

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Biotechnologies et Génie des Procédés

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

**Traitement des rejets liquides de laboratoire par la
combinaison de procédés propres**

GHETTAS Nassim

HAFIDI Dalil

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 01/07/2021

Composition du jury :

Président	M. Madani DROUICHE	Professeur	ENP, Alger
Promoteur	M. Nabil MAMERI	Professeur	ENP, Alger
Examineur	Mme. Ouiza KITOUS	Maitre de Conférences A	ENP, Alger
Invité	Mme. Farah ADEL	Ingénieur du laboratoire	ONEDD, Alger

ENP 2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies et Génie des Procédés

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie de l'environnement

**Traitement des rejets liquides de laboratoire par la
combinaison de procédés propres**

GHETTAS Nassim
HAFIDI Dalil

Sous la direction de M. Nabil MAMERI Professeur
Présenté et soutenu publiquement le 01/07/2021

Composition du jury :

Président	M. Madani DROUCHE	Professeur	ENP, Alger
Promoteur	M. Nabil MAMERI	Professeur	ENP, Alger
Examineur	Mme. Ouiza KITOUS	Maitre de Conférences A	ENP, Alger
Invité	Mme. Farah ADEL	Ingénieur du laboratoire	ONEDD, Alger

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو معالجة تصريف سائل مختبري محمل بالزئبق والكروم بواسطة عملية كهروكيميائية. جعل استخدام المستوى المركزي المركب من الممكن إنشاء نموذج يصف إزالة الزئبق والكروم، وكذلك التباين في كتلة الأقطاب الكهربائية. أجريت التجربة باستخدام خلية كهروكيميائية موصولة بمولد تيار مباشر. تم صنع الأقطاب الكهربائية المستخدمة من 316 فولاذ مقاوم للصدأ، والعوامل المستخدمة هي شدة التيار والوقت ودرجة الحرارة. تعطي نتائج النموذج للزئبق والكروم R^2 0.97 و 0.98 على التوالي.

تم استخدامها لحساب الأمثل التالي: شدة تيار 1.18A، وقت 16 دقيقة و 13 ثانية ودرجة حرارة 50 درجة مئوية.

كانت نتائج إزالة الزئبق بهذه العملية مرضية، حيث بلغت كفاءة 80.15٪، حيث انتقلت من 897 مجم / لتر إلى 178 مجم / لتر. بالنسبة للكروم، لم يتغير التركيز بشكل كبير.

الكلمات الرئيسية: الرفض المختبري، العملية الكهروكيميائية، الطلاء الكهربائي، التصميم التجريبي، التحسين، المعادن الثقيلة.

ABSTRACT:

The objective of this work is to treat a laboratory liquid discharge loaded with mercury and chromium by an electrochemical process. The use of a central composite design made it possible to establish a model, which describes the removal of mercury and chromium, as well as the variation in mass of the electrodes. The experiment was carried out using an electrochemical cell connected to a direct current generator. The electrodes used were made of 316 stainless steel, the factors used are current intensity, time and temperature. The model results for mercury and chromium give an R^2 of 0.97 and 0.98, respectively.

They were used to calculate the following optima: A current intensity of 1.18A, a time of 16min and 13sec and a temperature of 50C °.

The results of mercury removal by this process are satisfactory, reaching an efficiency of 80.15%, going from 897 mg / L to 178 mg / L. For chromium, the concentration did not change significantly.

KEYWORDS: Laboratory rejection, electrochemical process, electroplating, experimental design, optimization, heavy metals.

RÉSUMÉ :

L'objectif de ce travail est de traiter un rejet liquide de laboratoire chargé en mercure et chrome par un procédé électrochimique. L'utilisation d'un plan central composite a permis d'établir un modèle qui décrit l'élimination du mercure et du chrome, ainsi que la variation de masse des électrodes. L'expérience a été réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique reliée à un générateur de courant continu. Les électrodes utilisées étaient en acier inoxydable 316, les facteurs retenus sont l'intensité de courant, le temps et la température. Les résultats du modèle pour le mercure et le chrome donnent un R^2 de 0,97 et 0,98 respectivement.

Ils furent utilisés pour calculer les optimums suivants : Une intensité de courant de 1.18A, un temps de 16min et 13sec et une température de 50C°.

Les résultats de l'élimination du mercure par ce procédé sont satisfaisants, pouvant atteindre une efficacité de 80,15%, passant de 897 mg/L à 178 mg/L. Pour le chrome, la concentration n'a pas varié de manière significative.

MOTS CLÉS : Rejet de laboratoire, procédé électrochimique, électrodéposition, plan d'expérience, optimisation, métaux lourds.

Dédicaces

A la lumière de ma vie et ma raison d'être, toi qui m'as donnée tant de choses et qui continues à le faire, toi le symbole de courage, générosité et de patience, toi qui as tant sacrifié pour le bonheur de tes enfants... J'aimerais tellement pouvoir te rendre tout l'amour et la dévotion que tu nous as offerts, mais une vie entière ne suffirait pas. Aujourd'hui Maman, ce travail est ton œuvre.

