

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1. Caractéristiques des eaux usées et leurs traitements

I.1.1. Introduction

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, laquelle est fonction de son origine et peut varier dans le temps. Elle nécessite une succession d'étapes faisant appel à des traitements mécaniques, chimiques, physico-chimiques, biologiques et thermiques.

I.1.2. Définition des eaux usées

Les eaux usées sont des eaux impropres ou polluées, qui doivent bénéficier d'un assainissement ou d'une dépollution avant de pouvoir être rejetées dans la nature ou d'être utilisée par l'homme [1].

I.1.3. Origine de la pollution des eaux

On trouve quatre catégories de pollution.

I.1.3.1. La pollution domestique

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration, elle se caractérise par : des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organique, des sels minéraux (azote, phosphore), détergents.

I.1.3.2. La pollution industrielle

Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau: matière organique et graisses (industries agro-alimentaire, laiteries, textile...); hydrocarbures (raffineries); métaux (traitement de surface, métallurgie); acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...); eau chaude (circuits de refroidissement des centrales thermiques); matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

I.1.3.3. Phénomènes naturels

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de pollution (par exemple, une irruption volcanique, un épanchement sous-marin d'hydrocarbures, le contact avec des filons géologiques (métaux, arsenic, une source thermo minérale...).

I.1.3.4. La pollution agricole

Provenant des fermes ou des cultures, elle se caractérise par :

- de forte teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant :

- ✓ des engrais.
- ✓ des fumiers et lisiers (élevage).
- la présence de produits chimiques de traitement (pesticides, herbicides...).

I.1.4. Les paramètres de pollution

Les normes nationales et internationales fixent des indicateurs de pollution biologique et physico-chimique de l'eau. Les eaux usées sont des milieux extrêmement complexes, aussi se réfère-t-on à quelques paramètres pour les caractériser. Généralement exprimés en mg/L, Il existe une grande variété de paramètres indicateurs de pollution de l'eau. Il faut noter que ces paramètres peuvent être physiques, chimiques, organoleptiques ou biologiques [2].

I.1.4.1. Paramètres physiques

a. Turbidité

C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi pollutions qui troublent l'eau. On mesure la résistance qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur. La turbidité se mesure à l'aide d'un turbidimètre, et l'unité principale est le NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

b. MES (Matières en suspension)

On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluant, micro-organismes,...) qui donnent un aspect trouble à l'eau.

c. Température

La température a un impact sur tous les processus physico-chimiques et biologiques dans la nature. Elle intervient aussi dans l'efficacité de certains traitements tels que la décantation, la coagulation-floculation et la désinfection.

d. MVS (Matières volatiles en suspension)

Les matières volatiles en suspension représentent la fraction organique dite volatile de MES parce que calcinée à 550 °C. Le rapport MVS/MES indiquera l'organicité de l'effluent.

e. Conductivité

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau. Elle

est mesurée à l'aide d'un conductimètre, et l'unité utilisée est le milli-siemens/cm (mS/cm) ou le micro-siemens/cm (μ S/cm).

1.1.4.2. Paramètres chimiques

a. Potentiel d'hydrogène (pH)

Ce paramètre donne le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une eau. L'eau des cours d'eaux avoisine en général la neutralité représentée par un pH de 7. Le pH doit être compris entre 6,5 et 8,5 pour permettre la vie aquatique.

b. Oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous est un paramètre utilisé pour mesurer la qualité du milieu marin. Sa concentration est liée aux paramètres physico-chimiques et à l'activité biologique. L'oxygène dissous provient :

- La diffusion de l'oxygène en surface.
- L'aération (mouvement de l'eau).
- La photosynthèse.

c. Salinité

La salinité, *S*, définie comme la concentration en sel, également exprimée en g/kg d'eau de mer ou ‰. La salinité moyenne de l'eau de mer est de 34.5 ‰.

d. La demande biologique en oxygène (DBO)

C'est un paramètre global qui exprime la quantité d'oxygène qu'une biomasse épuratrice va consommer pour décomposer les matières organiques contenues dans l'effluent avec le concours des microorganismes (bactéries) présents dans celui-ci. Elle est généralement mesurée en 5 jours (DBO_5) en mg/L d'oxygène consommé à 20 °C.

e. La demande chimique en oxygène (DCO)

Elle représente la quantité totale de pollution oxydable. Elle correspond à la quantité d'oxygène qu'il faut fournir grâce à des réactifs chimiques puissants pour oxyder les matières (biodégradables et non biodégradables) contenues dans l'effluent.

f. L'azote (N)

L'azote peut se trouver sous forme minérale (ammoniacal, nitrate) ou organique. On a :

- **Les Nitrates (NO_3^-)** qui constituent le stade final de l'oxydation de l'azote.
- **Les Nitrites (NO_2^-)** qui constituent une étape importante dans le cycle de l'azote, ils s'insèrent entre l'ammoniaque et les nitrates.
- **L'ammoniaque (NH_4^+)** qui constitue la forme réduite de l'azote.

➤ **L'azote Kjeldahl (NTK)** qui comporte l'azote présent sous les formes organiques et ammoniacales à l'exclusion des nitrates et nitrites.

g. Le phosphore (P)

Il peut se trouver sous forme minérale ou organique. Élément indispensable à la vie des algues, la présence de phosphore entraîne un risque d'eutrophisation des cours d'eau ou des lacs, c'est-à-dire, que celui-ci peut se voir envahi par un développement excessif de la population algale.

h. Les métaux lourds

Ce sont les métaux dont le poids atomique est supérieur à celui du fer (55,845 g/mole). Ils sont pour certains très dangereux parce que potentiellement toxiques, non-biodégradables et bio-accumulables dans les chaînes alimentaires. Ils sont principalement d'origine industrielle.

I.1.4.3. Paramètres organoleptiques

a. La coloration

La couleur de l'eau peut provenir de substances minérales comme le fer ou le manganèse et/ou de substances organiques colloïdales. Les substances organiques comprennent généralement des déchets végétaux et animaux.

b. L'odeur

Dans l'eau, diverses molécules sont responsables des odeurs. Elles proviennent des composés azotés ou soufrés : (amines, ammoniacale...). Mais la molécule qui pose le plus de problème est l'hydrogène sulfuré (H_2S), qui possède une odeur caractéristique d'œuf pourri.

c. La saveur

La saveur de l'eau est due à de nombreuses molécules (fer, manganèse, le chlore actif...) et ne révèle pas si l'eau est polluée ou non. Des eaux peuvent avoir les saveurs suivantes : salée, amère, aigre.

I.1.4.4. Paramètres biologiques

La pollution est liée au surdéveloppement de micro-organismes (bactéries, virus...) ou de végétaux micro ou macroscopiques (champignons) qui provoquent un déséquilibre du milieu environnant.

I.1.5. Normes de rejets

Dans le cadre de la protection de l'environnement, du milieu récepteur et de la santé publique, les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) imposent des normes de rejet dont les valeurs des principaux paramètres de pollution sont portées sur le tableau suivant.

Tableau N° I.1. Normes Algériennes de rejet concernant les effluents industriels
(Décret n°93-160 du 10 juillet 1993)

Paramètres physico-chimiques	Unités	Valeurs maximales
Température	°C	30
pH	--	5.5 à 8.5
Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	mg/L	40
Demande chimique en oxygène (DCO)	//	120
Matières en suspension totales (MES à 105 °C)	//	30
Phosphates (PO ₄)	//	2
Cyanures (CN)	//	0.10
Aluminium (Al)	//	5
Cadmium (Cd)	//	0.20
Chrome (Cr ³⁺)	//	3.00
Chrome (Cr ⁶⁺)	//	0.10
Mercure (Hg)	//	0.01
Nickel (Ni)	//	5
Plomb (Pb)	//	1
Cuivre (Cu)	//	3
Zinc (Zn)	//	5
Fer (Fe)	//	5
Manganèse (Mn)	//	1
Huiles et graisses	//	20
Hydrocarbures	//	20
Phénols	//	0.50
Solvants organiques	//	20
Chlore actif	//	1
PCB	//	0.001
Détergents	//	2
Tensioactifs anioniques	//	10

PCB : polychlorobiphényles.

I.1.6. Conclusion

A travers les paragraphes précédents, nous avons expliqué les différentes origines de pollution de l'eau et identifié les principaux paramètres responsables de cette pollution.

I.2. Procédés de traitement

I.2.1. Introduction

Les eaux usées sont un milieu très chargé en matières polluantes nuisibles pour les êtres vivants et le milieu récepteur. Pour éviter toutes ces pollutions, l'eau usée doit être épurée avant son rejet ou sa réutilisation. Généralement trois étapes de traitement doivent être respectées pour épurer une eau usée :

- a- Le traitement primaire.
- b- Le traitement secondaire.
- c- Le traitement tertiaire [3].

I.2.2. But de traitement

- Maintien de la santé publique.
- Préservation de l'environnement.
- Récupération et réutilisation de l'eau.

I.2.3. Choix de traitement des eaux usées [4]

I.2.3.1. Biodégradabilité des polluants chimiques

Pour le choix du procédé d'épuration, on examine le rapport DCO/DBO_5 , appelé *Coefficient de biodégradabilité K*, tel que si :

- $K=1$: Pollution totalement biodégradable
- $1 < K < 1.6$: Epuration biologique très possible
- $1.6 < K < 3.2$: Traitement biologique associé à un traitement physico-chimique
- $K > 3.2$: Traitement biologique impossible.

I.2.3.2. Epuration des eaux résiduaires urbaines (ERU)

L'épuration consiste à éliminer les matières minérales et organiques en suspension et solution, ainsi qu'un certain nombre de déchets divers afin d'obtenir une eau épurée conforme aux normes de rejets. Une grande majorité de ces polluants est transférée de la phase liquide vers une phase concentrée boueuse. Une station d'épuration comporte donc des installations de traitement des eaux et des dispositifs de traitement des boues produites.

