est effectuée sous chauffage et agitation de l'échantillon. La **figure 29** montre les résultats obtenus.



Figure 29: (a) Absorbance avant et après complexation sur le filtrat; (b) Absorbance avant et après complexation sur la boue

La **figure 29** montre qu'après complexation il y a augmentation de l'absorbance à 592 nm ce qui implique un retour de couleur autant dans le filtrat que dans la boue tandis qu'autour de 400 nm on observe un pic important du à la présence des ions chlorures.

Le calcul de la concentration en cristal violet correspondant à ce retour de couleur donne une proportion de 98 mg dans les boues et 2 mg dans le filtrat.

Après traitement, la mesure de l'absorbance du filtrat a indiqué un rendement épuratoire de 99,75%. Cela montre qu'il reste une fraction de cristal violet dans le filtrat soit 0,25mg/L. Cependant, la mesure de l'absorbance du filtrat après complexation montre une quantité de cristal supérieure à 0,25. L'augmentation de l'absorbance du filtrat après complexation avec l'EDTA indique l'existence d'un complexe aluminium-cristal violet (espèces oligomères tels que $Al_6(OH)_{15}^{3+} Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$). Ce complexe est incolore et ne peut pas être détecté à 592 nm ; d'où le retour de couleur en présence d'EDTA.

La réaction est la suivante :

$$(AN_{3}^{+}Cl^{-}) + (Al_{6}(OH)_{15}^{3+})_{n(aq)}2n \rightarrow \left((Al_{6}(OH)_{13})(AN_{3}^{+}Cl^{-})_{2}\right)^{2+} + 2nOH^{-} \quad \text{Équation 31}$$

En effet, devant le caractère ligand à champ fort de l'EDTA, le cristal violet est libéré en solution et l'EDTA forme un complexe avec le métal plus stable que celui formé entre le colorant et le métal.

$$\begin{array}{c} ((Al_6(OH)_{13})(AN_3^+Cl^-)_2)^{2+})_n + (C_4H_4N_2O_4)^{4-} \rightarrow ((Al_6(OH)_{13})(C_4H_4N_2O_4)^{4-})_n + \\ 2n(AN_3^+Cl^-) + 2nOH^- \qquad \acute{Equation 32} \end{array}$$

100

On en déduit donc que le cristal violet est présent dans la solution finale sous une forme libre $(AN_3^+Cl^-)$ et sous une forme complexée comme $((Al_6(OH)_{13})(AN_3^+Cl^-)_2)^{2+}_n$.

Le même phénomène est observé dans la boue.

La boue est principalement composée d'hydroxyde d'aluminium (Al (OH) ₃) associé au cristal violet. L'absorbance obtenue dans la boue après complexation (en tenant compte de la dilution), montre qu'il y a 98 mg de cristal violet dans les boues.

La DCO de l'échantillon de boue a été mesurée et donne 170 mg / L contre une DCO initiale de 174 mg/L.

On en déduit que presque l'essentiel du cristal violet initialement introduit est complètement complexé par les hydroxydes d'aluminium (si l'on tient compte des pertes et de la proportion en solution).

La réaction entre le violet de cristal et l'hydroxyde d'aluminium est effectuée en plusieurs étapes:

En effet, le polymère après sa formation (Al (OH) $_3$)_n agit comme agent coagulant. Il y a ensuite adsorption des molécules de colorant qui sont en solution. Cette adsorption est due à l'affinité entre les atomes d'azote et les atomes d'aluminium qui sont électropositifs. Dans cette étape, la décoloration ne peut pas être observée car il n'y a pas de réaction avec les molécules de cristal violet qui sont dans la sphère de coordination.



Cette adsorption physique est suivie d'une réaction de complexation entre le colorant et le précipité.


La réaction globale devient :

$$(Al(OH)_3)_n + 2n(AN_3^+Cl^-) \rightarrow (Al(OH)(AN_3^+Cl^-)_2)_n^{2+} + 2nOH^- \qquad \text{Équation 34}$$

La boue obtenue a une structure de la forme.



Conclusion

L'étude des réactions mis en jeu dans le processus de décoloration de solutions de cristal violet par électrocoagulation a permis de mettre en évidence l'influence du pH sur la structure de l'hydroxyde d'aluminium. Des réactions de complexation permettent la décoloration des solutions à travers l'adsorption du colorant sur un support d'hydroxyde d'aluminium.

Le balayage spectral au niveau de la boue et du filtrat avant et après complexation par l'EDTA a montré une forte teneur en Cl⁻ dans les structures obtenues. Au niveau de la boue, des travaux (**113**) ont montré la présence outre du Al(OH)₃ sous trois structures différentes : Bayerite, Gibbsite, Nordstrandite, la présence de AlCl(OH)₂.2H₂O et une nouvelle structure Al₄₅O₄₅(OH)₄₅Cl.

Les réactions qui interviennent entre l'hydroxyde d'aluminium et le colorant ont été décrites.

Les phénomènes d'adsorption impliqués dans le processus sont assez complexes. Une même masse d'adsorbant formée à blanc avec du NaCl et mis en contact avec la solution ne donne pas le même rendement épuratoire sous les mêmes conditions opératoires. Il est donc nécessaire d'étudier ces phénomènes d'adsorption à travers une modélisation.

CHAPITRE V : Modélisation de la cinétique d'adsorption du cristal violet par électrocoagulation

Introduction

L'étude des réactions mises en jeu dans le processus d'électrocoagulation a permis de mettre en évidence un phénomène d'adsorption entre le colorant et le support solide formé suite à la dissolution électrochimique de l'anode en aluminium.

La cinétique homogène a montré que cette étape d'adsorption constitue le phénomène limitant d'où la nécessité de son étude.

L'adsorption peut être définie comme un phénomène physico-chimique se traduisant par la modification de la concentration à l'interface de deux phases non-miscibles. Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer une adsorption physique et une adsorption chimique.

L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant. Le processus est parfaitement réversible (désorption) grâce à une diminution de pression ou une augmentation de température. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 kJ/mol (**28**).

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mol. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Le processus est moins réversible dans certains cas que dans d'autres.

Au niveau industriel et pour des raisons principalement économiques, la physisorption est la plus utilisée en raison de la possibilité de régénération de l'adsorbant (28).

I. THEORIE ET MODELES

1. Adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (**114**). Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante

(surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m² g⁻¹, atteignant même quelques milliers de m² g⁻¹. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2nm et 50nm (selon la classification de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée)). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

2. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant trois étapes:

- le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs ;
- l'adsorption proprement dite.

C'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption.

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases.

Dans notre cas, elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée à l'instant **t** et la quantité adsorbée à l'équilibre.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption.

Dans le cas de la décoloration de solutions de cristal violet, la cinétique homogène a montré une cinétique de second ordre. Nous allons donc évaluer le modèle de pseudo second ordre pour la cinétique d'adsorption. Le modèle du pseudo second ordre suggère l'existence d'une chimiosorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = K_2 (\Gamma_e - \Gamma_t)^2 \qquad \text{Équation 35}$$

Avec :

K₂: constante de vitesse (mg/g. min);

 Γ_t : capacité d'adsorption à l'instant t;

 Γ_e : capacité d'adsorption à l'équilibre;

L'intégration de l'équation 35 donne :

$$\frac{t}{\Gamma_t} = \frac{1}{K_2 \Gamma_e^2} + \frac{1}{\Gamma_e} t \qquad \text{Équation 36}$$

3. Isothermes d'adsorption

3.1. Isothermes d'adsorption des corps purs

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée :

$$q_i = f(p_i, p_j, T)$$
 ou $q_i = f(c_i, c_j, T)$

avec :

qi : quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant (mol.kg⁻¹),

pi et pj : pressions partielles (Pa),

T: température (K),

ci et cj : concentrations dans la phase fluide $(mol.m^{-3})$.

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées.

Les isothermes d'adsorption sont souvent déterminées expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de

températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types :



Figure 30 : Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète. Une isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

Enfin, l'isotherme de type VI correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich etc...) ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

3.2. Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir :

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_{max}K_L[C_e]}{1+K_L[C_e]} \qquad \acute{Equation 37}$$

 $[C_e]$: concentration en soluté adsorbée à l'équilibre

 Γ_e : capacité d'adsorption à l'équilibre

 Γ_{max} : capacité d'adsorption maximale

 K_L : constante de Langmuir

3.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich inclut des considérations de l'hétérogénéité de la surface et de la distribution exponentielle des sites actifs et à leurs énergies. L'isotherme est adoptée pour décrire l'adsorption réversible et ne se limite pas à la formation monocouche. Cette isotherme adapte généralement les données expérimentales sur une large gamme de concentrations et est exprimée par les équations suivantes :

$$\Gamma_e = K_F[C_e]^{\frac{1}{m_F}}$$
 Équation 38

 K_F : constante de Freundlich m_F : intensité d'adsorption

3.4. Autres modèles

D'autres équations, dérivées de l'équation de Langmuir, sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption. C'est notamment l'équation de Fritz-Schlûnder, celle de Radke Prausnitz et celle de Toth.

a) Modèle de Fritz-Schlûnder

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développées empiriquement par Fritz et Schlûnder (115). Le modèle est exprimé par l'équation suivante:

$$\Gamma_e = \frac{AC_e^{\alpha}}{1 + BC_e^{\beta}} \quad \text{Équation 39}$$

avec:

 Γ_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

Ce : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);

A, B, α et β : paramètres de Fritz–Schlûnder.

b) Modèle de Radke-Prausnitz

Le modèle de Radke-Prausnitz (116) est représenté par:

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_{m_{RP}} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \qquad \text{Équation 40}$$

avec:

 Γ_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

 $\Gamma_{m_{RP}}$: capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g);

Ce : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);

K_{RP} et mRP : paramètres de Radke-Prausnitz.

c) Modèle de Toth

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale (**117**). L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive. L'équation du modèle Toth est représentée par la relation suivante:

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_{mT}C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{mT}\right)^{\frac{1}{mT}}} \qquad équation 4I$$

avec:

 Γ_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

Ce : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);

 Γ_{mT} : capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g);

K_T et mT : paramètres de Toth.

d) Modèle de Langmuir-Freundlich

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes. L'équation peut être écrite comme :

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_{max} K_{LF} [C_e]^{m_{LF}}}{1 + K_{LF} [C_e]^{m_{LF}}} \qquad \text{Équation 42}$$

 $[C_e]$: concentration de soluté adsorbée à l'équilibre Γ_e : capacité d'adsorption à l'équilibre Γ_{max} : capacité d'adsorption maximale K_{LF} : constante de Langmuir Freundlich $m_{LF} = 1/m_F$

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitzet Fritz–Schlunder sont réduits au modèle de Langmuir quand les paramètres **m**T, **m**RP, α , et β sont égaux à l'unité. Pour une grande concentration en soluté dans la solution, les modèles de Fritz–Schlûnder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich.

II. RESULTATS

Les modèles d'adsorption ont été testés sur des solutions à concentrations initiales variables selon les paramètres opératoires optimisés lors du traitement en mode batch

Pour la cinétique d'adsorption, l'équation 36 permet de représenter le modèle. La quantité adsorbée à l'équilibre Γ_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Γ_t en fonction de t. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 31**.



Figure 31 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre (1) [CV]=20 mg/L; $R^2 = 0,9979$; (2) [CV]=60 mg/L; $R^2 = 0,9912$, (3) [CV]=100 mg/L; $R^2 = 0,9932$; i=250A/m2; die=0,5cm; $\chi = 4,27 \text{ mS/cm}$

La figure 31 montre l'application du modèle de cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption du cristal violet par électrocoagulation. Les valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre, les constantes de pseudo-second ordre K_2 et les coefficients de régression \mathbb{R}^2 pour les trois concentrations utilisées sont données sur le **tableau 8**. Au vu de ces résultats, il apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre Γ_{exp} augmente la concentration initiale. Par ailleurs, les valeurs de \mathbb{R}^2 sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99. Les quantités fixées à l'équilibre obtenues avec le modèle sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Ainsi, la quantité adsorbée à l'équilibre ne dépendra que de la concentration initiale en colorant et le temps appliqué.

 Tableau 8 : Paramètres du modèle d'adsorption de pseudo second ordre, comparaison avec les données

 expérimentales

Concentration initiale (mg/L)	K_2 (mg/g. min)	$\Gamma_{e^{\text{the}}}(\text{mg/g})$	$\Gamma_{e^{exp}}(mg/g)$	\mathbb{R}^2
20	0.1108	9,025	10,98	0,9979
60	0.0367	27,25	26,55	0,9912
100	0.0325	30,77	30,33	0,9932

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été testées sous les mêmes conditions opératoires.



Figure 32 : (a) $1/\Gamma e = f(1/Ce)$ isotherme de Langmuir $R^2 = 0.9516$, $\Gamma_{maxL} = 26.24$, $K_L = 2.524$; (b) $ln(\Gamma e) = f(lnCe)$ isotherme de Freundlich mF = 1.3428 $K_F = 0.02635$ L/mg, $R^2 = 0.9894$ die=0.5 cm; $\chi = 4.27$ mS; i=250A/m²

Les modèles de Langmuir et Freundlich peuvent être facilement linéarisés pour déterminer les constantes (Γ_{maxL} , K_L , m_F , K_F). Cette linéarisation n'est cependant pas aussi évidente dans le cas des autres modèles testés. Ainsi, pour évaluer les paramètres de ces modèles, les valeurs de capacité d'adsorption obtenues expérimentalement sont soumises à l'outil Excel « solver ». En effet, cette outil utilise la méthode des moindres carrés a été utilisée pour corriger les valeurs expérimentales afin de les rapprocher de celles du modèle en minimisant les erreurs. Le **tableau 9** donne les résultats obtenus.

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Fritz-Schlûnder	Radke-Prausnitz	Toth
$\Gamma_{max}(mg/g)$	26,24	-	-	61,1998	0,1256
K (l/mg)	2,524	0,02635	-	0,8221	0,3483
A (l/g)	-	-	0,02927	-	-
B (l/g)	-	-	0,04285	-	-
α	-	-	0,8576	-	-
β	-	-	2,1359	-	-
m	-	1,3428	-	0,5276	0,9054

 Tableau 9 : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption

La constante de Freundlich K_F est une mesure de la capacité d'adsorption. Il représente la teneur en polluants dans l'adsorbant à l'équilibre. Une valeur élevée de K_F reflète une capacité

d'adsorption importante. La constante m_F est un indicateur de l'intensité de l'adsorption (affinité entre adsorbant et polluants) ou de l'hétérogénéité de la surface. Une situation telle que $m_F > 1$ indique que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ce qui signifie qu'un tel processus n'implique pas de fortes interactions entre les molécules adsorbées. Pour $m_F < 1$ l'adsorption est défavorable ce qui se traduit par des temps de traitement longs pour une faible quantité de polluants éliminée. Les droites de régression obtenues avec les deux modèles vont permettre d'évaluer les constants Γ_{maxL} , K_L , m_F , K_F selon les équations 37 et 38.

La figure 32 (b) montrent que pour un coefficient de corrélation R^2 sensiblement égale à 0,99, la constante de Freundlich est de $K_F = 26,35L/mg$ et l'intensité de l'adsorption est de $m_F=1,3428$, le modèle de Freundlich est le plus adapté pour décrire les phénomènes mis en jeu dans la décoloration de solutions de cristal violet suivant le procédé de l'électrocoagulation.

La particularité des phénomènes d'adsorption impliqués dans le processus d'électrocoagulation est liée à la production continue de la masse d'adsorbant. Or, pour une masse d'adsorbant variable, la notion d'équilibre qui régit les isothermes d'adsorption est difficilement appréciée. Nous allons donc introduire cette variation de la masse d'adsorbant à travers le modèle de cinétique d'ordre variable. Les différents paramètres du **tableau 9** seront utilisés dans la résolution numérique des équations par l'outil « Matlab » afin de comparer les modèles et les expériences.

III. CINETIQUE D'ORDRE VARIABLE (VOK)

Le modèle VOK (Variable Order Kinetic) a été testé avec succès sur l'élimination du fluor par électrocoagulation (**28**). Nous allons l'adapter dans le cas du cristal violet afin d'évaluer les isothermes d'adsorption en tenant compte de l'évolution des paramètres et de la variation de la masse d'adsorbant.

Le concept du modèle repose sur l'association des trois hypothèses suivantes:

- > la production d'ions Al^{3+} en solution suit la loi de Faraday ;
- > à densité de courant constante, la décoloration est proportionnelle à la production d'aluminium en solution, à un coefficient d'efficacité près (φ_c);
- le modèle d'adsorption est en statique (à l'équilibre).

A différentes concentrations initiales, on effectue l'électrolyse selon les conditions opératoires optimisées. Après chaque traitement, l'échantillon est filtré et la masse de boue est récupérée et séchée à l'étuve à 80°C pendant 3h.

L'équilibre est jugée atteint lorsque le début de palier est observé dans le tracé de l'évolution de la concentration en fonction du temps.

Les données maximales sont évaluées lorsque le maximum de décoloration est atteint c'est à dire lorsque la concentration finale reste constante sur une longue durée.

La masse d'adsorbant provient des cations Al³⁺ produits en solution avec la dissolution de l'anode en aluminium. En considérant que l'adsorption est instantanée et que la vitesse de disparition du cristal violet est proportionnelle à la vitesse d'apparition de l'adsorbant, on a :

$$-\frac{d[C]}{dt} = \varphi_{Al} \Gamma * \frac{d[Al]_{totale}}{dt} \qquad \text{Équation 43}$$

 Γ : capacité d'adsorption, fonction du modèle d'isotherme choisi.

A partir de la loi de Faraday décrite en équation (6), on définit la masse d'aluminium théoriquement consommée selon l'intensité fournie et la durée d'électrolyse.

$$m_{theorique} = rac{I_{theorique}t}{F} * rac{M}{z}$$

Le rendement faradique défini par l'équation (26) est de :

$$\varphi_c = \frac{m_{totale}}{m_{theorique}}$$

Soit V le volume d'échantillon

$$arphi_{c} = rac{m_{totale} * V}{m_{theorique} * V}$$
 $rac{m_{totale}}{V} = [Al]_{totale} \quad rac{m_{theorique}}{V} = [Al]_{théorique}$

[Al]_{totale} : concentration totale en aluminium

[Al]_{théorique} : concentration théorique en aluminium

$$\varphi_{c} = \frac{[Al]_{totale}}{[Al]_{th\acute{e}orique}}$$
$$[Al]_{th\acute{e}orique} = \frac{m_{theorique}}{V} = \frac{I_{theorique}t}{F} * \frac{M}{zV}$$

$$[Al]_{totale} = \varphi_c * [Al]_{théorique}$$
$$[Al]_{totale} = \varphi_c * \frac{I_{theorique}t}{F} * \frac{M}{zV} \qquad \acute{Equation 44}$$

Les équations 43 et 44 donnent :

$$-\frac{d[C]}{dt} = \varphi_{Al} \Gamma \varphi_c * \frac{I_{theorique}}{F} * \frac{M}{zV} \qquad \text{Équation 45}$$

Modèle	Capacité d'adsorption	Modèle VOK
Langmuir	$\Gamma = \frac{\Gamma_{maxL}K_LC}{1 + K_LC}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\varphi_{Al} * \varphi_{c} * \frac{n * I_{\text{theo}}}{F} * \frac{M}{zV} * \frac{\Gamma_{maxL}K_{L}C}{1 + K_{L}C}$
Freundlich	$\Gamma = K_F C^{1/m_F}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varphi}_{Al} * \boldsymbol{\varphi}_{c} * \frac{n * I_{\text{theo}}}{F} * \frac{M}{zV} * K_{F}C^{1/m_{F}}$
Fritz-Schlûnder	$\Gamma = \frac{AC^{\alpha}}{1 + BC^{\beta}}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varphi}_{Al} * \boldsymbol{\varphi}_{c} * \frac{n * I_{\text{theo}}}{F} * \frac{M}{zV} * \frac{AC^{\alpha}}{1 + BC^{\beta}}$
Radke-Prausnitz	$\Gamma = \frac{\Gamma_{max_{RP}} K_{RP} C}{1 + K_{RP} C^{m_{RP}}}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varphi}_{Al} * \boldsymbol{\varphi}_{c} * \frac{n * I_{\text{theo}}}{F} * \frac{M}{zV} * \frac{\Gamma_{max_{RP}}K_{RP}C}{1 + K_{RP}C^{m_{RP}}}$
Toth	$\Gamma = \frac{\Gamma_{maxT}C}{\left(\frac{1}{K_T} + C^{mT}\right)^{\frac{1}{mT}}}$	$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\varphi}_{Al} * \boldsymbol{\varphi}_{c} * \frac{n * \overline{I}_{\text{theo}}}{F} * \frac{M}{zV} * \frac{\Gamma_{maxT}C}{\left(\frac{1}{K_{T}} + C^{mT}\right)^{\frac{1}{mT}}}$

Tableau 10 : Modèle VOK pour les différentes isothermes

La résolution numérique sous « Matlab » de **l'équation 45** pour les différentes isothermes permet d'apprécier le modèle VOK.

L'étude a été faite sur une forte et une faible concentration en colorant afin de voir la validité du modèle à deux extrêmes.



Figure 33 : Résolution numérique du modèle VOK (a) [CV]=5 mg/L ; (b) [CV]=100 mg/L, die= cm, $i=250A/m^2$; $\chi=4,27mS/cm$

La **figure 33** (a) montre que, pour de faibles concentrations (c = 5 mg/L) les différents modèles utilisés décrivent les résultats expérimentaux, mais le modèle de Freundlich fournit une superposition plus précise des données théoriques et expérimentales. En effet, lorsque la concentration est faible l'adsorption monocouche est facilement vérifiable, car la quantité d'adsorbant produite est largement suffisante.

Lorsque nous sommes en forte concentration (c = 100 mg/L) la **figure 33 (b)** montre que les modèles de Langmuir et Fritz Schlünder présentent des écarts. En effet, la teneur en solutés de la solution commence à constituer un frein pour une adsorption monocouche avec des sites équivalents énergiquement.

Afin d'évaluer les pourcentages d'erreur sur l'isotherme de Freundlich, une analyse statistique a été effectuée en utilisant la méthode dite « test de student sur deux échantillons».

Les résultats théoriques et expérimentaux sont assimilés à deux échantillons x et y, indépendant l'un de l'autre, avec des moyennes \bar{x} et \bar{y} . La résolution du problème revient à étudier la différence entre les deux moyennes et voir si elle peut être attribuée uniquement à des fluctuations dues au hasard (les deux échantillons appartiennent à la même population), ou si, au contraire, elle est trop importante pour que l'on puisse admettre que les deux échantillons appartiennent à une population unique. L'hypothèse nulle est donc que $\mu x = \mu y$. La statistique est donnée par la relation suivante :

$$t_{obs} = rac{\overline{x} - \overline{y}}{s_{x-y}}$$
 Équation 46

 \bar{x} : moyenne des valeurs expérimentales pour une concentration initiale donnée,

 \bar{y} : moyenne des valeurs obtenues par modélisation pour une concentration initiale donnée.

$$s_{x-y} = \sqrt{\frac{s_p^2}{n_x} - \frac{s_p^2}{n_y}} \qquad \text{Équation 47}$$

 s_p^2 : variance totale des valeurs expérimentales et les valeurs des modèles

 n_x : nombre de données expérimentales

 n_{v} : nombre de données numériques obtenues par modélisation

Le terme $s_{\bar{x}-\bar{y}}$ désigne un estimateur de l'erreur standard de la différence $\bar{x} - \bar{y}$. Pour cet estimateur on calcule d'abord la variance totale des deux échantillons

$$s_p^2 = \frac{\sum_{1}^{n_x} (x - \bar{x})^2 + \sum_{1}^{n_y} (y - \bar{y})^2}{(n_x - 1) + (n_y - 1)} \qquad \text{Équation 48}$$

Pour un pourcentage de risque α , le « test de Student » définit une valeur critique t_{α} qui dépend du nombre de groupe de données et du degré total de liberté (**df**). La valeur t_{α} est obtenue à partir de la « table de student » (**118**).

Donc, pour 2 groupes de données (expérience et le modèle) et une variance totale en fonction du nombre d'échantillons dans chaque modèle, le **tableau 11** donne les résultats obtenus. Le pourcentage de risque que nous avons choisi est le même pour tous les modèles et sa valeur est de $\alpha = 0.05$.

Les conclusions sont établies comme suit:

	Concentration initiale =5mg/L				Concentration initiale =100mg/L			
modèle	Ddl	α	t_{α}	$ t_{obs} $	ddl	α	t_{lpha}	t _{obs}
Langmuir	14	0,05	1,761	1,157	18	0,05	1,734	6,29
Freundlich	10	0,05	1,812	0,0127	18	0,05	1,734	0,142
RadkePrausnitz	14	0,05	1,761	0,0361	18	0,05	1,734	0,530
Toth	14	0,05	1,761	0,3297	18	0,05	1,734	1,09
Fritz-Schlûnder	14	0,05	1,761	0,1103	18	0,05	1,734	6,941

Tableau 11 : Analyse statistique des résultats du modèle VOK sur les différentes isothermes

Le **tableau 11** montre que pour une faible concentration en colorant l'ensemble des isothermes convergent avec $|t_{obs}| < t_{\alpha}$. Lorsque l'on passe à une concentration égale à 100

mg/L, les isothermes basées sur une adsorption monocouche ne convergent plus. La plus petite valeur de $|t_{obs}|$ pour une concentration de 100 mg/L a été obtenue avec l'isotherme de Freundlich confirmant que cette dernière est celle qui correspond au mieux à nos expériences. Nous allons donc l'analyser à différentes concentrations initiales dans ce qui suit.

 Tableau 12 : Analyse statistique du modèle VOK avec l'isotherme de Freundlich à différentes concentrations initiales

Concentration initiale (mg/L)	5	10	15	20	60	100
paramètres	VOK Freundlich					
ddl	10	8	8	12	14	18
α	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
t_{lpha}	1,812	1,860	1,860	1,782	1,761	1,734
<i>t_{obs}</i>	0,0127	0,0325	0,0214	0,3306	0,1587	0,142

A différentes concentrations initiales, le **tableau 12** montre que les valeurs obtenues avec le modèle VOK suivant l'isotherme de Freundlich, sont bien corrélées avec les expériences.





Figure 34 : Evolution de la concentration en fonction du temps ; modèle VOK et isotherme de Freundlich ; die=0.5 cm ; i=250A/m² ; χ =4,27 mS/cm ; (a) [CV]=5mg/L, m_F=1,7818 ; (b) [CV]= 10 mg/L, m_F=1,8428 ; (c) [CV]=15 mg/L, m_F=1,9028 ; (d) [CV]=20 mg/L, m_F=1,9928 ; (e)[CV]=60 mg/L, m_F=2,5728 ; (f) [CV]=100 mg/L, m_F=3,3228

La **figure 34** montre à quelques écarts près, une bonne représentation des expériences avec le modèle VOK suivant l'isotherme de Freundlich. A différentes concentrations initiales, on peut remarquer une augmentation progressive du paramètre m_F qui caractérise l'intensité de l'adsorption. Lorsque la concentration en colorant augmente, la durée d'électrolyse nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente ce qui entraine un accroissement de la masse d'adsorbant. Plus cette masse augmente plus le nombre de sites disponibles augmente et l'adsorption est favorable. Le rapport 1/mF peut ainsi être défini comme représentant l'ordre de la réaction.



Figure 35 : Coefficient de Freundlich à concentration initiale variable ; die=0,5 cm, i=250A/m² ; χ =4,27 mS/cm ; 1/m_F = -0,0027C₀ + 0,566 , R² = 0,9918

Le coefficient de corrélation obtenu montre une bonne linéarité. L'ordre de la réaction varie suivant la concentration initiale. La cinétique est donc à ordre variable. Le modèle VOK s'écrit alors :

$$-\frac{d[C]}{dt} = \varphi_{Al} * \varphi_c * \frac{I_{theorique}}{F_{zV}} * M * n * K_F C^{-0.0027Co+0.566}$$
 Équation 49

Le modèle VOK obtenu montre que la vitesse de disparition du cristal violet est fonction de la masse d'aluminium produite, de la capacité d'adsorption de l'hydroxyde d'aluminium formé mais aussi de la concentration initiale en cristal violet.

Conclusion :

La modélisation de la cinétique d'adsorption du cristal violet a montré une cinétique de pseudo second ordre qui conforte les résultats sur l'étude de la cinétique homogène. Les différentes isothermes analysées de même que l'analyse statistique des données a montré que l'isotherme de Freundlich décrit au mieux les résultats expérimentaux. Les valeurs des coefficients d'adsorption sur le modèle VOK suivant l'isotherme de Freundlich montrent à la fois, une adsorption favorable mais également un ordre de réaction variable en fonction de la concentration initiale en colorant.

Les résultats obtenus avec l'isotherme de Freundlich seront donc utilisés pour les essais de simulation allant dans le sens de la conception d'un réacteur continu.

CHAPITRE VI : Simulation et études hydrodynamique du réacteur continu, essais sur des effluents industriels

A/ SIMULATION DU REACTEUR

Introduction

La décoloration de solutions de cristal violet se déroule en plusieurs étapes faisant intervenir des phénomènes couplés comme, le transport des molécules et la réaction chimique. Les systèmes d'équations de transport et de la réaction chimique sont résolus numériquement à l'aide de l'outil de simulation « COMSOL Multiphysics ». Cet outil permettra de coupler les phénomènes d'écoulement, de transport des polluants par convection et par diffusion et de la réaction chimique.

I. OUTIL DE SIMULATION « COMSOL MULTIPHYSICS »

Les calculs effectués sur la base des modèles présentés dans ce chapitre, ont été réalisés à l'aide d'un outil de simulation « COMSOL Multiphysics ».