A l'homme qui m'a fait grandir, et m'a interdit de dire je ne peux pas ou je ne connais pas, à qui je dois ma réussite, je te dédie ce travail Papa.

A mes deux repères qui ont toujours été là, à toi ma chère et unique soeur Kenza, et à toi mon merveilleux frère Zino.

A toute ma famille gisement d'amour et de solidarité.

A mon très cher binôme Dalil qui sans sa patience, encouragement et conseils ce travail n'aurait jamais vu le jour.

A Manel, qui m'a toujours épaulé durant ces cinq dernières années et qui était et sera toujours là pour moi, merci.

A mes chers amis : Moh, Malek, Ramzi, Otba et Nesrine.

A tous mes amis du CAP, Mehdi, Anis, Amira, Meriem, Soheib, Mahdi, Rami.

Que le fait d'être lue puisse être et rester ma plus belle rétribution.

Nacim

Dédicaces

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui m'a mis au monde et
qui continue de m'encourager jusqu'à la toute fin, ma maman.*

*A l'homme qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'épargne aucun
effort à me rendre heureux, mon papa*

*A mes deux chers frères, Manyl, Aymen ainsi que Vaska qui m'ont conseillé et
soutenu jusqu'à la fin*

*A mon cher binôme Nacim, qui sans son calme, son sang-froid et son intégrité,
ce travail n'aurait jamais pu voir le jour.*

A tous mes frères de Tortuga, et à notre futur tour du monde.

A ceux qui m'ont fait aimer la musique, Bing et Meziane

Dalil

REMERCIEMENTS

Louange à Dieu seul, clément et miséricordieux

Tous d'abord, nous adressons nos reconnaissances et vifs remerciements à notre encadreur Monsieur Nabil Mameri, qui nous a assistés durant toute cette période de stage avec son soutien moral et ses précieux conseils afin de mener à bien notre projet de fin d'études, dans l'espérance qu'il soit à la hauteur de ses attentes.

Nos sincères remerciements vont ensuite à Monsieur Mohamed Kherat et Madame Souad Boughalad, pour leurs assistances techniques et morale qu'ils nous ont prodiguées pour l'élaboration du présent travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à l'ensemble du personnel de L'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable en Particulier : Mme Amel Tibeche, Mme Sophia Azouani, Mme Farah Adel, qui nous ont aidées et permis de travailler dans un cadre et ambiance agréables.

Nous saisissons cette occasion pour destiner à nos professeurs ayant contribué à notre formation nos Remerciements les plus sincères, ainsi qu'aux membres du jury qui nous font l'honneur d'évaluer ce travail, le professeur Madani Drouiche en tant que président et la docteur Ouiza Kitous en tant qu'examinatrice.

Que toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de notre projet, veuille trouver ici le témoignage de gratitude et de remerciements.

Nacim et Dalil

TABLES DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX.

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	13
Chapitre 1 : L'ONEDD	17
1. L'ONEDD.....	18
1.1. Qu'est-ce que l'ONEDD :	18
1.2. Les missions de l'ONEDD :	18
1.3. Les laboratoires de l'ONEDD :	19
Chapitre 2 : LA POLLUTION.....	21
2. La pollution :.....	22
2.1. Pollution de l'eau :	22
2.1.1. Les effluents industriels en Algérie :.....	22
2.1.2. Les sources de pollution :	24
2.2. Les paramètres de pollution :.....	25
2.2.1. Les paramètres physico-chimiques :	25
2.2.2. Les métaux lourds :	28
Chapitre 3 : PROCEDES DE TRAITEMENTS DES REJETS	35
3. PROCEDES DE TRAITEMENTS DES REJETS :.....	36
3.1. Technologie propre :	36
3.2. Les procédés de traitements :.....	37
3.2.1. Précipitation et coprécipitation :.....	37
3.2.2. L'adsorption et la biosorption :.....	38
3.2.3. Extraction par solvant :.....	38

3.2.4.	Échange d'ions :.....	39
3.2.5.	La séparation membranaire :	39
3.3.	Les méthodes de traitement électrochimiques :	40
3.3.1.	Histoire et développement des méthodes électrochimiques :	41
3.3.2.	L'électrocoagulation :	42
3.3.3.	L'électroflottation :	42
3.3.4.	Electroprecipitation :	43
3.3.5.	La cémentation :	43
3.3.6.	L'électrodéposition :	44
Chapitre 4 : MATÉRIEL ET MÉTHODES		56
4.	MATÉRIEL ET MÉTHODES:.....	57
4.1.	Procédé d'électrodéposition :	57
4.1.1.	Les électrodes :	57
4.1.2.	Dispositif expérimental :	58
4.2.	Analyse des rejets :.....	61
4.3.	Les plans d'expérience :	64
Chapitre 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION		70
5.	RÉSULTATS ET DISCUSSION :.....	71
5.1.	Caractérisation du rejet brut :	71
5.2.	Optimisation du traitement du rejet par procédé électrochimique :	72
5.3.	Dosage des sulfates :	73
5.4.	Résumé des effets influents sur l'élimination des métaux :	74
5.4.1.	Effets des paramètres opératoires sur l'élimination du mercure :.....	74
5.4.2.	Effets des paramètres opératoires sur la concentration du chrome :.....	76
5.4.3.	Effets des paramètres opératoires sur la masse de précipité :.....	78
5.5.	Fiabilité du plan d'expérience établi par rapport à chaque métal :	79