L'organigramme suivant nous résume une station des ERU.

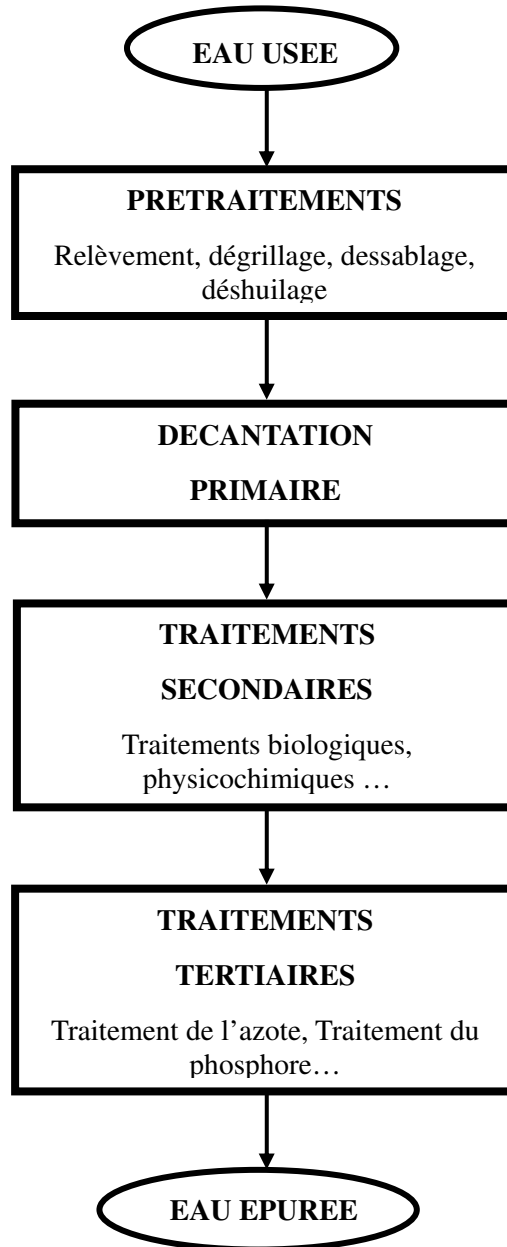


Fig. I.1. Station d'épuration des eaux usées urbaines (Traitement biologique)

a. Traitement primaire

a.1. Introduction

Les procédés du traitement primaire sont physiques, Ils sont réalisés souvent en deux parties : le prétraitement et une décantation primaire.

a.2. Le prétraitement

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers, qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et endommager les équipements. Il comporte :

- Le dégrillage.
- Le tamisage.
- Le dessablage.
- Le déshuilage et le dégraissage [5].



Fig. I.2 . Poste de prétraitement des eaux usées en tête de station d'épuration [5]

a.2.1. Dégrillage et tamisage

Le dégrillage et le tamisage permettent de retirer de l'eau les déchets insolubles tels que les branches, les plastiques, ... En effet, ces déchets ne pouvant pas être éliminés par un traitement biologique ou physico-chimique, il faut donc les éliminer mécaniquement. Pour ce faire, l'eau usée passe à travers une ou plusieurs grilles dont les mailles sont de plus en plus serrées. Celles-ci sont en général équipées de systèmes automatiques de nettoyage pour éviter leur colmatage, et aussi pour éviter le dysfonctionnement de la pompe (dans les cas où il y aurait un système de pompage) [2].

Le dégrillage est classé en trois catégories selon l'écartement entre barreaux de la grille:

- Un pré-dégrillage : espacement de 30 à 100 mm.
- Un dégrillage moyen : espacement de 10 à 25 mm.
- Un dégrillage fin : espacement de 3 à 10 mm.

Les principales fonctions du tamisage sont:

- La récupération de déchets recyclables.
- La protection de canalisations et des pompes.
- La limitation des risques de dépôts et de fermentation.

a.2.2. Dessablage

Le dessablage permet, par décantation, de retirer les sables mélangés dans les eaux par ruissellement ou amenés par l'érosion des canalisations. Ce matériau, s'il n'était pas enlevé, se déposerait plus loin, gênant le fonctionnement de la station et provoquant une usure plus rapide des éléments mécaniques comme les pompes [2].

Il existe divers types de dessableurs. On citera :

- ✓ Les dessableurs à couloir (ou canal de dessablage).
- ✓ Les dessableurs carrés.
- ✓ Les dessableurs aérés.
- ✓ Les dessableurs circulaires.

a.2.3. Déshuilage - Dégraissage

Déshuilage par écumage des graisses, c'est généralement le principe de la flottation qui est utilisé pour l'élimination des huiles. Il est important de limiter au maximum la quantité de graisse dans les ouvrages en aval pour éviter par exemple un encrassement des ouvrages, notamment des canalisations.

Le dessablage et le déshuilage se réalisent le plus souvent dans un même ouvrage : les sables décantent au fond de celui-ci tandis que les graisses remontent en surface [2].

a.3. Conclusion

En épuration des eaux usées, le traitement primaire est une simple décantation qui permet de supprimer la majeure partie des matières en suspension. Ce sont ces matières qui sont à l'origine du trouble des eaux usées.

L'opération est réalisée dans des bassins de décantation dont la taille dépend du type d'installation et du volume d'eau à traiter. De la même manière, le temps de séjour des effluents dans ce bassin dépend de la quantité de matière à éliminer et de la capacité de l'installation à les éliminer. Les matières supprimées forment au fond du décanteur un lit de boues appelé boues primaires.

b. Le traitement secondaire

A ce niveau, le traitement permet de se débarrasser des impuretés présentes sous forme solubles ou lorsque leur taille ne permet pas d'être piégée dans le traitement primaire.

On distingue deux types de traitement :

- Le traitement physicochimique.
- Le traitement biologique (traitement primaire + traitement secondaire).

b.1. Traitement physicochimique

Le traitement physicochimique est le procédé le mieux adapté aux variations saisonnières de la charge polluante ou à l'existence des matières toxiques.

Le traitement physicochimique passe par trois opérations principales [6] :

- Une coagulation.
- Une floculation.
- Une décantation ou flottation.

b.1.1. Coagulation-floculation

Les procédés de coagulation et floculation facilitent l'élimination des MES et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs, dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ou filtration.

b.1.2. Décantation

La décantation est la méthode la plus fréquente de séparation des MES et des colloïdes, mais ces derniers devront être préalablement rassemblés sous forme de floccs après les étapes de coagulation-floculation.

Selon la concentration en solides et la nature des particules (densité et forme) on distingue quatre types de décantation :

- décantation de particules discrètes.
- décantation de particules floculantes.
- décantation freinée.
- décantation en compression de boue.

La vitesse de chute de la particule s'obtient par la formule suivante :

$$V_p = \sqrt{\frac{4 g (\rho_p - \rho_l) d}{3 C_D \rho_l}}$$

Avec :

v_p : vitesse de chute de la particule [m/s].

g : Accélération due à la pesanteur [m/s^2].

ρ_p : Masse volumique de la particule [kg/m^3].

ρ_l : Masse volumique de l'eau [kg/m^3].

d : Diamètre de la particule [m].

C_D : Coefficient de trainée.

b.1.3. Flottation

La flottation est une technique de séparation basée sur des différences d'affinité pour l'eau des matières à séparer. Elle est utilisée en minéralurgie pour séparer des minéraux entre eux et dans le traitement des eaux usées pour éliminer les graisses.

b.2. Le traitement biologique

Les techniques d'épuration biologique utilisent l'activité des bactéries présentes dans l'eau, qui dégradent les matières organiques. Ces techniques sont soit anaérobies, c'est-à-dire se déroulant en absence d'oxygène, soit aérobies, nécessitant un apport d'oxygène.

b.2.1. Lits bactériens

L'épuration des eaux par lit bactérien est une méthode d'épuration biologique par cultures fixées. Ce système est le plus souvent utilisé pour les eaux très chargées provenant d'industries agroalimentaires [7].

Les lits bactériens reposent sur un développement de bactéries sur un support inerte appelé garnissage (plastique ou cailloux). Ces dernières forment une fine pellicule à la surface des matériaux appelée biofilm et se développent au sein des porosités du garnissage du lit.

b.2.1.1. Domaine d'application recommandé

Cette filière est adaptée pour les petites collectivités avec des charges de pollution à traiter comprises entre 200 et 2000 EH (Equivalents Habitants). Sur les unités les plus importantes, il peut être plus économique de répartir le traitement sur deux étages de lits bactériens en série.

b.2.1.2. Schémas d'un lit bactérien (filière classique)

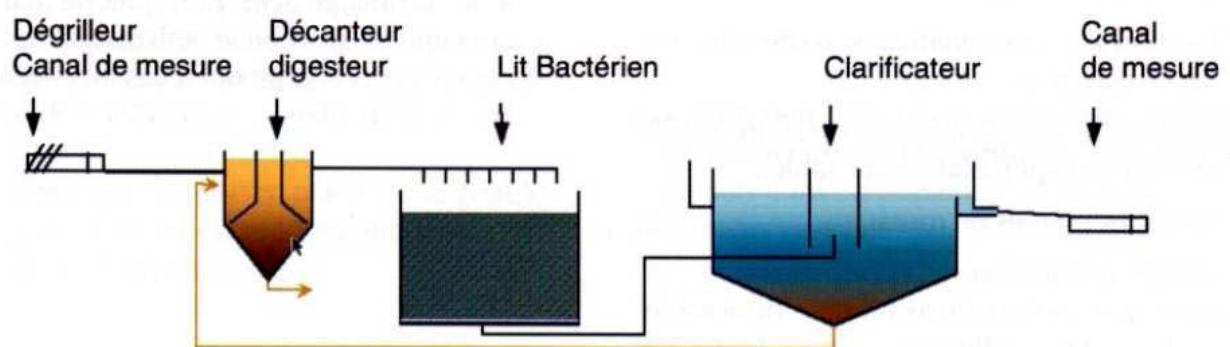


Fig. I.3. Schéma de principe d'une station à lit bactérien [8]

b.2.2. Disques biologiques

C'est un Appareil, utilisé dans le traitement secondaire des eaux usées, qui comprend de grands disques en rotation à vitesse lente, partiellement immergés dans une caisse à eaux usées brutes de

manière à mettre les eaux usées en contact avec des micro-organismes, dans des conditions aérobies [9].