Cet outil de simulation permet de résoudre numériquement un système d'équations aux dérivées partielles (EDP), en utilisant la méthode des éléments finis. Cette méthode permet de résoudre d'une manière discrète un système d'EDP dont on cherche une solution approchée. Elle consiste à diviser le domaine étudié en un nombre fini de mailles. Dans chacune d'elle, les variables sont approchées par une fonction d'interpolation polynomiale dont les coefficients doivent être déterminés. La maille couplée avec son interpolation est appelé élément du domaine.

Il dispose d'une interface graphique qui permet, grâce à un outil de CAO (conception assistée par ordinateur), de concevoir le domaine géométrique des EDP. La forme générale des EDP est implémentée avec une possibilité de personnaliser les équations (*forme coefficient*) suivant le problème à résoudre. Cette caractéristique laisse imaginer le domaine de résolution assez vaste des problèmes physiques qu'offre COMSOL.

C'est un outil complexe mais simple d'utilisation. Complexe par la méthode qu'il utilise pour la résolution des EDP, et par le choix parfois « cornélien » dans les options des différents menus. La complexité provient également du fait qu'il n'y a pas forcément un choix unique possible pour répondre à un problème donné. Simple car des menus explicites permettent de décrire en quelques minutes des problèmes, dont la description, en dehors de certaines caractéristiques rendues accessibles par COMSOL, nécessiterait plusieurs semaines.

Il est relativement facile d'étendre des modèles physiques conventionnels à des modèles multi physiques où des phénomènes physiques couplés peuvent être résolus.

II. RESULTATS

Les résultats obtenus avec l'optimisation des paramètres opératoires en mode batch ainsi que les résultats de la modélisation sont utilisés pour la simulation.

Pour la simulation sur « COMSOL » nous avons opté pour une géométrie à deux dimensions avec des chicanes pour éviter des chemins préférentiels et pour avoir un bon temps de séjour. Notre réacteur de simulation est représenté par la figure suivante :



Figure 36 : réacteur de simulation en moae continu avec critcanes

Le réacteur est constitué de trois zones :

- Une chambre d'alimentation munie d'une face perforée de façon uniforme pour assurer une bonne dispersion du liquide dans le réacteur ;
- Une chambre de réaction contenant les électrodes ou se déroule le traitement ;
- Une chambre de stockage des boues qui seront récupérées par purge à la fin du traitement.

Le liquide clair est récupéré à la sortie du réacteur.

Les résultats obtenus avec l'optimisation des paramètres opératoires en mode batch ainsi que les résultats de la modélisation sont utilisés pour déterminer les paramètres de la simulation. Les paramètres de simulation sont :

A l'entrée du réacteur :

Diamètre à l'entrée : 2cm Vitesse d'entrée : $1.126.10^{-2}$ m/s **Dans le réacteur :** Temps de séjour : 30min Volume réacteur : 6,37L Débit d'écoulement : $3.54.10^{-6} m^3/s$

Pour les conditions initiales (dans la section cylindrique à l'entrée du réacteur), le régime d'écoulement d'un fluide est déterminé par son nombre de Reynolds. Ce dernier dépend de la vitesse de circulation du fluide, de la masse volumique du fluide et de sa viscosité. Si le nombre de Reynolds est inférieur à 2000 on dit que le régime d'écoulement est laminaire et s'il est supérieur à 3000 on dit que le régime est turbulent.

$$Re = \frac{\rho * V * D}{\mu}$$
 Équation 50

 ρ : masse volumique du fluide (kg/m³)

V : vitesse d'entrée du fluide (m/s)

D : diamètre du tube à l'entrée (m)

μ viscosité du fluide (Pl)

$$Re = 225$$

Le calcul du nombre de Reynolds montre un régime laminaire par rapport à l'entrée de l'effluent dans le réacteur. Cependant, la présence des chicanes (qui représentent les électrodes) entraine que la permanence et la régularité de l'écoulement est modifiée dans le réacteur. Des mouvements irréguliers et tourbillonnants dans lesquels les particules de fluide suivent des trajectoires enchevêtrées prennent place. Les gradients de vitesse sont alors beaucoup plus importants et par suite les résistances (visqueuses) très supérieures à celles qui correspondraient à un mouvement régulier de même vitesse moyenne : on passe du régime d'écoulement laminaire à celui d'écoulement turbulent. Ainsi, nous allons utiliser le modèle de turbulence k-E pour faire la simulation.

Il est admis que le comportement de tout écoulement vérifiant l'hypothèse des milieux continus, quelle que soit la nature du fluide (compressible ou non), et de l'écoulement (turbulent, laminaire ou en transition), peut être représenté par les équations de Navier-Stokes qui expriment la conservation de la quantité de mouvement, auxquelles viennent s'ajouter les équations de conservation de la masse et de l'énergie totale.

Les équations de Navier-Stokes moyennées sont les suivantes :

$$\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{u_i u_j} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \overline{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(2\nu \overline{S_{ij}} - \overline{u_i}' \overline{u_j}' \right) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{Équation 51}$$

Le problème de fermeture de ces équations a été largement étudié ces cinquante dernières années, mais le modèle statistique qui est sans aucun doute le plus répandu est le modèle désigné par "le modèle k- ϵ ".

Le modèle de turbulence k-epsilon (k- ε) est le modèle le plus couramment utilisé en modélisation des fluides dynamiques pour simuler les caractéristiques moyennes d'un écoulement en régime turbulent. Ce modèle utilise la modélisation statistique de la turbulence qui permet de calculer des grandeurs moyennes d'un écoulement turbulent, où toutes les échelles de la turbulence sont modélisées.

Ce modèle fait l'hypothèse de viscosité turbulente, et s'appuie sur la détermination d'une échelle de longueur et une échelle de vitesse en résolvant deux équations de transport : une pour l'énergie cinétique turbulente k et une autre pour la dissipation d'énergie cinétique turbulente ε définis par :

$$k = \frac{1}{2} \overline{u_i}' \overline{u_j}' \quad \text{Équation 52}$$
$$\varepsilon = v(\frac{\partial \overline{u_i}'}{\partial x_i} * \frac{\partial \overline{u_j}'}{\partial x_i}) \quad \text{Équation 53}$$

et dont les équations de transport s'écrivent sous la forme (pour i=1,2,3) :

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \overline{u_{l}} \frac{\partial k}{\partial x_{i}} = \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left(\left(\nu + \frac{\nu_{t}}{\sigma_{k}} \right) \frac{\partial k}{\partial x_{i}} \right) + \left(2\nu_{t} \overline{S_{lJ}} \frac{\partial \overline{u_{l}}}{\partial x_{j}} - \varepsilon \right) \qquad \text{Équation 54}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \overline{u_{l}} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{i}} = \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left(\left(\nu + \frac{\nu_{t}}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_{i}} \right) + c_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} \left(2\nu_{t} \overline{S_{lJ}} \frac{\partial \overline{u_{l}}}{\partial x_{j}} \right) - c_{2\varepsilon} \frac{\varepsilon^{2}}{k} \qquad \text{Équation 55}$$

La viscosité turbulente est alors évaluée par la relation suivante :

$$v_t = c_\mu \frac{\varepsilon^2}{k}$$
 Équation 56

Dans un système en coordonnée cartésienne, l'énergie de turbulence k est obtenue par la relation suivante :

$$k = \frac{1}{2}(U_x'^2 + U_y'^2 + U_z'^2)$$
 Équation 57

 $U_x^{\prime 2}$, $U_y^{\prime 2}$, $U_z^{\prime 2}$: fluctuations des composantes de la vitesse

L'écoulement dans le réacteur peut être simulé sur COMSOL et le champ de vitesse permet de voir que la chambre de distribution permet d'avoir un profil de vitesse quasi uniforme dans le réacteur.

La simulation de l'écoulement avec les paramètres de fonctionnement en mode batch ayant donné une bonne convergence, nous avons procédé à la simulation de la réaction chimique en utilisant les paramètres du modèle VOK en relation avec l'isotherme de Freundlich.

La simulation du modèle VOK est basée sur la résolution de l'équation de convection – diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = div(D * \overline{grad}(C)) - U * div(C) + R \qquad \text{Équation 58}$$

Avec

C :concentration

D :coefficient de diffusion

U :vitesse

R : réaction

Conditions aux limites :

C₀=100mg/L à l'entrée du réacteur

K=0,05215 calculée à partir de la constante obtenue avec le modèle VOK suivant l'isotherme de Freundlich

La résolution numérique de ces différentes équations a permis d'obtenir la simulation suivante.

Dans notre cas la réaction R est le modèle VOK avec l'isotherme de Freundlich

$$-\frac{d[C]}{dt} = \varphi_{Al} * \varphi_c * \frac{I_{theorique}}{FzV} * M * n * K_F C^{-0.0027Co+0.566}$$
$$k = \varphi_{Al} * \varphi_c * \frac{I_{theorique}}{FzV} * M * n * K_F \text{ soit } k = 0,05215$$
$$R = k * C^{-0.0027Co+0.566}$$



Figure 37 : simulation de l'écoulement dans le réacteur avec l'outil comsol



Figure 38 : simulation du modèle VOK dans un réacteur continu

La simulation sur COMSOL nous permet de prédire qu'avec une concentration de 100mg/L et un temps de séjour de 30 min, suivant la géométrie de réacteur ainsi retenue, la concentration en colorant à la sortie de notre réacteur sera de 1,995mg/L ce qui correspond à un taux de traitement de 98%.

III. OPTIMISATION DU DEBIT D'ALIMENTATION

Suivant les paramètres géométriques de la simulation et en respectant les considérations requises pour la conception d'un réacteur continu (cf chapitre I) nous avons réalisé le réacteur pilote continu décrit dans la partie matériels et méthodes.

Afin de maintenir les mêmes paramètres opératoires que ceux optimisés, nous avons réévalué l'intensité à imposer par rapport à la surface électro-active. La densité de courant est par définition le rapport de l'intensité du courant sur la surface des électrodes. Dans nos études en mode batch la densité de courant était maintenue constante et égale à 250A/m² et pour une surface de 14cm² le courant envoyé était constant et égal à 0,35A. Pour notre réacteur continu nos électrodes ont une surface de 276cm²; le réacteur fonctionne avec 1 anode et 4 électrodes sacrificielles ce qui nous permet d'estimer le courant envoyé dans la cellule égal à 1,38A mais comme il y a des pertes par effet joule nous avons surestimé le courant à 2A afin d'assurer une densité de courant de 250A/m².

Notre unité d'électrocoagulation est constituée d'un générateur de courant continu de type KERT 60V 5A et d'une cellule électrochimique. La cellule est constituée d'une chambre d'alimentation reliée à la cellule aux moyens de distributeur de débits constitués de petits trous. Une pompe péristaltique d'alimentation HEIDOLPH 5201 est utilisée et l'ensemble du dispositif fonctionne comme suit :

La pompe envoie la solution à traiter dans la chambre d'alimentation dont la face reliée à la chambre de réaction est munie de trous de diamètre 1mm qui servent de distributeur pour avoir une meilleure répartition de la solution d'alimentation. Pour amorcer le système, le débit de la pompe est fixé. Une fois le réacteur rempli et avant l'atteinte du niveau de surverse on arrête la pompe d'alimentation, le générateur est mis en marche et le courant envoyé est constant et égale à 2A pendant les 30 premières minutes. Une fois ce temps écoulé, la pompe est redémarrée pour le fonctionnement continu et il est recueilli à la sortie une solution totalement décolorée en même temps que les boues qui s'accumulent dans le bas du réacteur. La solution obtenue à la sortie est décantée puis filtrée à l'aide d'un papier filtre pour lire l'absorbance et calculer la concentration résiduelle.

La pompe a été étalonnée afin d'évaluer le débit affiché par rapport au débit calculé.



Figure 39 : Etalonnage de la pompe ; débit calculé en fonction du débit affiché y = 1,7796x - 0,3882 $R^2 = 0,9967$

Après les premières 30 minutes, le débit est varié en fonction du temps de séjour souhaité. Pour l'optimisation du temps de séjour dans le cas d'une solution à 5mg/L de concentration initiale en cristal violet , différents débits ont été fixés et au bout du temps de séjour correspondant au débit fixé, des prélèvements sont effectués à la sortie du réacteur et leurs absorbances déterminées après filtration. Le taux de conversion X a été calculé pour chaque échantillon.



Figure 40 : Détermination du temps de séjour optimal ; [CV]=5mg/L ; $i=250A/m^2$; die=1cm ; cond=4.27 mS/cm

L'évolution du taux de conversion en fonction du temps de séjour montre qu'au bout de 25min le taux de conversion est presque constant, la variation n'est plus significative ; on peut donc dire que dans le cas du cristal violet, une solution à concentration initiale de 5mg/L

donne au bout de 25 min de traitement par électrocoagulation un pourcentage d'abattement de 88, pourcentage qui est très souvent largement suffisant dans le cas d'un prétraitement.

Conclusion

Le réacteur continu a pu être simulé par « COMSOL » et montré une bonne convergence permettant de prédire son fonctionnement selon la géométrie et les conditions d'écoulements choisies.

Le temps de séjour optimal a été déterminé pour une concentration initiale en cristal violet donnée. Il est cependant évident que ce temps de séjour optimal peut changer selon la concentration initiale ou le type d'effluent étudié. Nous allons donc dans ce qui suit, procéder à l'étude hydrodynamique du réacteur afin d'identifier les modèles d'écoulement correspondants à notre système.

B/ ETUDES HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR

Introduction

Dans la pratique industrielle, les réacteurs se comportent rarement comme des réacteurs idéaux (piston ou parfaitement agité) : une géométrie complexe (présence d'équipement de contrôle et de régulation etc...) et une mauvaise distribution du fluide peuvent perturber l'écoulement ; ce qui implique que les performances d'un réacteur réel s'éloignent de ses performances prédites par les modèles idéaux.

Considérons un flux de matière entrant dans un réacteur composé de différentes « fractions ». Ces « fractions » sont définies comme des parties cohérentes du flux, qui peuvent être soit de simples molécules, soit des agrégats de matière de taille plus ou moins importante. Toutes les particules d'une même « fraction » séjournent pendant un temps identique dans le réacteur. Mais lorsque le flux de matière franchit l'entrée du réacteur en régime permanent, les différentes fractions du flux ne franchissent généralement pas la section de sortie du réacteur au même instant. De ce fait, le temps passé par les différentes fractions à l'intérieur du réacteur est variable. Ce phénomène peut être représenté par une distribution des temps de séjour, en abrégé DTS (119).

Parmi les différentes méthodes permettant la représentation hydrodynamique d'un réacteur, la Distribution de Temps de Séjour (DTS) est un outil classique simple et extrêmement utile.

I. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DTS

La fonction de distribution des temps de séjour notée E(t) est telle que : [E(t) dt] est la fraction du débit de sortie qui est restée dans le réacteur pendant un temps compris entre t et t +dt.



Figure 41 : courbe de DTS

La DTS exprimée en [T⁻¹] est une fonction positive et normée telle que :

$$\int_0^\infty E(t) \, dt = 1 \quad \text{Équation 59}$$

La fraction de débit restée dans le réacteur pendant un temps compris entre t1 et t2 est notée :

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t) dt \quad \text{Équation 60}$$

La fraction de débit qui est restée moins de t dans le réacteur (temps plus jeune que t) est appelée distribution cumulée des temps de séjour notée :

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt$$
 Équation 61

Pour déterminer la distribution de temps de séjour, on introduit un traceur (colorants (colorimétrie), un sels (conductimétrie) voire des éléments radioactifs (radioactivité)) dans le système selon une fonction connue et on mesure à la sortie les changements de la fonction d'injection. Le traceur choisi ne doit pas modifier les propriétés physiques du milieu (même densité, même viscosité) et l'introduction du traceur ne doit pas modifier les conditions hydrodynamiques.

On utilise en général 2 fonctions d'introduction : l'"échelon" (step) et l'"impulsion" (pulse). D'autres fonctions sont possibles, mais nécessitent une déconvolution pour obtenir E(t).

Le principe pour l'établissement d'une fonction de distribution de temps de séjour est la mesure de la concentration à la sortie de l'installation et on divise cette concentration par la concentration totale pour obtenir une fraction. Mathématiquement cela donne :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt} \quad Équation \ 62$$

1. Injection échelon

La concentration du traceur à l'entrée du réacteur passe brusquement de 0 à C_0 . La concentration du traceur en sortie du réacteur est mesurée et peut être divisée par la concentration initiale C_0 (en général connue) pour obtenir la courbe adimensionnelle F qui est comprise entre 0 et 1:

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad \text{Équation 63}$$



Figure 42 : réponse adimensionnelle du réacteur à un échelon-positif de traceur

Dans le courant de sortie, la fraction de débit marquée est celle qui a un temps de séjour plus petit que t.

La fraction des molécules sortant du réacteur ayant passées un temps \leq t dans le réacteur soit la fraction de fluide entrée après t=0 (plus jeune que t) est notée :

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt$$
 Équation 64

La Fraction des molécules ayant passées un temps \geq t dans le réacteur soit la fraction de fluide plus vieille que t est notée :

$$oldsymbol{1}-oldsymbol{F}(oldsymbol{t})$$
 Équation 65

La DTS est alors :

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt}$$
 Équation 66

2. Injection Impulsion

Ce type d'injection dite de Dirac correspond à l'introduction de n_0 moles de traceur dans le réacteur pendant un temps très court. On mesure la variation de la concentration en fonction du temps $C_I(t)$ à la sortie du réacteur.



Figure 43 : réponse à une injection impulsion

Bilan du traceur :

En sortie, pendant un temps dt la fraction du traceur ayant séjourné dans le réacteur dans la période comprise entre t et t+dt est notée :

$$\frac{QC(t)}{n_0} = E(t)dt$$
 Équation 67

En entrée-sortie du réacteur le nombre total de moles de traceur introduit est:

$$n_0 = \int_0^{+\infty} Q \mathcal{C}(t) \ dt$$
 Équation 68

La réponse normée du réacteur à une injection impulsion à débit uniforme est alors :

$$E(t) = \frac{QC(t)}{\int_0^{+\infty} QC(t) dt} \quad Équation \ 69$$

Soit l'expression mathématique de l'équation 62 :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{+\infty} C(t) dt} \quad \text{Équation 70}$$

3. Temps de séjours moyen

Les distributions des temps de séjour peuvent être caractérisées par leurs moments. Le moment du k^{éme} ordre est défini par :

$$\mu_k = \int_0^\infty t^k E(t) dt$$
 Équation 71

Le moment du premier ordre μ_1 donne le temps de séjour moyen, également noté \bar{t}

$$\mu_1 = ar{t} = \int_0^\infty t E(t) \ dt$$
 Équation 72

On définit également les moments centrés :

$$\mu_k' = \int_0^\infty (t-ar t)^k E(t) \ dt$$
 Équation 73

Le moment centré d'ordre 2 caractérise la dispersion de la distribution des temps de séjour autour du temps de séjour moyen. Il est appelé variance et noté σ^2 :

$$\mu_2' = \sigma^2 = \int_0^\infty (t-\bar{t})^2 E(t) dt$$
 Équation 74

Quelque soit l'écoulement envisagé, le moment d'ordre 1 ne dépend que du débit Q et du volume accessible au fluide, *Va*. On a :

$$\bar{t} = \frac{V_a}{Q}$$
 Équation 75

Ce temps de séjour moyen doit être distingué du temps de séjour théorique (ou géométrique) τ se calculant par la relation suivante :

$$au = rac{v}{Q}$$
Équation 76

V : volume du réacteur

Q : débit volumique de fluide

II. MODELES DE DISTRIBUTION DU TEMPS DE SEJOUR DANS LES REACTEURS REELS

L'écoulement siégeant dans les réacteurs réels peut parfois être considéré comme proche d'un écoulement en piston ou en mélange intégral. Toutefois, il exite des cas où les besoins de l'étude, ou encore la complexité de l'écoulement, nécessitent de faire appel à des modèles d'écoulement plus proches de la réalité.

1. Ecoulement piston dispersif

Le traceur injecté dans un réacteur subit une dispersion au sein du fluide en écoulement, qui dans le cas des réacteurs idéaux peut être nulle (réacteur piston) ou instantanée (réacteur infiniment mélangé). La dispersion du traceur peut être due à la configuration des profils de vitesse ainsi qu'aux phénomènes de diffusion moléculaire. Les données relatives à la description des profils de vitesse dans un réacteur ne sont généralement pas disponibles pour les réacteurs réels. Par conséquent la description de l'écoulement s'appuie sur des modèles à paramètres empiriques, qui doivent approcher la DTS réelle. L'un des modèles les plus fréquemment utilisés consiste en un écoulement piston, sur lequel est superposé un mécanisme de dispersion. Ce modèle est parfois appelé piston dispersif (**120**). Considérant la concentration C, l'expression mathématique est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla (D\nabla C) - \overline{u}\nabla C + \varphi(C) \quad \text{Équation 77}$$

Avec

D: coefficient de dispersion [L²T⁻¹],

 \bar{u} :vitesse moyenne de l'écoulement [LT⁻¹] (dans le cas d'un écoulement en milieu poreux, il s'agit de la vitesse interstitielle moyenne),

 $\varphi(C)$: taux de production ou de consommation du réactif [ML⁻³T⁻¹]

Dans le cas de l'écoulement incompressible dans un réacteur cylindrique, la symétrie axiale permet de définir un axe longitudinal d'ordonnées z et une distance par rapport à cet axe r, et de réécrire l'équation sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + D_r \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \overline{u} \frac{\partial C}{\partial z} + \varphi(C) \quad \text{Équation 78}$$

Dz et Dr: coefficients de dispersion axiale et radiale [L²T⁻¹].

Dans certains cas, particulièrement lorsque le rayon du réacteur est petit devant la longueur, on peut négliger l'effet de la dispersion radiale devant celui de la dispersion axiale.

L'équation devient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \overline{u} \frac{\partial C}{\partial z} + \varphi(C)$$
 Équation 79

En coordonnées adimensionnelles et en considérant que le traceur ne réagit pas donc $\varphi(C) = 0$, l'équation 79 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{D}{\overline{u}L}\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \acute{Equation 80}$$

Avec $x = \frac{z}{L}$ et $\theta = \frac{t}{t}$

L étant la hauteur de la section parcourue entre l'entrée et la sortie

Cette équation fait apparaitre un nombre sans dimension appelé nombre de Péclet, *Pe*, définit ainsi :

$$Pe = \frac{\overline{u}L}{D}$$
 Équation 81

La valeur du nombre de Péclet donne des indications sur le type d'écoulement :

 1/Pe → 0 la dispersion est négligeable et l'écoulement est de type piston ;
 1/Pe → ∞ la dispersion est importante d'où un écoulement mixte L'équation 80 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{P_{e}} \frac{\partial^{2} C}{\partial x^{2}} - \frac{\partial C}{\partial x} \qquad \text{Équation 82}$$

La solution de cette équation dépend de la valeur du nombre de Pe :

La dispersion est faible et la distribution des temps de séjour est bien approchée par une distribution de Gauss (121) :

$$E(t) \approx rac{1}{2t} \sqrt{rac{Pe}{\pi}} exp\left[rac{-Pe\left(1-rac{t}{t}
ight)^2}{4}
ight]$$
 Équation 83

En coordonnées adimensionnées on a :

$$E(\theta) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi}} exp\left[\frac{-Pe(1-\theta)^2}{4}\right]$$
 Équation 84

➢ Pe < 100</p>

La dispersion est forte et la solution de l'équation 82 dépend des conditions de l'écoulement aux points d'entrée et de sortie du traceur. Lorsque le point d'entrée consiste en un étranglement de section, le traceur ne peut pas se disperser en amont de la section d'entrée. Au contraire, si la section d'entrée du traceur est identique à la section du réacteur, le traceur peut se disperser vers l'amont. De même, si la section de sortie est étranglée, le traceur ne peut retourner par dispersion dans le réacteur une fois qu'il a franchi la section de sortie. Ce n'est pas le cas si le signal de sortie est constitué par un prélèvement de traceur dans une section quelconque du réacteur.

Dans notre cas l'entrée et la sortie sont ouvertes à la diffusion ce qui permet d'écrire les conditions limites. En considérant que le traceur est injecté à z=0 et sa concentration de sortie mesurée à z=L on a :
entrée ouverte à la diffusion



$$c_{entrée} = (c_z)_{z=0}$$

sortie ouverte à la diffusion



$$c_{sortie} = (c_z)_{z=L}$$

La solution de l'équation 82 est alors :

$$E(t) \approx \frac{1}{2\bar{t}} \sqrt{\frac{Pe}{\pi}} exp\left[\frac{-Pe\left(1-\frac{t}{\bar{t}}\right)^2}{4*\frac{t}{\bar{t}}}\right] \qquad \acute{E}quation \ 85$$
$$E(\theta) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi}} exp\left[\frac{-Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right] \qquad \acute{E}quation \ 86$$

la variance est notée ;

$$\sigma^{2}{}_{(t)} = \left(\frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^{2}}\right) * \overline{t}^{2} \qquad \text{Équation 87}$$

$$\sigma^{2}{}_{(\theta)} = \left(\frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^{2}}\right) \qquad \text{Équation 88}$$

2. Ecoulement dans des réacteurs en cascade

La modélisation peut utiliser une combinaison d'écoulements idéaux pour représenter les écoulements réels. Les réacteurs servant de base à l'élaboration de tels modèles sont :

- le réacteur piston ;
- le mélange intégral ;
- \succ le court-circuit.

Ces réacteurs sont placés en série ou en parallèle dans un réseau de nœuds et de branches. La DTS du système ainsi formé est obtenue en écrivant le bilan de matière à chaque nœud, et en calculant le produit de convolution des fonctions de transfert dans chaque branche. Ceci est réalisé facilement dans le domaine fonctionnel de Laplace, où le produit de convolution est transformé en produit simple.

Le modèle simple des n réacteurs identiques, parfaitement agités, placés en série est souvent utilisé.



Figure 44 : Représentation du modèle d'écoulement à n réacteurs parfaitement mélangés en série

La DTS d'un tel système est donnée par l'expression suivante :

$$E(t) = \frac{1}{\overline{t}} * \frac{n^n}{(n-1)!} * \left(\frac{t}{\overline{t}}\right)^{n-1} * exp\left[\frac{-nt}{\overline{t}}\right] \quad \text{Équation 89}$$

 $\overline{t} = n\overline{t_n} = n\overline{\tau_n} \quad \sigma^2 = \frac{\overline{t^2}}{n}$

Avec $\overline{t_n}$ et $\overline{\tau_n}$ temps de passage ou temps de séjour moyen dans un réacteur parfaitement mélangé.

Plus *n* est grand, plus on se rapproche d'un écoulement piston, à variance nulle.



Figure 45 : DTS dans une série de n réacteurs parfaitement mélangés, pour diverses valeurs de n

Pour identifier le modèle à une courbe expérimentale, le seul paramètre à déterminer est n, le temps de séjour moyen étant en principe donné par le volume de liquide et le débit.

Le paramètre *n* peut être pris égal à l'inverse de la variance σ^2 de la courbe expérimentale. Quelle que soit la méthode, on aboutit le plus souvent à un *n* non entier.

Lorsque *n* n'est pas entier, la signification physique du modèle est perdue. Cependant, il est possible de calculer la distribution à l'aide de la fonction gamma. On a la relation, pour *n* entier, $(n-1)!=\Gamma(n)$, d'où par analogie avec l'expression précédente :

$$E(t) = \frac{1}{\overline{t}} * \frac{n^n}{\Gamma(n)} \left(\frac{t}{\overline{t}}\right)^{n-1} exp\left[\frac{-nt}{\overline{t}}\right] \quad \text{Équation 90}$$

Pour estimer la fonction $\Gamma(n)$, on peut utiliser l'approximation de la formule de Stirling:

$$\Gamma(n) \cong e^{-n} n^{\left(n-\frac{1}{2}\right)} \sqrt{2\pi} \left(1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} - \frac{139}{51840n^3} - \frac{571}{2488320n^4}\right) \qquad \text{Équation 91}$$

Lorsque n est grand, soit supérieur à 25, les DTS calculées à partir du modèle des n réacteurs en série se superposent aux DTS calculées à partir du modèle de piston dispersif, en prenant (122):

$$Pe = 2(n-1)$$
 Équation 92

Par conséquent, le modèle à n réacteurs parfaitement mélangés en série est aussi bien approché par une courbe de Gauss lorsque n est supérieur à 25.

Dans certains réacteurs, il est possible de distinguer un volume liquide en écoulement et un volume liquide stagnant. Les échanges de traceur entre la partie stagnante et l'écoulement principal sont à l'origine de l'apparition d'une traînée sur la DTS (**123**).

Ce phénomène n'est pas pris en compte dans les modèles simples de mélangeurs en cascade ou de piston dispersif, et nécessite l'introduction d'une zone stagnante.

Notre réacteur comprend une zone prévue pour la récupération des boues. Par rapport au sens de l'écoulement du fluide, cette zone peut faire l'objet d'une zone stagnante. La configuration du réacteur ne permet cependant, pas de faire un suivi de la concentration du traceur dans cette zone. Nous nous contenterons alors, dans la partie modélisation, de faire la comparaison avec les deux modèles décrits et de fonctionner à des débits permettant de limiter cette stagnation.

III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DTS

1. Choix du traceur

Les traceurs les plus utilisés sont le LiCl, le NaCl, les traceurs radioactifs et les colorants.

Il n'existe pas d'unanimité sur le choix du traceur.

Le choix doit s'effectuer en tenant compte des contraintes de la mesure, ainsi que des moyens analytiques disponibles. Un traceur idéal, s'il existait, aurait les caractéristiques suivantes :

- utilisable en petites quantités ;
- mesure et détection faciles ;
- > possibilité de réaliser la mesure en continu sur le terrain ;
- neutralité vis à vis des réactions dans le système ;
- ➢ pas de toxicité ;
- pas de rétention par la biomasse ;
- ➢ prix de revient raisonnable.