5.5.1. Modèles et Coefficient de détermination R^2 :	79
5.5.2. Analyse de la variance et des résidus de Student :.....	85
5.5.3. Optimisation :.....	88
5.5.4. Validation :	89
5.6. Cinétiques d'élimination des métaux simulées :.....	91
5.7. Étude des effets des différents facteurs sur les concentrations en métaux :	98
5.8. Analyse du précipité :.....	100
5.9. Corrélation :	101
5.9.1.Corrélation entre l'augmentation de la concentration en chrome et la perte de masse de l'anode :	101
5.9.2.Corrélation entre la quantité de mercure éliminée et la masse du précipité :	102
CONCLUSION GÉNÉRALE	103
BIBLIOGRAPHIE.....	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : La potabilité en fonction des résidus secs. (RODIER, 2005)	26
Tableau 2 : Teneurs limites des paramètres de rejets des installations de déversement industrielle en Algérie (Belaid, 1993).....	28
Tableau 3 : Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l'industrie du traitement de surface dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. (Belaid, 1993; Boeglin, 2007)	33
Tableau 4 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries d'abattoirs et de transformation de viande (Journal officiel de la république Algérienne, 2006).....	33
Tableau 5 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries de transformation de métaux (Journal officiel de la république Algérienne, 2006).....	34
Tableau 6 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries de textiles (Journal officiel de la république Algérienne, 2006)	34
Tableau 7 : Historique des procédés électrochimique et leur application au cours du temps	41
Tableau 8 : Matrice d'expérience pour un plan a 2 facteurs.....	66
Tableau 9 : Niveau de facteurs pour le plan d'expérience final.....	68
Tableau 10 : Matrice de l'expérience	69
Tableau 11 : Caractéristiques du rejet brut.....	71
Tableau 12 : Matrice d'expérience après ajout des réponses.....	72
Tableau 13 : Concentrations en sulfates à la fin des 18 expériences.	73
Tableau 14 : Effets influençants l'expérience.....	74
Tableau 15 : Effet influant l'élimination du mercure.....	74
Tableau 16 : Effets influant sur l'élimination du chrome.....	76
Tableau 17 : Effets influents sur la masse déposée	78
Tableau 18 : Analyse de la variance pour le mercure.....	85
Tableau 19 : Analyse de la variance pour le chrome.....	86
Tableau 20 : Analyse de la variance pour la masse du précipité.....	87
Tableau 21 : Facteurs choisis pour la validation du modèle	89
Tableau 22 : Valeurs prédites par le modèle et valeurs réelles obtenues pour le chrome. .	90
Tableau 23 : Valeurs prédites par le modèle pour le mercure et valeurs réelles obtenues .	90
Tableau 24 : Valeurs prédites par le modèle pour la masse du précipité et valeurs réelles obtenues.....	90
Tableau 25 : Concentration des métaux lourds déposés sur les électrodes.....	100
Tableau 26 : Concentration du chrome éliminée et masse diminuée de l'anode.	101
Tableau 27 : Concentration du Mercure éliminée et masse éliminée de la cathode.....	102

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Réseau de surveillance national de l'ONEDD (Site de l'ONEDD)	19
Figure 2 : Source de contamination par les métaux lourds.	30
Figure 3 : Principe de l'osmose inverse (Monsite 2012).	40
Figure 4 : Schéma de principe du processus d'électrocoagulation-flottation	42
Figure 5 : Schéma de principe du dépôt par voie électrolytique	45
Figure 6 : Relation entre les niveaux d'énergie de l'électron et les niveaux moléculaires des ions en solution pendant a) la réaction de réduction et b) la réaction d'oxydation (Holze, 2009)	46
Figure 7 : Réactions dans une interface électrochimique	46
Figure 8 : Électrode en acier inoxydable 316	57
Figure 9 : Dispositif expérimental de maintien des électrodes.....	59
Figure 10 : Schéma du dispositif de l'électrodéposition.....	60
Figure 11 : Préparation de la solution de rinçage	61
Figure 12 : Four à micro-onde destiné à la digestion.....	62
Figure 13 : Dispositif de filtration	63
Figure 14 : Échantillons après dilution	63
Figure 15 : Dispositif d'analyse ICP-MS	64
Figure 16 : Diagramme de Pareto des effets sur le mercure.....	75
Figure 17 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour le mercure.	75
Figure 18 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour le chrome.	77
Figure 19 : Diagramme de Pareto des effets sur le chrome.....	77
Figure 20 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour la masse.	78
Figure 21 : Diagramme de Pareto des effets sur la masse du précipité.....	78
Figure 22 : Écart entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour le mercure.....	83
Figure 23 : Écart entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour le chrome.....	84
Figure 24 : Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour la masse du précipité.	85
Figure 25 : Résidus de Student pour la réponse en mercure.	86
Figure 26 : Graphique des résidus en fonction des valeurs prévues pour le mercure.....	86
Figure 27 : Résidus de Student pour la réponse du chrome.	86
Figure 28 : Graphiques des résidus en fonction des valeurs prévues pour le chrome.	87
Figure 29 : Résidus de Student pour la réponse la masse du précipité.	87
Figure 30 : Graphiques des résidus en fonction des valeurs prévues pour la masse du précipité.	87