Principe

Ce procédé consiste à alimenter en eau usée, préalablement décantée voire tamisée, une cuve contenant des disques en rotation sur un axe horizontal.

Ces disques sont les supports d'un développement de microorganismes épurateurs (biofilm). Le mélange d'eau traitée et de biofilm décroché est dirigé ensuite vers un clarificateur pour la séparation des phases.

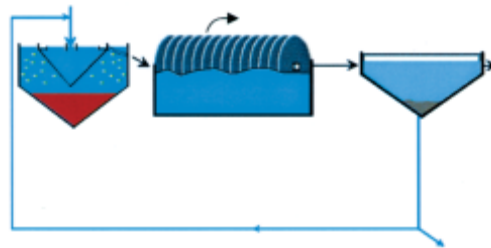


Fig. I.4. Synoptique d'une station d'épuration comportant un disque biologique [6]

b.2.3. Epuration par boues activées

Dans un bassin d'aération, on soumet les bactéries à l'action prolongée d'une forte oxygénation de l'aération. Ces bactéries absorbent les matières organiques et forment de gros floccs.

Lors de l'aération, le mélange (liqueur mixte) est généralement brassé de façon à maintenir les boues en suspension (volume d'air est de 1 à 2 m³/hab/j), la liqueur mixte est ensuite envoyée dans un clarificateur (décanteur secondaire) où les gros floccs décantent. Ces masses flocculeuses ou boues décantées sont dites boues activées.

Une partie de ces boues activées liquides (bactériologiquement très actives) est renvoyée vers le bassin d'aération pour la mélanger aux effluents d'eaux usées brutes (avec une proportion de 15 % de boues activées). Les boues en excès sont extraites et évacuées vers le traitement des boues.

La masse des micro-organismes est maintenue sensiblement constante par cette recirculation et cette extraction de boues en excès.

Le bassin d'aération est un réacteur biologique où est effectuée l'aération du mélange biomasse-eau. Cette aération peut se faire à partir de l'oxygène, de l'air, d'un gaz enrichi en oxygène, ou encore d'oxygène pur.

L'objectif de l'aération est de dissoudre le gaz dans le mélange afin de répondre aux besoins des bactéries épuratrices.

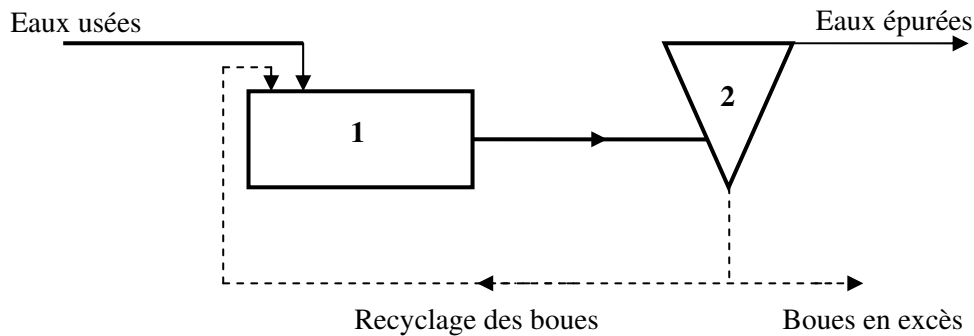


Fig. I.5. Procédé par boues activées

1 : Bassin d'aération

2 : Décanteur secondaire

I.3. Les colorants

I.3.1. Introduction

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux.

Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que :

- Son prix de revient.
- Sa gamme de couleurs.
- Sa bonne tenue en application.
- Sa facilité de mise en œuvre.

I.3.2. Historique des colorants

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie

en général. Depuis la découverte de la **mauvéine** (Fig. I.6) par Perkin en 1856 et de la **fuchsine** (Fig. I.7) par Verguin en 1858 de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle, et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'**index des couleurs** (en anglais *colour index*, noté C.I.). Il a été mis au point par la "*Society of Dyers and Colorists*" (UK) et par l'"*American Association of Textile Chemists and Colorists*". Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom générique de "*colour index*" (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [10].

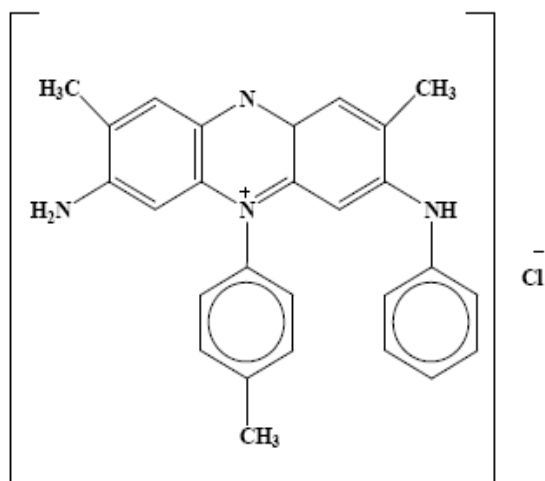


Fig. I.6. Formule chimique de la mauvéine

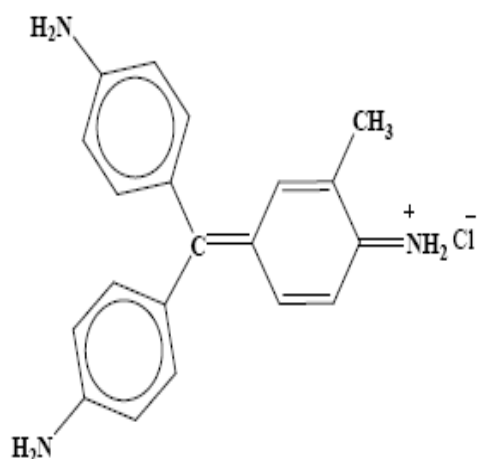


Fig. I.7. Formule chimique de la fuchsine

I.3.3. Quelques types de classification des colorants [11]

I.3.3.1. Classification chimique

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, et polyméthiniques sont parmi les plus utilisés.

a) Les colorants azoïques

Au niveau de la molécule on distingue les **mono-azoïques**, les **bisazoïques** et les **polyazoïques**. Ces colorants sont produits en général par **diazotation** d'amines aromatiques et réaction de **copulation** avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

b) Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires.

La production des colorants est obtenue par substitution sélective des hydrogènes des noyaux aromatiques de cette molécule ce qui conduit dans certains cas à des substances beaucoup plus condensées.

c) Les colorants polyméthiniques

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores $-CH=$ ou $-CR=$ par un groupe azométhine N.

I.3.3.2. Classification tinctoriale**a) Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino $-NH_2$ ou imino $=NH$, salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe.

b) Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonates $NaSO_3^-$ ou carboxylates $NaCOO^-$. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

c) Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés "**mordants**". Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre.

d) Colorants réactifs

Les colorants réactifs, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les

azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides.

I.3.4. Mécanisme de fixation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leur très grande majorité ont été soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants :

- textiles : 60 %
- papiers : 10%
- matières plastiques et élastomères : 10 %
- cuirs et fourrures : 3 %.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

L'utilisation de pigments remonte à la préhistoire avec les peintures des grottes telles que Lascaux et Chauvet. En ce qui concerne l'utilisation de **colorants textiles**, il est difficile de savoir depuis quand l'homme les utilise, mais cela remonte certainement à 3 ou 4000 ans. Les premiers colorants furent naturels, issus de plantes ou d'animaux.

Jean-Baptiste Dumas, dans son précis de l'art de la teinture indique que trois teintes dites "primitives" sont employées ; il s'agit du jaune, du bleu et du rouge, tous trois naturels. Tous les autres colorants étaient fabriqués en mélangeant ces trois colorants de base.

I.3.5. La coloration textile

On distingue deux processus :

- **Le processus direct** : les fibres sont plongées dans le bain de teinture.
- **Le processus indirect** : on travaille la fibre ou on ajoute des composés de différentes natures avant de mettre en contact fibre et colorant.

Les fibres textiles

Elles sont classées en trois grandes catégories :

- ✓ Les fibres naturelles d'origine végétale (coton, lin, chanvre).
- ✓ Les fibres artificielles obtenues par transformations de matières premières naturelles (viscose).
- ✓ Les fibres synthétiques, obtenues par synthèse chimique, le plus souvent à partir de dérivés du pétrole (nylon, polyamide, polyester ...).

En effet, toutes les fibres textiles sont toutes des macromolécules, c'est-à-dire, de très grandes (longues) molécules, liées entre elles par des liaisons covalentes mais pour certaines d'entre elles, liées aussi par des interactions plus faibles, comme les liaisons hydrogène ou fortes comme les liaisons ioniques [11].