Dans cette étude, les mesures de DTS ont été effectuées par traçage salin avec 1g/L de NaCl dans un réacteur d'un volume occupé par le liquide de 6370 ml.

Gray (1981) (124) a réalisé des traçages sur lit bactérien à l'aide de chlorure de sodium (NaCl). Il calcule les concentrations en sel à l'aide de la conductivité de la solution de sortie, avec une relation du type :

$$C_{NaCl} = A * conductivité + B$$
 Équation 93

avec *A* et *B* des constantes, la conductivité est mesurée en mS/cm et C_{NaCl} la concentration correspondante en mg/L

Cette méthode est avantageuse parce qu'elle utilise un matériel courant. Sa mise en œuvre est simple et son coût peu élevé. Jimenez *et al.* (1988) (**125**) indiquent toutefois que les effets de la température doivent être corrigés pour obtenir des résultats satisfaisants.

2. Injection du traceur

Il existe un certain nombre de problèmes pratiques liés à l'injection du traceur.

Pour une injection impulsion, le temps nécessaire pour introduire le traceur dans le réacteur doit être le plus court possible pour se rapprocher d'une injection de type Dirac.

Par ailleurs, l'introduction du traceur risque de modifier le régime d'écoulement en raison de problèmes physiques liés aux différences de température, de densité, de viscosité, de diffusivité entre la solution de traceur et le flux étudié. Pour éviter ces problèmes, on dilue préalablement la solution d'injection dans l'eau alimentant le réacteur.

Avec une injection échelon, la courbe F(t) obtenue doit être dérivée pour obtenir la courbe E(t).

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est coûteuse en temps de calcul. De plus, ce traitement mathématique appliqué à des courbes entachées d'erreurs expérimentales, même légères, engendre une série d'harmoniques rendant le résultat inutilisable (**126**).

La méthode et le lieu de prélèvement peuvent également affecter la réponse observée.

Young et al. (1988) (127) indiquent que pour obtenir des résultats reproductibles, il faut procéder avec beaucoup de soin. Grobicki et Stuckey (1992) (128) ont testé la reproductibilité de leurs mesures de DTS, en répétant certains essais. Ils concluent que les résultats dépendent beaucoup de la technique employée. Stairs et Moore (1994) (129) soulignent également que la reproductibilité des mesures dépend des conditions expérimentales, en particulier la technique d'injection.

Dans cette étude, les mesures de DTS ont été faites par injection impulsion avec une durée d'injection de moins de 5s.

3. Traitement d'un signal échantillonné

A des débits différents, une masse de 1g de NaCl est dissoute dans 5ml d'eau et injectée à l'entrée du réacteur. La conductivité de la solution sortant du réacteur est mesurée en fonction du temps. La courbe d'étalonnage (conductivité-concentration de NaCl) permet d'obtenir la concentration en NaCl de chaque échantillon à partir de la conductivité mesurée. Cette courbe est établie à partir de plusieurs solutions étalons préparées avec l'eau du réseau urbain (conformément aux conditions de fonctionnement du réacteur) et du NaCl.

A partir des données de C_{NaCl} (t) obtenues nous avons tracé la courbe $C_{NaCl} = f(t)$ en présence et en absence d'électrodes dans le réacteur.



Figure 46 : Evolution de la concentration en fonction du temps en absence (a) et en présence (b) des électrodes dans le réacteur

La **figure 46** montre que la présence des électrodes dans le réacteur diminue légèrement la hauteur du pic observée, hauteur qui caractérise la quantité de traceur détectée. En effet la présence des électrodes entraine le passage du liquide par des chemins préférentiels qui peuvent entrainer des temps de rétention plus longs soit un ralentissement de la vitesse du liquide à la sortie.

Les données expérimentales obtenues avec $C_{(NaCl)}(t)$ sont utilisées pour déterminer les valeurs de E(t) à partir de l'équation 62 :



Figure 47 : distribution des temps de séjour (a) Q=2,699 ml/s; (b) Q=3,539 ml/s; (c) Q=7,272 ml/s; (d) Q=10,408 ml/s

Les paramètres de la DTS évalués à partir des résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau suivant :

Débit (ml/s)	2.699	3.539	7.272	10.408
Temps théorique $\tau(s)$	2360	1800	876	612
Temps de séjour moyen \overline{t} (s)	4396.66	3220.09	1325.19	915.38
variance	5924411.71	2819768.07	584272.31	375159.53
Pe	9.32	10.23	8.76	7.01

Tableau	13		Paramètres	de	la DTS
1 uoicun	10	٠	1 01 0111011 05	uv	

Le temps théorique est apprécié à partir de l'équation 76

Avec V le volume total occupé par le liquide (6370 ml)

Q le débit d'alimentation de réacteur

Le temps de séjour moyen est obtenu à partir de l'équation 72

La variance est calculée à partir de de l'équation 74

Le temps de séjour moyen obtenu montre que ce dernier est supérieur au temps passage $\bar{t} >$

τ.

Ce résultat indique un défaut d'écoulement caractérisé par un phénomène de court-circuit qui est généralement observé dans les réacteurs agités.

Dans le cas d'un court-circuit, une partie du traceur ne se mélange pas avec le liquide présent en début d'expérience dans le réacteur et est directement évacuée vers la sortie. Cette situation est souvent rencontrée lorsque le système d'introduction du traceur dans le réacteur n'est pas optimisé.

La **figure 47** montre que le débit d'alimentation joue un rôle prépondérant dans le comportement du fluide dans le réacteur.

En effet, lorsque le débit d'alimentation est faible (Q= 2,699 ml/s) presque tout le traceur introduit dans le réacteur se retrouve dans la zone de stockage des boues et la dispersion du traceur devient très lente voire inexistante.

Lorsque l'on fonctionne avec un débit de 7,272 ml/s et plus, le phénomène s'estompe et pour un débit de 10,408 ml/s, tout le traceur introduit est détecté à la sortie.

Notons cependant que le choix du débit de fonctionnement a été optimisé (cf chapitre 6) afin d'obtenir le temps le plus court pour un rendement de décoloration des solutions de cristal violet le plus élevé.

Fonctionner avec un débit plus rapide nécessitera d'apporter des corrections en augmentant soit la surface électroactive (nombre d'électrodes) soit la densité de courant.

Il existe donc un débit critique dont il faudrait tenir compte dans l'optimisation des paramètres opératoires afin de déterminer:

- le débit minimal pour une bonne biodégradabilité de l'effluent traité ;
- > le débit minimal pour exploiter tout le volume du réacteur.

Les données de DTS laissent supposer que pour un réacteur non idéal, le réacteur étudié présente des défauts d'écoulement qui indiquent qu'une fraction du débit se comporte comme dans le cas d'un réacteur piston tandis qu'une autre portion suit le cas d'un réacteur parfaitement agité.

Les résultats de la modélisation des écoulements par DTS permettront d'avoir une meilleure visibilité.

IV. MODELISATION DES ECOULEMENTS PAR DTS

La résolution de l'équation du modèle d'écoulement piston dispersif (équation 82) dans le cas d'un système ouvert à la diffusion a permis d'établir l'expression de la distribution des temps de séjour (équation 84).

La variance et le temps de séjour moyen obtenus avec les expériences seront utilisés pour déterminer le nombre de Péclet à partir de l'équation 87.

Le nombre de Péclet sera la racine positive de l'équation :

$$\frac{\sigma^2_{(t)}}{t^2} P e^2 - 2 P e - 8 = 0 \quad \text{Équation 94}$$

Pour les débits correspondant aux courbes c et d de la figure 47, les seules qui donnent des courbes DTS, les paramètres sont les suivants :

Débit (ml/s)	7,272	10,408
Temps théorique $\tau(s)$	876	612
Temps de séjour moyen \bar{t} (s)	1325,19	915,38
Pe	8,76	7,01

Tableau 14 : Paramètres du modèle piston dispersif



Figure 48 : Distribution des temps de séjour avec modèle piston dispersif (a) Q=10,408 ml/s, (b) Q=7,272 ml/s — expérience, ---- modèle

A partir des équations 90 et 91 le modèle d'écoulement en cascade est représenté. La valeur de n est obtenue à partir de la variance selon la relation :

$$\sigma^2{}_{(t)} = rac{ar{t}^2}{n}$$
 Équation 95

Débit (ml/s)	7,272	10,408
Temps théorique $\tau(s)$	876	612
Temps de séjour moyen \bar{t} (s)	1325,19	915,38
n	3	2,23
$\Gamma(n)$	0,8	0,44

Tableau 15 : Paramètres du modèle écoulement en cascade



Figure 49 : Distribution des temps de séjour avec modèle cascade (a) Q=10,408 ml/s, (b) Q=7,272 ml/s — expérience,---- modèle

Les **figures 48 et 49** confirment le défaut d'idéalité qui indique que sur les premières minutes le réacteur se comporte selon le modèle piston dispersif pour ensuite adopter un modèle cascade. Nous allons dans la suite corriger les courbes DTS en adoptant la démarche suivante :

- on considère que suivant le défaut d'idéalité, le réacteur se comporte sur les premières minutes selon le modèle dispersif ;
- sur la section où le modèle cascade est adoptée on apporte une correction sur le nombre de réacteur mis en cascade. La résolution indique un nombre de réacteur entre 2 et 3, nous allons fixer une valeur de n=1 puisque la section impliquée est la chambre de traitement..



Figure 50 : Correction modèle (a) Q=7,272 ml/s, (b) Q=10,408 ml/s ; n=1

Conclusion

L'étude hydrodynamique du réacteur a montré que celui-ci se comporte sur les premières minutes comme un réacteur piston pour ensuite adopter le comportement d'un réacteur parfaitement agité. Des défauts d'idéalité ont été constatés avec des temps de séjour moyen largement supérieurs au temps τ fonction du volume du réacteur et du débit découlement. Ce défaut caractérisé par un court-circuit est dû essentiellement à la configuration du réacteur qui comporte une zone conique à sa base destinée à l'accumulation des boues. Dès l'entrée du traceur dans le réacteur, une bonne portion de celui-ci se retrouve au niveau de cette zone conique et entame une diffusion relativement lente. Une partie du traceur est récupérée à la sortie du réacteur tandis qu'une portion reste dans la zone conique. Ce phénomène s'estompe progressivement lorsque le débit d'alimentation augmente. Un débit de 10,308ml/s a permis de récupérer l'essentiel du traceur introduit.

Les résultats ainsi obtenus devront cependant faire l'objet d'une amélioration en tenant compte du volume mort et du volume accessible dans l'évaluation du temps de passage. Des essais de simulation sur COMSOL permettront une meilleure visibilité sur les modifications à apporter aux paramètres de fonctionnement pour réduite les zones mortes.

C/ESSAIS SUR DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Introduction

L'objectif principal de ce projet de thèse était d'arriver à la conception d'un pilote de traitement des eaux pour les effluents industriels au Sénégal. Dans cette optique, après la

conception et la mise en œuvre du réacteur continu, nous avons procédé à des essais sur des effluents industriels.

Les effluents testés sont de deux types : un effluent de tannerie et un effluent d'industrie de tabac.

Pour chaque type d'effluents, des tests batch ont été effectués et le mode continu a été testé uniquement sur les effluents de tannerie.

I. TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE TANNERIE : CAS DE LA SENTA

1. Sources de pollution des eaux

Le travail de transformation des peaux animales en cuir se compose de nombreuses étapes, chacune ayant ses besoins en intrants (eaux, produits chimiques) et ses caractéristiques de rejets (quantité d'eau, de polluants).

Tout d'abord, après avoir été séparées des carcasses à l'abattoir, les peaux sont salées ou séchées pour leur conservation, avant d'être acheminées vers une tannerie.

Les peaux dites "brutes" sont traitées par un travail de rivière, dont les étapes mènent à leur transformation en peaux blanches, souples et encore putrescibles. Ce travail de rivière consiste en une étape de rognage où la peau est débarrassée des restes d'animaux encore accrochés, puis en une étape de trempe où les peaux sont immergées dans de grandes cuves pour être réhydratées, déplissées, assouplies, et débarrassées des souillures éventuelles. Vient ensuite le pelanage, où l'on procède chimiquement (à l'aide de chaux, de sulfate de sodium ou d'un autre produit épilatoire) ou mécaniquement au retrait des poils. Puis, l'écharnage permet d'éliminer le tissu sous-cutané, la viande et les graisses, généralement à l'aide de rouleaux coupants.

Les étapes de tannage ont ensuite lieu. Dans un premier temps, les peaux subissent un déchaulage et un confitage, pour enlever les produits chimiques à l'aide d'ajouts d'acides et d'enzymes chimiques dans des tonneaux. Une étape d'acidification, de salage et de picklage, suit ces étapes. A ce stade, la peau est toujours putrescible mais est prête à réagir avec les tanins qui sont ajoutés dans des bains avec les peaux. Le tannage dans le cas de la SENTA se fait avec du chrome trivalent. Après les étapes de tannage, le cuir imputrescible subit des étapes de corroyage-finissage, afin de le rendre commercialisable. Ces étapes peuvent être composées de nombreuses opérations manuelles, mécaniques et chimiques, dépendant des caractéristiques que l'on cherche à obtenir.

Les rejets aqueux de tanneries sont discontinus puisqu'ils correspondent aux vidanges des bains de traitement, où les peaux trempent plus ou moins longtemps.

Les images suivantes illustres les différentes sources de pollution au niveau de la SENTA.



photo eau de rinçage reverdissage



photo eau de rinçage chaulage



Déchaulage



vidange du chrome

Figure 51 : Différentes sources de pollution dans le procédé

Lors de l'étape du reverdissage, l'eau de rinçage des peaux brutes élimine le sel de conservation, le sable et certaines bactéries. Cette eau est de couleur marron et son pH est au voisinage de 8.

Après l'étape de chaulage les eaux usées issues de l'épilage-pelanage sont basiques (pH 12,5) à cause de la présence de chaux et de sulfure. La mixture obtenue est comparable aux liqueurs noires de papeterie.

Après le déchaulage, les eaux usées générées sont fortement azotées à cause du sulfate d'ammonium et le pH est au voisinage de 8,5.

A la fin du tannage au chrome, les rinçages génèrent des solutions diluées de chrome à pH=3,8.

Le tableau suivant donne les quantités rejetées au niveau de chaque unité.

Opérations	Quantité en m ³ /J
Rinçage des peaux brutes	56
Trempe avec produits	36
Rinçage de la trempe	36
chaulage	36
Rinçage du chaulage	20
total	184
Déchaulage	22
Autre traitement	12
Tannage	10
total	44
Eau de nettoyage équipements	130
Totaux	358

Tableau 16 : Quantités rejetées

Le débit moyen est de 350m³/j

La moyenne des factures d'eau de la SDE est environ 368m³/j.

2. Unités de traitements existantes

2.1. Traitement mécanique ou prétraitement

A la sortie de chaque source de rejet les eaux prennent de petits canaux et convergent vers le grand canal principal qui achemine toutes les eaux vers la station d'épuration.

Les effluents subissent avant le traitement proprement dit, un prétraitement comportant un certain nombre d'opérations à caractère physique.

Le but est dans ce cas d'extraire et d'éliminer de l'eau les éléments solides en suspension ou flottation. Ainsi il existe des grilles et un dégrilleur mécanique à l'intérieur du canal principal qui achemine les eaux usées vers la station d'épuration afin d'éliminer les matières grossières telles les déchets tannés ou non tannés : les carnasses, les rognures et les dérayures.

Le dégrilleur est un appareil qui retient les gros déchets solides au moyen de grilles à barreaux verticaux dont l'écartement varie entre 3 et 10 mm en fonction de l'efficacité voulue. Sont éliminés les poils, les rognures, et surtout les écharnures qui sont susceptibles de provoquer des dégâts aux conduites et machines des différentes unités de l'installation.

Après le dégrilleur, les eaux entrent dans un bassin appelé bassin de collecte des eaux usées.

Dans ce bassin il se produit une légère précipitation du chrome avec les rejets issus du chaulage.

Après ce bassin les eaux sont envoyées par pompe vers conoscreen qui est un micro filtre à cylindre rotatif qui élimine les matières flottantes telles que les poils à l'ordre du micron et certains précipités surnageant. Après cette étape les eaux filtrées entrent dans le bassin de neutralisation ou bassin d'égalisation.

2.2. Traitement primaire ou chimique

Le traitement chimique comprend : la neutralisation, la floculation et la décantation.

La neutralisation

Après le traitement mécanique les eaux filtrées pénètrent dans un bassin de 250m³. Ce bassin a pour rôle d'assurer la récupération de toutes les eaux du processus présentant des pH différents.

Les rejets des bains alcalins (épilage planage) et acides (picklage) entrainent une certaine compensation (auto-neutralisation), d'où l'utilité de ce bassin tampon qui permet une homogénéisation de l'effluent et l'oxydation des sulfures par barbotage d'air. Le chrome subit alors une précipitation.

➤ La floculation et coagulation

Lors de cette étape les eaux passent dans un bassin réacteur ou elles sont floculées par ajout par les pompes doseuses de polychlorure d'aluminium et de polyélectrolyte. Le bassin est muni de mixeurs qui évitent la sédimentation.

La décantation

Les eaux issues du bassin de réaction sont pompées vers le décanteur primaire circulaire de 80m³, qui est muni d'un pont racleur de boue.

L'eau filtrée et clarifiée passe vers la station biologique et les boues passent vers le circuit de traitement des boues.

2.3. Traitement secondaire ou biologique

Si les prétraitements font appel à des procédés physiques, le traitement secondaire est une épuration biologique.

C'est lors de ce traitement que sont éliminés l'essentiel des agents polluants dans les eaux usées à savoir la pollution carbonée biodégradable.

Il consiste à mettre en contact l'eau usée avec une biomasse épuratrice qui est en fait un consortium de micro-organismes.

La dégradation se réalise alors par voie aérobie (en présence d'oxygène). Elle consiste à éliminer la pollution carbonée grâce à l'action des bactéries qui digèrent la matière organique. L'aération permet de fournir l'oxygène nécessaire aux bactéries épuratrices aérobies. Une équation simplifiée du traitement peut s'écrire :

Eau usée + biomasse + oxygène = eau épurée + accroissement de la biomasse + gaz

La station d'épuration biologique de SENTA procède par :

- une oxydation biologique dans un bassin de 300m³ équipé d'un système d'oxydation à insufflation de 600m³/h d'air (21kg O₂dissous/h);
- > une injection d'acide phosphorique par des pompes doseuses dans le même bassin.

Le phosphore contenu dans l'acide phosphorique sert de nourriture pour les microorganismes. Le temps de séjour moyen est de 12heures.

Après cette étape les eaux sont acheminées vers le décanteur secondaire et sont dosées lors du parcours par du polyélectrolyte.

Après la décantation l'eau clarifiée est désinfectée et désodorisée avec de l'eau de javel concentrée avant d'être évacuée dans le canal de la ZFID.

Les boues entrent dans le circuit de traitement des boues.

2.4. Traitement des boues

Les boues issues de la station d'épuration peuvent être classées en trois catégories : les boues issues du prétraitement, les boues primaires et les boues secondaires.

Les boues issues du prétraitement plus précisément du micro-filtre sont stockées dans des bacs, ensuite mises dans un camion et transportées vers la décharge de Mbeubeus.

Les boues issues du traitement chimique sont stockées dans un bassin.

Dans ce bassin du lait de chaux est injecté pour l'épaississement des boues pour faciliter la déshydratation.

Les boues sont ensuite envoyées vers les presses à plaque où elles seront déshydratées et transformées en gâteaux. L'excès de boues est envoyé vers les lits de séchage.

Les boues secondaires biologiques sont introduites dans le bassin d'aération biologique pour y maintenir une concentration suffisante de biomasse et l'excès de boues est traité de la même manière que les boues chimiques mais dans des presses à plaques différentes.

Malgré l'existence d'une unité de traitement qui est actuellement en phase d'extension, la SENTA reste encore confrontée aux problèmes liés à la réduction de la teneur en chrome dans ces effluents.

3. Traitement par électrocoagulation

Les tests d'électrocoagulation ont été effectués en mode batch et continu sur des effluents prélevés au niveau du tannage et en entrée station de traitement.

Le traitement a été fait selon les paramètres opératoires optimisés et les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants :

Traitement en mode batch

Paramètres	Valeurs
Temps de traitement (min)	60
Intensité du courant (A)	1
Surface électroactive (mm ²)	1400
Distance inter-électrodes (mm)	5
Densité de courant (A/m ²)	742,28
Volume de l'échantillon (ml)	200

Tableau 17 : Paramètres de traitement

 Tableau 18 : Traitement des effluents prélevés à l'entrée de la station d'épuration

Paramètres	Effluent brute			
	Avant traitement		Après traitement	
	résultats	Norme NS	résultats	Normes NS
рН	8,829	6 - 9	7,829	
Conductivité (mS/cm)	20.4			
Turbidité (NTU)	193		81	
DCO (mg/L)	3588	2000	181	200
DBO (mg/L)	700	800	50	50
Chrome (mg/L)	17,78		0,35	1
Indice de biodégradabilité	5.12	2.5	3,62	4

Paramètres	Vidange bain de chrome			
	Avant traitement		Après traitement	
	résultats	Norme NS	résultats	Norme NS
рН	3,465	6 - 9	7,658	
Conductivité (mS/cm)	69,9			
Turbidité (NTU)	61		14	
DCO (mg/L)	7623	2000	102	200
DBO (mg/L)	200	800	30	50
Chrome (mg/L)	17,01		0,8124	1
Indice de biodégradabilité	38.11	2.5	3.4	4

Tableau 19 : Traitement des effluents prélevés au niveau vidange bain de chrome

Traitement en mode continu

Тι	ıbleau	<i>20</i> :	Paramètres	de	traitement
----	--------	-------------	------------	----	------------

Paramètres	Valeurs effluent brute	Valeurs vidange chrome
Temps de rétention (min)	60	120
Intensité du courant (A)	2	2
Surface électroactive (mm ²)	1,38.10 ⁵	1,38.10 ⁵
Distance inter-électrodes (mm)	10	10
Densité de courant (A/m ²)	250	250
Débit d'alimentation (ml/s)	1,73	0,868
Volume du réacteur (L)	6,37	6,37

Tableau 21 : Traitement de	es effluents prélevés à l'entrée de la	station d'épuration
-----------------------------------	--	---------------------

Paramètres	Effluent bru	Effluent brute			
	Avant traite	Avant traitement		Après traitement	
	résultats	Norme NS	résultats	Normes NS	
рН	8,829	6 - 9	7,829		

Conductivité (mS/cm)	20.4			
Turbidité (NTU)	193		101	
DCO (mg/L)	3588	2000	881	200
DBO (mg/L)	700	800	200	50
Chrome (mg/L)	17,78		1,05008	1
Indice de biodégradabilité	5.12	2.5	4,405	4

Tableau 22 : Traitement des effluents prélevés au niveau vidange bain de chrome

paramètres	Vidange chrome				
	Avant traitement		Après traitement		
	résultats	Norme NS	résultats	Norme NS	
рН	3.465	6 - 9	7.658		
Conductivité (mS/cm)	69.9				
Turbidité (NTU)	61		44		
DCO (mg/L)	7623	2000	2833	200	
DBO (mg/L)	200	800	100	50	
Chrome (mg/L)	17.01		2.8079	1	
Indice de biodégradabilité	38.11	2.5	28.33	4	

Les essais de traitement en modes batch et continu montrent en premier lieu que le procédé d'électrocoagulation est à même de traiter ce type d'effluent.

Les essais en mode batch donnent des valeurs après traitement respectant les limites de la norme NS 05-061.

Les essais en mode continu bien que donnant des pourcentages d'abattement des indicateurs de pollutions assez bonnes, restent dans des valeurs au-delà des normes.

Les indices de biodégradabilité montrent que les effluents avant l'entrée en STEP sont moyennement biodégradables tandis que les effluents issus du vidange chrome sont difficilement biodégradables.

Les difficultés de traitement par électrocoagulation apparaissent essentiellement au niveau des effluents de la vidange bain de chrome.

En effet les réactions suivantes sont mises en jeu :

$$Al_{(s)} \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} E = -1.66V$$
 Équation 96

$$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)} E = -0.74V$$
 Équation 97

On observe qu'au cours du traitement, la réduction du chrome à la surface de la cathode est prioritaire sur l'oxydation de l'anode. Ceci entraine qu'à la fin de l'opération, la boue de l'Al(OH)₃ habituellement observée n'apparait plus et on note un dépôt de chrome à la surface de la cathode ainsi qu'au fond du réacteur.

Même si une grande quantité de chrome est récupérée, il reste que la récupération du chrome par réduction est un procédé relativement lent d'où le temps mis (2h en mode continu) pour atteindre le taux de traitement indiqué dans le **tableau 22**.

Cet inconvénient fait que nous recommandons un mélange de l'ensemble des eaux (pour réduire la charge en chrome sous l'effet de la dilution) avant de procéder au traitement par électrocoagulation.

II. TRAITEMENT D'EFFLUENTS DE TABAC : CAS DE LA MTOA

1. Sources de pollutions

Au niveau de la Manufacture des Tabacs de l'Ouest Africain (MTOA), la fabrication des cigarettes s'effectue dans deux ateliers : la préparation générale et la fabrication.

La préparation du tabac comporte les opérations suivantes :

- le mouillage ;
- la réduction de taille qui s'effectue dans un hachoir, la finesse requise dépend du type de tabac à fabriquer ;
- le séchage qui s'effectue dans un four alimenté avec de la vapeur.

Les cigarettes sont élaborées dans l'atelier fabrication.

Deux types d'eaux usées sont générés par la MTOA :

- les eaux usées industrielles provenant essentiellement de l'atelier de préparation générale ;
- les eaux de vannes provenant des toilettes qui sont mélangées avec les eaux de lavage des pots de colle utilisés en fabrication et les effluents provenant du laboratoire.

Les eaux usées industrielles sont majoritairement générées au cours des fréquents lavages des sols et des machines de l'atelier de préparation générale. Ces opérations sont souvent réalisées à la fin de chaque quart (7 heures, 15 heures et 23 heures). Une faible partie de ce type d'eaux usées provient des purges.

2. Unités de traitements existantes

Le système de traitement actuellement disponible est constitué essentiellement de décanteurs. Les eaux collectées, qui suivent des lignes différentes, sont acheminées vers deux unités de traitement comportant chacune deux étages de décantation. Les eaux épurées sont rejetées dans une conduite de l'ONAS, située sur l'avenue Félix Eboué, qui débouche à la station de pompage de Malick Sy d'où les eaux sont reprises et rejetées au niveau du Port. Par conséquent, ces eaux ne débouchant pas sur une station d'épuration, sont soumises à une réglementation plus stricte.

3. Traitement par électrocoagulation

Le traitement a été effectué sur les eaux de rejet provenant des lavages avant et après décantation. Les paramètres opératoires ont été choisis suivant les résultats de l'optimisation énoncés plus haut. Seul le temps de traitement nécessaire pour une bonne biodégradabilité de l'effluent a été suivi.

Paramètres	Valeurs
Temps de traitement (min)	15; 30; 60
Intensité du courant (A)	0.35
Surface électroactive (mm ²)	1400
Distance inter-électrodes (mm)	5
Densité de courant (A/m ²)	250
Volume de l'échantillon (ml)	1000

T	ableau	23 :	Paramètres	opératoires
---	--------	------	------------	-------------

Tableau 24 : Résultats des analyses des effluents prélevés le 11/10/2015

Paramètres analyses	Effluent brut (avant décanteur)	Effluent brutEffluent sortie(avant décanteur)décanteur	
MEST en mg/L	1572	82,35	600
DCO en mg/L	5280	1440	2000
DBO ₅ en mg/L	1750	330	800
Azote total en mg/L	198	22,4	150
Phosphore total en mg/L	22,02	3,84	50
рН	5,67	7,1	6-9

DCO/DBO ₅	3,017	4,36	2.5
DCO/N	53,877	64,285	
DCO/P	239,78	375	

Tableau 25 : Résultats des analyses après traitement des eaux usées par électrocoagulation

		Eaux brute	es	Eaux décantées			Norme (NS05-061)
Paramètres	Temp	s de traitem	ent (min)	Temps of	Temps de traitement (min)		
	15	30	60	15	30	60	
	2640	2544	2112	96	96	153,6	200
DCO (mg/L)							
	320	290	170	55	50	40	50
DBO ₅ en mg/L							
	140	128,8	112	14	22,4	16,8	20
Azote total (mg/L)							
	0,72	0,97	0,95	1,87	1,42	1,28	10
Phosphore (mg/L)							
	5,8	6,24	6,37	7,06	7,29	7,1	6-9
pН							
	8.25	8.77	12.4	1.74	1.92	3.84	4
Indice de							
biodégradabilité							

Les tableaux 24 et 25 montrent que le traitement par électrocoagulation donne des résultats satisfaisants notamment lorsqu'il est appliqué au niveau des eaux décantées. En effet au niveau des eaux brutes les matières en suspensions sont trop importantes et contribuent à augmenter la charge polluante. Une réduction de ces MES par décantation facilite le traitement par électrocoagulation par la réduction du temps de traitement.

Les indices de biodégradabilité obtenus montrent que les eaux décantées sont biodégradables après traitement par électrocoagulation.

Conclusion

Les essais sur les effluents industriels ont donné des résultats satisfaisants en termes de taux de traitement. Les effluents de la SENTA qui, de prime abord, sont difficilement biodégradables ont été testés en modes batch et continu avec des résultats concluants qui permettent de préconiser une installation du procédé d'électrocoagulation après mélange de l'ensemble des effluents. Une première décantation avant traitement permettrait de réduire la charge en MES et donc le temps de traitement par électrocoagulation nécessaire. Les essais batch réalisés sur les effluents de la MTOA ont donné de bons résultats notamment au niveau

des eaux qui ont subi une seconde décantation. Il convient de souligner que le type de séparations des boues d'électrocoagulation à mettre en œuvre sera fonction du type d'effluent. En effet, si pour les effluents de la SENTA les boues décantent au cours du traitement, le comportement est différent pour les effluents de MTOA où les boues sortent par flottation.