Figure 31 : Profil de prévision des conditions optimales de la température, courant et temps.	88
Figure 32 : Variation de la concentration du Mercure éliminée en fonction du temps à différents courants pour T=23 C°	91
Figure 33 : Variation de la concentration du Chrome éliminée en fonction du temps à différents courant pour T=23C°	92
Figure 34 : Variation de la concentration du Mercure éliminée en fonction du temps à différents courants pour T=35C°	93
Figure 35 : Variation de la concentration du Chrome en fonction du temps à différents courants pour T=35C°	94
Figure 36 : Variation de la concentration du Mercure en fonction du temps à différents courant pour T=50C°	95
Figure 37 : Variation de la concentration du Chrome en fonction du temps à différents courant pour T=50C°	96
Figure 38 : Comparaison de la variation de concentration en mercure à 50 et à 23 °C	96
Figure 39 : Comparaison de la variation de concentration éliminée en chrome à 50 et à 23 °C	97
Figure 40 : Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps t=16min	98
Figure 41 : Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps t=2min	98
Figure 42 : Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps t=30mn	99

LISTE DES ABRÉVIATIONS

pH : Potentiel hydrogène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène.

COT : Carbone organique total.

MES : Matière en suspension.

ICP MS : Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif.

ONEDD : Observatoire Nationale de l'environnement et du développement durable.

F: Constante de Faraday (C).

C_e : Concentration éliminée.

T : Température (C°).

t : Temps (min).

I : Intensité de courant (A).

EC : Electrocoagulation.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie moderne est apparue il y a plus de 2 siècles. L'augmentation des déchets liquides et solides est directement liée à ce développement économique. En effet, ce dernier entraîne directement des impacts négatifs sur l'environnement et la santé humaine.

Ces dernières années, il s'est produit dans le monde entier, mais surtout dans de nombreux pays Africains, une croissance démographique importante qui s'est accompagnée d'une urbanisation intensive et du développement des activités industrielles. Cela a conduit à une forte augmentation des sites d'enfouissement et de décharge et à un fort accroissement des types de polluants susceptibles d'atteindre les cours d'eau et ont des effets néfastes sur les résidents, la flore et la faune.

La prise de conscience des dommages causés par la pollution au milieu naturel a contraint les autorités politiques et législatives des pays industrialisés développés à introduire des réglementations pour protéger l'environnement ou à réviser les réglementations existantes. C'est ainsi que fut créé l'Observatoire de l'Environnement, qui est une structure publique ou associative, ayant pour but de collecter et centraliser des données sous forme d'indicateurs pour la biosurveillance et la gestion des politiques environnementales. L'Algérie a déployé beaucoup d'efforts en matière de législation pour la protection de l'environnement qui s'est développé au début du 21^e siècle. Les objectifs étant définis, l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable fut créé le 03 avril 2002 afin de répondre aux nombreuses questions environnementales au niveau national.

Ainsi, un réseau de laboratoires a été mis en place par l'état pour assurer la mise en œuvre de la politique environnementale et le contrôle des rejets liquides déversés par les différentes unités industrielles dans les milieux naturels et déterminer ainsi la charge de pollution au niveau des cours d'eaux (Journal officiel de la république Algérienne, 2006).

Cependant, ces derniers génèrent à leur tour des rejets et des déchets fortement pollués du fait de leur activité assez particulière. Ces effluents, sous forme liquide sont souvent chargés en métaux lourds.

Un rejet contenant des métaux lourds est considéré comme dangereux pour l'environnement lorsqu'il est déversé directement dans la nature. Il doit être, par

conséquent, traité de façon appropriée afin que les métaux lourds ne contaminent pas les sols et les eaux souterraines (Addi, 2012).

Ces dernières années, diverses méthodes pour l'élimination des métaux lourds provenant des effluents liquides ont été étudiées afin de diminuer les risques sur la santé publique. Ces méthodes, non seulement engendrent beaucoup d'inconvénients (génération de boues toxiques, suppression incomplète du métal), mais en plus elles sont onéreuses. C'est ainsi qu'on s'est intéressés à une autre méthode qui est plus économique et plus efficace, l'électrodéposition.

L'électrodéposition est un procédé appliqué efficacement, surtout à l'échelle laboratoire et pilote, dans le traitement des eaux de rejets urbaines et industrielles (Bennajah, 2007).

L'objectif du travail ci présent consiste à appliquer cette méthode d'électrolyse, en utilisant des électrodes en acier inoxydable 316, afin de traiter les rejets générés par un laboratoire d'analyse environnementale. Ces derniers sont très chargés en mercure et chrome, éléments particulièrement nocifs pour l'environnement et la santé. On a utilisé une méthodologie de surface de réponse, avec un plan central composite, pour évaluer les effets des facteurs choisis et établir un modèle qui permettra d'optimiser l'élimination des métaux présents dans le rejet.