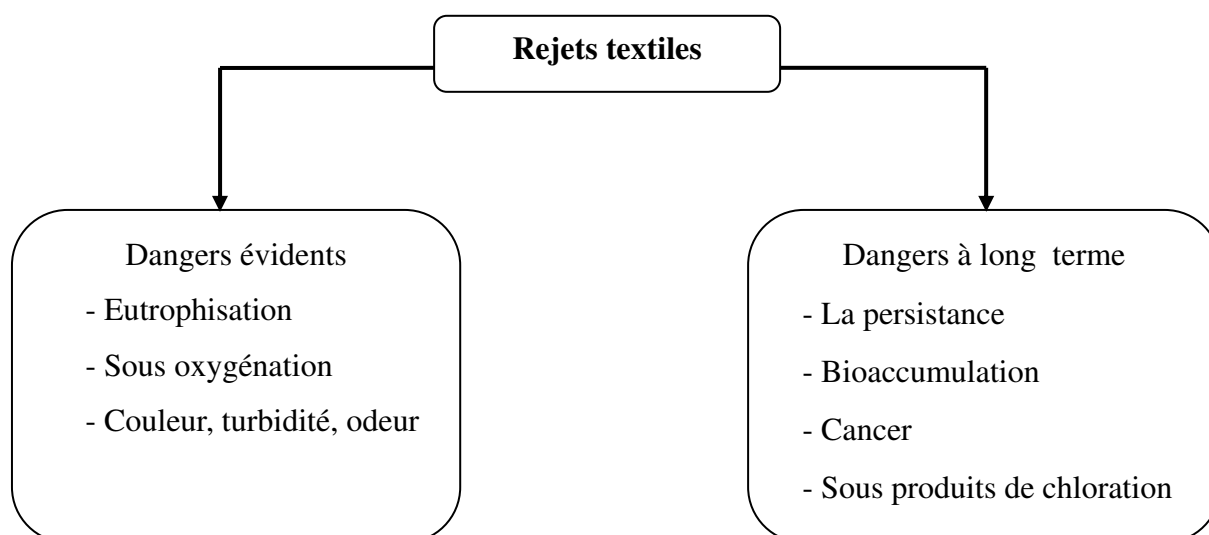
I.3.6. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique.

Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?



a. Les dangers évidents

a.1. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir

toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

a.2. Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

a.3. Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

b. Les dangers à long terme

b.1. La persistance

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

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

b.2. Bioaccumulation

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

b.3. Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques d'après Brown et De Vito (1993) et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés selon Culp et al (2002) [11].

b.4. Sous produits de chloration (SPD)

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [12].

I.4. Le procédé d'électrocoagulation-électroflottation (EC-EF)

a. Electrocoagulation

C'est une technique dérivée de la coagulation classique, ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires selon les processus suivants :

- 1) L'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique).
- 2) La réduction cathodique et chimique des composés organiques et inorganiques ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode.
- 3) Les interactions chimiques entre les ions Fe^{3+} ou Al^{3+} générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées, (sulfures, phosphates, ...).
- 4) La flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H_2) générées à la cathode.
- 5) L'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux ou des hydroxydes d'aluminium [13].

b. Electroflottation (EF)

C'est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Dans un lieu liquide le courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de microbulles de gaz (hydrogène et oxygène).

c. Flottation à air dissous (FAD) [14]

Les microbulles ($d_p = 40 - 80 \mu m$) sont obtenues par détente d'une solution enrichie en air dissous sous une pression de quelques bars. Les procédés de flottation à air dissous peuvent fonctionner à une grande vitesse superficielle comprise entre 5 et 12 $m.h^{-1}$.

c.1. Domaines d'application

- ✓ Séparation de matières floculées en clarification d'eau de surface.
- ✓ Séparation et récupération des fibres des eaux de papeterie
- ✓ Séparation d'huiles floculées sur des eaux résiduaires de raffinerie, d'aéroport ou de métallurgie.
- ✓ Séparation d'hydroxydes métalliques ou de pigments en traitement d'eaux résiduaires industrielles.
- ✓ Épaississement et clarification des boues.

D'une manière générale, la FAD est utilisée pour la séparation des floccs car :

- Si on utilisait des bulles plus grosses il faudrait un débit d'air plus important pour avoir une bonne répartition des bulles et ce débit plus important engendrerait des courants turbulents qui risqueraient de casser les floccs.
- L'augmentation de la concentration en bulles favorise la probabilité de rencontre entre particules solides et bulle.
- La faible vitesse ascensionnelle des bulles par rapport à la masse fluide permet une meilleure adhésion sur les floccs.

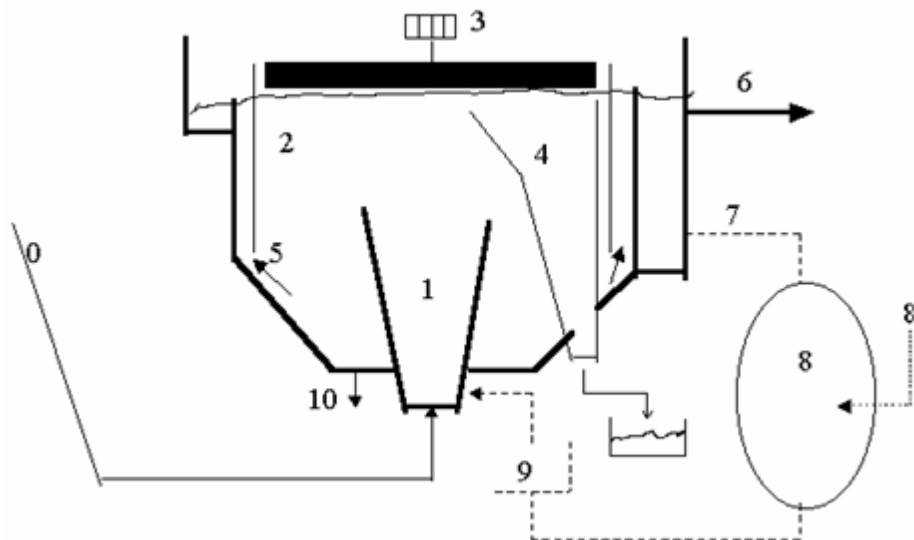


Fig. I.8. Schéma de principe d'épuration par flottation à air dissous

0 : arrivée d'eau à traiter (éventuellement floculée au préalable).

1 : chambre de mélange.

2 : zone de séparation entre l'eau et l'attelage bulle-particule.

3 : système de raclage des boues formées.

4 : goulotte de récupération des boues.

5 : cloison siphonide où l'eau clarifiée est reprise.

6 : évacuation de l'eau clarifiée.

7 : pressurisation indirecte (prise d'eau traitée).

8 : ballon de pressurisation.

8' : arrivée d'air sous pression.

9 : détenteur (l'eau pressurisée et détendue avant son introduction dans la chambre de mélange).

10 : pour les grosses installations, un racleur de fond évacue les boues déposées.

I.4.1. Historique du procédé

En 1909, Harries a utilisé des électrodes en fer et en aluminium et du sel de cuivre pour le traitement des eaux usées urbaines. Depuis, plusieurs études d'électrocoagulation ont été menées. En (1947) Bonilla a réalisé une comparaison économique entre le procédé de coagulation chimique et le procédé d'électrocoagulation. Il a montré que le procédé d'électrocoagulation peut être compétitif pour les petites installations. Pendant une vingtaine d'années, le procédé d'électrocoagulation a été freiné par le coût élevé d'investissement et la concurrence des procédés de traitement chimique, sans qu'il ne soit totalement écarté. Il a commencé à regagner de l'importance avec les progrès des procédés électrochimiques et l'actualité réglementaire de plus en plus stricte sur les rejets. Plus récemment, plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. Aujourd'hui, plusieurs installations d'électrocoagulation se dénombrent principalement dans les industries du papier et dans l'agroalimentaire [15].

Le tableau suivant présente un résumé des applications et des évolutions de ce procédé.

Tableau N° I.2. Historique des applications du procédé d'électrocoagulation

Date	Auteurs	Type d'électrodes	Applications
1909	Harries	Al + Fe + sel de cuivre	Eaux usées urbaines
1947	Bonilla	Al	

1956	Holden	Al	Eaux de surface
1970	Sadek	Al + Fe	Eaux riches en phosphate
1974	Beck et al.		Effluents de l'industrie agro-alimentaire
1984	Vik et al.	Al	Eau très chargée en substances humique
1985	Pazenko et al.	Al + Fe	émulsions d'huiles
1988	Renk		Eaux riches en sable bitumeux et schiste pétrolifère
1989	Ryan et al.	Al	Suspension d'argile
1992	Shen et al.		Eaux de teinture et d'impression
1996	Lin et al.		Effluents de l'industrie textile
2000	Chen et al.		Rejets liquides des industries de restaurations
2002	Abuzaid et al.		Eaux riches en dérivés des nitrates
2003	Shen et al.	Fe + Al	Eaux industrielles chargés en Fluors
2005	Khemis et al.		émulsions d'huiles industrielles
2007	Essadki et al.		Rejets textiles et Eaux industrielles chargés en Fluors
2008 - 2013	Merzouk et al.		Rejets de textiles, métaux lourds et colorants
2009	Ün et al.		Eaux usées de raffinage d'huile végétale
2009	Chou et al.		Traitement de solution contenant des ions indium (III)

I.4.2. Principe de l'EC-EF

I.4.2.1. Principe de l'électrocoagulation [16]

Le procédé d'électrocoagulation consiste à produire, in situ, des ions métalliques par la dissolution électrochimique d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Les cations métalliques, produits permettant, dans une première étape, la coagulation et, dans un second temps, la floculation des particules polluantes.

La séparation de la masse aqueuse est réalisée par flottation ou par décantation, les électrodes sont généralement en alliages d'aluminium ou de fer.

L'effluent passe à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles est appliqué un courant continu.

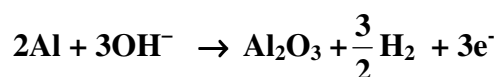
Les principales réactions à l'intérieur de la cellule sont des réactions électrochimiques. A l'anode, lieu d'oxydation, le métal passe de l'état solide à l'état ionique selon la réaction:



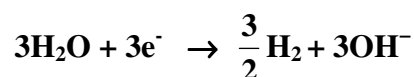
Suivant la nature du métal, on peut avoir l'une ou l'autre des réactions suivantes:

- Anode en aluminium: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-}$
- Anode en fer : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$

Et la réaction de formation d'hydrogène :



A la cathode, lieu de réduction, le solvant, en l'occurrence l'eau, se réduit suivant la réaction :



A ces réactions, on peut ajouter pour le cas d'une électroflottation seule (électrodes inertes) les réactions suivantes:



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

- Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les poly complexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles tels que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 .