Conclusion générale

La problématique de la gestion et du traitement des effluents industriels demeure une question d'actualité au Sénégal. Le projet de dépollution de la Baies de Hann, actuellement en phase d'étude, constitue une tentative de solution de la part des autorités nationales. Dans le cadre de ce projet, les industriels sont sommés de mettre en place des systèmes de prétraitement avant rejet au niveau du collecteur prévu dans le cadre du dit projet.

Cette présente étude s'est voulue être une contribution afin d'apporter une solution technique aux industriels dans le traitement des effluents.

Le procédé d'électrocoagulation a été étudié à cet effet.

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

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

L'électrocoagulation s'opère par l'utilisation, le plus souvent, d'électrodes en fer ou en aluminium mais d'autres combinaisons d'électrodes telles que Pb/acier, Ti/Pt/Ir, Al/Mn, Fe/Al, Al/Fe, Ti/acier, Al/Cu, Fe/Cu, Al/Sn et Zn/Si ont été utilisées.

Malgré les nombreux travaux publiés sur ce sujet couvrant un large spectre de type d'effluents traités par des réacteurs de différents types et opérant dans des conditions très différentes, très peu se sont orientées vers la modélisation du processus d'électrocoagulation.

Ainsi, nous nous sommes efforcés de concentrer nos recherches sur des points spécifiques qui n'avaient été que peu ou pas étudiés.

Nous avons ainsi effectué une étude préalable sur des solutions de cristal violet afin de mieux comprendre le procédé.

Ainsi les paramètres opératoires à mettre en œuvre ont été optimisés. Une densité de courant de 250 A/m^2 , un temps de traitement de 60 min, une distance inter-électrodes de 0,5 cm et une conductivité de 4,27mS/cm, ont permis d'obtenir un abattement de la couleur et de la DCO respectivement de 99,75 et 98%.

Nous avons ainsi pu remarquer que l'efficacité du traitement est fortement liée à la densité de courant et au temps de traitement. Le coût de l'opération évalué pour une phase de

prétraitementen tenant compte uniquement du coût des électrodes et celui de l'énergie a été estimé à 0,48US\$/m³d'eau traitée.

Ceci a mis en évidence l'avantage du procédé d'électrocoagulation sur les procédés chimiques habituellement utilisés.

Les réactions mises en jeu dans le cadre du traitement par électrocoagulation ont été étudiées et nous avons pu constater des réactions de complexation à travers un phénomène d'adsorption physique. Dans le cas de l'électrocoagulation, l'aluminium libéré à l'anode et les ions hydroxydes libérés à la cathode réagissent entre eux pour donner des monomères et des polymères hydroxylés d'aluminium en milieu acide, de l'hydroxyde d'aluminium à partir d'un pH proche de 4, celui-ci devient par ailleurs prédominant à pH neutre, puis se transforme en aluminates à des pH plus basiques.

Nous avons pu mettre en évidence les différentes structures présentes dans la boue et constatée qu'elle est composée d'hydroxyde d'aluminium mais aussi du monomère Al(OH)₂Cl,2H₂O et du polymère Al₄₅O₄₅(OH)₄₅Cl, tous en quantités appréciables et possédant d'intéressantes propriétés d'adsorption (acide de Lewis) fortement appréciables.

Les cinétiques homogènes et d'adsorption impliquées ont été modélisées. Une cinétique de pseudo-second ordre a ainsi permis de décrire parfaitement le processus. Malgré le fait que les isothermes d'adsorption utilisées dans cette modélisation aient été établies sur la base des équilibres d'adsorption et que le procédé d'électrocoagulation soit essentiellement caractérisé par une variation de la masse d'adsorbant au cours du temps, nous avons pu établir un modèle qui tient compte de cette variation sans exclure la notion d'équilibre. Ainsi, le modèle VOK qui jusqu'ici n'a été testé que dans le cas de la défluoration, a pu être adapté au cas du cristal violet. Nous avons obtenu de bonnes corrélations avec le modèle VOK basé sur l'isotherme de Freundlich. Une relation linéaire a pu être établie entre l'intensité de l'adsorption et la concentration initiale en colorant.

Sur la base des résultats de la modélisation, nous avons effectué une simulation d'un réacteur continu avec l'outil « COMSOL ». Cette simulation a permis de prédire le comportement du réacteur à concevoir si nous utilisons les résultats obtenus avec le mode batch.

Un réacteur continu a été conçu et mis en place en tenant compte des résultats de la simulation.

Au cours de ce travail, la méthode de la distribution des temps de séjour a permis d'apprécier le comportement hydrodynamique du réacteur. Pour travailler en continu, un certain nombre de problèmes liés à la configuration du réacteur devaient être résolus. En effet, l'étude a montré que sur les 5 premières minutes de traitement, le réacteur se comporte comme un réacteur piston pour ensuite adopter le caractère d'un réacteur parfaitement agité. Les défauts d'idéalités notés étaient essentielles dus à la géométrie du réacteur qui a été conçu pour combiner l'aspect traitement et séparation des boues.

Les DTS expérimentales obtenues présentent une forte traînée, ce qui est le signe d'échanges lents à l'intérieur du réacteur. Plusieurs modèles hydrodynamiques décrivent les échanges lents de traceur entre un écoulement principal et une zone stagnante mais la mise en œuvre de ce type de modèle nécessite d'avoir accès à la zone stagnante pour évaluer l'évolution de la concentration en traceur. Cela n'a pas pu être fait vu la géométrie du réacteur.

Ainsi, nous avons adopté les modèles piston dispersif et cascade en apportant des corrections sur le nombre de réacteur mis en jeu.

Le procédé a été testé sur des effluents industriels. Les effluents de la SENTA qui est une entreprise de tannerie ont donné un assez bon taux de traitement mais l'élimination du chrome trivalent reste à être optimisée. Les deux points de prélèvement ont montré un avantage à mélanger l'ensemble des eaux avant le traitement par électrocoagulation. Ce mélange permettrait en effet, de réduire la charge en chrome III et donc le temps de traitement nécessaire. Des résultats similaires ont été obtenus sur les effluents de la MTOA qui ont montré une bonne biodégradabilité après 15 min de traitement. Le procédé pourrait être plus avantageux dans le cas des deux types d'effluents si une phase de décantation est mise en amont et en aval de l'unité d'électrocoagulation.

Quand bien même des résultats satisfaisants ont été obtenus et que l'objectif global du projet a été atteint, il reste des perspectives liées à la mise en œuvre industrielle du procédé d'électrocoagulation.

En effet les deux effluents testés ont permis de constater des différences notoires sur le comportement des effluents selon les polluants présents. Le cas des effluents de la SENTA a permis de remarquer qu'en présence du chrome la réduction à la cathode de celui-ci devient le phénomène limitant. Nous avons entre autre pu noter que la séparation des boues et du liquide traité pouvait également différer selon le type d'effluent. Certaines boues décantent naturellement tandis que d'autres sortent du réacteur par flottation au cours du traitement. Cette phase de séparation devra donc faire l'objet d'une étude spécifique selon le type d'effluent à traiter.

Outre ce caractère lié à la mise en œuvre industrielle, les aspects suivants de l'EC doivent être étudiés dans des travaux ultérieurs :

un approfondissement de la compréhension du traitement du chrome III par électrocoagulation;

Il s'agira de comparer ce traitement déjà effectué sur les effluents de tannerie avec une anode d'aluminium et une cathode en acier avec celui effectué sur d'autres types d'électrodes afin de savoir si le traitement du chrome est lié uniquement à sa réduction électrochimique à la cathode et aussi les paramètres qui définissent cette réduction.

- une étude sera également nécessaire pour valoriser les bulles d'hydrogènes libérées à la cathode dans la phase de séparation ou dans la consommation en énergie;
- > une étude de la possibilité de valorisation des boues d'électrocoagulation ;

Nous pensons à une séparation des métaux du floc par une dissolution acide de l'ensemble suivi d'une filtration. Il est quand même nécessaire d'étudier les possibilités de valorisation en fonction des métaux impliqués. Un épandage de boues contenant des métaux peut être bénéfique ou néfaste selon le type de métal impliqué

un approfondissement dans les différences de cinétique entre DCO et couleur ;

Il s'agira d'opérer sur d'autres types de colorant qui n'ont pas la propriété du cristal violet à avoir une forme différente selon le pH du milieu.

En définitive nous dirons que l'électrocoagulation apparait comme une méthode adéquate pour le prétraitement des effluents industriels mais revêt un caractère sélectif qui rend obligatoire une optimisation des paramètres opératoires selon le type l'effluent étudié.

Références bibliographiques

1. Ricordel C., Darchen A., Hadjiev D. Electrocoagulation-electroflotation as a surface water treatment for industrial uses., Separation and Purification Technology, Vol. 74, pp. 342-347. (2010)

2. Rana T, Gupta S, Kumar D, Sharma S, Rama M, Rathore VS, Pereira BMJ. Environ Toxicol Pharmacol., Vol. 18, p. 1. (2004)

- 3. Ali M, Sreekrishnan TR., Adv Environ Res. Vol. 5, p. 175. (2001)
- 4. Aksu, Z.Chemosphere., Vol. 40, p. 997. (2005)
- 5. Semple KT, Reid BJ, Fermor TR.Environ Poll., Vol. 112, p. 269. (2001)

6. Pokhrel D, Viraraghavan T. Sci Total Technol., Vol. 333, p. 37. (2004)

7. Henze, M. Wastewater treatment- Biological and chemical processes. s.l. : ed. Springer, (2001).

8. Arundel, J. Biological treatment methods in: Sewage and industrial effluent treatment., ed. Blackwell Publishing , Vol. 4, p. 72. (2000)

9. Badot PM, Lucot E, Lamarque S. Observatoire Régional de l'Environnement, s.l. : Conseil Régional de Franche- Comté Editions, France, pp. 1-30. (2004)

10. Normalisation, l'Institut sénégalais de. Eaux usées : normes de rejet NS 05-061. (2001).

- 11. Crini, G.Bioresour Technol., Vol. 97, p. 1061. (2006)
- 12. Savant DV, Abdul-Rahman R, Ranade DR., Bioresour Technol . Vol. 97, p. 1092. (2006)
- 13. Sonune R., A. Ghate., Desalination. Vol. 167, p. 55. (2004)

14. Slokar YM, Majcen Le Marechal A., Dyes Pigments . Vol. 37, p. 335. (1998)

15. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nogam P, Bioresour Technol . Vol. 77, p. 247. (2001)

16. Rumeau, Persin F. le traitement électrochimique des eaux et des effluents, Tribune de l'eau, vol. 42, n° 3, pp. 45-66 (1989)

17. Mills, Frank Walsh & Graham. Electrochemical Techniques for Cleaner Environment, Chemistry and Industry, pp. 576 - 579, (August 1993).

18. Pletcher D. Chapman, Hall, Industrial Electrochemistry, pp. p. 282 - 3 19. (1982)

19. Joseph C. Farmer, Francis T. Wang, Patricia R Lewis and Leslie J. Summers: Destruction of Chlorinated Organics by Cobalt (III). Mediated Electrochemical Oxidation. J. Electroch. Soc., Vol. 139, N°11 p. 3025 - 3029. (November 1992)

20. John OM Bockries, Electrochemistry of Cleaner Environment. Plenum Press. p. 98 - 130. New York, (1972)

21. Albert J.Fry, Synthetic Organic Electrochemistry. New York : Second Edition, A Wiley - Interscience Publication, p 7 - 1 6. (1989)

22. Comninellis Traitement des eaux résiduaires par voie électrochimique, GWA., pp. 792 - 797. (1992).

23. Leonard W. Gray, Robert G. Hickman and Joseph C.Mediated Electrochemical oxidation of Organics. Solvent Substitution for Pollution Prevention. . Farmer US DOC/NOYES Data Corp, pp. 275 - 277. (1993).

24. Radicats Rigo, Renato Tomat and Adeiio, Electrochemical oxidation of Aliphatic Hyrdrocarbons Promoted by Inorganic Radiculs. Journal of Appldie Electrochemistry, Vol. 16, pp. 8 - 14. (1986).

25. Boscoletto, A. Electrochemical Treatment of Biphenol - A containing wastewaters, J. Appldie Electrochemistry, pp. 1052 - 1058. (1994).

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

27. Holt, P. Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process, université de Sydney, thèse de doctorat, (2002).

28. Bennajah, M. Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift, Université de Toulouse,. Thèse de doctorat, (2007).

29. Khemis, M. Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation: application au traitement des effluents liquides hautement chargés en impuretés organiques et minérales,Université de Nancy, Thèse de doctorat, (2005).

30. Daneshvar N., Khataee A.R., Ghadim A.R., Rasoulifard M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC), Journal of Hazardous Materials, Vol. 148, pp. 566-572, (2007).

31. Petsriprasit C., Namboonmee J., Hunsom M., Application of the electrocoagulation technique for treating heavy metals containing wastewater from the pickling process of a billet plant, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 27, pp. 854-861, (2010).

32. Moreno H.A., Coke D.L., Gomes J.A.G., Morkovsky P., Parga J.R., Peterson E. Electrochemistry mechanism for COD removal. Separation and Purification Technology, Vol. 56, pp. 204-211, (2007, a).

33. Yilmaz A.E., Boncukcuoglu R., Kocakerim M.M. A quantitative comparison between electrocoagulation for boron removal from boron-containing solution., Journal of Hazardous Materials, Vol. 149, pp. 475-481. (2007).

34. Arslan-Alaton E., Kabdash I., Hanbaba I., Kuybu D.Electrocoagulation of a real reactive dye bath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. Journal of Hazardous Materials, Vol. 149, pp. 166-173, (2008).

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

36. Linares-Hernandez F., Barrera-Diaz I., Roa-Morales C., Bilyeu G., Urena-Nunez B., Acombined electrocoagulation-sorption process appldie to mixed industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials, Vol. 144, pp. 240-248, (2007).

37. Gao P., Chen X., Shen F., Chen G., Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. Separation and Purification Technology, Vol. 43, pp. 117-123, (2005).

38. Hansen R., H.K. Nunez, P. Raboy, D. Schippacasse, I. Grandon., Electrocoagulation in wastewater containing arsenic: Comparing different process designs. Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 3464-3470, (2007).

39. Mollah D.L., M.Y.A. Schennach, R. Parga, J.R. Coke. Electrocoagulation (EC)- Science and applications. Journal of Hazardous Materials, Vol. 84, pp. 29-41, (2001).

40. Abuzaid Z.M., N.S. Bukhari, A.A. Al-Hamouz. Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol. 33, pp. 1341-1358, (1998).

41. Chen X., Chen G., Yue P.L., Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. Separation Purification Technology, Vol. 19, pp. 65-76, (2000).

42. Emamjomeh M., M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. Journal of Environmental Management, Vol. 90, pp. 1663-1679, (2009 a).

43. Khemis M., J.-P. Leclerc, G. Tanguy,G.Valentin, F. Lapicque, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model .Chem. Eng. Sci., Vol. 61, pp. 3602–3609, (2006).

44. Hector A., M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, Eric Peterson. Electrocoagulation mechanism for COD removal,. Sep. Purif. Technol., pp. 204-211, (2007).

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

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

47. Yilmaz A. E., R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bülent., The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, J. Hazard. Mater., Vol. 17, p. 160 165, (2005).

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

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

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

51. Ping G., C. Xueming , S. Feng , C. Guohua, Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. Sep. Purif. Tec., Vol. 43, pp. 117-123, (2005).

52. Henrik, K. Hansen, P. Nuñez, D. Raboy, I. Schippacasse, R. Grandon. Electrocoagulation in wastewater containing arsenic : comparing different process designs, Electrochimica Acta, pp. 3464-3470, (2007).

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

54. Zongo, I. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Université de Nancy. Thèse de doctorat, (2009).

55. Bensadok, K. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile ; cas particulier d'émulsion d'huile de coupe. Université d'Alger, Thèse de doctorat. (2007).

56. Larue, O. Vorobiev, E. Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data. International Journal of Mineral Processing , Vol. 71, pp. 1-15, (2003).

57. Godart, H. Eaux de distribution Clarification. Techniques de l'Ingénieur, traité construction C5199, pp. 1-15, (2000).

58. Kiliç, M.G. Hosten, C. A comparative study of electrocoagulation and coagulation of aqueous suspensions of kaolinite powders. Journal of Hazardous Materials, Vol. 176, pp. 735-740, (2010).

59. Rajeshwar K., Ibanez J. B. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applicationsin Pollution Abatement, San Diego, California, : Academic Press, 776 pages, (1997).

60. Lin C.J., Lo S.L., Kuo C.Y., WU ç. H. Pilot scale electrocoagulation with bipolaraluminumelectrodesforon-sitedomesticgreywaterreuse. Journal of Environmental Engineering, Vol. 131, pp. 491 – 495, (2005).

61. Bektas N., Akbulut H., Inan, H. et Dimoglo A. Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation. Journal of Hazardous Materials, Vol. 106B, pp. 101 – 105, (2004).

62. Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L. et Yahiat Y. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. Separation and Purification Technology, Vol. 24, pp. 113-119, (2001).

63. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. s.l. : John Wiley & Sons, 3e éd. (1999).

64. Gurses A., Yalçin M., Dogar C. Electrocoagulation of sorne reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. Waste Management, Vol. 22, pp. 491-499, (2001).

65. Grotured O., Smoczynski L. Phosphorus removal from water by means of electrolysis. Water Research, Vol. 20, pp. 667-669, (1986).

66. Barkley N.O., FarellC., Williams T. Emerging technology summary Electropure alternating cuitent electrocoagulation. Document EPA/540/S-93/504, Environmental Protection Agency, OH, Cincinnati,, p. 5 pages, (1993).

67. Grotured O., etSmoczynski L. Purification of wastewater by electrolysis at continuous flow. Vatten, Vol. 48, pp. 36-40, (1992).

68. Mollah D., M. Pathak, S. Patil, P. Vayuvegula, M. Agrawal, T. Gomes, J. Kesmez, M. Coke. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous

flow cell using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials , Vol. B109 , pp. 165-171, (2004).

69. Sakakibara Y., Nakajima H. Phosphate removal and recovery by a novel Electrolytic process. 11-12, Water Science and Technology, Vol. 46, pp. 147-152, (2002).

70. Pouet M.F., et Grasmick A. Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation. (3-4), Water Science and Technology, Vol. 31, pp. 275-283, (1995).

71. Pretorius W., Johannes W.G., Lempert G.G. Electrolytic iron flocculant with a bipolar electrode in series arrangement. Water South Africa, Vol. 17, pp. 133-138, (1991).

72. Yu M.J., Koo J.S., Myung G.N., Cho Y.K. et Cho Y.M. Evaluation of bipolar electrocoagulation appldie to biofiltration for phosphorus removal.Water Science and Technology, Vol. 51, pp. 231-239, (2005).

73. Ge J., Qu J., Lei P. et Liu H. New bipolar electrocoagulation –electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. . Separation and Purification Technology, Vol. 36, pp. 33-39, (2004).

74. Jiang J.Q., Graham N., André C., Kelsall G.R. et Brandon N. Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment. Water research, Vol. 36, pp. 4064-4078, (2002).

75. Vik K., Carlson D.A., Eikum A.S. et Gjessing E.T. Electrocoagulation of potable water. Water Research, Vol. 18, pp. 1355-1360, (1984).

76. Nikolaev N.V., Kozlovskii A.S. et Utkin. Treating natural waters in small water systems by filtration with electrocoagulation. Soviet Journal of Water Chemistry and Technology,, Vol. 4, pp. 70-73, (1982).

77. Mameri N., YeddouA.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Bariou B. Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Water Research, Vol. 32, pp. 1604-1612, (1998).

78. Albert R.M. Traitement du lisier de porc par électroépuration. Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées. Montréal, Canada : École Polytechnique de Montréal, (2006).

79. Dobolyi E. Experiments aimed at the removal of " phosphate by electrochemical methods. Water Research, Vol. 12, pp. 1113-1116, (1978).

80. Holt P., Barton G. Mitchell C. Deciphering the science behind electrocoagulation to remove suspended clay particles from water. Water Science and Technology, Vol. 12, pp. 177-184, (2004).

81. Koren J.P.F., Syversen U., State-of-the-Art Electroflocculation. s.l.: Filtration & Separation, Vol. 2, pp. 153-156. (1995).

82. Chen X., Chen G., Yue P.L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. Chemical Engineering Science, Vol. 57, pp. 2449-2455, (2002).

83. Carmona M., Khemis M., Leclerc J.P., Lapicque F. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique. Chemical Engineering Science, Vol. 61, pp. 1237 – 1246, (2006).

84. Emamjomeh M., Sivakumar M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. Journal of Environmental Management, Vol. 90, pp. 1204-1212, (2009, c).

85. Merzouk B., Gourick B., Madani K., Vial Ch., Sekki A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. Desalination, Vol. 272, pp. 246-253, (2011).

86. Holt P., Barton G., Mitchell C.The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. Chemosphere, pp. 355-367, (2005).

87. Merzouk B., Gourich B., Sekki A., Madani K., Vial Ch., Markaoui M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. Chemical Engineering Journal, Vol. 149, pp. 207-214, (2009, b).

88. Jean Rodier, Bernard Legube, Nicole Merlet, Régis Brunet. l'analyse de l'eau. ed.9. DUNOD, (2009).

89. Mansour H.,R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller,K. Ghedira, D. Bariller et I. Chekir-Ghedira. In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. Environ. B Toxicol. Chem, Vol. 28, pp. 489-495, (2009a).

90. Hulser P., U.A. Kruger et F. Beck.The cathodic corrosive of aluminum during the electrodeposition of paint: electrochemical measurements. Corrosion. Sci., Vol. 38, pp. 47-57, 1996.

91. Do J.S. et M.L. Chen. Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation.J. Appl. Electrochem, Vol. 24, pp. 785-790, (1994).

92. WEISS, Elsa. Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dopée au bore: Application à la dépollution d'effluents aqueux. s.l. : Université Paul Sabatier, thèse de doctorat, (2006).

93. Kushwaha JP, Srivastava CV, Mall ID. Studies on Electrochemical Treatment of Dairy Wastewater Using Aluminum Electrode. AIChE Journal, Vol. 57, pp. 2589-2598, (2011).

94. Stumm W, Morgan JJ. . Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. third ed. New York: : John Wiley, (1995).

95. The Influence of silicic acid on aluminum hydroxide precipitation and flocculation by aluminum salts. Duan J, Gregory J. J. Inorg. Biochem. 1998, Vol. 69, pp. 193–201.

96. Spicer PT, Pratsinis SE. Coagulation and fragmentation: Universal steady-state particle-size distribution. AIChE Journal, Vol. 42, pp. 1612–1620, (1996).

97. Spicer PT, Pratsinis SE, Trennepohl MD, Meesters GHM. Coagulation and Fragmentation: The Variation of Shear Rate and the Time Lag for Attainment of Steady State. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, pp. 3074-3080, (1996).

98. Canizares P, Carmona M, Lobato J, Martínez F, Rodrigo MA, Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes. Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 44, pp. 4178–4185, (2005).

99. Chatalov A.Y. Effet du pH sur le comportement des métaux et leur résistance à la corrosion. Dokl. Akad. Naouk. SSSR, pp. 775 -777, (1952).

100. Jc, Kolics A and Polkinghorne. Adsorption of sulphate and chloride ions on aluminium electroch. p. 3, (1998).

101. Hsu P.M. Aluminium oxydes and oxohydroxyde minerals in soil. J.B Dixon and S Weed Ed, Soil SCI. of Ame. Madison Wis, (1977).

102. Holmes L P, Cole D.L and Eyring E.M,. Kinetics of aluminum for hydrolysis en dilute solution. Jour. Phys. Chem., Vol. 72, pp. 401-406, (1968).

103. Rebhun M, and Lurie M. Control of organic water by coagulation and flocs separation. Wat. Sci. Tech, Vol. 27, pp. 1-26, (1993).

104. Bersillion J.L., Hsu P.H and Fiessinger F. Characterization of hydroxo-aluminum. Jour Soil Sci. Soc.Amer, Vol. 44, pp. 630-637. (1980).

105. Baes C.F. and Mesmer, K.E. The hydrolysis of cations. Robert Krieger Publish, pp. 122-113, (1976).

106. Ibanez J.G, Singh M.M and Szafran Z, Laboratory experiments on electrochemical remediation of the environment Part 4. Color removal of sinutai led wastewater by electrocoagulation-electroflotation. Journal of chemical Education, pp. 1040 - (104), (1998).

107. Berset C., Jaskiewi CZ H., Tran Manh Sung. G, et Sandre T F. Méthodes électrolytiques d'épuration des eaux résiduaires. Elimination dessurfactifs de synthèse la tribune du cebedeaui. n°424, Vol. 32, pp. 79-88, (1979).

108. Broullet P., Epelboin I , and Froment M , ,. Détermination de lavalence des ions métalliques au cours du polissage électrolytique en présence d'ions ClO₄. Paris, : s.n., C.R, Acad. Sci., , Vol. 239, pp. 1795 – 1797, (1954).

109. Antropov L. Electrochimie théorique. Edition Mir, p. 645, (1979).

110. Damien A. Electrocoagulation et electrofloculation. Revue Générale de l'Electricité. pp. 24 – 27, (1992).

111. Szynyarczur J, Kan J, Hassani.A and Donini J.C., Electrochemical coagulation of day suspension. clays and clay minerals. n°6, Vol. 42, pp. 667-673, (1994).

112. Radovan.C, Ciorba.G and Vlaicu.I,. Active dissolution of aluminium. a Timisoara, Ser. Chem, Vol. 6, pp. 259 -266, (1997).

113. Bensaid Jalila. Contribution à la dépollution des eaux par électrocoagulation et par adsorption sur des hydroxydes d'aluminium. Rabat : Université Mohammed V - AGDAL Faculté des Sciences , (2009).

114. Humphrey. J., Keller. G. E., Procédés de séparation, Chapitre 4. Paris : Edition Dunod, (2001).

115. Fritz W., E.U. Schlunder, Chem. Eng. Sci., Vol. 29, pp. 1279–1282, (1974).

116. Radke C.J., J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem. Fund. ., Vol. 11, pp. 445–451, (1972).

117. Toth J. Colloid Interf. Sci., Vol. 225, pp. 378–383, (2000).

118. Baldé M., B. cour statistique chapitre 4 tests d'hypothèses. Université Cheikh Anta Diop. page 34.

119. Danckwerts P.V. Continuous flow systems, Distribution of residence times. n°24, Chemical Engineering Science, Vol. 50, pp. 3857-3866, (1953).

120. Wen C.Y., Fan L.T., M. Dekker. Models for flow systems and chemical reactors. New York, p. 570, (1975).

121. Levenspiel O. New York London p. 600, (1972).

122. Villermaux J. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. 2e édition. Paris : Lavoisier, Tec & Doc, p. 448, (1993).

123. Van Swaaij W.P.M., Charpentier J.C., Villermaux J., Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns. ,Chemical Engineering Science, Vol. 24, pp. 1083-1095, (1969).

124. Gray N.F., G. Simple retention time analysis in trickling filters using conductivity, . n°8, Effluent andWater Treatment Journal, ,, Vol. 21,, pp. pp.345-347, (1981).

125. Jimenez B., Noyola A., Capdeville B. Selected dyes for residence time distribution evaluation in bioreactors. Biotechnology Techniques, n°2,Vol. 2, p.77-82, (1988).

126. Nameche T., Vasel J.-L. New method for studying the hydraulic behaviour of tanks in series - application to aerated lagoons and waste stabilization ponds. Water Science and Technology, n°8, Vol. 33, p.105-124, (1996).

127. Young H.W., Young J.C. Hydraulic characteristics of upflow anaerobic filters. Journal of Environmental Engineering, n°3,Vol. 114, p.621-638, (1988).
128. Grobicki A., Stuckey D.C. Hydrodynamic characteristics of the anaerobic baffled reactor. Water Research, n°3, Vol. 26,, pp. p.371-378, (1992).

129. Stairs D.B., Moore J.A. Flow characteristics of constructed wetlands : tracer studies of the hydraulic regime.(1994).

130. Crine et al. Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif. Tribune du Cebedeau, vol.29, p168-176, (1976)

131. Delporte et al. Le traitement biologique des effluents industriels liquides N° 36 Les écoindustries, Anale des mines, (octobre 2004)

132. Deronzier, G. and J. M. Choubert FNDAE n°29 : Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées. Comparaisons techniques et économiques des voies de traitement biologique et physico-chimique, CEMAGREF: 49 (2004).

133. Colombano S, Saada A, Guerin V, Bataillard P, Bellenfant G, Beranger S, Hube D, Blanc C, Zornig C & Girardeau. Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûtsbénéfices, Rapport final BRGM-RP-58609-FR. Bureau de recherches géologiques et minières, Orléans, France, 399 pages (2010).