Les facteurs retenus sont l'intensité de courant, le temps et la température. On se propose donc de retrouver les valeurs optimales pour que l'élimination ait le meilleur rendement possible.

La contribution de l'étude de notre thème est présentée dans ce mémoire, selon les parties suivantes :

L'une bibliographique, consacrée aux rappels sur les rejets des laboratoires environnementaux dans le monde, les dangers que représentent les métaux lourds et les différentes méthodes de traitement de ces derniers, est décrite dans les chapitres 1, 2 et 3.

L'autre expérimentale, comprenant le matériel et méthodes utilisés ainsi que la discussion des résultats obtenus, est présentée dans les chapitres 4 et 5.

Enfin, une conclusion et des recommandations seront énoncées.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : L'ONEDD

1. L'ONEDD

1.1. Qu'est-ce que l'ONEDD

L'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable est un établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC), créé par décret exécutif n°02-115 du 3 avril 2002.

Le contexte de création de l'ONEDD sur le plan international est relatif aux nombreux protocoles et conventions que l'Algérie a signés, dont l'Agenda 21 pour le développement durable, à l'occasion de la Conférence des Nations Unies pour l'Environnement et le développement durable, tenue à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992 ainsi que la convention de Barcelone (Espagne) et les protocoles y afférents, portant sur la protection de la mer Méditerranée contre la pollution.

Le document « Actions 21 » recommande « la mise en place d'une structure nationale qui aura pour tâches, de collecter les données sur l'environnement, disponibles au niveau national, international, de les traiter et de les diffuser aux utilisateurs ». Et la convention de Barcelone recommande la promotion et la création d'observatoires nationaux de l'environnement des pays méditerranéens, lesquels sont appuyés par les programmes de coopération internationale.

L'ONEDD a été mis en place afin de répondre aux nombreuses questions sur l'impact grandissant des activités humaines et industrielles sur l'environnement. Il constitue un élément du dispositif mis en place par l'État pour assurer la mise en œuvre de la politique environnementale dans le cadre de la stratégie Nationale pour l'Environnement (SNE) et le Plan National d'Action pour l'Environnement et le Développement Durable.

1.2. Les missions de l'ONEDD

L'ONEDD, en tant qu'instrument technique de contrôle du Ministère de l'Environnement, intervient à travers le territoire national dans les opérations de contrôle et de caractérisations réglementaires des effluents industriels, parmi ses missions :

La collecte auprès des institutions nationales et organismes spécialisés, des données et informations liées à l'environnement et au développement durable ;

La gestion, l'analyse et le traitement des données et informations liées à l'environnement et au développement durable ;

La publication et la diffusion de l'information environnementale.

L'élaboration et la diffusion d'outils d'information et d'aide à la décision (rapport sur l'état de l'environnement (RNE), monographies thématiques et régionales, bulletins thématiques périodiques, cartes thématiques, ...).

1.3. Les laboratoires de l'ONEDD

L'ONEDD dispose d'un patrimoine composé de 4 laboratoires régionaux (le LRCentre à Alger, LREst à Constantine, LROuest à Oran et LRSud à Ouargla) et de plusieurs stations de surveillance réparties sur le territoire national comme suit :

- Stations de surveillances
- Direction Générale
- Laboratoires régionaux



Figure 1 : Réseau de surveillance national de l'ONEDD (Site de l'ONEDD)

Les rejets en question et sur lesquels portera tout notre projet de fin d'étude sont issus du laboratoire régional centre de la wilaya d'Alger, situé à Ben Aknoun.

Les laboratoires de l'ONEDD ont différents rôles, notamment :

- La surveillance de l'état des milieux naturels : eau, air, sol
- L'analyse des rejets industriels
- L'intervention en cas de pollutions accidentelles
- La réalisation d'études environnementales (étude d'impact, étude de danger, audit environnemental...)

Chapitre 2 : LA POLLUTION

2. La pollution

L'eau est le partenaire quotidien de l'homme. En effet, depuis la nuit des temps, l'être humain utilise l'eau pour ses besoins quotidiens : boissons, cuissons des aliments, productions alimentaires, transformations de produits, hygiène corporelle, assainissement, production d'électricité...

La pollution ou la contamination de l'eau est définie comme étant la dégradation de celle-ci par ses paramètres physique, chimique, biologique, par des dépôts directes ou indirecte de matières toxiques tels que des microorganismes ou déchets industriels (Djafri, 2017).

2.1. Pollution de l'eau

Selon la loi n°3 du 19 juillet 2003, « la pollution des eaux, est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques, et/ou biologique de l'eau. De créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune, à la flore terrestre et aquatique ».

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (Jalliffier-Verne, 2015).