Ces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. Ce rôle est similaire à celui des coagulants chimiques dans les traitements chimiques classiques. La différence réside donc dans la source des réactifs qui est chimique pour les procédés classiques et électrochimiques pour l'électrocoagulation. L'électrocoagulation se distingue des traitements physico-chimiques classiques par la présence d'un champ électrique pendant le traitement. Il facilite la migration des espèces chargées et leur adsorption sur les particules polluantes.

A la cathode, la réduction de l'eau conduit à la formation des microbulles d'hydrogène. Leur taille moyenne est de l'ordre de 10-20 μm au voisinage de l'électrode. Ces microbulles s'adsorbent à leur tour sur les espèces floculées et entraînent ainsi leur flottation. Les microbulles diminuent la formation de dépôts sur la cathode. Dans plusieurs applications, la formation d'hydrogène conduit à la formation des mousses qui entraînent les particules polluantes vers la surface. Ce phénomène favorise fortement la récupération des boues par flottation. Plusieurs travaux sur le procédé d'électrocoagulation ont montré que la séparation des matières floculées peut s'effectuer de deux façons, par décantation, ou par flottation. La récupération des boues peut être effectuée dans le réacteur lui-même ou dans un bassin de décantation en aval. Le choix de l'une ou de l'autre des technologies dépend du type de l'effluent. A la cathode, les réactions sont les mêmes pour l'aluminium et pour le fer. Généralement, les alliages de fer et d'aluminium sont les plus utilisés de par leurs formes ioniques (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) de valence élevée et de leur faible coût.

1.4.2.2. Principe d'électroflottation [16]

L'hydrogène et l'oxygène formés aux électrodes progressent vers la surface du liquide sous forme de bulles qui se fixent aux particules solides, entraînant celles ci vers le haut. Ces particules peuvent ainsi former une nappe à la surface (floc), soutenue par les bulles de gaz, sous laquelle reste le liquide clair (Krofta et Wang, 1985). Plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électroflottation.

Les différentes étapes sont les suivantes :

- a) Formation de coagulants par l'oxydation électrolytique de métaux sacrificiels.

- b) Déstabilisation des contaminants, des polluants, des matières en suspension et cassure des émulsions.
- c) Agrégation des phases déstabilisées pour former des flocs.

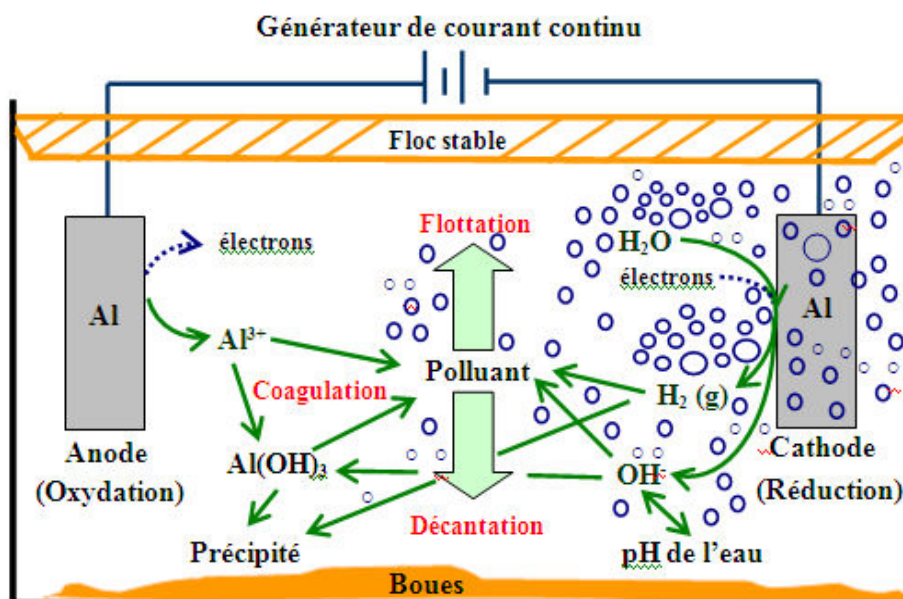


Fig. I.9. Schéma du principe de l'électrocoagulation-électroflottation [16]

La figure I.9 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.

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 (Holt 2002). Le fait que ces processus sont difficiles à étudier séparément dans un réacteur opérationnel explique partiellement l'absence d'une compréhension détaillée du traitement par l'électrocoagulation.

I.4.3. Les électrodes

I.4.3.1. Définition des électrodes

L'électrode est un système diphasé constitué par un conducteur électronique (métal ou semi-conducteur) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).

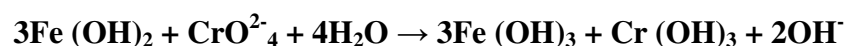
Si l'électrode est reliée à un générateur, elle fonctionnera comme anode, si le générateur lui extrait ses électrons, comme cathode s'il lui en fournit.

1.4.3.2. Les différents matériaux utilisés pour les électrodes

Le choix du matériau d'électrode selon leur résistance à la corrosion. Dans le cas d'une électroflottation, l'anode et la cathode seront composées de matériau inerte. Ainsi, elles pourront être constituées d'acier inoxydable de graphite, d'oxyde de titane, d'aluminium ... Afin de favoriser la formation de microbulles, la surface des électrodes devra être parfaitement polie.

L'aluminium possède comme avantage par rapport au fer [17, 18, 19] de ne pas colorer la solution traitée.

Le fer sera cependant préférable pour traiter une solution contenant du CrVI car il pourra y avoir réduction en CrIII, insoluble, par le FeII présent en solution selon la réaction suivante [18]



A noter que dans le cas de traitements bien spécifiques, on peut également être appelé à utiliser une anode soluble de cuivre ou encore des alliages aluminium-magnésium (en particulier pour effectuer une désinfection), aluminium-fer, mais cela reste anecdotique. L'espacement des électrodes est de quelques millimètres à quelques centimètres anodes et cathodes étant placées alternativement.

Tableau N° I.3. Quelques exemples d'application de l'électrocoagulation [16]

Electrodes utilisées	Références
Anode en plomb et cathode en acier inox	Vik et al. (1984)
Titane /Platine et Ti/Pt/Ir	Garrote et coll. (1995)
Al et Mn	EDF GDF Services et partenaires (1995)
Fe/Fe	Ibanez et al. (1995), Ögütveren and Koparal (1997), Ibanez et al. (1998), Hansen et al. (2006), Lai et al. (2006), Mrozowski et al. (1983), Golder et al. (2005), Wilcock et al. (1996), Christoskova et al. (1988), Do et Chen (1994), Zaroual et al. (2006), Golder et Samanta (2006), Meneses et al. 2005), Ün et al. (2006), Daneshvar et al. (2006).
Fe/Al ou Al/Fe	Gao et al. (2005), Mollah et al. (2004), Holger (1995), Damien et al. (1992), Mrozowski et Zielinski (1983), Kobya et al. (2006), Can et al. (2006)
Ti/acier	Jordao et al. (1997)
Comparaison Al et Fe	Golder et al. (2006), Kobya et al. (2006)

Al/Al	Murell, Wilfried Anthony (1987), Donini et al. (1994), Groterud et Smoczynski (1992), Biotys (1995), Lu et al. (1999), Rubach et Saur (Octobre 1997), Michel (1996), Khemis et al. (2006), Kobya et al. (2006), Ögütveren et Koparal (1997), Lai et Lin (2006), Mrozowski et Zielinski (1983), Do et Chen (1994), Zongo et al. (2008), Merzouk et al. (2008-2013)
Al/Cu et Fe/Cu	Tsai et al. (1997)
Al/Sn	Kliskic et al. (1998)
Zn/Ni	Rojev et Gudim (1996)

I.4.4. Les réactions aux électrodes [20, 16]

1) Loi de Faraday

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

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

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

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad \dots\dots\dots (1)$$

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

$$Q_e, \text{ alors : } C = \frac{m \cdot (p-1)}{Q_e} \quad \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

C : débit massique de métal dissous (kg.h/m³).

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

p : nombre d'électrodes.

m : quantité théorique de métal dissous (kg).

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

2) Rendement faradique et rendement énergétique

Soit la réaction électrochimique :



Avec :

A : espèce oxydante.

P : espèce réductrice.

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

γ_p : nombre de moles de **P** produites.

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 :

$$Q_0 = n \cdot N \cdot e_0 = n \cdot F \quad \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

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

e_0 : la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

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, on évalue le rendement faradique par rapport à la réaction (3).

Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées:

* Le rendement en courant ou rendement faradique **Φ_c**

$$\Phi_c = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

Soit

$$\Phi_c = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t} \quad \dots\dots\dots (5)$$

* Le rendement énergétique **RE** défini par :

$$\mathbf{RE} = \frac{\text{Energie minimale nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}}$$

Soit

$$\mathbf{RE} = \frac{\mathbf{I}_{\text{théorique}} \cdot \mathbf{E}_{\text{Eq}}}{\mathbf{I}_{\text{consommée}} \cdot \mathbf{E}_{\text{App}}} \dots\dots\dots (6)$$

Avec :

$\mathbf{E}_{\text{Eq}}$: potentiel d'équilibre ($\mathbf{E}_{\text{Eq}} = \mathbf{E}_o(\text{anode}) - \mathbf{E}_o(\text{cathode})$)

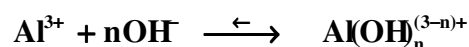
où $\mathbf{E}_o$ sont les potentiels d'abandon des électrodes ($i = 0$).