ANNEXES

ANNEXE1

Fiche signalétique

Crystal Violet

'_IEMD

1. Identification du produit et de l'entreprise

Nom au produit	: Crystal violet
Code du produit	: 192
Fournisseur	: EMD Chemicals Inc. 480 S. Democrat Rd. Gibbstown, NJ 08027 856-423-6300 Technical Service Monday-Friday: 8:00 -5:00 PM
Synonyme	: Violette de base 3
Utilisations	: Autre industrie non spécifiée: Réactif analytique.
Date de validation	: 10/14/2009.
En cas d'urgence	: 800-424-9300 CHEMTREC (USA) 613-996-6666 CANUTEC (Canada) 24 Hours/Day: 7 Days/Week

2. Identificatio	on des dangers
Vue d'ensemble des urgences	: ATTENTION!
	NOCIF SI INHALÉ. CAUSE UNE IRRITATION DES VOIES RESPIRATOIRES, DES YEUX ET DE LA PEAU. PEUT ÊTRE NOCIF EN CAS D'INGESTION. RISQUE DE CANCER - CONTIENT UNE SUBSTANCE QUI PEUT PROVOQUER LE CANCER. CONTIENT DES PRODUITS CAUSANT DES LÉSIONS AUX ORGANES SUIVANTS : PEAU.
	MISE EN GARDE : Ce produit contient un ou des produits chimiques reconnus par l'État de Californie pour provoquer le cancer.
	Éviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation. Ne pas ingérer. Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Utiliser uniquement dans un environnement bien aéré. Garder le récipient hermétiquement fermé lorsque le produit n'est pas utilisé. Laver abondamment après usage.
État physique	: Solide. [Poudre cristalline]
Statut OSHA/HCS	 Ce produit est considéré dangereux selon la norme OSHA sur la communication de renseignements à l'égard des matières dangereuses (29 CFR 1910.1200).
Voies d'absorption	: Inhalation. Ingestion.
Effets aigus potentiels su	ir la santé
Inhalation	 Toxique par inhalation. Irritant pour les voies respiratoires. L'exposition aux produits de décomposition peut présenter des risques pour la santé. Des effets graves peuvent se produire à retardement après une exposition.
Ingestion	: Peut être nocif en cas d'ingestion.
Peau	: Irritant pour la peau.
Yeux	: Irritant pour les yeux.
Effets chroniques potent	iels sur la santé
Cancérogénicité	: Peut causer le cancer. Le risque de cancer dépend de la durée et du niveau d'exposition.
Mutagénicité	: Aucun effet important ou danger critique connu.
Tératogénicité	: Aucun effet important ou danger critique connu.
Effets sur le développement	: Aucun effet important ou danger critique connu.
Effets sur la fertilité	: Aucun effet important ou danger critique connu.

2. Identification des dangers

: Contient des produits causant des lésions aux organes suivants : peau.

Organes cibles Conditions médicales aggravées par une surexposition

: Des désordres préexistants impliquant tous les organes de cible mentionnés dans cette fiche signalétique en tant qu'étant en danger peuvent être aggravés par surexposition à ce produit.

Voir Information toxicologique (section 11)

3. Information	sur les composants		
Nom Violet Cristallisé Zinc Cétone Selon Michler Crystal Violet is recognized	by CAS# 548-62-9	Numéro CAS 548-62-9 7440-66-6 90-94-8	<u>% en poids</u> 95 - 99 0 - 5 0.2
4. Description	des premiers secours à po	orter en cas d'urge	nce
Contact avec les yeux	 Vérifier si la victime porte des verres de immédiatement à l'eau courante penda occasionnellement les paupières supér immédiatement. 	e contact et dans ce cas, les lui ant au moins 15 minutes, en sou rieure et inférieure. Consulter u	enlever. Rincer ulevant un médecin
Contact avec la peau	 En cas de contact, rincer immédiateme minutes tout en enlevant les vêtements vêtements avant de les réutiliser. Lave remettre. Consulter un médecin immédiatement 	ent la peau à grande eau penda s et les chaussures contaminés er soigneusement les chaussure diatement.	nt au moins 15 . Laver les es avant de les
Inhalation	 Transporter la personne incommodée a respiration irrégulière ou d'arrêt respira la respiration artificielle ou de l'oxygène un col, une cravate, une ceinture ou un immédiatement. 	à l'air frais. En l'absence de res atoire, il faut que du personnel q e. Détacher tout ce qui pourrait n ceinturon. Consulter un méde	apiration, en cas de ualifié administre être serré, comme cin
Ingestion	 Laver la bouche avec de l'eau. Ne pas personnel médical. Ne rien faire ingére médecin immédiatement. 	a faire vomir sauf indication cont er à une personne inconsciente	traire émanant du . Consulter un

Inflammabilité du produit	: Aucun risque spécifique d'incendie ou d'explosion.
Moyens d'extinction	: Employer un agent extincteur qui convient aux feux environnants.
Non utilisables	: Aucun connu.
Dangers spéciaux en cas d'exposition	: En présence d'incendie, circonscrire rapidement le site en évacuant toute personne se trouvant près des lieux de l'accident. Ne prendre aucune mesure impliquant un risque personnel ou en l'absence de formation adéquate.
Produit de décomposition thermique dangereux	: Les produits de décomposition peuvent éventuellement comprendre les substances suivantes: dioxyde de carbone monoxyde de carbone oxydes d'azote composés halogénés oxyde/oxydes de métal
Équipement de protection spécial pour le personnel préposé à la lutte contre le feu	: Il est impératif que les pompiers portent un équipement de protection adéquat, ainsi qu'un appareil respiratoire autonome (ARA) équipé d'un masque couvre-visage à pression positive.
Remarque spéciale sur les risques d'explosion	: La poussière peut se combiner avec l'air et former un mélange détonant La décomposition thermique peut provoquer l'émission de gaz toxiques ou nocifs.

6. Mesures à pr	endre en cas de dispersion accidentelle
Précautions individuelles	Ne prendre aucune mesure impliquant un risque personnel ou en l'absence de formation adéquate. Évacuer les environs. Empêcher l'accès aux personnes génantes ou non protégées. NE PAS TOUCHER ni marcher dans le produit répandu. Assurer une ventilation adéquate. Porter un appareil respiratoire approprié lorsque le système de ventilation est inadéquat. Revêtir un équipement de protection individuelle approprié (voir Section 8).
Précautions environnementales	Évitez la dispersion des matériaux déversés, ainsi que leur écoulement et tout contact avec le sol, les voies navigables, les drains et les égouts. Avertir les autorités compétentes si le produit a engendré une pollution environnementale (égouts, voies navigables, sol ou air)
Méthodes de nettoyage	
Déversement	: Écarter les conteneurs de la zone de déversement. S'approcher des émanations par l'amont. Empêcher la pénétration dans les égoûts, les cours d'eau, les sous-sol ou les zones confinées. Ramasser le déversement à l'aide d'un aspirateur ou d'un balai et placer le tout dans un conteneur à déchets dûment identifié. Éliminer par l'intermédiaire d'une entreprise spécialisée autorisée. Nota : Voir section 1 pour de l'information relative aux urgences et voir section 13 pour l'élimination des déchets.

7. Précautions de stockage, d'emploi et de manipulation					
Manutention	: Éviter tout contact avec les yeux, la peau et les vêtements. Ne pas ingérer. Utiliser uniquement dans un environnement bien aéré. Porter un appareil respiratoire approprié lorsque le système de ventilation est inadéquat. Garder dans le conteneur d'origine ou dans un autre conteneur de substitution homologué fabriqué à partir d'un matériau compatible et tenu hermétiquement clos lorsqu'il n'est pas utilisé. Les conteneurs vides retiennent des résidus de produit et peuvent présenter un danger. Ne pas réutiliser ce conteneur.				
Entreposage	 Entreposer conformément à la réglementation locale. Garder dans le contenant original à l'abri de la lumière solaire. Garder le récipient hermétiquement fermé lorsque le produit n'est pas utilisé. 				

8. Procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et caractéristiques des équipements de protection individuelle

Consulter les responsable	es locaux compétents pour connaître les valeurs considérées comme acceptables.
Mesures techniques	 Utiliser uniquement dans un environnement bien aéré. Utiliser des enceintes fermées, une ventilation par aspiration à la source, ou d'autres systèmes de contrôle automatique intégrés afin de maintenir le seuil d'exposition du technicien aux contaminants en suspension dans l'air inférieur aux limites recommandées ou légales.
Mesures d'hygiène	: Après manipulation de produits chimiques, lavez-vous les mains, les avant-bras et le visage avec soin avant de manger, de fumer, d'aller aux toilettes et une fois votre travail terminé. Utiliser les techniques appropriées pour retirer les vêtements contaminés. Laver les vêtements contaminés avant de les réutiliser. Assurez-vous que des bassins oculaires et des douches de décontamination sont installés près des postes de travail.
Protection individuelle	
Respiratoire	: Munissez-vous d'un appareil de protection respiratoire à adduction d'air filtré parfaitement ajusté, conforme à une norme approuvée, si une évaluation des risques le préconise. Le choix du respirateur doit être fondé en fonction des niveaux d'expositions prévus ou connus, du danger que représente le produit et des limites d'utilisation sécuritaire du respirateur retenu. Recommandé: Masque à gaz. Utiliser uniquement un appareil respiratoire approuvé ou certifié ou son équivalent. Masque anti-vapeurs ou appareil de protection respiratoire autonome (APRA).
Mains	 Lors de la manipulation de produits chimiques, porter en permanence des gants étanches et résistants aux produits chimiques conformes à une norme approuvée, si une évaluation du risque indique que cela est nécessaire.

8. Procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et caractéristiques des équipements de protection individuelle					
Yeux	: Le port de lunettes de sécurité conformes à une norme approuvée est obligatoire quand une évaluation des risques le préconise pour éviter toute exposition aux éclaboussures de liquides, à la buée ou aux poussières. Recommandé: écran facial				
Peau	 L'équipement de protection individuelle pour le corps doit être adapté à la tâche exécutée et aux risques encourus, et approuvé par un expert avant toute manipulation de ce produit. Recommandé: tablier de sécurité et gants 				
Contrôle de l'action des agents d'environnement	: Il importe de tester les émissions provenant des systèmes d'aération et du matériel de fabrication pour vous assurer qu'elles sont conformes aux exigences de la législation sur la protection de l'environnement. Dans certains cas, il sera nécessaire d'équiper le matériel de fabrication d'un épurateur de gaz ou d'un filtre ou de le modifier techniquement afin de réduire les émissions à des niveaux acceptables.				

9. Propriétés physico-chimiques

État physique	: Solide. [Poudre cristalline]
Couleur	: Dark Green
Odeur	: Inodore.
pH	: Non disponible.
Point d'ébullition/condensation	: Température de décomposition: 215°C (419°F)
Point de fusion/congélation	: Non disponible.
Densité relative	: Non disponible.
Pression de vapeur	: Non disponible.
Densité de vapeur	: Non disponible.
Seuil de l'odeur	: Non disponible.
Vitesse d'évaporation	: Non disponible.
Solubilité	: Soluble dans les substances suivantes: l'eau

10. Stabilité du pr	oduit et réactivité
Stabilité chimique	: Le produit est stable.
Risque de réactions dangereuses	: Dans des conditions normales de stockage et d'utilisation, aucune réaction dangereuse ne se produit.
Polymérisation Dangereuse	: Dans des conditions normales d'entreposage et d'utilisation, il ne se produira pas de polymérisation dangereuse.
Conditions à éviter	: Éviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
Matières à éviter	: Réactif ou incompatible avec les matières suivantes : matières comburantes, les acides, les alcalins et l'humidité.
Produits de décomposition dangereux	 Dans des conditions normales de stockage et d'utilisation, aucun produit de décomposition dangereux ne devrait apparaître.
Conditions de réactivité	: Très inflammable en présence des matières ou conditions suivantes : flammes nues, étincelles et décharge statique, chaleur, chocs et impacts mécaniques et matières comburantes.
	Très explosif en présence des matières ou conditions suivantes : flammes nues, étincelles et décharge statique et chocs et impacts mécaniques. Explosif en présence des matières ou conditions suivantes : chaleur. La poussière peut se combiner avec l'air et former un mélange détonant La décomposition thermique peut provoquer l'émission de gaz toxiques ou nocifs.

11. Informations toxicologiques

Toxicité aiguë						
Nom du produit ou de l'ingrédient			Test Voie	Espèces		Résultat
Violet Cristallisé			DL50 Intra- péritonéal	Rat		8900 ug/kg
			DL50 Orale	Souris		96 mg/kg
			DL50 Orale	Lapin		150 mg/kg
			DL50 Orale	Rat		420 mg/kg
			Dimin Orale	Chat		100 mg/kg
			Dimin Orale	Cochon o	d'Inde	100 mg/kg
Zinc			Dimin Orale	Canard		388 mg/kg
Cétone Selon Michler		DL50 Orale	Oiseau - espèces sauvages		100 mg/kg	
Cancérogénicité						
Classification						
Nom du produit ou de l'ingrédient	ACGIH	CIRC	EPA	NIOSH	NTP	OSHA
Cétone Selon Michler	-		-	-	Possib	ole -
Peut causer le cancer. Le risque de ca	ncer dépend	de la durée	et du niveau d'	exposition.		
Mutagénicité				A 400 A 20		
Aucun effet important ou danger critiqu	e connu.					
Tératogénicité						
Aucun effet important ou danger critique	connu					

12. Informations écotoxicologiques

Écotoxicité en milieu aquati	que					
Nom du produit ou de l'ingrédient		Résultat	Espèces	Exposition		
Zinc		Aiguë CE50 2.8 mg/L	Daphnie	48 heures		
		Aiguë CL50 0.57 mg/L	Daphnie	96 heures		
		Aiguë CL50 0.56 mg/L	Poisson	96 heures		
		Aiguë CL50 0.41 mg/L	Poisson	96 heures		
		Aiguë CL50 0.24 mg/L	Poisson	96 heures		
		Aiguë CL50 0.238 mg/L	Poisson	96 heures		
Effets sur l'environnement	: Aucun effe	n effet important ou danger critique connu.				
Effets nocifs divers : Aucun effet important ou danger critique connu.						

13. Informations sur les possibilités d'élimination des déchets

Les informations présentées ne s'appliquent qu'aux matières telles qu'elles sont livrées. L'identification basée sur la ou les caractéristiques ou sur la liste peut ne pas être applicable si les matières ont été utilisées ou autrement contaminées. C'est au producteur des déchets qu'il incombe de définir la toxicité et les propriétés physiques des matières générées afin de déterminer l'identification appropriée des déchets et les méthodes de mise au rebut adéquates conformes aux réglementations applicables. Il est impératif que l'élimination des déchets soit conforme aux lois et réglementations régionales, nationales et locales applicables.

Informations réglementaires	Numéro NU	Nom d'expédition correct	Classes	GE*	Étiquette	Autres informations
Classification pour le DOT	UN2811	Toxic Solid, Organic, N.O.S. (Gentian Violet)	6.1	III.		-

15. Informations réglementaires

États-Unis	
Classification HCS	: Matières toxiques Substance irritante Cancérogène Effets sur les organes cibles
Réglementations États- Unis	: Inventaire des États-Unis (TSCA 8b):
	Tous les composants de ce produit sont énumérés dessus ou conforme avec l'inventaire de TSCA.
	SARA 302/304/311/312 substances extêmement dangereuses: Aucun produit n'a été trouvé.
	SARA 302/304 plan d'urgence et préavis: Aucun produit n'a été trouvé. SARA 302/304/311/312 substances dangereuses: Zinc ; Violet Cristallisé SARA 311/312 distribution de F.S inventaire chimique - identification des dangers: Zinc : Risques d'incendie, Risque immédiat (aigu) pour la santé, Danger d'intoxication différée (chronique); Violet Cristallisé: Risque immédiat (aigu) pour la santé, Danger d'intoxication différée (chronique)
	CWA (Clean Water Act) 307: Zinc
	CWA (Clean Water Act) 311: Aucun produit n'a été trouvé.
	CAA (Clean Air Act) 112 Prévention des déversements accidentels Aucun produit n'a été trouvé.
	CAA (Clean Air Act) 112 Substances inflammables réglementées Aucun produit n'a été trouvé.
	CAA (Clean Air Act) 112 Substances toxiques réglementées Aucun produit n'a été trouvé.
DEA List I Chemicals (Precursor Chemicals)	: Non inscrit
DEA List II Chemicals (Essential Chemicals)	: Non inscrit

SARA 313

Feuille R - Exigences en matière de rapport	Nom du produit : Zinc Cétone Selon Michler	Numéro CAS 7440-66-6 90-94-8	Concentration 0-5 0.2
Avis du fournisseur	: Zinc Cétone Selon Michler	7440-66-6 90-94-8	0 - 5 0.2
I est impératif que les avis S incluent les copie et redistribu	ARA 313 ne soient pas détachés de la FS, et qu tion des avis joints aux copies de la FS redistrit	le les copie et redistrib buée par la suite.	ution de la FS
Publication des substances cancérigènes dans le Connecticut	: Aucun des composants n'est répertorié.		
Connecticut - Inpection des substances dangereuses	: Aucun des composants n'est répertorié.		
Substances en Floride	: Aucun des composants n'est répertorié.		
Loi de l'Illinois sur la sécurité des substances chimiques	: Aucun des composants n'est répertorié.		
Loi de l'Illinois sur la divulgation aux employés de renseignements sur les matières toxiques	: Aucun des composants n'est répertorié.		
Déversement en Louisiane	: Aucun des composants n'est répertorié,		
Publication de Louisiane	: Aucun des composants n'est répertorié.		

1

Déversement dans le Massachusetts	: Aucun des composants n'est répertorié.
Substances dans le Massachusetts	: Les composants suivants sont répertoriés: Zinc
Substances dangereuses dans le Minnesota	: Aucun des composants n'est répertorié.
Michigan - Matériel critique	: Aucun des composants n'est répertorié.
Loi du New Jersey sur la prévention des catastrophes toxiques	: Aucun des composants n'est répertorié.
Déversement dans le New Jersey	: Aucun des composants n'est répertorié.
Substances dangereuses dans le New Jersey	: Les composants suivants sont répertoriés: Violet Cristallisé
Publication de déversement des produits chimiques toxiques dans l'état de New York	: Aucun des composants n'est répertorié.
New York - Substances dangereuses à effets aigus	: Aucun des composants n'est répertorié.
Substances dangereuses dans l'état de Pennsylvanie - Droit de savoir	: Les composants suivants sont répertoriés: Zinc ; Cétone Selon Michler
Substances dangereuses dans le Rhode Island	: Aucun des composants n'est répertorié.
Californie prop. 65	
MISE EN GARDE : Ce produi cancer.	t contient un ou des produits chimiques reconnus par l'État de Californie pour provoquer le

Nom des ingrédients		Cancer	Effet sur la reproduction	Pas de niveau de risque significatif	Posologie maximum acceptable
Cétone Selon Michler		Oui.	Non.	Oui.	Non.
Canada					
SIMDUT (Canada)	: Class TOXI	e D-1A: Substa QUE).	ince ayant des effets	s toxiques immédiats et	graves (TRÈS
Listes canadiennes	: Subs l'envi ARET NPRI Subs Subs Subs	Substances toxiques au sens de la LCPE (Loi canadienne sur la protection de l'environnement): Aucun des composants n'est répertorié. ARET canadien: Aucun des composants n'est répertorié. NPRI canadien: Aucun des composants n'est répertorié. Substances désignées en Alberta: Aucun des composants n'est répertorié. Substances désignées dans l'Ontario: Aucun des composants n'est répertorié. Substances désignées au Québec: Aucun des composants n'est répertorié.			
LIS ACPE / LNIS ACPE	: Tous	les composants	s sont répertoriés ou	exclus.	
Le produit a été classé confo fiche signalétique contient tor	rmément au us les rense	ux critères de da aignements exig	anger énoncés dans jés par le Règlemen	le Règlement sur les pr t sur les produits contrô	roduits contrôlés et la lés.
Réglementation de l'Union	Européenn	10			
Symbole(s) de danger	Ser al		2		

15. mormations	sregiementaires
Mentions de risque	 R45- Peut provoquer le cancer. R22- Également nocif en cas d'ingestion. R41- Risque de lésions oculaires graves. R50/53- Très toxique pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.
Phrases de sécurité	 S53- Éviter l'exposition - se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation. S2- Conserver hors de la portée des enfants. S26- En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. S29- Ne pas jeter les résidus à l'égout. S39- Porter un appareil de protection des yeux/du visage. S46- En cas d'ingestion, consulter immédiatement un médecin et lui montrer l'emballage ou l'étiquette. S61- Éviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales/la fiche de données de sécurité.
Réglementations Internation	onales
Listes internationales	 Inventaire des substances chimiques d'Australie (AICS): Tous les composants sont répertoriés ou exclus. Inventaire des substances chimiques existantes en Chine (IECSC): Tous les composants sont répertoriés ou exclus. Inventaire du Japon (ENCS): Indéterminé. Inventaire japonais (ISHL): Indéterminé. Inventaire de Corée (KECI): Tous les composants sont répertoriés ou exclus. Inventaire néo-zélandais des substances chimiques (NZIoC): Indéterminé. Inventaire des substances chimiques des Philippines (PICCS): Tous les composants sont répertoriés ou exclus.

16. Autres informations

.

National Fire Protection Association (États-Unis)

Inflammabilité 1 2 0 Instabilité Santé Spécial

: La violette en cristal est identifiée par CAS # 548-62-9

Autres considérations spéciales

Avis au lecteur

Les déclarations de ce document sont basées sur des données techniques jugées fiables par EMD Chemicals Inc. Elles sont offertes uniquement dans le but d'informer et de guider un personnel correctement formé et possédant les capacités techniques nécessaires dans la manipulation préventive et d'urgence des matières. L'utilisateur doit traiter ces données comme additionnelles aux autres informations qu'il a récoltées. Il doit déterminer indépendemment si les informations provenant de toutes sources sont appropriées et complètes, pour assurer une utilisation, un stockage et une évacuation corrects des matières, la sécurité et la santé des employés et des clients et la protection de l'environnement. EMD CHEMICALS INC. NE FAIT AUCUNE DÉCLARATION ET N'OFFRE AUCUNE GARANTIE EXPRESSE OU IMPLICITE, Y COMPRIS DE QUALITÉ MARCHANDE OU D'ADAPTATION À UN USAGE PARTICULIER, CONCERNANT LES INFORMATIONS CONTENUES DANS CE DOCUMENT OU DU PRODUIT CONCERNÉ PAR LESDITES INFORMATIONS.

ANNEXE 2

CARACTERISTIQUE DU NaCI UTILISE COMME ELECTROLYTE SUPPORT

Sodium chlorure		Titre	Min. 99, 5 %
(Chlorure de sodium)		Identification	Conforme
CAS: 7047-14-5 FINECS: 231-598-3		Solution dans l'eau	Conforme
Formule moléculaire		Acidité ou alcalinité	Max. 0, 0005 meq/g
		pH (20°C; 5 %)	5, 0 à 8, 0
		Métaux lourds (en Pb)	Max. 2 ppm
ClNa MW M.M. 58, 44	g/mol hPa) 801°C	Hexacyanoferrates (en Fe(CN)6)	Max. 1 ppm
Boiling Pt: 1413°C (1013 Malting Pt:		Insolubilité dans l'eau	Max. 50 ppm
Density: 2, 165 g/cm ³ (25°C)		N total (Azote)	Max. 5 ppm
		Br (Bromure)	Max. 50 ppm
		I (Iodure)	Max. 10 ppm
		PO4 (Phosphate)	Max. 5 ppm
		SO4 (Sulfate)	Max. 50 ppm
		As (Arsenic)	Max. 0, 4 ppm
		Ba (Baryum)	Max. 10 ppm
		Cu (Cuivre)	Max. 2 ppm
		Ca (Calcium)	Max. 20 ppm
		K (Potassium)	Max. 100 ppm
		Fe (Fer)	Max. 1 ppm
		Ni (Nickel)	Max. 10 ppm
		Mg (Magnésium)	Max. 10 ppm
		Conforme à BDH 10241	Conforme

					Prix degressif
Code article	Cdt	Désignation	Prix unitaire	A partir de	
		Sodium chlorure			
27810.295	1 kg	AnalaR	28, 30 €	6	28, 30 €
		NORMAPUR®			
		ACS, ISO,			
		Reag.Ph.Eur. pour			
		analyses			

Valorisation de résultats

Removal of crystal violet by electrocoagulation: Optimization and reaction mechanisms involved

Maryam Khadim Mbacké, Cheikhou Kane, Ibrahima Diouf, Codou Mar Diop

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2015), 039:64-76

20^{ème}Année, Juin 2015



ISSN 0796-6687 Code Chemical Abstracts : JSOCF2 Cote INIST (CNRS France) : <27680> Site Web: <u>http://www.soachim.org</u>

Removal of crystal violet by electrocoagulation: Optimization and reaction mechanisms involved

Maryam Khadim Mbacké^{1*}, Cheikhou Kane¹, Ibrahima Diouf¹, Codou Mar Diop¹

¹Laboratoire d'Electrochimie et des ProcédésMembranaires, EcoleSupérieurePolytechnique, UniversitéCheikh Anta Diop, B.P. 5085, DakarFann, Senegal

(Reçu le 30/04/2015 – Accepté après corrections le 10/11/2015)

Abstract : Solutions of crystal violet are treated by electrocoagulation using a batch reactor. All the authors working with aluminum electrodes in the electrocoagulation process have shown that dissolution occurs at the cathode. The most probable reaction is a chemical attack by hydroxyl ions (generated during water reduction) on the aluminum cathode. To avoid these reactions the coulometric efficiency is increased; a stainless steel cathode and an aluminum anode are used in this study. The influence of various process parameters (pH, conductivity, interelectrode distance, current density and initial concentration) on treatment efficiency was investigated to optimize the system. The results indicated that slightly acidic solutions (pH=5.43) containing a dye concentration of 100 mg/L, can be clarified (removal of CV>99%; abatement of 98% of the Chemical Oxygen Demand (COD) in less than 1 hour of electrolysis and can be achieved at relatively low current density (250 A/m^2). Finally, tests complexations with EDTA were performed on the treated solution and sludge formed and the results were used to write different reaction mechanisms involved in the electrocoagulation process.

Key-words: Electrocoagulation; crystal violet; aluminum; complexation.

Elimination du cristal violet par électrocoagulation: Optimisation et mécanismes réactionnels mis en jeu

Résumé:Des solutions de cristal violet sont traitées par électrocoagulation en utilisant un réacteur discontinu. Les travaux sur l'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium ont montré une attaque de la cathode par les ions hydroxydes. Pour éviter ces contraintes qui augmentent le rendement faradique, une cathode en acier inox a été utilisée. L'influence des divers paramètres opératoires (pH, conductivité, distance inter-électrodes, densité de courant et concentration initiale) sur l'efficacité du traitement a été étudiée afin d'optimiser le système de traitement. Les résultats ont montré que des solutions légèrement acide (pH=5,43) contenant une concentration en colorant de 100 mg/l sont traitées (rendement CV 99% ; abattement de la DCO 98%) après lheure d'électrolyse avec une densité de courant de 250A/m².Des tests de complexations ont été effectués sur les solutions traitées et les boues formées et les résultats sont utilisés pour écrire les différents mécanismes réactionnels impliqués dans le processus d'électrocoagulation.

Mots-clé : Electrocoagulation, cristal violet, aluminium, complexation

^{*}Auteur correspondant :maryammbacké@yahoo.fr

1. Introduction

Environmental pollution due to industrial toxic effluents constitutes a major current problem; for example the textile effluents are associated with the introduction of toxic components into the food chains of humans and animals. Over 10000 synthetic dyes are extensively used in a large variety of industries, with an annual worldwide production higher than $7x10^5$ tons; Among them 5-10% is lost in the industrial effluents ^[11], implying their removal before the effluent rejection.

The dye used in this study was crystal violet $(C_{25}H_{30}N_3Cl, 407.98 \text{ g/mol}, CI 42555, Class: basic dye 3)$. Crystal violet is a cationic dye, providing a deep violet color, and widely used for textiles such as cotton and silk. Structure of crystal violet molecule is shown in **Figure 1** and **Figure 2**.

To remove the synthetics dyes and their derivatives content in wastewater, various techniques exist and could be used. They include chemical coagulation, precipitation, electroflotation, adsorption on activated carbon, ion exchange through a liquidliquid membrane, fixation of the pollutant through a biological membrane and ultrafiltration ^[2-6]. Recently some techniques based on the trapping by mercury have been developed ^[7]. Not that all these techniques present some limitations (cost of chemicals used, removal efficiencies unsatisfactories for example); moreover, their implementation requires important equipment contributing to raise treatments costs. As an example, chemical coagulation requires some reagents (iron and aluminum hydrolysable salts), a permanent pH adjustment and this leads in general to secondary pollution^[8].

Textile industry produces dyes very loaded

wastewaters of which treatment imply various combinations of biological-chemical-physical conventional methods, because a simple technique does not allow a complete elimination of these pollutants ^[9]. On the other hand, these parameters could significantly changes in the various countries implied to the textile production or treatments, due to several factors (scarcity of space, land cost, complexity of handling, availability of chemicals,...) ^[10]. Consequence of this is the continuously increasing cost of the treatment of textile waste effluents.

Finally, required quantity of chemical, space ^[11-12] and energy consumption have to be extremely reduced in order to propose an optimized and applicable process.

Electrocoagulation (EC) process can be performed to treat industrial wastewaters because of its simplicity, and environmental compatibility. versatility Compared to conventional techniques, EC has some advantages, such simple equipment, as а minimization of chemicals, rapid sedimentation of the electrogenerated flocks, less sludge production, and finally a relatively rapid operation. In addition, the technique, very safe, allows treatments without risks, nor side pollution. Therefore, it was shown that EC could be used as an promising effective and reliable method for efficient reducing or removing a large variety of pollutants from industrial effluents (food processing, textile industry, etc.)^[12].

Electrocoagulation has been used successfully used for the treatment of wastewater from dairy ^[13], alcohol distillery ^[14] and textile industries ^[16, 17].

H Zhian demonstrates that electrocoagulation allows decolorization of effluents containing heavy dye like Acid red 88 and led to removal efficiency close to 100%^[18].



Figure 1: The structure of crystal violet



Figure 2: Experimental absorption spectra for crystal violet in water

2. Material and methods

2.1 Principle of Electrocoagulation (EC) and Experimental

Aluminum or iron are usually used as sacrificial anodes, and their electrochemical dissolution allows generation of the corresponding cations according to the reaction (1).

$$Al \leftrightarrow Al^{3+}{}_{aq} + 3e^{-} \tag{1}$$

Stainless steel plates involved as cathode producing gaseous hydrogen (2).