2.1.1. Les effluents industriels en Algérie

Les rejets industriels contribuent d'une façon notable à la pollution des cours d'eau et des ouvrages de barrages. La carte thématique publiée par l'Agence régionale des ressources hydriques (ANRH) se rapportant à la qualité des eaux superficielles, effectuée par une centaine de stations de mesures réparties à travers le pays, montre que :

- La région Ouest est la plus touchée : les eaux des oueds Mouillah, Tafna, Mina et Chéllif ainsi que du barrage de Béni Bahdel sont impropres même à l'irrigation,
- La région Centre, notamment oued El Harrach, le Mazafran partiellement ainsi que les barrages de Hamiz et Kedddara.
- La région Est : les portions non négligeables des oueds Rhumel, Kbir-Rhumel et Seybouse ainsi que les barrages de Cheffia et Zardeza.

Les métaux lourds, les polychlorobiphényles (PCB), les solvants chlorés et les hydrocarbures sont aujourd'hui à l'origine de la pollution des eaux en Algérie. Les stations d'épuration sont quasi

inexistantes au niveau des entreprises, et si toute fois elles existent, la majorité est à l'arrêt à cause de manque de moyens (Bouabdesselam et al., 2015).

➤ **Rejets liquides industriels**

Les rejets industriels sont les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations... (Messaad & Abbas, 2017)

• **Origines des rejets industriels**

Effluents de fabrication

La plupart des procédés entraînent l'émission de polluants, qui proviennent du contact de l'eau avec des gaz, des liquides ou des solides. La libération est continue ou discontinue. Ils peuvent même être produits seulement quelques mois par an (publicité dans l'industrie alimentaire : par exemple, deux mois dans une sucrerie de betterave).

Effluents particuliers

Certains effluents sont susceptibles d'être isolés pour diverses raisons. Cela peut être pour subir un traitement spécifique avec éventuellement récupération de matières premières et/ou d'eau recyclable en fabrication. Les effluents peuvent être aussi dirigés vers un bassin de stockage pour être réinjectés à débit pondéré dans le circuit de traitement (au besoin après prétraitement).

Effluents des utilités

Ce sont les eaux vannes (cantine), eaux de chaufferie (purges chaudière), boues du traitement des eaux d'appoint, purges d'eaux de réfrigération.

Rejets occasionnels

Ils peuvent correspondre à des fuites accidentelles de produits lors de leur manutention ou de leur stockage, des eaux de lavage de sols ou d'outils de production, des eaux polluées, dont celles d'orage qui peuvent causer aussi une surcharge hydraulique (Pulse, 1997).

- **Les modes de contamination des eaux par les rejets industriels**

On distingue deux formes de pollutions

La pollution ponctuelle : elle est due à des rejets directs dans le milieu. Elle peut parfois être accidentelle (débordement de cuve, fuites des décharges). Les eaux de surface sont essentiellement la principale cible de ces polluants.

La pollution diffuse se fait par écoulement de surface des eaux résiduelles vers les fleuves (eaux de surface) ou par infiltration/percolation d'eau polluée et diffusion des polluants dans l'aquifère (nappe phréatique).

La susceptibilité de la nappe à la pollution dépend surtout de l'infiltration (textures des roches, perméabilité) et de la profondeur de la surface piézométrique. Une approche selon le modèle « origine-vecteur-cible » de Goldscheider (2005) est applicable dans le cas de la contamination des nappes et des puits (Hamidou, 2006).

2.1.2. Les sources de pollution

Les principales contributions à la pollution répertoriées ci-dessous sont classées selon leurs méthodes de traitement :

- Éléments insolubles séparables physiquement avec ou sans floculation : Matières flottantes (hydrocarbures aliphatiques, graisses, huiles organiques...), MES (sables, hydroxydes, pigments, latex...).
- Éléments organiques séparables par adsorption : Colorants, composés phénols, dérivés chlorés, dérivés nitrés, détergents...
- Éléments séparables par dégazage ou stripage : H₂S, NH₃, SO₂, CO₂, phénols, hydrocarbures légers ou aromatiques, dérivés chlorés.
- Éléments pouvant nécessiter une réaction d'oxydoréduction : CN, Cr(VI), S²⁻, Cl₂, NO²⁻.
- Acides minéraux et bases : Acide nitrique, sulfurique, chlorhydrique et fluorhydrique, bases diverses.
- Éléments concentrables par échanges d'ions ou par osmose inverse : Radionucléides, sels d'acides et de bases fortes.
- Éléments biodégradables : Sucres, protéines, phénols...
- Éléments oxydables par oxydant fort : Détergents, composés macromoléculaires, HAP, pesticides... (Pulse, 1997).

On compte aussi parmi les polluants les plus dangereux pour l'homme et la nature, dans les eaux usées, les métaux lourds.

2.2. Les paramètres de pollution

2.2.1. Les paramètres physico-chimiques

➤ La 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 (Messaad & Abbas, 2017).

➤ Le pH

Le pH mesure la concentration en ions H^+ de l'eau et traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle logarithmique de 0 à 14. Ce paramètre donne ainsi le degrés d'acidité ou d'alcalinité d'une eau (Devilliers et al., 2005).