$\mathbf{E}_{\text{App}}$: tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport $\mathbf{E}_{\text{Eq}} / \mathbf{E}_{\text{App}}$ représentant le rendement des tensions $\mathbf{R}_T$, on peut aussi écrire le rendement énergétique comme $\mathbf{RE} = \Phi_c \cdot \mathbf{R}_T$

3) 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 ajoutés. Selon l'élément ajouté, on trouve sept familles d'alliages d'aluminium. L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde Al_2O_3 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 milieu aqueux acide, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 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 :



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 Al^{3+} sont résumées comme suit :

- 1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$
- 2) $\text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$
- 4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$

Sur la base de ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH (Fig. I.10). Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel pour les réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique [20].

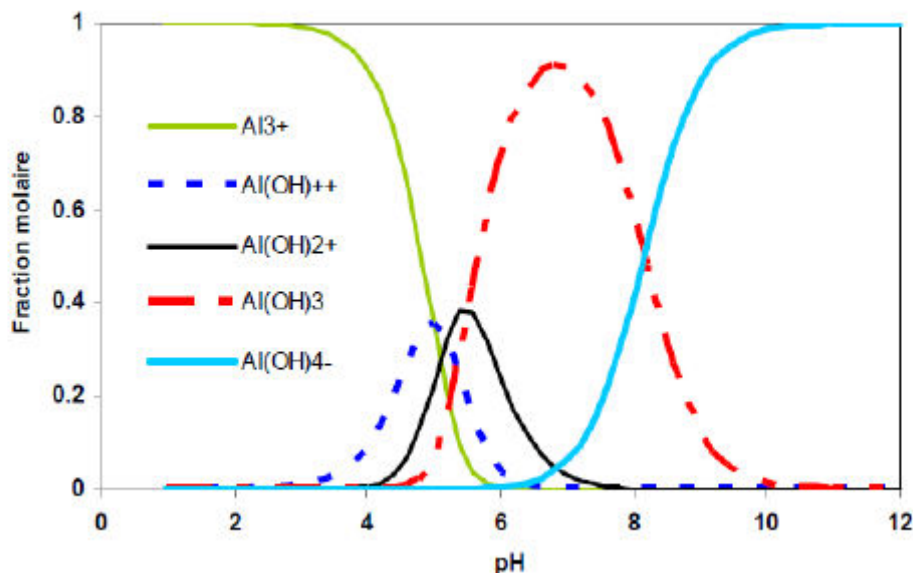


Fig. I.10. Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) [20]

Le diagramme potentiel-pH de Pourbaix représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce solide, ou bien deux espèces solides. Pour l'aluminium, les espèces solides sont Al , Al_2O_3 hydraté, Al_2O_3 anhydre et $\text{Al}(\text{OH})_3$; les espèces ioniques mettent en jeu Al^{3+} et AlO_2^- ainsi que les réactions d'oxydation de l'aluminium permettent d'établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles (Fig. I.11). Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé (zone III, Fig. I.11) en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

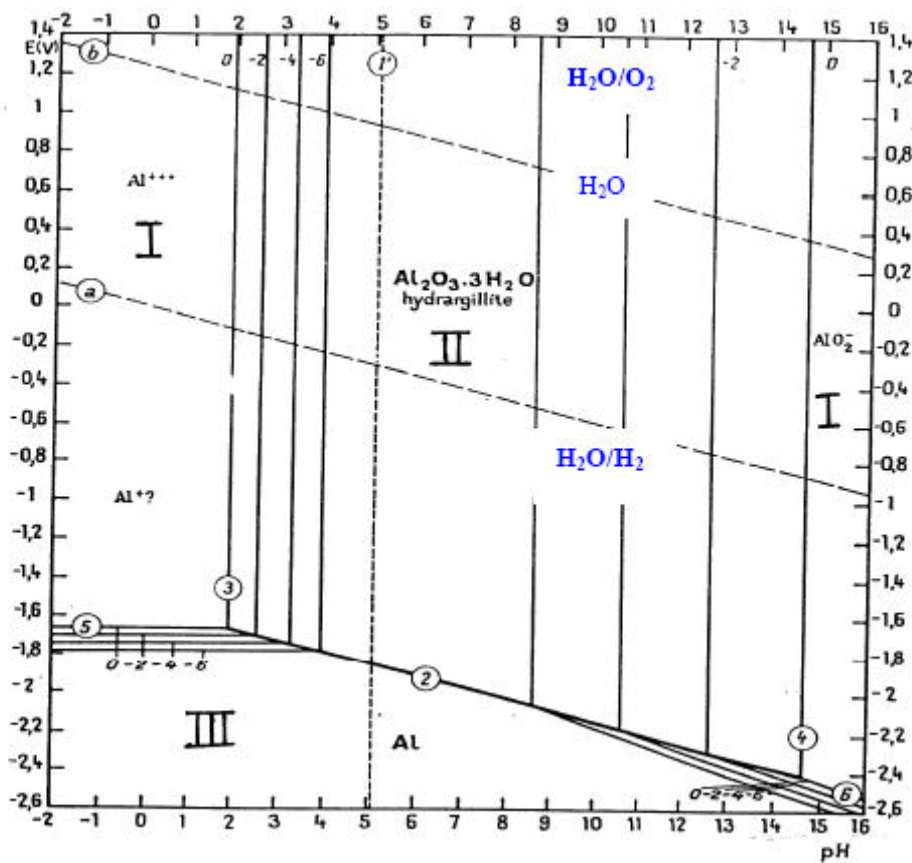


Fig. I.11. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [20]

I.4.5. Les différents types d'électrodes et de connexions électriques

I.4.5.1. Les différents types d'électrodes

Le plus simple est électrodes planes verticales, Pleines ou encore en métal déployé.

Il existe d'autres types géométrique d'électrode nous citerons :

- Les électrodes plates et de dimension rectangulaire.
- Les plaques horizontales longues.
- Les plaques horizontales courtes.
- Les plaques perforées (écoulement serpent).
- Les tubes pleins.
- Les tubes perforés.

I.4.5.2. Les différents types de connexions électriques [15]

Différents types de connexion peuvent être utilisées dans les cellules électrochimiques. Les électrodes peuvent être :

- Monopolaires branchées en série ou en parallèle.
- Bipolaires branchées en série.

L'arrangement en série nécessite une plus forte tension de cellule due à la plus grande résistance que doit traverser le courant. Toutefois, le même courant traverse toutes les électrodes. En arrangement parallèle, le courant est divisé entre les différentes séries d'électrodes.

Le potentiel de cellule pour la circulation d'un courant donné correspond donc à la résistance d'un seul couple d'électrodes.

En pratique, les arrangements en série sont préférables puisqu'ils permettent d'utiliser un plus faible courant et une forte différence de potentiel.

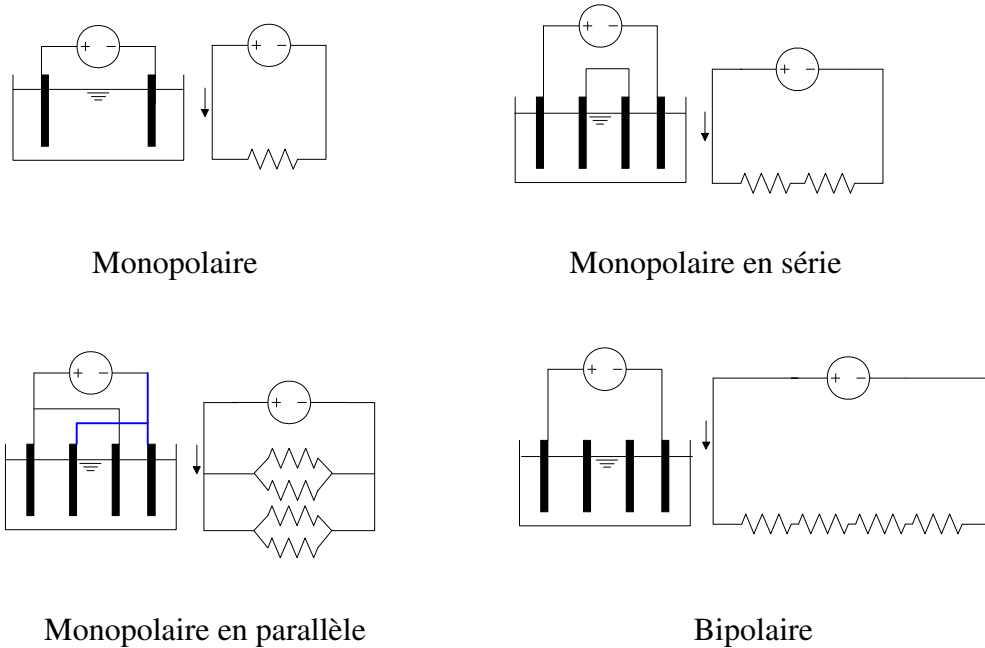


Fig. I.12. Arrangement des cellules et correspondance électrique

Dans le tableau I.4, figurent les différentes valeurs des tensions et des intensités pour les trois modes. On a considéré n électrodes connectées à un générateur fournissant un courant I et une tension U .

Tableau N° I.4. Modes de connexion et valeurs des intensités et des tensions

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

I.4.6. Principales lois de l'électrolyse [20]

Le procédé d'électrocoagulation met en oeuvre plusieurs types de phénomènes tels que les réactions chimiques inter-ioniques, les réactions électrochimiques d'oxydoréduction, les phénomènes physiques de transfert de charge à l'interface électrode solution, les adsorptions physiques ou chimiques entre hydroxydes et polluants et adsorption chimique entre les ions métalliques et la pollution, l'hydrodynamique dans l'espace inter électrodes, les interactions gaz-liquide plus précisément entre les gaz produits et la solution.

La compréhension de tous ces phénomènes est indispensable pour la maîtrise et l'optimisation du procédé. Cela se fait par la maîtrise d'un certain nombre de lois :

- Cinétique de transfert de charge ou loi de Butler-Volmer
- La loi de Faraday
- L'expression de la tension de cellule
- Energie consommée et rendements d'électrolyse.