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-_{aq} + H_{2(q)} \tag{2}$$

Electrolysis of water occurs at the anode and cathode. In the case of an acidic medium, there are the following reactions:

Oxidation of water at the anode

$$2H^+ + 2e^- \quad \leftrightarrow \quad 2H_2 \tag{3}$$

Reduction of water at the cathode

$$2H_20 \quad \leftrightarrow \quad \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \tag{4}$$

The electrogenerated metallic ions (here Al^{3+}) are hydrolyzed in the electrochemical cell to produce aluminum hydroxide according reactions (5-a) and (5-b) or (5-c).

$$Al^{3+}_{(aq)} + 30H^{-} \leftrightarrow Al(OH)_{3(s)}$$
 (5 - a)

$$Al^{3+}_{(aq)} + 3H_20 \leftrightarrow Al(0H)_{3(s)} + 3H^+ \quad (5-b)$$

$$2Al + 6H_20 \leftrightarrow 3H_2 + 2Al(0H)_{3(s)} \tag{5-c}$$

Overall reaction (5-c) can be assumed to take place, without changes in the pH or the ionic straight in the bulk. Note that, pH and ionic strength of the solution controls the solubility of the produced hydroxide, which is insoluble at pH range from ~5 to ~8 ^[19]; Thus, Al(OH)₃, so called coagulants, can interact with charged (or not) species of dye particles in the water and adsorbs them ; in fact Al(OH)₃neutralizes the electrostatic charges on disperses particles to reduce the electrostatic interparticle repulsion so that the van der Waals attraction predominates, thus enhancing agglomeration; consequence is that flocks appears (6), which, thanks to the gaseous hydrogen produced at the cathode, float ^[20]. It is believed that the main pollutant removal mechanism observed during electrocoagulation is adsorption and entrapment onto the amorphous aluminum hydroxide precipitate formed ^[21].

Finally, except aluminum consumption, the electrocoagulation processes do not require the addition of any chemicals.

$$\begin{array}{l} \alpha Al(OH)_{3(s)} + \beta \, dyes \, molecules \\ \leftrightarrow flocks \end{array} \tag{6}$$

2.2 Experimental dispositive

Crystal violet (CV,CI 42555) electrocoagulation experiments was carried out in stirred batch (V=0.1 L), under constant voltage applied between the anode and the cathode, using a DC power supply (*GPC-3030D, 3A, 5V*). Two metallic plates (2cm x 7cm; 14 cm²/face) made in aluminum (anode) and stainless steel (cathode), were used as electrodes, and the distance between them was varied from 0.5 cm to 2 cm using a PVC rod.

Solutions of CV were prepared at concentration (varying from 100 to 140 mg/L) using deionized water containing sodium chloride (as supporting electrolyte) and the pH was adjusted by adding HCl or NaOH 10^{-1} M. All the chemicals used were of analytical grade.

The pH and the conductivity of the solution were monitored using a pHmeter210-HANNA INSTRUMENTS and a conductimeter EC214-HANNA INSTRUMENTS.

Dye concentration was spectroscopically determined using the Beer-Lambert law (A= $\varepsilon \times \ell \times C$) applied at 592 nm, where ε is the molar absorptivity, ℓ is the solution thickness and C the CV concentration.

Electrolyzed solutions were filtrated ("PTFE 13MM 0.45μ M/PP") and the chemical oxygen demand (COD) was determined by Rodier methods, in order to confirm the spectroscopically determined concentrations of the residual dye.

The dye removal efficiency Φ was estimated by equation:

$$\Phi = 1 - \frac{c}{c_0} \tag{7}$$

where C_0 and C are respectively the initial and the temporal concentrations of crystal violet dye.

As indicated previous these concentration are spectroscopically determined.

3. Results and discussions

3.1 Typical parameters followed during experiments of crystal violet electrochemical decolorization

This experimental session focuses on the electrocoagulation of aqueous solutions containing the crystal violet; various operating parameters were investigated and their effects on the removal efficiency of the crystal violet were examined. Electrolysis time that ranged from 10 to 60 minutes, for applied voltage (ranged from 1.4 to 2.0 V) in potentiostatic mode, or current densities (ranged from 150 to 250 A/m^2) in galvanostatic mode (with solutions containing an initial concentration of CV (ranged from 20 to 140 mg/L), for an interelectrodes distance (ranged from 0.5 to 2 cm), solution pH (range from 3.5 to 5.5) and electrolyte

concentration (ranged from 0.2 to 1 g/L)).

Figure 3 shows typical current potential curves obtained on an aluminum anode and stain steel cathode using a PG 580 potentiostat model.

The curves (Fig. 3) show that, operating with NaCl alone or in the presence of crystal violet, oxidation potential of the aluminum starts in the chosen operating conditions at around -0.65V/SCE. The oxidation potential of the aluminum slightly decreases in presence of CV, probably because some complexation by the dye of the anodic products (operating cell voltage ΔV ~5V).



Figure 3: Evolution of potential versus current on NaCl (1g/L) – and in the presence of crystal violet (100 mg/L).....pH_{t=0}=5.43; Cathode: stain steel; Anode: Al.



Figure (4) : (I) UV-Visible absorption spectra. —aqueous solution of the Cristal violet (100mg/L); …..aqueous solution of the Cristal violet (100mg/L) containing NaCl 1g/L; ----aqueous solution of the Cristal violet (100mg/L) containing NaCl 1g/L after 60 min of electrolysis.pH_{t=0}=5.43



Figure (5): ---Evolution of the Cristal violet concentration versus time

 $- \{1/[CV]\}_{(L.mg^{-1})} = 0.0037 \times t + 0.0097 R^2 = 0.995$

 $[CV]^{\circ} = 100 \text{ mg} / \text{L}$; $i_{applied} = 250 \text{ A/m}^2$; inter-electrode distance: 0.5 cm; The solution conductivity is maintained to 4.27 mS/cm with NaCl to 1 g / L;

The UV-visible absorption spectra obtained with the Cristal violet alone (Figure 4—) shows a broad peak at 592 nm and two weak peaks around 300 and 400 nm. When adding NaCl in the CV solution (to increase the conductivity), the UV-visible absorption spectra obtained (Figure 4), indicates the same look with a small decrease in absorbance at 592 nm. The UV-visible absorption spectra obtained after 60 min of electrolysis (Figure 4 ----), shows the magnitude of the massif at 592 nm strongly decreased. The calculated after 60 minutes of treatment operative performance shows that more than 99% crystal violet present in the initial solution are removed.

During electrolyses, the absorbance of a sample filtered was measured and the residual concentration of the CV was deduced. Typical curves providing the temporal evolution of the CV concentration during 15 minutes of electrolyseswere indicated in (Figure 5 —). Results, obtained with an initial pH= 5.43, show that during the first 5 minutes of processing more than 50% of the dye are removed and recovery rate obtained for 15 min electrolysis durations is higher than 80%. This curve (pH=5.43) will used as the 'reference results' to discuss comparatively every other results indicated in the follow text. Note that a linear evolution was observed between the reverse of the CV concentration (1/[CV]) and the time (Figure 5 $-){1/[CV]} = 0.0037 \times t + 0.0097 R^2 =$ 0.995, meaning that the apparent reaction rate order is equal to 2. The apparent rate constant for the removal rate of crystal violet was estimated in these conditions equal to 0.0037 L.mg⁻¹.min⁻¹.

3.2 Impact of different operating parameters on the rate of discoloration

3.2.1 Effect of initial pH

The pH of the solution changes during the process because the hydrogen evolution and the generation of OH ions at the cathode; nevertheless, overall balance (reactions 5) indicates the consumption, in the bulk, of the generated OH by the generated Al³⁺ ions, so the pH in the bulk must remain constant. According to literature ^[21], the pH is the most important parameter which conditions the efficiency of the electrocoagulation process; it has an effect on the conductivity of the solution, dissolution of the electrodes, speciation of hydroxides and ζpotential of colloidal particles. Aset of experiments are carried out to investigate the effects of the initial pH (in the range from 3 to 9) on the removal of crystal violet from the solution. (Figure 6 and 7). Figure 6 shows the temporal evolution of the pH of electrolyzed solutions of the CV at various initial pH in the range from 3 to 10. Results shows that, whatever the initial pH of the solution, it increases during the electrolyses and it stabilizes around 9 in the first minutes of treatment, due to the buffering effect of the electrocoagulation process. Solution becomes slightly basic under the effect of electrolysis (production of OH in the cathode, of which a little part does not react with the aluminum ions produced in the anode). Figure 7 shows the effect of the initial pH of the solution on the temporal evolution of the residual concentration of the crystal violet.



Figure 6: Evolution of initial pH over time i = 250A/m²; ied = 0.5 cm; conductivity= 4.27mS/cm; initial CV concentration=100mg/L

Results are compared versus the experiment achieved at pH=5.43, e.g. more than 80% of CV was removed from the solution in less than 15 minutes. Increasing or decreasing the pH, cause the coagulation rate to decrease; indeed for electrolysis achieved at an initial pH 5, CV's recovery rate is 78% at 15 minutes electrolysis duration and this recovery rate drop to 50% for an initial pH=3.

Similarly the recovery rate drops from 80% to 42% when the pH increases from 5.43 to 9.

According to the Pourbaix diagram at pH in the range 2 to 3, cationic monomeric species Al^{3+} and $Al(OH)_2^+$ are predominant, and their affinity to complex/flocculate with the CV is low [21], that explain the low obtained recovery rates at these pH. In the same manner recovery rates at higher pH are also lower because the presence of aluminates ions $(Al(OH)_4^-)$ with a poor coagulation performance; that is in agreement with the amphoteric character of aluminum hydroxide $Al(OH)_3$ of which solubility increases as the solution becomes either more acidic or alkaline ^[14].

When the pH is between 4 and 9, the Al^{3+} and OH^{-} generated at the electrodes react to form oligomeric species such as $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, to finally transform into a compound amorphous water-insoluble $Al(OH)_{3(S)}$, via a polymerization kinetics / complex precipitation. These solids particles fix the CV and leds to a satisfactory high recovery rate of the dye ; the discoloration is faster in this pH range. Note that in



Figure 7:Evolution of crystal violet concentration over time with different initial pH;i = 250A/m²; ied = 0.5 cm; conductivity = 4.27mS/cm; initial CV concentration=100mg/L

this pH range, the solid $Al(OH)_3$ can appears at the anode and causes a slight inhibition of the aluminum oxidation (especially under potentiostatic conditions), that requires strong stirring conditions to remove the deposit from the electrode.

On the other hand, the color and the ionic charge of the dye strongly depends of the pH; for practically neutral solutions (pH>5, $\lambda_{max} = 592 \text{ nm}$) one of thenitrogen atoms keeps a positive charge and interactions between aluminum hydroxide and dye are favored ^[14]. Reducing the pH (pH<2) causes both other nitrogen atoms to be protonated and to get additionnal positive charges (all three nitrogen atoms carry a positive charge for pH=1, $\lambda_{1max} = 420 \text{ nm}$ and $\lambda_{2max} = 620 \text{ nm}$). Simultaneously, aluminum is present under octahedric formcomplexs (Al(H₂O)₆³⁺) and instead attractive interactions, it exists repulsives interactions between the dye and the aluminumions.

3.2.2 Effect of the applied voltage

In the EC process, the voltage is an important parameter because it defines (indirectly) the floculant produced flux. As indicated above, at constant applied voltage ($\Delta V = \Delta V_{min} + \Delta_a - \Delta_c + RI$) the current will remain constant, if other terms remain constant :

> Δ_a , the anodic overvoltage, is assumed constant because the uniform dissolution of the aluminum plate shaped anode; moreover produced Al^(III)is assumed to leave the electrode because the vigorous stirring of the suspension, > Δ_c , the cathodic overvoltage, can vary because the change of the pH of the solution; decreasing the pH allows to the H⁺ reduction to take place; conversely for slightly acidic solutions (pH>4), the rate of the reduction of H⁺ is negligible, water reduction involves and the overvoltage is higher $(\Delta_{cH_2O/H_2}|>\Delta_{cH^+/H_2}|)$, implies lowering the current for constant voltage operations. Nevertheless, changes in the pH only arise at the beginning of the electrolysis, rapidly it stabilizes and solution becomes buffered, so Δ_c can be assumed as constant,

RI, the ohmic drop, can vary for various reasons:
 In the case of acidic solutions (pH<4) reduction of H⁺ causes the conductivity of the cathodic part of the solution to decreases; for constant voltage operations this implies a decrease in the current and consequently in the floculant produced flux.

> The aluminum oxidation produces Al(III), a part of which can deposites on the aluminum surface. If this deposit was no removed from the electrode, it can causes its passivation and consequently the increase of the corresponding overvoltage and the decrease of the current. In fact, oxidation of aluminum continuously destroys the deposit and allows its ease dispersion in the bulk to react with the dye.

Note that these effects influence the system in the begin of the electrolysis, indeed, as explained in previous sessions the global reaction (5-c) does not modify the overall H^+ or OH^- concentration.

The applied voltage (ΔV) directly influence the electrical power and energy consumption, so the most important part of the operating cost for the process the removal of pollutants ^[22].

In order to examine this effect of the applied voltage on the color and COD removal efficiency, experiments were carried out in the range from 1.4 to 2.0 V (kind of ΔV_2 curves 5 and 3 of the plot in Fig.9), all other parameters kept constants. Results, present in **Figure 6**, in terms of dye decolorization and the COD abatement as functions of the applied voltage, indicate that decolorization of solution is complete (99%) and the COD abatement stay close to 98%. Moreover it seems that the voltage has no effect on both parameters.

An explanation of this evolution is that he applied voltage is so much larger in comparison with the minimum voltage required (<1V). Choice of values of voltage higher than 1.5V is justified by the fact that at pH 5.5, it is necessary to overcome an eventual passivation of the anode by deposit of $Al(OH)_3$; indeed maintaining high anodic potentials allows to significant rates of oxidation of the aluminum, that causes delaminating any deposit which can appear in the aluminum plate. Note that dye adsorption on Al(OH)₃, could facilitates delaminating of the anode. To sum, it could be possible to operate with voltages of 1.5V, and vigorous stirring of suspension could contributes to reduce this value, in order to save electrical power consumption.



Figure 8: Schematic current-potential curves allow understanding the constant voltage operation of electrofloculation. Curves 1 to 3: oxidation of Al to Al(III) at pH 1.5, 3 and 6 respectively. Curve 4 reduction on stainlesssteel of free H⁺ (diffusion limited plateau) to H₂, followed by reduction of water to H₂ (exponential part). Curve 5 reduction on stainlesssteelof water to H₂ (exponential part). ΔV_1 applied voltage and respective flowing current between Al anode and stainlesssteelcathode, at pH 1.5. ΔV_2 applied voltage and respective flowing currents between Al anode and stainlesssteelcathode, at pH 3 and 6 respectively. Curves plotted in absence of dissolved O₂; in real treatment oxygen is present and allows decrease the ΔV_{min} , but leads to currant consumption and decreases the faradic yield.



3.2.3 Parametric studies: effect of the various parameters (current density, conductivity, initial concentration, inter-electrode distance) on the CV's recovery ratio

Here were examined the effect of various operating parameters that can affect the rate and the ratio of the crystal violet recovery by electrocoagulation and **Figures10, 11, 12** summarizes all the experimental results.

Figure 9: Applied voltage dependence of the dye decolorization and the COD abatement of the solution. Crystal violet at 100 mg/L,NaCl at 1g/L, initial pH=5.43, electrocoagulation duration 1 hour.



Figure 10: Evolution of crystal violet concentration over time with different current density; ied = 0.5 cm; conductivity = 4.27mS/cm; initial concentration=100mg/L; pH=5.43



Figure 11: Evolution of crystal violet concentration over time with different initial conductivity; i = 250A/m²; ied = 0.5 cm; initial concentration=100mg/L; pH=5.43



Figure 12: Evolution of crystal violet concentration over time with different inter electrode distance; $i = 250 \text{A/m}^2$; pH = 5.43; conductivity = 4.27 mS/cm; initial concentration=100 mg/L

First parameter studied is the applied current density in the range of 100 to 250 A/m^2 (Fig.10). Results indicate that increasing the current density leads to an increase of both the rate of decolorization as well as the ratio of the CV electrocoagulated.

Aluminum oxidation takes place under activation limitation; which implies that all the applied current is used to oxidize the Al and the proportion of other reactions (oxidation of water or chloride or CV) is insignificant at the chosen operating conditions (neutral or slightly acidic solutions ^[21]). Moreover these results indicates that the product of the Al oxidation (e.g. Al^(III) does not remains at the anode but leaves the electrode to react with the CV at the bulk. Consequently, at the least at the begin of the electrolyses (constant pH), current density must be proportional to the rate of electrochemical oxidation of the Aluminum, and as the function of the mechanism of electrocoagulation, directly correlated with the rate of the CV reaction with the solid Al(OH)₃.

The conductivity of the solution in the interelectrodes space (directly correlated with the amount of NaCl added) affects the cell voltage 5V. Typically decreasing conductivity from 4.43 to 0.09 mS /cm causes operating voltage 5V to increase from 5V to 12V, and leads to slightly heat the media $(14.10^{-4} \text{m}^2 \times 250 \text{A/m}^2 \times 12 \text{V} = 4.2 \text{W} \text{ for } 100 \text{cm}^3 \text{ of }$ solution). Results of the electrolyses achieved under various conductivities (figure 11) does not indicate significant changes on the temporal evolution of the residual concentration of the CV. A slight difference appears in the residual concentration of CV after 5 min of electrolyses: increasing the conductivity seams to increases the electrocoagulation rate, the observed residual concentration of CV decreases $(0.09 \rightarrow 4.43 \text{ mS/cm} \text{ corresponds to } 30 \rightarrow 70 \text{ mg/L} \text{ of}$ CV); nevertheless for longer electrolysis durations no differences wereobserved. This 'initial' observed effect is probably caused by the production of OH⁻ at the cathode which modifies the pH, and disappears simultaneously to the stabilization of this pH at around 9.

The effect of the inter-electrode distance on the CV recovery was examined and results are presented in Fig.12. Even if the shape of the obtained curves appears to be the same, the rate of the CV recovery rate changes with the interelectrode distance. Nevertheless, a no clear evolution of the CV residual concentration is observed versus time. The interelectrode distance affects two parameters: i) the resistance of the electrolyte between the electrodes (e.g. the cell voltage by the ohmic drop), so the power loosed under joule effect, and ii) the stirring

of the solution present between the electrodes, and consequently the rooting up of the solid from the electrode surface.

Indeed, increasing the inelectrodes gap from 0.5 to 2 cm cause decrease in the electrofloculation performances (decolorization yield and COD abatement decrease from 99 to 85% and to 98 to 66% respectively) Fig.13.

An explanation could be the higher ohmic drop: indeed, keeping all other parameters constants, the increase of the interelectrod gap, cause RI to increase and consequently both the anodic and cathodic (absolute value) overvoltages decrease. At constant voltage the resulting current is lower (ΔV_2 , I₂,), and consequently the electrofloculation performances too.

At the chosen conditions the best result was obtained for 0.5 cm of interelectrodes gap; nevertheless to overcome this limitation (e.g. to maintain higher interelectrode distance in order to have vigorous stirring and dispersion of the produced flocculent) one possibility is to increase the applied voltage, at the expense of the consumed electrical power.



Figure 13:Interelectrode gap dependence of the dye decolorization and the COD abatement of the solution. Crystal violet at 100 mg/L, NaCl at 1g/L, initial pH=5.43, current density 250A/m², electrocoagulation duration 1 hour.



Figure 14: Temporal evolution of both COD abatment and dye decolorization, during electrocoagulation process. $[CV]^{\circ} = 100 \text{mg/L}$; [NaCl]= 1g/L; $pH_{t=0}=5.43$, $i=250 \text{A/m}^2$. Anode: Al 14 cm²/face; cathode stainless steel 14cm²/face; electrolyzed volume = 100cm³; $pH_{t=0}=5.43$; $\kappa=4.27 \text{mS/cm}$; Inter-electrode distance0.5cm.

To confirm the previous results the chemical oxygen [23] demand was estimated during the electrocoagulation of the CV dye. This is important in order to get an idea about the presence of other eventual organic products (for this study, only the CV dye is used), or the presence of sub products arising from the CV electrochemical transformation. Results (Fig.9) indicates that the residual concentration of CV decreases ~30% during the first 10 min of electrolysis; simultaneously, the curve COD=f(t) indicates a relatively high concentration of organics dissolved in the solution (COD=145 mg O₂/L; for an initial COD of 175, so 17% of lowering). This means that there are organic colorless (at 592 nm) products in the solution, probably some ionic forms of CV which does not adsorbs at the corresponding pH. An one hour duration of electrolyses is required to completely recovery the CV (COD and [CV] lower than ~5% of their initial values) from the solution.

3.3 Removal mechanism of crystal violet

When current flows in the cell two reactions are in competition:

- ✓ Al³⁺ released in solution can react with the OHions forming Al(OH)₃;
- ✓ the Al^{3+} released in solution can react with the crystal violet by complexing.

In its structure, crystal violet has three nitrogens bearing free doublets that can act as donor; it is tridentate and will be symbolized by $AN_3^+CI^-$.The study of the rate of crystal violet discolorationshowed that the kinetics is second order with respect to crystal violet (**Figure 3** II (b)). In the following reaction mechanisms, it is assumed that one molecule of Al (OH)₃ reacts with two molecules of crystal violet.

The buffer electrocoagulation process effect is observed after 3 minutes of treatment (pH stabilizes around 8 and remains constant throughout the electrolysis). The absorbance measurement shows a reduction of 10% color. The COD measurement showed that there was no decrease on the initial COD.

The sample is filtered and remarks that are no sludge formation. During the first 3 minutes of treatment, the discoloration would be observed due to complexation of crystal violet by metal cations Al^{3+} in solution.

This first reaction is : $2nAN_3^+Cl^- + (Al^{3+})n_{(aq)} \rightarrow (Al(AN_3^+Cl^-)_{2n})_n^+$



The predominant form of the aluminum hydroxide is formed in the polymer solution $(Al(OH)_3)_n$, whose structure is:



Figure 15: Aluminum hydroxide structure

This is an endless linked chain square planar in pairs by their two free OH giving top and two other bridging.

After electrolysis, the sample was filtered and complexation tests are made on the sludge and the filtrate recovered. The acid Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid is used as complexing agent. Its usefulness arises because of its role as a hexadentate ("six-toothed") ligand and chelatingagent, i.e. its ability to "sequester" metal ions such as Al^{3+} and Fe^{3+} . After being bound by EDTA, metal ions remain in solution but exhibit diminished reactivity. The EDTA structure is shown in **Figure 16**.For tests complexing the mass of EDTA used is 5mg and the sludge is diluted to 1/10. Complexation occurs with heating and stirring the sample. **Figure 17** and **18** shows the results obtained.



Figure 16: EDTA structure

(8)



Figure 17: Spectral scan; Evolution of the absorbance versus wavelength on filtrate before and after complexation



Figure 18: Spectral scan; Evolution of the absorbance versus wavelength on sludge before and after complexation

Figure 17 and 18 shows that after complexation there has increase in absorbance at 592 nm.

The filtrate and sludge that had colorless to the end of treatment, found a slight coloration after complexation.

After treatment, the measurement of the absorbance of the filtrate indicated a purification yield of 99.75%. This shows that there is a portion of crystal violet solution even if the filtrate is visibly colorless. The increase in absorbance of the filtrate after complexation with EDTA indicating that the crystal violet solution is also in a form bound with the aluminum hydroxide in solution (oligomeric species such as $Al_6(OH)_{15}^{3+} Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$). This complex is colorless can not be detected at 592 nm. The reaction is as follows

$$2n(AN_{3}^{+}Cl^{-}) + (Al_{6}(OH)_{15}^{3+})_{n(aq)} \rightarrow ((Al_{6}(OH)_{13})(AN_{3}^{+}Cl^{-})_{2})^{2+}_{n} + 2nOH^{-}$$
(9)

Indeed, because of its higher than crystal violet ligand power, EDTA releases it in solution to bind to

the bonding area with aluminum hydroxide present in solution.

The reaction is as follows

$$\begin{aligned} & \left((Al_6(OH)_{13})(AN_3^+Cl^-)_2 \right)^{2^+} \right)_n + (C_4H_4N_2O_4)^{4^-} \\ & \rightarrow ((Al_6(OH)_{13})(C_4H_4N_2O_4)^{4^-})_n + 2n(AN_3^+Cl^-) \\ & + 2nOH^- \end{aligned}$$
(10)

We therefore deduce that the crystal violet is present in the final solution in a free form $(AN_3^+CI^-)$ and in a complexed form like $((Al_6(OH)_{13})(AN_3^+CI^-)_2)^{2+}_n$. The same phenomenon is observed in the sludge.

The sludge is mainly composed of aluminum hydroxide $(Al(OH)_3)$ associated with crystal violet. The complexing reaction is carried out with EDTA release with crystal violet solution.

However the absorbance obtained in the sludge after complexation (taking into account the dilution), shows that there is 97 mg of crystal violet in sludge.

The COD of the sample after treatment, and presence of sludge is 170 mg/L.

We deduce that almost 98% crystal violet initially introduced is completely complexed by aluminum hydroxides (if we take into account losses).

The crystal violet degradation is likely due to oxidation by the oxygen liberated at the anode.

The reaction between crystal violet and the aluminum hydroxide is effected in several steps:

Indeed the polymer after its formation $(Al(OH)_3)_n$ acts as coagulant. There will then adsorb crystal molecules which are in solution. This is due to the affinity between nitrogen atoms (doublets with giving them a free ligand power) and aluminum atoms are electropositive in this step discoloration cannot be observed because there is no reaction of crystal violet molecules are in the coordination sphere.

 $(Al(OH)_3)_n + 2n(AN_3^+Cl^-) \to (Al(OH)_3)_n(AN_3^+Cl^-)_{2n}$ (11)



This physical adsorption is followed by a chemical adsorption (complexation) which was confirmed by the pseudo second order model.



The overall reaction becomes:

$$(Al(OH)_{3})_{n} + 2n(AN_{3}^{+}Cl^{-}) \rightarrow (Al(OH)(AN_{3}^{+}Cl^{-})_{2})_{n}^{2^{+}} + 2nOH^{-}$$
(12)

The sludge obtained has a structure of the form. The color return observed in the filtrate and the sludge by complexation with EDTA showed that the reactions which lead to discoloration are complexing reaction.

4. Conclusion

This study allowed us to test the effluent treatment electrochemically. Indeed the effectiveness of the method for electrocoagulation treatment of crystal violet solutions was demonstrated with a greater than 99 % for the reduction of color and about 98 % for the reduction of organic matter yield . The optimization of the system has shown that an interelectrode distance of 0.5 cm, a current density of 250A/m^2 , an initial pH of about 5.43 and a



supporting electrolyte mass of NaCl 1 g / L, the yield could give after 1 hour treatment. The complexation tests allowed to see the different reaction mechanisms but also to confirm that electrocoagulation is essentially a complexing reaction.

Nomenclature

CV : Crystal Violet dye (CI 42555) $C_{25}H_{30}N_3Cl$ COD chemical oxygen demand EC Electrocoagulation Φ dye removal efficiency C_0 and C are concentrations of crystal violet before and after electrocoagulation in mg/L. α, β, γ partial reaction orders a and b stichiometric coefficient of reaction pHi : initial pH

Acknowledgment

This work was achieved with the financial support of the Higher Educacional and Research Ministry of Senegal.

References

[1] Sine P, Synthetic Dyes, West Ed., Rajat Publications, New Delhi, (2003).

[2] Gupta G.S., Prasad G. and Singh V.N., Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal, Water Res.,(1990),Vol24,pages45–50.

[3] Neamtu M., Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M.andKellrup A., Decolorization of disperse red 354 azodye in water by several oxidation processes a comparative study, Dyes Pigments,(2004),Vol60, pages 61–68.

[4] Wahi R.K., Yu W.W., Liu Y.P., Meija M.L., Falkner J.C., Nolte W. and Colvin V.L., Photodegradation of Congo Red catalyzed by nanosized TiO2, J. Molecular Catal. A: Chem., (2005), Vol242, pages 48–56.

[5] Mounir Bennajaha, Yassine Darmaneb, Mohammed Ebn Touhamic and Mostapha Maalmia, A variable orderkinetic model to predict defluoridation of drinking waterby electrocoagulation-electroflotation, Int .J. Engg. Sci.Tech.,(2010),Vol2(12),pages 42-52.

[6] McKay G., Blair H.S. and Gardner J.R., Adsorption ofdyes on chitin. I. Equilibrium studies, J. Appl. Polym. Sci.,(1982),Vol27, pages 3043-3057

[7]Nanseu-Njiki Charles Péguy, Tchamango Serge Raoul, Ngom Philippe Claude, Darchen André, Ngameni Emmanuel .Mercury(II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. Journal of Hazardous Materials (2009), Vol168, pages 1430–1436.

[8] Ozcan A S, Oncu E M, Ozcan A. Kinetics, isotherm andthermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 fromaqueous solutions onto BTMA–bentonite, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, (2005), Vol266, pages 73-81.

[9] G.F. Babuna, B. Soyhan, G. Eremektar, D. Orhon, Evaluation of treatability for two textile mill effluents, Water Sci. Technol. (1999), Vol 40, pages 145–152.

[10] Y.M. Slokar, A.M.L. Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters, Dye Pigments 37, (1998), pages 335–356.

[11] G.F. Babuna, B. Soyhan, G. Eremektar, D. Orhon, Evaluation of treatability for two textile mill effluents, Water Sci. Technol. (1999), Vol40, pages 145–152.