➤ La couleur

La couleur est considérée comme une pollution esthétique, d'origine :

Naturelle : certaines eaux très minéralisées contiennent des substances humiques fortement colorées

Chimique : colorants, phénols et dérivés, pigments chlorophylliens ;

Eutrophe : la pullulation d'algues ou de bactéries colore l'eau en vert ou en rouge ;

(Bennajah, 2007)

➤ La turbidité

C'est un paramètre indiquant la réduction de la limpidité de l'eau (la non transparence). Cela est dû à la présence de MES non dissoutes provenant de l'érosion et du lessivage des sols. (Benkaddour, 2018)

➤ Les matières en suspension

Les MES sont des particules solides d'origines minérales et organiques, caractérisées par une faible taille et densité, ce qui leur permet de se déplacer dans les cours d'eau sans toucher le fond. Des teneurs élevées en matières en suspension peuvent empêcher la pénétration de la lumière,

diminuer l'oxygène dissous, ce qui peut engendrer de sérieuses conséquences sur l'état biologique des eaux tels que la mort des végétaux (Benkaddour, 2018).

➤ **La conductivité électrique**

La conductivité correspond au passage du courant électrique dans l'échantillon d'eau. Étant en fonction de la concentration ionique de la solution, sa détermination donne une mesure directe des substances dissoutes (Zaimeche, 2015).

➤ **Les Résidus secs**

La détermination du résidu sec sur l'eau non filtrée permet d'évaluer la teneur en matières dissoutes et en suspensions, non volatiles, obtenues après une évaporation d'eau. Une eau dont la teneur en résidu sec est extrêmement faible peut être inacceptable à la consommation en raison de son goût plat et insipide (Benaouda, 2016).

Tableau 1 : La potabilité en fonction des résidus secs. (RODIER, 2005)

Résidu sec (mg/L)	Potabilité
RS < 500	Bonne
500 < RS < 1000	Passable
3000 < RS < 4000	Mauvaise

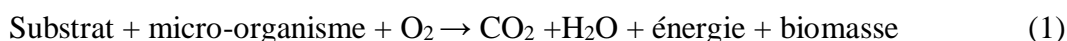
➤ **Le carbone organique total (COT)**

Le COT est la teneur en carbone liée à la matière organique. Cette mesure peut permettre de faciliter l'estimation de la demande en oxygène liée aux rejets et d'établir éventuellement une corrélation avec la DBO et la DCO.

Le principe de la mesure repose sur l'oxydation des composés carbonés contenus dans les eaux en les transformant en dioxyde de carbone (CO₂) qui est ensuite dosé à l'aide d'un analyseur infrarouge. Le carbone d'origine inorganique étant éliminé préalablement par dégazage en milieu acide, la détermination conduit directement à la teneur en carbone organique de l'échantillon. (Rodier, 2009)

➤ **La demande biochimique en oxygène (DBO₅)**

La DBO₅ est la quantité d'oxygène consommée par les micro-organismes, à 20°C et à l'obscurité et pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique d'une fraction de matière organique carbonée. Elle se résume à la réaction chimique suivante (Metahri, 2012) :



➤ **L'oxydabilité au permanganate de potassium KMnO₄**

Le permanganate de potassium est un sel de manganèse de formule KMnO₄. Ce dosage consiste à évaluer en milieu acide la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique d'origine animale ou végétale (Bahloul, 2009).

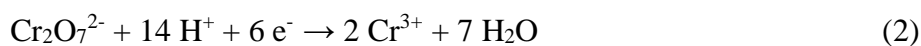
➤ **Demande chimique en oxygène (DCO)**

La DCO est la quantité d'oxygène qu'il faut fournir à un échantillon pour oxyder par voie chimique les matières oxydables (organiques et minérales) qu'il contient (Dembélé, 2010). C'est un indicateur de pollution, très utilisé dans le domaine de l'environnement. Il permet notamment de connaître les limites de qualité des eaux de surface, au-delà desquels, elles ne pourront pas être utilisées pour la consommation humaine (Jestin, 2014).

Principe

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition (150 °C) par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorure l'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

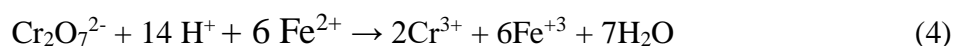
Les matières oxydables (et en particulier les matières organiques) de l'échantillon sont oxydées par le dichromate de potassium dans les conditions précitées. Le dichromate de potassium est réduit :



Le dichromate de potassium résiduel est dosé par une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (donc de Fe²⁺), en présence de ferroïne (indicateur d'oxydo-réduction) :



La réaction globale du dosage est la suivante :



Il est alors possible de déterminer la quantité de dichromate de potassium consommé lors de l'essai et d'en déduire la quantité d'oxygène équivalente.

On pourra déterminer alors la DCO totale (matières dissoutes et MES) de l'échantillon ($\text{DCO}_{\text{totale}}$), ainsi que la DCO dissoute, après décantation de l'échantillon pendant 2 heures (DCO_{ad2}).

Pour limiter l'interférence des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure, qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable (Rodier, 2009) :



Tableau 2 : Teneurs limites des paramètres de rejets des installations de déversement industrielle en Algérie (Belaid, 1993).