I.4.6.1. Courant, densité de courant

Un courant électrique **I** est un déplacement de charges sous l'effet d'un champ électrique : charges électroniques dans les électrodes et charges portées par les ions dans les solutions d'électrolytes. Aux interfaces électrode/électrolyte, les réactions électrochimiques mettent en jeu des électrons et des ions assurant la continuité entre les deux modes de conduction électrique.

On définit la densité de courant **j** comme le courant par unité de surface active des électrodes

$$j = I/S$$

I.4.6.2. L'énergie consommée

L'énergie électrique consommée **W**, exprimée en Watt heure (Wh) ou en Joule, s'exprime en fonction de la tension réelle de la cellule **U_c**, de l'intensité **I** et de la période considérée **Δt** :

$$W = U_c \cdot I \cdot \Delta t$$

I.4.6.3. La chute ohmique IR

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

$$IR = \frac{I \cdot d}{S \cdot \kappa}$$

I : intensité imposée (A). **d** : distance entre les électrodes (cm). **S** : surface active de l'électrode (cm²). **κ** : conductivité de la solution (S.cm⁻¹).

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

I.4.7. Exemple d'effluents traités par l'EC-EF [20-26]

Références	Composition	Rendement	Type de polluants	Electrodes
Gomes et al. (2007)	Eaux synthétique contenant du chrome.	78 à 99,6% d'abattement.	Métaux lourds (As, Cr)	Al/Fe
Bijankiwar (2002)	Eaux usées de manufacture de cigarettes, eau domestiques.	56% d'abattement DCO, 84% DBO.	DBO, DCO, MES	Fer
Pandit et al. (1992)	Eau usée domestique avec effluents industriels.	56 à 79 mg/l de DBO finale, 88 à 127 mg/l de DCO finale.	Turbidité, DBO, DCO, bactéries	Al
Kobay et al. (2003)	Effluents textiles.	98% abattement de turbidité, 77% DCO	DCO, MES, COT, Turbidité	Fe et Al
Raju et al. (2008)	Effluents textiles synthétiques.	99% abattement de MES, 62% de DCO, 47% de NTK.	DBO, DCO, MES, Chlorures, TKN, Dureté, Sulfate	Al et Fe
Canizarés et al. (2008 b)	Emulsion eau/huile (comparaient EC Al avec la coagulation chimique avec ajout de sels d'Al).	Même efficacité de CC et EC au même évolution de pH.	DCO, potentiel zêta	Al
Drogui et al. (2007)	Effluent d'agro-industries.	82 à 86% d'abattement DCO.	DCO, azote, germes pathogènes, Turbidité	Fe et Al
Daneshvar et al. (2006)	Solution basique de colorant.	20 à 100% d'abattement de couleur, 75 à 99% d'abattement DCO.	DCO, couleur	Anode Fe, Cathode acier
Arslan-Alaton, (2008)	Effluent réel réactif de bain.	L'acier > Al, 99 à 100% d'abattement de couleur, Al > acier pour DCO L'acier consomme 9 kWh/m ³ alors que Al en consomme 5 kWh/m ³ .	DCO, couleur	Al, acier, inox
Irdemez et al. (2006)	Eaux usée phosphatées.	100% d'abattement de phosphate avec l'Al et l'abattement diminue avec la concentration de phosphate dans le cas de fer.	Phosphate	Al et Fe

Idbelkas et al. (2001)	Eaux usée chargée de phénol.	Dégradation totale avec Pb/PbO ₂ en partielle avec Pt, abattement de phénol élevé aux potentiels élevés, l'augmentation de la concentration initiale réduit le taux d'abattement.	Phénol	Dioxyde de plomb et de platine
Can et al. (2006)	Effluent textile.	PAC plus efficace que alun en CEC, CEC donne 80% d'abattement DCO contre 23% pour EC.	DCO	Al
Szpyrkowicz et al. (1995)	Effluent de tannerie	Ti/Pt/Ir meilleur que Ti/Pt, Ti/Pt meilleur pour DCO, Ti/Pt résiste à l'attaque de l'effluent.	NH ₄ ⁺ , DCO	Ti/Pt et Ti/Pt/Ir
Zuo et al. (2008)	Eaux de consommation	Fluorure réduit de 4 - 6mg/l à moins de 1mg/l	Fluorure	Al
Babu et al. (2007)	Effluent de tannerie.	Abattement de toute la pollution proportionnel à la densité de courant i, abattement meilleur à de faible débit.	DBO, DCO, TDS, et Cr (VI)	Fe anode Al cathode
Escobar et al. (2006)	Cuivre, plomb, cadmium dans l'eau et effluent simulé.	Distance inter électrodes optimale = 2cm pour le traitement du plomb et 2,5 cm pour le traitement du Cu et de Cd, abattement de Cu de 80%, 100% d'abattement du Pb et du Cd à pH = 7 et plus.	Cu, Cd, Pb	Lame d'acier
Mukhopadhyay et al. (2007)	Eau souterraine contaminée en Cr VI	Réduction chimique de Cr VI par le Fe II et Réduction électrochimique de Cr VI.	Cr VI	Fe
Heidman et al. (2007)	Solution aqueuse contenant de Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) et Cr(VI)	Réduction directe du Zn, Cu, Ni, Ag, puis précipitation en partie sous forme d'hydroxyde, puis coprécipitation avec Al(OH) ₃ , réduction	Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) et Cr(VI)	Al

		directe à la cathode du Cr VI, puis précipitation sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$		
Golder et al. (2007)	Solution aqueuse de Cr (III)	Abattement important de Cr (III) de 1000mg/l à 2mg/l, phase de latence avant que le traitement ne démarre, pH élevé permet une coprécipitation et une précipitation chimique, la boue coproduite est amorphe et doubler la densité de courant entraîne une augmentation de 18% de boue. Cr/Fe = 3,5 à 4 pour la boue.	Cr (III)	acier
Murugananthan et al. (2004)	Effluent de tannerie	MES, Cr VI, sulfures, éliminés à 95%, pathogènes éliminés à 99,97%, EC plus efficace sur la DCO, DBO que la CC et la sédimentation	MES, Cr, sulfures, pathogènes, DCO, DBO	Al, Fe, Ir/Ta/Ru
Heidmann et al. (2007)	Eaux usées enrichies en chrome VI	Cr VI réduit directement à la cathode à i élevé, Cr VI réduit par Fe II aux faibles i , $i < 0,1[\text{A}]$ rend l'EC efficace et moins chère.	Cr VI	Fe
Gao et al. (2005)	Eaux usées contenant du Cr VI	Réduction de Cr VI en Cr III par le Fe II, Fe (III) formé et Al (III) forment de bons coagulants	Cr VI	Hybride Fe-Al
Golder et al. (2007)	Solution aqueuse de Cr (III)	Le montage bipolaire donne un abattement de Cr de 100% contre 81,5% en monopolaire au bout de 50 minutes d'EC, en présence de 1820 mg/l de Cl^- , l'abattement décroît de 3,6%, le rendement de 64,5 et 91,7% respectifs	Cr (III)	Fe

		pour les cellules bi et monopolaires.		
Vlyssides et al. (1997)	Liqueur de tannerie	Résultat au traitement respectif de 30min et d'une heure : abattement de DCO de 52-83%, DBO de 35-66%, MES de 8.6-26%, phénol de 95,6-99,4%, sulfure-ammoniac-Cr soluble de 100% dans les deux cas, 4,8kWh/kg et 200kWh/kg de DCO traités respectivement	DCO, DBO, MES, composés phénoliques totaux, ammoniac, sulfures, Cr soluble	Ti/Pt anode et cathode en acier inox
Muthukumar et al. (2007)	CI acide orange 10	60% d'abattement de CI acide orange par EC	CI acide orange 10	Fe
Zaroual et al. (2006)	Effluent basique textile	Abattement 100% de couleur et 84% de DCO La potentiel zêta montre que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est responsable de la coagulation	Couleur DCO	Fe
Daneshvar et al. (2003)	Couleur orange II en solution aqueuse	Plus de 84% d'élimination de DCO, plus de 98% d'élimination de couleur Densité de courant optimale de $34,6 \text{ A/m}^2$	Couleur orange II et DCO	Fe
Alinsafi et al. (2005)	Colorant réactif de textile et effluent textile	Efficacité d'EC influencée par le temps et i. Couleur éliminée à 90-95% et DCO à 30-36%	DCO Couleur	Al
Golder et al. (2005)	Solutions de bleu de méthylène et de l'éosine jaune	5 à 15min suffisantes à décolorer les deux effluents Durant EC, on a $1,5 \text{ kWh/m}^3$ énergie, $0,22$ à $0,3 \text{ kg/m}^3$ de boue et 89 et 74% d'abattement de DCO pour méthylène et éosine respectivement.	Couleur DCO Boue	acier
Koby et al. (2006)	Solution aqueuse	15min d'EC, 100 A/m^2 , à pH initial de 3 donne 99,9% d'abattement de polluants. On a 2 kg	Couleur	Al

		Al/kg de colorant et 43 kWh/kg de colorant de consommée.		
Un et al. (2009)	Eaux usées de raffinage d'huile végétale	98,9% réduction de DCO en 90min à 35mA.m ⁻² avec une SEEC de 42kWh/kg DCO traitée.	Emulsion huile/eau	Al
Nanseu-Njiki et al. (2009)	Solution synthétique de Hg (II)	99,95% d'élimination de l'Hg à 9,33 et 15,55F/m ³ pour l'Al et Fe respectivement.	Hg (II)	Al et Fe
Biswas et Lazarescu (1991)	émulsions d'industrie pétrolière, d'automobile, d'industries chimiques et de fabriques de machine	Abattement de l'huile atteignant 96% en utilisant 150 mg/l de FeSO ₄ et 16 min d'EC à 100 V.	Emulsion huile/eau	Fe en EC combiné avec CC utilisant le FeSO ₄
Chou et al. (2009)	Traitement de solution contenant des ions indium (III)	Abattement de 78,3 ; 70,1 ; 31,4 ; 15,8% de l'indium avec les électrodes respectives de les électrodes respectives de ajout de NaCl à 100mg/l et 20V sont des optima pour l'énergie; la cinétique de décroissance de l'In au cours du traitement suit un pseudo loi du second ordre.	Indium (III)	Fe et Al
Raghu et al. (2007)	Effluent textile	Abattement maximal de DCO de 81,3% avec 300 mg/l de coagulant en CC, abattement maximal de DCO de 92,3% à 0,25A/dm ² avec une énergie consommée de 19,29 kWh/kg de DCO en EC avec des électrodes de fer, 80% d'abattement à 1 A/dm et une énergie consommée de 130kWh avec des électrodes d'Al.	DCO	CC coagulant polymérique, EC Al et EC Fe.