[13]Kobya, M., Hiz, H., Senturk, E., Aydiner, C., Demirbas, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. Desalination,(2006), Vol190 (1-3), pages 201-211,

[14]Sengil, A., Ozacar, M., Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes. J. Hazard. Mater. (2006), VolB137, pages1197-1205.

[15]Yavuz, Y., EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater. Separ. Purif. Technol. (2007), Vol53 (1), pages 135-140.

[16] Ogutveren, U.B., Gonen, N., Koparal, S., Removal of dye stuffs from waste-water -electrocoagulation of acilanblau using soluble anode. J. Environ. Sci. Health, (1992)Vol A27 (5), 1237-1247.

[17] Can, O.T., Kobya, M., Demirbas, Bayramoglu, M.,. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. Chemosphere, (2003), Vol 62 (2), pages 181-187.

[18]Zhian H., Khalipour K. and Khandani H. TheremovalAcid Red 88 fromAquousSolutionbyElectrocoagulation.WorldApplied SciencesJournal, (2011),Vol13 (3), pages 558 - 563.

[19] Bensadok, K., Benammar, S., Lapicque, F., Nezzal,

G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. J. Hazard. Mater., in press.

[20] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., Djafarzadeh, N.,. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. J. Hazard. Mater. (2006), Vol129 (1-3), pages 116-122.

[21] Vice A, Carlson D A, Oakum A S, Guessing, E T, Electrocoagulation of potable water, "Water Research", (1984), Vol 18, pages 1355-1360.

[22] Ahmed EI Nem, Ola Abdelwahab, Amany EI-Sikaily and Azza Khaled, Removal of direct blue-86 from from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel, J. Hazard. Mater.,(2009), Vol161(1), pages 102–110.

[23] Jean RODIER, L'analyse de l'eau 9ème édition

Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 4001-4011

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Electrocoagulation process applied on pollutants treatmentexperimental optimization and fundamental investigation of the crystal violet dye removal



Maryam Khadim Mbacké^a, Cheikhou Kane^a, Ndeye Oury Diallo^a, Codou Mar Diop^a, Fabien Chauvet^b, Maurice Comtat^b, Theo Tzedakis^{b,*,1}

^a Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires, Ecole Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta Diop, B.P. 5085, Dakar Fann, Senegal ^b Laboratoire de Génie Chimique, UMR CNRS 5503, UFT-UTIII-PS, 118, route de Narbonne, Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history: Received 2 May 2016 Received in revised form 30 August 2016 Accepted 2 September 2016 Available online 4 September 2016

Keywords: Electrocoagulation process Kinetics of dye removal Crystal violet Mechanism of the flocs formation Simulation of electrocoagulation

ABSTRACT

The removal crystal violet (CV) from wastewater solutions was performed by electrocoagulation process based on an aluminum sacrificial anode. The effect of the operating parameters was experimentally investigated; a complete removal was achieved after 1 h electrolyses, and various 'short times' electrolyses were carried out to fundamentally investigate the main physical phenomena conditioning the flocs formation and allowing to achieve satisfactory coagulation rates.

A simplified theoretical model was proposed to predict the dye removal rate and to design an electrochemical reactor. It is based on a mechanism, involving $Al(OH)_3$ oligomers formation, and competition between electrochemical oxidation and coagulation rate. The good agreement between simulation and experiments, allows i) the required kinetic constant value to be determined and ii) the limiting step to be defined as a reaction involving one $Al(OH)_3$ fixating 4 molecules of the crystal violet. The presented results may be easily extrapolated to other dyes removal.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, environmental pollution due to industrial effluents constitutes a major problem. Over 10,000 synthetic dyes are extensively used in a large variety of industries, with an annual worldwide production higher than 7×10^8 kg; among them 5–10% is rejected as industrial effluents [1]. The dyes are widely used in textile industry, pulp and paper manufacturing, plastics, printing and microbiology [2,3]. To remove the synthetics dyes and their derivatives from wastewater, various techniques exist such as chemical coagulation, precipitation, electroflotation, adsorption on activated carbon, ion exchange through a liquid–liquid membrane, entrapment of the pollutant through a biological membrane and ultrafiltration. Furthermore, different advanced oxidation process, solar photocatalytic, UV and ozone treatments [4,5] have been also tested for the removal of such dyes from industrial wastewater. All

http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.002

2213-3437/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

the above processes have been found to exhibit certain limitations: adsorption and coagulation are time consuming methods, biological methods suffer by the toxicity of dyestuffs [6], UV and other advanced oxidation processes require chemicals which introduce a secondary pollution [7]. In membrane separation technique, such as nanofiltration or reverse osmosis, "flux decline" is a common problem [8]. These technologies are usually uneconomical for high flow rate treatments and namely for wastes containing low contaminant concentrations [9].

By application of voltage (or current), electrocoagulation (EC) process generates metallic ions, which associate with the OH⁻ produced at the cathode; the generated metal hydroxides have high sorption capacity, and favor the removal of impurities into solids that are referred to as flocs.

The simultaneous generation of cathodic gas (H₂) assists the electroflotation of the flocs [10]. EC process may be involved in the treatment of industrial wastewaters because of its simplicity and versatility; it is safe, operates under ambient conditions and it is not harmful to the environment [11]; it could be used [12] for efficient reducing or removing a large variety of pollutants from industrial effluents (food processing, textile industry, . . .). Moreover, EC appears efficient for the treatment of potable water [13],

^{*} Corresponding author at: Laboratoire de Génie Chimique, Université Toulouse III-Paul Sabatier, Bât. 2RI, porte 126, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9, France.

E-mail address: tzedakis@chimie.ups-tlse.fr (T. Tzedakis).

¹ http://lgc.cnrs.fr, http://www.univ-tlse3.fr/, http://www.fsi.univ-tlse3.fr.

Nomenclati	ure			
C_0 and C	Initial and temporal concentrations (kg/m ³)			
COD	Chemical oxygen demand			
Е	Electrode potential (V) or electrical energy			
	consumed per volume of the dye solution			
	treated (kWh/m ³)			
EC	Electrocoagulation process			
EDTA	Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid			
	$(C_4H_4N_2O_4)^{4-}$			
F	Faraday constant (96500 C/mol)			
I, İ	Applied current or applied current density (A or A/m^2)			
IED	Inter-electrode distance (m)			
l	Solution thickness for absorption spectra (m)			
k_j and $k_{app.j}$	Kinetic and apparent kinetic rate constant for			
	specie j			
K_j	Complexation or adsorption equilibrium con-			
N	stant for step j			
IVI	Molar mass (kg/mol)			
I_j \mathbf{p}^2	Correlation coefficient			
RI	Obmic drop of the electrolytic solution in the			
KI	interelectrode space			
SCE	Saturated calomel electrode			
t	Time/duration of the electrolysis (s)			
V	Volume treated of the waste solution (m ³)			
CV	Crystal violet, or gentian violet, or triaryl-			
	methane or $C_{25}H_{30}N_3Cl$, here also noted AN_3			
_	CI			
Z _{AI}	Al valence of the electrons exchanged number			
Greek letter	s			
$\alpha \beta$ Stoic	- hiometric factors and/or reaction kinetic orders			
ΔV Elect	rochemical cell voltage (V)			
ϵ Mola m^{-1}	r absorptivity or extinction coefficient (m ³ mol ⁻¹			
n_a , n_c Anod	lic and cathodic overvoltages (V)			
λ Wave	elength (nm)			
φ _c Farac	laic efficiency = $\frac{loss in the Al mass}{MM}$			
φ. Volume	Volume of the solution chemically treated in the bulk			

Interelectrodes volume

 χ Ionic conductivity (S/m)

arsenic removal [14], fluorine removal from underground and waste waters [15], treatment of levafix orange textile dye solution [16], and alcohol distillery wastewater [17]. Zhian demonstrates that electrocoagulation allows decolorization of effluents containing heavy dyes like acid red 88 and leads to a removal efficiency close to 100% [18].

Due to the complexity of the reactions in the electrocoagulation systems, the kinetic parameters of the various steps involved, are relatively difficult to determine, leading to uncertainties in the design and scale-up of industrial chemical reactors. To the best of our knowledge, kinetic modeling of electrocoagulation processes has been little investigated. Recently, Carmona has developed a model to predict the treatment of oil suspensions [19]; the adsorption equilibrium of organic matter on aluminum hydroxide was modeled using three kinetic equations. Lapicque propose a phenomenological model for treatment of industrial wastewater by electrocoagulation and based on global complexation equilibrium between Al^(III) species and the pollutants [20].

Ching-Yao Hu [21] proposes a variable order kinetic (VOK) model, derived from the Langmuir equation to express the kinetics of the fluoride removal reaction. The VOK model considers homogeneous kinetic aspects, adsorption isotherm and variation of the absorbent mass during the electrocoagulation process; unfortunately, it uses adsorption isotherms laws 'at the equilibrium' to treat dynamic systems.

Kushwaha [22] applies electrocoagulation to treat dairy wastewater; it uses a 'multi-response' optimization technique to find the optimum values of operational parameters namely current density, pH, and provide values of the energy consumption associated to the COD abatement.

This present study investigates decolorization of the crystal violet (CV) dye solution by electrocoagulation method. CV is a cationic dye, widely used as a purple dye for textiles and also to dye paper [3]. The performances of electrocoagulation method to remove this dye have been evaluated using aluminum sacrificial anode as precursor of the coagulant. Furthermore, the effect of the various operating parameters has been experimentally optimized, and the results were applied i) to increases the knowledge of the mechanism of the overall process, and ii) to propose a model (associating electroregeneration and coagulation/complexation-adsorption) that could make reliable prediction of the efficiency of the electrocoagulation method at industrial scale.

2. Materials and methods

2.1. Characteristics of crystal violet

Crystal violet (CV) or gentian violet is a triarylmethane dye ($C_{25}H_{30}N_3Cl$, 407.98 g/mol, structure indicated in Fig. 1a). When dissolved in water ($\sim 4 < pH < \sim 10$), the dye has a blue-violet color with an absorbance maximum at 592 nm (Fig. 1c) with an extinction coefficient of 87000 (mol L⁻¹)⁻¹ cm⁻¹; spectra recorded at various pH in this range (not provided here) show that the molar absorptivity does not significantly ($\Delta \epsilon < 5\%$) changes against the pH. At pH 1.0, the dye is blue/green with absorption maxima at 420 nm and 620 nm, while in a strongly acidic solution (pH = -1), the dye is yellow with an absorption spectrum maximum at 420 nm (Fig. 1b).



Fig. 1. (a) Structure of crystal violet; (b) absorption spectra for crystal violet in acidic solution [23]; (c) experimental absorption spectra for crystal violet in water [24]; (d) aqueous solution of the crystal violet containing NaCl 0.1 M after electrolyses (present study, various conditions).

Different colors are the result of the different charged states of the dye molecules. In the yellow form, all three nitrogen atoms carry a positive charge, while the green color corresponds to a form of the dye with two of the nitrogen atoms positively charged. At neutral pH, both extra protons are lost to the solution, leaving only one nitrogen atom positively charged [23,24].

CV hydrolyzes relatively slowly in alkaline media and results in the formation of the colorless carbinol, according to the kinetic law [25]:

$$-d[CV^+]/dt$$
 = (10^{-7}_{(s^{-1})} \times a_{H2O} + 0.194 $_{(\mbox{ mol-1s-1})} \times [OH^-]) \times [CV^+]$ at 298 K

Nevertheless, for both the highest CV concentration and pH involved in this study, less than 0.1% of CV was hydrolyzed during the time of the runs, so this side reaction will be neglected.

2.2. Experimental-Apparatus-Electrodes reactions

All the electrocoagulation experiments were conducted using an undivided cell equipped with an aluminum and a stainless steel plates ($2cm \times 3cm \times 2mm$ for each) and the system operates in the batch mode (Fig. 2(i)). The electrolyzed volume is 0.1 L for all runs, and a VoltaLab PGZ 100 potentiostat was used to power the cell.

The effect of the various operating parameters was examined in the following domains:

- $3 \le pH_{t=0} \le 10$ (adjusted using NaOH or HCl and a Hanna pHmeter); $0.9 \le \chi_{t=0, in mS/cm} \le 4.3$ (adjusted using a Hanna conductimeter and NaCl at concentrations ranging from 0.1 to 1 g/L, and also acting as supporting electrolyte);
- $100 \le i_{in} \ _{A/m}^2 \le 250$ (assuming an electro-active surface of $2 \times 0.02^* 0.03 \ cm^2$ for each electrode);
- 5 ≤ [CV]_{t=0}, in mg/L ≤ 200 (determined at 592 nm using an UV-visible 'Specord 250 Plus' device).
- $0.25 \leq$ interelectrodes distance IED_{in cm} \leq 1.5;

After each experiment, electrolyzed solutions were filtrated (PTFE 13MM 0.45 μ M/PP) and the dye removal efficiency X = 1 – (*VC*]_{after electr.}/[*VC*]_{t=0}) was estimated.

The spectroscopically determined concentrations of the residual dye in the electrolyzed solutions were periodically validated by the measurement of the chemical oxygen demand of the residual solution after filtration.

Aluminum, used as sacrificial anode, provides the Al³⁺.

$$Al \leftrightarrow Al^{3+}_{(aa)} + 3e^{-} \tag{R1}$$

Water reduces on stainless steel cathode, producing gaseous hydrogen and hydroxide ions (R2).

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^-_{aq} + H_{2(g)} \tag{R2}$$

According to the pH the electro generated Al^{3+} is converted into aluminum hydroxide (R3-a) and/or (R3-b), the coagulant used in EC [22,26].

$$Al^{3+}{}_{(aq)} + 30H^{-} \leftrightarrow Al(0H)_{3}$$
 (R3 - a)

$$Al_{aq}^{3+} + 3H_2 O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$$
 (R3 - b)

Combination of reactions (R1) and (R3-a), leads to the overall electrochemical reaction (R4)

$$2Al + 6H_2 O \leftrightarrow 3H_2 + 2Al(OH)_3 \tag{R4}$$

On the basis of this reaction scheme, the EC occurs globally, without changes neither of the pH, nor of the ionic strength in the bulk (far to the interelectrode space); nevertheless, these parameters change during the electrolysis close to the electrodes surfaces and significantly affect the EC performances.

The coagulant $(Al(OH)_{3(s)})$ interacts with charged (or not charged) species of dye and adsorbs them; in fact, during the EC process, CV contributes to neutralizing the surface charges of the dispersed particles of $Al(OH)_{3(s)}$, allows the reduction of the interparticles repulsion, and thus enhances their agglomeration (the Van der Waals attraction predominates). The consequence is that flocs appear depending on the reaction (R5).

$$\alpha \operatorname{Al}(OH)_3 + \beta \operatorname{dyes} \operatorname{molecules} \leftrightarrow \operatorname{flocs}$$
(R5)

It is claimed that the EC limiting phenomenon which controls the pollutant removal, is its adsorption and entrapment into the aluminum hydroxide formed [27]; note that, the produced gaseous hydrogen contributes to bring flocs on the liquid surface enabling their flotation [26].

3. Results

3.1. Preliminary experiments

3.1.1. Anodic voltammograms obtained on the Al

Fig. 2(ii) presents typical current-potential curves obtained on aluminum anode. The curve (a) shows that in NaCl solution oxidation of the aluminum arises at \sim -0.5 V/SCE. This potential decreases or around 250 mV in presence of CV, probably because a



Fig. 2. (i): Schematic representation of the electrochemical reactor used to carry out EC studies; 0.25cm \leq IED (interelectrode distance) \leq 1.5 cm. (ii) current-potential curves obtained with the aluminum plate anode. pH_{t=0} = 5.4; r = 0.3 V/min; (ii-a) NaCl 1 g/L; (ii-b) [CV]_{t=0}=0.1 g/L in NaCl 1 g/L electrolyte.

certain complexation of the anodic products (Al^(III) and its oligomers, see next sections) by the dye. The consequence is that the CV facilitates the Al^(III) removal from the electrode and this imply that both the alumina formation and also the passivation/ deactivation of the anode, were avoided.

3.1.2. EC preliminary runs-Effect of the pH

The pH is a key factor in electrochemical and chemical coagulation processes; under certain conditions, various complexes and polymeric compounds were formed via hydrolysis and polymerization reactions of the electrochemically dissolved Al^(III) [22,28–30].

Hence EC experiments were conducted to study the effect of the pH on the CV removal; the results obtained, for an initial concentration of 100 mg/L, are shown in Fig. 3, which presents the temporal evolutions of both the residual free-CV concentration, and the pH (inset) during EC experiments.

Whatever the initial pH of the solution, it stabilizes at around 8.5 after 5 min of treatment. The water reduction (R2) does

characterized by their lower affinity i) to fix the CV, and ii) to be adsorbed on the existing flocs.

3.1.3. Reaction scheme for CV coagulation

The crystal violet structure has three nitrogens bearing free doublets that may act as electron donors to the aluminum hydroxide. Moreover, the quaternary protonated amino group could interact with oxygen of the negatively charged aluminum hydroxide particles. In addition, as previously mentioned [22,29,30], $Al^{(III)}$ may react with OH^- to form various oligomeric species e.g. $Al_6(OH)_{15}^{3+} Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$, to finally be transformed into an endless linked chain, structured as indicated in reaction (R6). This polymer ($Al(OH)_3$)_n acts as a coagulant and fixes CV molecules; consequently, one or more molecules of CV could interact with 1 molecule of aluminum hydroxide and the expected aim is to determine this number and also to evaluate how interaction occurs between CV and OH^- or CV and the Al(III) atom. The following general scheme can be proposed (AN_3 * Cl^- represents the CV).



generates a constant production of hydroxides ions; they diffuse to the bulk and also to the anodic compartment, to precipitate the aluminum hydroxide; the initial period (\sim 5 min) corresponds to the time required to establish the steady state between aluminum oxidation and aluminum hydroxide formation/polymerization, a step of which 'the steady state' pH appears to be 8.5; the electrocoagulation process is characterized by a buffer effect.

The CV concentration continuously decreases during 15 min' electrolysis, for all the pH; at a constant electrolysis time, for both initial pH values, lower than 5 or higher than 6, the crystal violet removal efficiency decreases. The optimum removal rate (65% at 15 min) was obtained for the natural pH (5.4) of the CV solution.

15 min) was obtained for the natural product $\varphi_c = \frac{n_{Al}(III)_{realy produced}}{n_{Al}(III)_{theoretically produced}} = \frac{10 \text{ sin the Al mass}}{1_{applied \times t \times M_{Al}/(3 \times F)}}$ was evaluated at the end of each experiment (by weighing the aluminum plate anode before and after treatment) and obtained values were higher than >95%.

The effect of the initial pH on the electrocoagulation process was related to the solubility of initially-formed aluminum hydroxide. At pH < 5.4 the Al(OH)₃ is hydrolyzed and monomeric species $((Al_{\lambda}(OH)_{3\lambda-\mu}^{\mu+})$ such as Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺ appear; they are able [29,30] to adsorb on particles that have (at the least at the beginning of the electrolysis) negative zeta potential [31], e.g. flocs of Al(OH)₃, leading to charge neutralization. On the other hand, a decrease in the pH leads the ionic force to increase, implying that the electrical repulsion between Al(OH)₃ particles decreases and these particles can coagulate; this leads to reduce their specific area as well as their interaction (adsorption capacity). These changes arise at the beginning of electrolysis (t < 5 min), but it is obvious that the produced adducts during this 'pH stabilization period', condition the feasibility/performance of the coagulation.

At pH ranging from 6 to 9 aluminum hydroxide precipitation arises; that may occur on the surface of aluminum hydroxide particles, or the hydroxide precipitates formed in the bulk, may attach themselves to the other particles. At pH values higher than 9, the aluminates ions, $Al(OH)_4^-$, become the predominant species,

3.2. Experimental optimization of the operating parameters

Various EC runs were achieved, to determine the optimal operating parameters, allowing a rapid and low cost dye removal process to be proposed. Galvanostatic operations were carried out here, expecting to control the Al^(III) produced flux and also to overcome the cancellation of the current by an eventual passivation of the anode by an alumina deposit. Typical values



Fig. 3. Temporal evolutions of the residual free-CV concentration during EC runs on CV's aqueous stirred solutions. [CV]°=0.1 gL⁻¹; $\chi_{(NaCI)}$ = 4.27 mS/cm; i=250A/m²; inter-electrode distance (IED)=0.5 cm. Inset: Temporal evolutions of the pH for the same EC runs.

 $\begin{array}{c} (1) \clubsuit : pH_{(t=0)} = 3.0; (2) \blacktriangle : pH_{(t=0)} = 5.0; (3) \bigstar : pH_{(t=0)} = 7.0; (4) \clubsuit : pH_{(t=0)} = 9.0; (5) \bigstar : pH_{(t=0)} = 5.43 \ (natural pH); (6) \blacksquare : pH_{(t=0)} = 10.0. \end{array}$



Fig. 4. Temporal evolutions of the residual concentration of the 'free' CV during EC operations carried out at various initial concentrations of CV. i = 250A/m²; pH_{t=0}=5.4.

IED = 0.5 cm; Stirred solution; χ = 4.27mS/cm; [CV]_{t=0} in mg/L respectively: 1∎:5; 2 :20; 3 : 40; 4•: 100; 5∎: 150; 6 χ : 200.

of the reactor voltage (ΔV) during electrolyses were in the range 5–15 V, as function of the applied current density, the CV concentration and the pH; furthermore this voltage may also affected by the presence of both flocs and H₂ bubbles, both contribute to increase the electrical power dissipated under the Joule effect.

3.2.1. Effect of the initial concentration of the CV

Several 'fixed-duration' electrocoagulation experiments were achieved under galvanostatic conditions, varying the initial concentration of the CV, in the range 5–200 mg/L. The expected aims are i) to get information on the temporal decrease of the CV concentration in order to propose a coagulation simplified mechanism, ii) to deduce the equations describing the EC rate and to use them to model the system and to write a predictive tool for the dye coagulation rate. Fig. 4 indicates the temporal evolution of the residual concentration of the CV (spectroscopically determined as indicated above). For all runs this concentration

decreases over time, meaning that flocs were continuously created and precipitated.

To check if the adsorption step is slow and limits the overall process, simplified kinetic analysis was performed, considering the reaction (R5) as a simple reaction obeying to the Van t'Hoff laws, and assuming the quantity of the produced $Al(OH)_{3(s)}$ to be constant (even if it is continuously produced by the anode oxidation) and without effect on the coagulation rate.

The integration of the kinetic equation (E1) of the reaction (R5), provides the temporal evolution of the residual concentration of CV in the suspension

$$-(1/\beta) \ dC/dt_{(\text{in mg/L/min})} = k \times C^{\beta}(\text{in mg/L}) \times [\text{Al}(\text{OH})_3)]^{\alpha}_{(\text{in mg/L})}$$
(E1)

None, neither first $(\ln[CV] = f(t))$, nor the second (1/[CV]=f(t)) or third $(1/[CV]^2 = f(t))$ kinetic orders correctly fit the experiments for the various runs (results not showed). This indicates that complexation (or adsorption) kinetic was not the only limiting phenomenon, electrogeneration of the Al³⁺ and/or production of the corresponding oligomers/polymers of the aluminum hydroxide also limit the overall process. This fact was also claimed by Mameri, which shows that in the electrocoagulation process, the concentration of the produced Al^(III) is a limiting factor for the formation of flocs [32]. For example in the case of the removal of fluoride from drinking water (i=200A/m²) the adsorption reaction (complexation in fact to AlF₆³⁻) is rapid! A more complete theoretical analysis of these experiments will be performed in the next sections.

3.2.2. Effect of the inter-electrode distance (IED)

For EC processes carried out under galvanostatic conditions, the IED does not affect (theoretically) the produced flux of $\mbox{Al}^{(\mbox{III})},$ it affects the required voltage and consequently the energy consumption for electrolysis, especially when the conductivity is low. Fig. 5 shows experimental results of the temporal evolution of the CV removal rate against the IED in the range of 0.25-1.5 cm; for all electrolyses the residual concentration of CV decreases in the bulk; furthermore, at constant electrolyses times, the CV removal the IED rate versus (or also versus the ratio $\varphi_{v} = \frac{\text{Volume of the solution 'chemically' treated in the bulk}}{\text{Interelectrodes volume}}) \text{ exhibits peak-shaped}$ curves (Fig. 5b), which present a maximum for an IED from 0.5 to 0.6 cm (or a ϕ_v from 30 to 35). In addition to the effect on the



Fig. 5. Results of EC runs on 'CV's aqueous stirred solutions' carried out at various IED. [CV]° = 100 mg/L; χ_{NaCl} = 4.27mS/cm; pH_{t=0}=5.4; i = 250A/m². (a): temporal evolution of the residual concentration of the CV free in the bulk; IED respectively in cm: (1)×: 1.5; (2) : 1.0; (3) : 0.5; (4) : 0.25. (b): Coagulated concentration of CV dependence on the interelectrode distance (or the volumes ratio ϕ_v), for constant electrolyses durations (results extracted from, a). (5) : 5 min, ([CV]_{coagulated} (mg L⁻¹) = 3.10⁻³ × ϕ_v^3 - 0.002 × ϕ_v^2 + 1.965 × ϕ_v - 18.8).

(6) (10 min, ([CV]_{coagulated} (mg L⁻¹) = $6.10^{-3} \times \varphi_v^3 - 0.112 \times \varphi_v^2 + 5.971 \times \varphi_v - 38.3$);

(7) **••** 15 min, ([CV]_{coagulated} (mg L⁻¹) = $8.10^{-3} \times \phi_v^3$ - $0.125 \times \phi_v^2$ + $6.195 \times \phi_v$ -28.4).

energy consumption, the IED also affects the stirring of the solution located between the anode and the cathode, and consequently the uniformization of the operating parameters. For low IED distances (0.25 cm), the dispersion of the flocs from the IED space to the bulk, appears more difficult, flocs remain in the IED and cause sidereactions (for ex. accumulated hydrogen oxidation on the Al anode) to take place, leading to the decrease in the CV removal rate.

For IED greater than 0.5 cm, a decrease in the CV removal rate is due to a longer time required for electrogenerated $AI^{(III)}$ to meet OH^- ions and to react with them (longer distance to diffuse) thus different forms of oxygenated aluminum could be produced and these forms were less active against the adsorption of the CV. Another explanation could be the hydrogen fraction (lower for IED >0.5 cm), is not sufficient to favor the removal of flocs from the interelectrode space; indeed, according to the studies of Prasinidis [33,34], the size distribution of the flocs is strongly conditioned by the shear-rate of the solution; in a stirred batch reactor, increasing the shear-rate amplitude causes the average floc size (obtained at the steady state e.g. balance between coagulation and dispersion) to decrease. In the present study, increasing IED enhance stirring of the solution between the two plates which is fatal to the creation of flocs.

3.2.3. Effect of the current density

Current density i determines the production of both the coagulant flux and the hydrogen bubbles, conditioning thus the size and growth of the flocs and consequently the efficiency of the EC. Fig. 6(a) shows the experimental results of EC runs, carried out under various current densities from 100 to 250 A/m². At a constant i the residual concentration of CV decreases over time. Moreover for a constant electrolysis duration, this concentration also decreases when the applied current increases.

For reaction times of 15 min, the coagulated concentration of CV increases from 19 to 65% when i increases from 100 to 250 A/m², which corresponds to the expected behavior (i ↗, flux of Al^(III)↗, [CV]free decreases↓ Fig. 6-b (extracted from 6-a), shows the dependence of the coagulated concentration of the CV, for constant electrolyses times versus the applied current density; curves exhibit a no linear evolution. Oxidation of aluminum takes place under activation limitation, there are neither nor mass transfer limitation nor side reactions (no oxidation of water, nor for chloride; the complexation of Al(III) by CV does not introduce limitation but accelerate the reaction). This implies that the whole applied current was used to oxidize Al. Assuming the coagulation as 'instantaneous' (and also limitation of the process caused by the

Al oxidation) then, it would be expected a linear correlation $[CV_{in}] = f(i)$, exhibiting a slope equal to one. The 'no-linear' variation obtained (see equations on the caption) clearly demonstrates that the coagulation reaction (R5) is not instantaneous; limitation of the overall process, caused by both the anodic generation of the adsorbent and also by its coagulation reaction. Furthermore, curves [Coagulated CV] = f(i) could be assumed as linear for i > 100A/m²; in this case they exhibit slopes higher than 1, demonstrating that the Al^(III) cumulates in the bulk before being saturated (adsorption) by the crystal violet.

3.2.4. Effect of the initial ionic conductivity

Sodium chloride is used to regulate the conductivity of the solutions to be treated by electrocoagulation. Fig. 7 shows the results obtained for various electrocoagulation sets, performed using NaCl concentrations in the range of 0.2–1.0 g/L under galvanostatic conditions. The residual concentration of the CV, free in the bulk, decreases over time for all the experiments (Fig. 7(a)), more significantly for higher conductivities.

Furthermore, at constant durations of electrolysis, this concentration also decreases when the conductivity of the solution increases and these results clearly indicates a strong dependence of the ionic conductivity on the dye coagulation rate. As an example, for 15 mins' electrolysis, the coagulated concentration of CV increases from 35 to 65% when χ increases from 0.9 to 4.3 mS/ cm. (Fig. 7(b)). Canizares study the electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, and claims a 'strong influence of the pH' and 'no influence of the supporting electrolyte' on the dissolution of Al which appears to solely depend on the amount of charge passed [35]. In the present study, the initial pH was adjusted, and the enhancement in the removal of the dye was only due to the increase of the chloride concentration.

Several assumptions could be proposed to explain the dependence of the removal rate to the ionic conductivity. Decreasing the electrolyte concentration enhance the migration flux of the charged species (CV, OH^- , and also of the $AI^{(III)}$ adducts).

CV will moves to the cathode and the 'negatively charged particles of the aluminum hydroxide' (i.e. oligomers, polymers and flocs) move to the anode. Moreover, the mobility values of these species are very different (solid particles have weak negative zeta potential, in comparison with the positive charge of the nitrogen in the CV) and the consequence is in fact their rapid separation, instead their rapprochement.

In addition, formation of the aluminum precipitates requires OH⁻, which comes from the cathode by diffusion, by convection,



Fig. 6. Results of EC operations on CV's aqueous stirred solutions, carried out at various current densities. $[CV]^{\circ}=100 \text{ mg L}^{-1}$; $\chi_{NaCl}=4.27 \text{ mS/cm}$; pH = 5.43; IED = 0.5 cm. (a): residual concentration of the CV free in the bulk against the time. $i(A/m^2)$ respectively: (1) \blacklozenge : 100; (2) \blacksquare : 150; (3) \blacktriangle : 200; (4) \thickapprox : 250.

(b): Applied current density dependence on the coagulated concentration of the CV, for constant durations of electrolysis (results extracted from Fig. 6, a).

(5) : 5 min {[$CV_{in the flocs}$] = $0.7.10^{-3} \times i^2 + 0.019 \times i$, R²=0.99};

(6) • 10 min {[[CV_{in the flocs}] = $10.10^{-4} \times i^2 + 0.013 \times i, R^2 = 0.99$ }; (7) • 15 min {[[CV_{in the flocs}] = $10.10^{-4} \times i^2 + 0.013 \times i, R^2 = 0.99$ };

(7) \blacktriangle : 15 min {[CV_{in the flocs}]_(mg/L) = 3.10⁻⁴ × i² + 0.188 × i, R²=0.99}; see units of I and C on the plot.



Fig. 7. Results of EC operations on 'CV's aqueous stirred solutions' carried out under galvanostatic conditions at various initial conductivities. $[CV]^{\circ} = 100 \text{ mgL}^{-1}$; $pH_{adjusted at t=0} = 5.43$; IED = 0.5 cm. (a): residual concentration of the CV free in the bulk against the time. $[NaCL]^{\circ}(gL^{-1})$ and $\chi(mS/cm)$ respectively: (1) \clubsuit : 0.2 and 0.9;

(2) **∞**: 0.4 and 1.76; (3) **▲**: 0.6 and 2.48; (4) **×**: 0.8 and 3.38; (5) **●**: 1.0 and 4.27.

(b): Ionic conductivity dependence on the concentration of the coagulated CV, for constant electrolyses durations (extracted from Fig. 7, a).

- (6) (c) is mice the flocs $[-6.10^{-5} \times \chi^2 63.10^{-3} \times \chi + 0.95, R^2 = 0.99;$ (7) (7) (7) (7) (7) (7) $(-6.10^{-5} \times \chi^2 10.10^{-3} \times \chi + 10.1, R^2 = 0.99;$ (8) (*) 15 min; $[CV_{in the flocs}] = 30.10^{-5} \times \chi^2 10.10^{-3} \times \chi + 18.6, R^2 = 0.99;$ (8) (*) 15 min; $[CV_{in the flocs}] = 30.10^{-5} \times \chi^2 20.10^{-3} \times \chi + 18.6, R^2 = 0.99;$

and as function of the Cl⁻ concentration, by migration. Increasing the OH⁻ migration flux, appears to be favorable to the aluminum hydroxide formation but unfavorable to the coagulation (CV/solid aluminum hydroxide particles), because to high migration flux of the CV to the cathode.

Note that, at constant current density, the decrease in salt concentration requires to increase the supplied cell voltage (ΔV) and consequently to increase the power consumption in the electrolytic cell; typically, increasing conductivity from 0.9 to 4.43 mS/cm causes the operating voltage (ΔV) to decrease from ${\sim}12\,V$ to ${\sim}5\,V.$ Nevertheless, for the lower ionic conductivity, the dissipated power remains low, $(6.10^{-4}m^2 \times 250A/m^2 \times 12V=1.8W)$ for 100 cm³ of solution) and does not lead to a significant change in temperature of the solution; this fact excludes the temperature influence for these EC runs.

In addition, an increase in the chloride concentration has two supplementary consequences, probably less important than the previous one:

- i) the complexation of electrogenerated aluminum by an excess of chloride (to leads of adducts such as AlCl_x^{3-x}) could also affects the formation of the polymeric chain acting as flocculent;
- ii) the augmentation of the ionic force, leading to the declining of the interactions between the aluminum hydroxide particles, and promoting their coagulation.

To sum up, even these results need a deeper analysis, they show that concentration of chloride favors the CV removal and a compromise has to be chosen in order to avoid the rejection of high salinity concentrations after dye removal.

3.3. Theoretical analysis of the system 'anodic oxidation/coagulation of the CV'-Proposed reaction scheme and discussion

This section develops a simplified model, based on the complete system: electrochemical oxidation coupled to the CV coagulation, and expecting to provide the simulated temporal evolution of the CV concentration, obtained on the basis of a proposed reaction mechanism.

The following assumptions were made: the coagulant (Al^(III)) is continuously electroregenerated, so the system cannot reaches the equilibrium (of complexation or adsorption) before cancellation of the concentration of the CV. The overall mechanism of the decolorization was assumed here to include reactions (R1), (R3-a) and (R5).

According to Faraday's law, the real mole number of the produced aluminum, under a constant applied current (I_{applied}) during time t is:

$$n_{Al^{(III)}realy produced} = \phi_{c} \frac{I_{applied} \times t}{Z_{Al} \times F} = \frac{mass_{Al}}{M_{Al}}$$
(E2)

where: ϕ_c the faradaic efficiency; F the faraday constant and z_{AI} the Al valence.

This quantity could be present in the following four forms in the bulk:

$$\begin{split} n_{Al^{(III)}realy produced} &= n_{Al^{3+}free} + n_{Al(OH)_3} 'oligomer(s) free' \\ &+ n_{Al(OH)_3} dissolved + n_{Al(OH)_3} inflocs \end{split} \tag{E3}$$

At the operating pH (3.5 < pH < 10), both the quantities of free Al³⁺ and free dissolved Al(OH)₃ can be neglected (log [Al $(OH)_{3dissolved} \leq -2)$ [22,26].

Taking these assumptions into account, the mole number of the Al(OH)₃ free in the bulk can be expressed as follows: $n_{Al(OH)_{3}'oligomer(s)free'} = \Phi_{c} \frac{I_{applied} \times t}{z_{Al} \times F} - n_{Al(OH)_{3}} inflocs$

The dissolved residual crystal violet moles number = $n_{\text{CV free in the bulk}} = n_{VC}^{\circ} - n_{\text{CV inflocs}}$

Assuming that α moles of Al(OH)₃ reacts with β moles of CV, the moles number of $Al(OH)_3$ in the flocs can be expressed as: $n_{Al(OH)_3 \text{ in flocs}} = \frac{\alpha}{\beta} n_{CV \text{ in flocs}}$.

And the
$$n_{Al(OH)_{3'}}$$
 oligomer(s) $free' = \phi_c \frac{l_{applied} \times t}{z_{Al} \times F} - \frac{\alpha}{\beta} \times (n_{VC}^{\circ} - n_{CV} free in the bulk)$

The kinetic equation of the reaction (R5) can be expressed as follows:

$$-\frac{dn_{\text{CV free in the bulk}}}{\beta V dt} = k_6 \times \left(\frac{n_{Al(OH)_{3'}} \text{ oligomer(s) free'}}{V}\right)^{\alpha} \times \left(\frac{n_{\text{CV free in the bulk}}}{V}\right)^{\beta}$$
(E4)

Taking into account the previous established molar quantities, this equation can also be written as:

$$d\frac{[\text{CV free in the bulk}]}{dt} = -\beta \times k_6$$
$$\times \left(\phi_c \frac{I_{\text{applied}} \times t}{Z_{Al} \times F \times V} - \frac{\alpha}{\beta} \times (C^\circ - [\text{CV free in the bulk}])\right) \alpha$$
$$\times \text{CV free in the bulk}^{\beta}$$

simplified as:

$$\frac{dC}{dt} = -\beta \times k_6 \times \left(\oint_{c} \frac{I_{applied} \times t}{Z_{Al} \times F \times V} - \frac{\alpha}{\beta} \times (C^{\circ} - C) \right)^{\alpha} \times C^{\beta}$$
(E5)

Where *C* and C° : The temporal and the initial concentrations of dissolved CV (mg/L) assumed to be present under the mono-protonated form.

The analytical solution of this equation, for the simpler kind of $\alpha = \beta = 1$, was available, but here the Euler method {(dC/dt=f(C,t); C_i $_{+1} = C_i + step^* f(C_i, t_i)$ was used to solve it; four different kinds were treated: i) α = β =1; ii) α =1 and β =2; iii) α =1 and β =3; iv) α =1 and β =4, for respectively 1, 2, 3 or 4 molecules of CV fixed on 1 molecule of Al(OH)₃, as indicated in (R6). Nevertheless, the electrocoagulation reaction (R5) appears more complex than an elementary reaction, obeying to the Van t'Hoff laws. Here we will assume that, even if coagulation takes place in several steps or with several solid adducts (oligomers), the rate-determining step involves one unit of solid aluminum hydroxide (alone or constituting a part of an oligo/ poly meric chain) which contains various interaction sites and simultaneously interacts with molecules of the crystal violet. Binding or adsorption on multilayers was not considered, because our assumption involves chemical interactions between the protonated nitrogen of CV and oxygen (R6) and this assumption excludes multiple/overlay chemical bounds.

Iterative calculations were achieved to determine the value of the kinetic constant k_6 that enables getting the best fit between experiments and simulation for each one of the four examined combinations of the kinetic orders.

Results were presented in Fig. 8, which **c**ompares the theoretical curves of the temporal evolution of the crystal violet concentration, with the experimental results (Fig. 4). Note that the curves do not contain experimental points for less than 5 min electrolyses, because during this period the pH changes.

Plots A-i to A-iv present calculations achieved with a fixed $[CV]^{\circ} = 40 \text{ mg/L}$. Each plot provides the value of the kinetic constant k₆ that enable obtaining the best fit for the indicated combination of the orders α and β . Analysis of these plots indicates that only the combination $\alpha = 1$, $\beta = 4$ (plot A-iv), enables correctly fitting the theoretical with the experimental curves, for a value of k₆ equal to $7.10^{-7} \text{ L}^4 \times \text{min}^{-1}/\text{mg}^4$; for all other examined order's combinations, no value of k₆ allows any satisfactory correlation between the theoretical and the experimental results.

Based on these results, it can be deduced that the electrocoagulation reaction (R5 or R6) involves 1 unit of aluminum hydroxide and 4 molecules of CV. Because the pH of all the solutions stabilizes at 8.5 after a few minutes of electrolysis (Fig. 3 inset), the more abundant form of CV in solution is the protonated form, it can be considered that these interactions occur between the protonated nitrogen and oxygen (4 molecules of VC in reaction R6).

The determined kinetic rate $(\frac{dC}{dt} = -\beta \times k_6 \times (\phi_c \frac{l_{applied} \times t}{Z_{Al} \times F \times V} - \frac{\alpha}{\beta} \times (C^\circ - C)) \times C^4)$ was validated for all the examined concentrations of CV in Fig. 4, but (for simplicity) only results for four concentrations (plot and optimum value of k_6) were reported in Fig. 8, B-i to B-iv; the agreement between theoretical and experimental results is satisfactory for all the

examined cases. Note that the effect of all the combinations of the kinetic orders was examined and the temporal evolution of the CV concentration was represented (e.g. curves/straight lines on the top of each plot), even if results of combinations $\alpha = \beta = 1$; $\alpha = 1$, $\beta = 2$; $\alpha = 1$, $\beta = 3$ are no satisfactory.

The values obtained for the kinetic constant k_6 appear to be dependent on the initial concentration of CV. The plot of Fig. 8 (C) provides the logarithmic evolution of the theoretical value of k_6 (iteratively determined, for α =1, β =4 and each CV initial concentration), as a function of the initial concentration of the CV.

$$\kappa_6 = 1.107 / ([CV]^{\circ})^{\sim 4} \tag{E6}$$

The linear correlation obtained (caption of Fig. 8), leads to the equation (E6) which provides the dependence of the k_6 with the initial concentration of CV. Increasing the initial concentration of the crystal violet leads the electrocoagulation rate to decrease by 'four orders'. Following these results it may be proposed a more realistic reaction mechanism than this used for simulation: For Al (OH)₃ production, reactions (R2) and (R3-a) were considered. Alumina formation was excluded on the basis of §3-1-1, Fig. 2, ii.

$$\lambda Al(OH)_{3} \leftrightarrow oligomer(Al(OH)_{3})_{\lambda}$$
(R7)

$$\xi(Al(OH)_3)_{\lambda} \leftrightarrow polymeric chain\{Al(OH)_3\}_{\lambda * \xi}$$
 (R8)

$$oligomer(Al(OH)_{3})_{\lambda} + \psi VC \leftrightarrow \lambda Al(OH)_{3} - VC_{\psi}$$
(R9)

polymeric chain{ $Al(OH)_3$ }_{\lambda * \xi} + 4\lambda \xi dyes molecules \leftrightarrow flocks (R10)

The decrease in the kinetic constant with the initial violet concentration could be due to the following reasons:

- Aluminum hydroxide molecules creates oligomers (R7) before becoming a long polymeric chain (R8) these oligomers react with the CV (one or more molecules/Al atom), depending on the reaction (R9) but the resulting complexes do not easily associate to create flocs, thus increasing the CV concentration favors the reaction (R9) and disadvantages the reaction (R10). Reaction (R10) assumes that the main process involves according: first the creation of the polymeric chain of the coagulant, and secondly the interaction with the dye molecules.
- Adsorption isotherm models were used classically to describe electrocoagulation; nevertheless, interactions between CV and aluminum hydroxide could be considered as complexation type reactions. If the analogy with the adsorption of CV on the aluminum hydroxide could be made, we suggest the following mechanism to explain the dependence of k₆ on the CV initial concentration: Existence of at least four different oligomers of the aluminum hydroxide [22] and interactions of the CV with each oligomer (R9). Assuming 'a unique interaction' between the CV and each oligomer, followed by the association of the resulting complexes 'oligomer-CV'(assumed as the step controlling the overall rate) leading to the flocs creation, then the equation (E7) could be put forward to describe the overall coagulation rate [36].

$$r = k \times K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4 \times (n_{Al(III)}/V) \times [CV]^4 / \{(1 + K_1[CV]) \times (1 + K_2[CV]) \times (1 + K_3[CV]) \times (1 + K_4[CV])\}$$

$$(E7)$$

where: K_j and k are respectively the complexation constant of the association of the oligomer j with the CV and the kinetic constant of the reaction of the complexes 'oligomers-CV' to create flocs.



Fig. 8. Comparison between simulated and experimental results.

 $\textit{Top:} \ [\mathsf{CV}]^{\circ}=40 \ \mathsf{mg/L:} \ (\mathsf{A}-\mathsf{i}) \ \alpha=\beta=1; \ (\mathsf{A}-\mathsf{i}\mathsf{i}) \ \alpha=1; \ \beta=2; \ (\mathsf{A}-\mathsf{i}\mathsf{i}\mathsf{i}) \ \alpha=1; \ \beta=3; \ (\mathsf{A}-\mathsf{i}\mathsf{v}) \ \alpha=1; \ \beta=4.$

Bottom, B-i to B-iv: $[CV]^{\circ}$ in the range of 150–5 mg/L. Optimal value of k₆ for α = 1; β = 4.

Bottom C: Logarithmic evolution of the iteratively determined k₆ versus the initial concentration of the CV (for all the [CV] $^{\circ}$ examined in Fig. 4); ln k₆ = $-3.899 \times \ln [CV_{/mgL}-1]^{\circ} + 0.1018$; R² = 0.998.

This mechanism could be reasonably considered, since the flocsize distribution requires sufficient time to reach steady state (reflecting the balance between coagulation and fragmentation [33,34]); furthermore the floc-size distribution is strongly conditioned by the applied shear rates, here controlled by the IDE (or ϕ_v), the H₂ production rate (thus the applied current) and the stirring of the solution.

As a function of the complexation constant K_j values (or the coverage ratio if adsorption instead complexation is considered), the equation (E7) may be simplified and lead to an inversely proportional relation between the kinetic constant (k_6) and the exponent 4 of the CV concentration, which justifies the obtained relation (E6).

Indeed, assuming significant affinity of the CV against the oligomers, each term in the denominator can be simplified by only keeping the product $K_j[CV]$ and neglecting 1; thus equation (E7) becomes $r=\{k/[CV]^4\} \times (n_{Al(III)}/V) \times [CV]^4$, where the term $\{k/[CV]^4\}$ was previously assumed as constant (k_6) for the iterative calculations. In this assumption, the term $\{k/[CV]^{\sim 4}\}$ is of course 'no constant' during the coagulation advancement/decrease of the CV concentration, and this could partially explains the exponent 3.8 instead of 4.

3.4. Cost of the EC treatment

The electrical energy and the electrode material have been taken into account as a major part in the calculation of the operating cost, comparatively to the cost of chemicals, and the simple separations steps required (sludge dewatering and disposal).

- Typical values are:
- the electrical energy required to remove 70% of CV at 100 mg/L from 0.1L waste solution:

 $E_{(kWh/m3)}=\Delta V \times I \times time/(X_{EC} \times [CV_{kg/L}]^{\circ} \times V) = 27kWh/kg$ of CV in 10 m³ of waste solution, a value which can be reduced using a more sophisticated reactor.

 - cost of Al consumed to treat 10 m³ of waste solution containing 0.1 g/L of CV:

Al price $\times\,I \times time \times M_{Al}/(z_{Al} \times F \times X_{EC} \times [CV_{kg/L}]^{\circ} \times V) \sim 9~$ US \$/kg of CV

 sludge produced: 1.79 kg of Al flocs containing 1 kg of CV and salinized water, and this step requires a simple 'macro-filtration' operation.

Note that this process produces gaseous hydrogen constituting a valuable product.

4. Conclusion

This study was a first step to improve the knowledge regarding the mechanism and the modeling of the kinetics of crystal violet removal by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode and stainless steel as cathode. The EC method applied in this study provids a sensitive, rapid and reliable technique for the removal of the CV. Its effectiveness was indeed demonstrated for initial concentrations of CV in the range from 5 to 200 mg/L; a color reduction greater than 70% (simultaneous to the organic matter corresponding decrease) was observed for 15 min' electrolyses and a complete removal was obtained for reaction times of about 1 h. The experimental optimization of the system allows the selection of the required operating parameters to maximize the removal yield; in particular the current density (250 A/m^2) , the interelectrode distance (0.5 cm) and the ionic conductivity regulated by the NaCl concentration (1 g/L). Note that a surprising result (we are not able to rigorously explain its physical meaning at this time) concerns the pH effect: even if after few minutes (3-5 min) of electrolysis, the pH of the solution stabilizes to around 8.5, the initial pH of the CV solution significantly influences the electrocoagulation rate as well as its removal yield, optimal values being obtained at the natural pH = 5.4. Both the acid/base equilibria and the initial kinetics of the Al(OH)₃ polymerization could be significantly affected by the initial pH of the waste and disadvantage the process performances.

Simple kinetic analyses clearly demonstrate that fixation of the CV (complexation/adsorption) is not a unique phenomenon which conditions the electrocoagulation rate; electrogeneration of Al^(III) and a certain polymerization of the aluminum hydroxides also affect this process.

A more complete theoretical analysis, that correlate well with experiments, has demonstrated that in the coagulation reaction 4 molecules of CV associate (mainly by chemical binding than physical adsorption) with one unit of the aluminum hydroxide contained within oligo/poly-meric chains.

This study demonstrates that the association of CV with various oligomers of the coagulant was also possible and contributes to reduce the overall rate of the EC process. At this stage of the investigation, the simple proposed model, taking into account the applied current and the CV concentration, enables the prediction of the temporal evolution of the coagulated dye and its removal rate. Furthermore, a deeper investigation is required to model the effect of both the pH and ionic conductivity, and this will constitutes the next step of this study.

To sum up direct extrapolation of this chipper process on an industrial scale could be easier to carry out; moreover this same approach can be used for the treatment of other dyestuffs or in general for the modeling of any electrocoagulation process.

Acknowledgements

The authors would like to thank: i) the Ministry of National Education and Research of the Republic of Senegal for financially supporting this research under Impulse Fund for Scientific and Technical Research; ii) the Paul Sabatier University (UT III Toulouse) for financially supporting this research at the chemical engineering laboratory; iii) Thanks are also due to Sophie Chambers for checking the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.002.

References

- [1] P. Sine, Synthetic Dyes, West Ed. Rajat Publications, New Delhi, 2003.
- [2] N. Daneshvar, A.R. Khataee, N. Djafarzadeh, The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 1788–1795.
- [3] D. Ghosh, C.R. Medhi, H. Solanki, M.K. Purkait, Decolorization of crystal violet solution by electrocoagulation, J. Environ. Prot. Sci. 2 (2008) 25–35.
- [4] S.K. Dubey, P. Srivastava, A. Verma, R. Anita, Solar photo-catalytic treatment of textile wastewater for biodegradability enhancement, Int. J. Environ. Eng. 1 (2) (2009) 152–164.
- [5] R.K. Wahi, W.W. Yu, Y.P. Liu, M.L. Meija, J.C. Falkner, W. Nolte, V.L. Colvin, Photodegradation of Congo red catalyzed by nanosized TiO₂, J. Mol. Catal. A 242 (2005) 48–56.
- [6] N. Daneshwar, A. Oladegarazope, N. Djafarzadeh, Decolorization of basic dye solutions by Electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters, J. Hazard. Mater. B129 (2006) 116–122.
- [7] A.F. Alshamsi, A.S. Albadwawi, M.M. Alnuaimi, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Comparative efficiencies of the degradation of crystal violet using UV/ hydrogen peroxide and Fenton's reagent, Dyes Pigm. 74 (2007) 283–287.
- [8] (a) M.K. Purkait, S.S. Vijay, S. DasGupta, S. De, Separation of Congo red by surfactant mediated cloud point extraction, Dyes Pigm. 63 (2) (2004) 151–159; (b) M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De, Resistance in series model for micellar enhanced ultrafiltration of eosin dye, J. Colloid Interface Sci. 270 (2004) 496– 506.
- [9] Z.U. Rehman, I.H. Farooqi, S. Ayub, Performance of biofilter for the removal of hydrogen sulphide odour, Int. J. Environ. Res. 3 (4) (2009) 537–544.
- [10] P. Canizares, F. Martinez, M.A. Rodrigo, C. Jiménez, C. Saez, J. Lobato, Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dyepolluted wastewaters and oil-in-water emulsions, Sep. Purif. Technol. 60 (2) (2008) 147–154.
- [11] N. Maximova, O. Dahl, Environmental implications of aggregation phenomena: current understanding, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 11 (4) (2006) 246–266.
- [12] M. Kobya, H. Hiz, E. Senturk, C. Aydiner, E. Demirbas, Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, Desalination 190 (2006) 201–211.
- [13] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water, Water Res. 18 (1984) 1355–1360.
- [14] P.R. Kumar, S. Chaudhari, K.C. Khilar, S.P. Mahajan, Removal of arsenic from water by Electrocoagulation, Chemosphere 55 (2004) 1245–1252.
- [15] K.V. Drondina, I.V. Drake, Electrochemical technology for fluorine removal from underground and waste waters, J. Hazard. Mater. 37 (1994) 91–100.
- [16] M. Kobya, E. Demirbas, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 132 (2006) 183– 186.
- [17] Y. Yavruz, EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, Sep. Purif. Technol. 53 (1) (2007) 135–140.
- [18] H. Zhian, K. Khalipour, H. Khandani, The removal acid red 88 from aquous solution by electrocoagulation, World Appl. Sci. J. 13 (3) (2011) 558–563.
- [19] M. Carmona, M. Khemis, J.P. Leclerc, F. Lapicque, A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using electrocoagulation technique, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 1233–1242.
- [20] F. Lapicque, M. Carmona, M. Khemis, J.P. Leclerc, G. Tanguy, G. Valentin, Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: experimental investigations and an overall interpretation model, Chem. Eng. Sci. 61 (2006) 3602–3609.
- [21] Ching-Yao Hu, Shang-Lien Lo, Wen-Hui Kuan, Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, J. Hazard. Mater. 145 (2007) 180–185.
- [22] J.P. Kushwaha, V.C. Srivastava, I.D. Mall, Studies on electrochemical treatment of dairy wastewater using aluminum electrode, AIChE J. 57 (9) (2011) 2589– 2598.
- [23] J. Del Nero, A. Galembeck, S.B. Costa-Silva, J.A. Pereira da Silva, Dye incorporation in polyphos-phate gels: synthesis and theoretical calculations, Mater. Res. 6 (3) (2003) (São Carlos: On-line ISSN 1980-5373).
- [24] H. Zollinger, Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, CVH Publishers, Weinheim (Ge), 1987.
- [25] S.F. Beach, J.D. Hepworth, D. Mason, E.A. Swarbrick, A kinetic study of the hydrolysis of crystal violet and some terminal and bridged analogues, Dyes Pigm. 42 (1999) 71–77.
- [26] A. Ouerdia, Amélioration de la technique de défluorisation par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire, PhD/Thèse de la Faculté des sciences de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algeria, 2011.
- [27] M.Y.A. Mollah, P. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke, Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 114 (1-3) (2004) 199-210.
- [28] G. Chen, P.L. Yue, Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater, J. Environ. Eng. 126 (9) (2000) 858–863.
- [29] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry-Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third ed., John Wiley, New York, 1995.
 [30] J. Duan, J. Gregory, The influence of silicic acid on aluminum hydroxide
- [30] J. Duan, J. Gregory, The influence of silicic acid on aluminum hydroxide precipitation and flocculation by aluminum salts, J. Inorg. Biochem. 69 (1998) 193–201.
- [31] A. Gürses, M. Yalçin, C. Doğar, Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables, Waste Manage. 22 (5) (2002) 491–499.
- (3) (2002) 431-435.
 [32] N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by

electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, Water Res. 32 (1998) 1604–1612.

- [33] P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, Coagulation and fragmentation: universal steady-state particle-size distribution, AlChE J. 42 (6) (1996) 1612–1620.
 [34] P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, M.D. Trennepohl, G.H.M. Meesters, Coagulation and
- [34] P.T. Spicer, S.E. Pratsinis, M.D. Trennepohl, G.H.M. Meesters, Coagulation and fragmentation: the variation of shear rate and the time lag for attainment of steady state, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3074–3080.
 [35] P. Canizares, M. Carmona, J. Lobato, F. Martínez, M.A. Rodrigo,
- [35] P. Canizares, M. Carmona, J. Lobato, F. Martínez, M.A. Rodrigo, Electrodissolution of aluminum electrodes in electrocoagulation processes, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (12) (2005) 4178–4185.
- [36] J.F. Le Page, Catalyse de contact Conception, préparation, et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip, Paris, 1978 (ISBN 2-7108-0329-1).

Nom et prénoms : Maryam Khadim MBACKE **Titre de la thèse**

Conception d'un pilote d'électrocoagulation pour le prétraitement des effluents industriels au Sénégal

Design of an electrocoagulation unit for pretreatment of industrial effluents in Senegal

Résumé

Les effluents industriels présentent souvent une charge polluante colorante importante, difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace. Dans ce travail, nous avons étudié le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des effluents industriels au Sénégal.

L'électrocoagulation est une technique de traitement des eaux usées basée sur la dissolution d'anodes sacrificielles de fer ou d'aluminium. Ces métaux se dissolvent sous forme de cations métalliques qui vont former des hydroxydes de métal qui entraînent par adsorption les impuretés de l'effluent en diminuant le potentiel Zêta de ces impuretés.

Des essais en mode batch ont été effectués sur des solutions de cristal violet dans le but d'optimiser les paramètres opératoires. Le réacteur électrochimique que nous avons utilisé est constitué de deux électrodes métalliques (aluminium en anode et acier inox en cathode) planes et parallèles qui laissent passer entre elles l'effluent à traiter.

Une densité de courant de 250A/m², une distance inter-électrodes de 0,5 cm, une conductivité initiale de 4,27mS/cm et un temps de traitement de 60 min ont permis d'atteindre un taux de décoloration de 99,75% et un abattement de la DCO de 98%. Les réactions mises en jeu dans le processus ont été étudiées et la modélisation des phénomènes d'adsorption effectuée. Le modèle de cinétique d'ordre variable (VOK) en association avec l'isotherme de Freundlich a été testé avec succès sur les résultats expérimentaux.

Un réacteur continu a ainsi pu être conçu et son étude hydrodynamique a montré une association de réacteur piston et de réacteur parfaitement agité continu.

Mots clés : cristal violet, électrocoagulation, aluminium, modélisation

Summary

Industrial effluents often have a significant pollutant load coloring, readily biodegradable. Decontamination by conventional techniques proves to be ineffective in some cases. In this work, we studied the process of electrocoagulation for treatment of industrial effluents in Senegal.

The electrocoagulation is a technique of wastewater treatment based on the dissolution of sacrificial anodes iron or aluminum. These metals dissolve in the form of metal cations that will form metal hydroxides which lead to impurities by adsorption of the effluent reducing the zeta potential of these impurities.

Batch tests were carried out on crystal violet solutions in order to optimize the operating parameters. The electrochemical reactor we used consists of two metal electrodes (aluminum anode and stainless steel cathode) flat and parallel surfaces that allow them to treat the effluent.

A current density of 250A/m², an inter-electrode distance of 0.5 cm, an initial conductivity 4.27mS/cm and a 60 min treatment time have achieved a fading rate of 99.75% and a reduction of COD 98%.

The reactions involved in the process were studied and modeling of adsorption phenomena made. The kinetic model of variable order (VOK) in association with Freundlich isotherm was successfully tested on the experimental results.

A continuous reactor has been designed and hydrodynamic study showed an association piston reactor and continuous stirred reactor.

Keywords: crystal violet, electrocoagulation, aluminum, modeling