Merzouk et al. (2008)	Effluent textile et métaux lourds d'une eau simulée (EC en batch)	Abattement maximal de DCO (90,3%), DBO ₅ (93,5), Couleur (>93%), Turbidité (78,7%), MES (93,3%) et métaux lourds (> 99%) avec (U = 20 V, D = 1 cm, t = 20 min).	DCO, DBO ₅ , Couleur, Turbidité, MES, Métaux lourds (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) avec C _i = 100 mg/L	Al
Merzouk et al. (2009a)	Effluent textile et métaux lourds d'une eau simulée (EC en batch)	Position horizontale des électrodes, Abattement maximal de DCO (68%), DBO ₅ (83%), Couleur (> 92,5%), Turbidité (81,56 %), MES (86,5%) et métaux lourds (>95%) avec (j = 11.55mA/cm ² , D = 1 cm, t < 15min).	DCO, DBO ₅ , Couleur, Turbidité, MES, Métaux lourds (Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), avec C _i = 50–600 mg/L	Al
Merzouk et al. (2009b)	Colorant (red dye) (EC en continu)	Abattement maximal de Couleur (95%) DCO (80 %) avec (j = 31.25mA/cm ² , D = 1 cm, t = 14min, Q = 37,2 L/h) et une énergie consommée de 3,2 kWh/kg du colorant éliminé	Couleur et DCO	Al
Merzouk et al. (2010)		Abattement de la couleur (>90%) en utilisant 40 mg/L de sulfate d'Al et (>95%) à 14 min d'EC à 31.25mA/cm ² .	Couleur	CC coagulant (sulphate d'Al) EC (Al)
Merzouk et al. (2012)	Effluent textile Colorant (red dye) Mélange des deux	Taux d'abattement du colorant > Effluent textile > Mélange	DCO, COT, Couleur et Turbidité	Al
Zodi et al. (2013)	Colorant (Direct red 81 dye) (EC en continu)	Abattement maximal de DCO (76,1 %), MES (51,1%), Turbidité (99,9%), Couleur (90,2) avec (j = 200A/m ² , D = 1 cm, Q = 10 L/h) et une énergie consommée de 66 kW h/kg Al	DCO, MES, Turbidité, Couleur	Al

I.5. 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, en premier 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 donc 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 [27].

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 assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . 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.

I.5.1. But de la théorie

Les colloïdes sont des particules qui ne décantent pas naturellement de taille entre 2 nanomètres et 2 μm , 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 forces d'attraction (de Van der Waals) et à des forces de répulsion électrostatique. Ils sont généralement chargés négativement à $\text{pH} > 3-4$. 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'électrolytes, 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 (Fig. I.13).

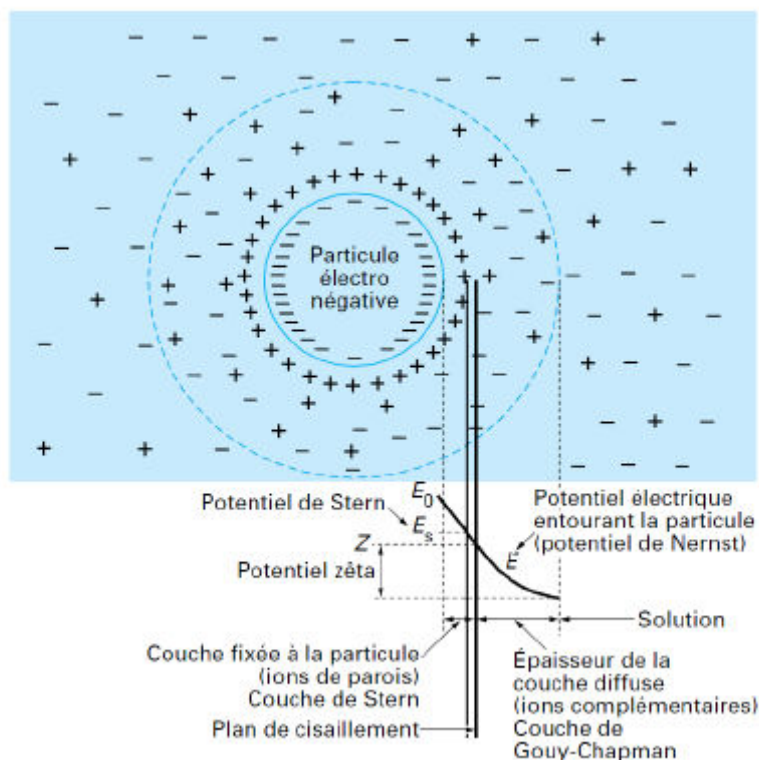


Fig. I.13. Distribution ionique autour d'une particule colloïdale électro-négative [28]

Comme souligné précédemment, les particules colloïdes 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. Etant de même signe, deux particules colloïdales se repoussent.

Un colloïde se caractérise par deux potentiels : (i) le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst ; (ii) 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 générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse [29].

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

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 avoisine le 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, 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 ; à cet effet, on utilise soit des mélangeurs statiques mis en place à l'intérieur d'une tuyauterie (système hélicoïdal, diaphragme, cône...) qui créent une turbulence suffisante pour permettre la diffusion instantanée du coagulant, soit des mélangeurs rapides qui comportent un agitateur.

L'efficacité du traitement dépend du pH. Le pH optimal constitue 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 et est supérieur à 5 pour le fer. 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 flocons résistants de plus grand diamètre sont utilisés.

I.5.2. Comparaison entre la coagulation-floculation chimique et l'électrocoagulation

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 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 se base sur une production in situ de cations métalliques par la dissolution d'électrodes sous l'effet d'un courant électrique. Ces agrégats peuvent être ensuite éliminés par décantation, filtration ou sédimentation. 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, dans le dégagement d'hydrogène et par effet Joule dans la solution. On distingue de plus la coagulation-floculation par des électrolytes, de la coagulation-floculation par des polyélectrolytes.

- 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 destabilisant. Certains électrolytes peuvent agir, par réaction ou adsorption chimique, avec les composés de la surface des particules et modifient 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'inversement de la charge.
- Coagulation floculation par des polyélectrolytes : dans ce cas, 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.

On peut aussi comparer la coagulation chimique (CC) et l'électrocoagulation (EC) de la façon suivante [30] :

- La coagulation chimique s'opère par ajout discontinu de coagulants alors que l'électrocoagulation s'opère par ajout continu de cations métalliques et la concentration de ce coagulant augmente avec le temps de traitement
- Les polluants sont séparés différemment avec une décantation comme seule possibilité pour la coagulation chimique et une possibilité de combinaison flottation/décantation pour l'électrocoagulation, ce qui rend d'ailleurs intéressante une étude comparative de la turbidité.
- Le mode de traitement par électrocoagulation n'est pas modulable selon la nature des polluants alors que pour des colloïdes très fins, la coagulation chimique impose des étapes plus lentes et des quantités de coagulants importantes.
- La coagulation chimique a des boues plus hydrophiles et moins denses qu'en électrocoagulation.

L'EC permet un abattement important de virus et d'autres microorganismes par rapport à la CC, vraisemblablement lié au fait du champ électrique [31].

L'EC permet l'élimination de certains composés tel que le chrome [32].

Dans le cas d'huiles de coupe, l'abattement du COT est plus important en début de traitement avec la CC que l'EC mais à la fin, on obtient une meilleure efficacité avec l'EC [33].

Le temps de traitement semble être plus contrôlable et réduit en EC qu'en CC.

La nécessité d'avoir un effluent conducteur commande l'ajout d'électrolyte NaCl. L'utilisation de l'énergie électrique, assez coûteuse, et le coût des électrodes consommables constituent un désavantage pour le procédé d'EC.

Malgré les inconvénients de l'EC indiqués, on peut dire que, de nos jours, les bonnes raisons de son utilisation l'emportent sur le reste. En effet, avec la rigueur antipollution, les composés minéraux, les métaux lourds et les colorants sont facilement éliminables par l'EC [22, 23, 34].

Une autre de leur ressemblance est que les deux méthodes ont des efficacités équivalentes au même pH [35, 24].

I.6. Conclusion sur la bibliographie

L'historique de l'EC peut être divisé en deux périodes. Une période pendant laquelle son efficacité n'avait pas été optimisée pour intéresser les industriels et les scientifiques (avant 1990); et une deuxième période correspondant à la renaissance de l'EC (après 1990), avec un très grand nombre d'articles.

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

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

En fin du chapitre, nous avons présenté les principaux résultats des effluents traités par l'EC-EF, un rappel sur la coagulation-floculation chimique et la comparaison entre les deux techniques.

Ce chapitre a permis de déceler un certain nombre de points peu ou pas assez abordés dans la littérature et qui sont pourtant primordiaux. La majorité des travaux effectués en cas continu, les débits d'alimentation ne dépassent pas 20 L/h pour avoir des rendements supérieurs à 80 %. Nous avons jugé intéressant d'utiliser cette technique, et plus précisément un réacteur en continu, en vue d'améliorer les performances de l'EF-EC de certains types de polluants tels que les colorants utilisés dans l'industrie de textile.