Paramètres de pollution	Concentration maximale (mg/L)
Températures	30
pH	5,5 à 8,5
Mes	30
DBO_5	40
DCO	120

2.2.2. Les métaux lourds

La définition du terme "métaux lourds" fait l'objet d'un débat permanent. Ils sont définis ainsi soit en raison de leur poids atomique élevé, soit en raison de leur haute densité. Aujourd'hui, le terme "métaux lourds" est utilisé pour décrire les éléments chimiques métalliques et les métalloïdes qui sont toxiques pour l'environnement et l'homme. Certains métalloïdes ainsi que des métaux plus légers comme le sélénium, l'arsenic et l'aluminium sont toxiques, tandis que d'autres plus lourds ne le sont pas, comme l'or (Briffa et al., 2020).

➤ Sources de pollution par les métaux lourds

La pollution par les métaux lourds est apparue en raison de l'activité humaine qui est la première cause de pollution, principalement due à l'extraction du métal, à la fusion, fonderies et autres industries à base de métaux, la lixiviation des métaux à partir de différentes sources telles que les décharges, les décharges de déchets, les excréments, les eaux de ruissellement, les automobiles et les travaux routiers. L'utilisation de métaux lourds dans le domaine agricole a été la source secondaire de la pollution par les métaux lourds, comme l'utilisation de pesticides, d'insecticides, d'engrais. Les causes naturelles peuvent également accroître la pollution par les métaux lourds, comme l'activité volcanique, la corrosion des métaux, l'évaporation des métaux, etc... (Briffa et al., 2020).

➤ La toxicité des métaux lourds

La toxicité est causée par une série de phénomènes complexes, qui impliquent des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants.

Des effets pourront être directement perceptibles comme la mort, ou plus sournois comme des difficultés de reproduction perte des facultés de concentration et de réflexions ou la survenance de stress chez l'homme. La toxicité peut être générée par de nombreuses substances chimiques présentes dans l'eau à très faibles concentration.

➤ Mode de pénétration du toxique dans l'organisme

En toxicologie, on distingue trois mode de contamination :

- La voie respiratoire : c'est le mode prépondérant de contamination par les polluants atmosphériques.
 - La voie transtégumentaire : par les tissus.
 - La voie trophique : absorption radriculaire chez les plantes, ou digestive chez les animaux.
- (Gillet, 2018)

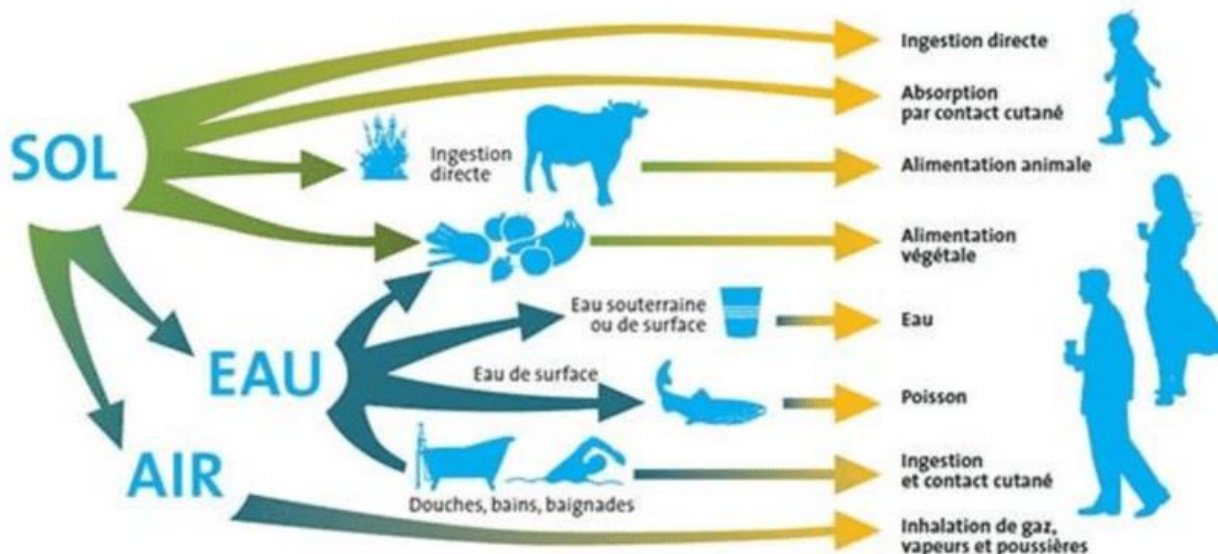


Figure 2 : Source de contamination par les métaux lourds.

➤ L'argent

L'argent est l'élément chimique de numéro atomique 47, de symbole Ag. Entre le cuivre et l'or, il est à la fois précieux et industriel (photographie, électronique, soudure...). La production minière d'argent couvre plus des 2/3 de la demande (Blazy & Jdid, 2008).

Propriétés

Grace à sa conductivité élevée de l'électricité et de la chaleur, son pouvoir réflecteur et à la faible solubilité des sels, l'argent possède des propriétés physiques et chimiques très spécifiques. On s'intéresse ici aux propriétés chimiques (Blazy & Jdid, 2008).

L'argent est présent dans l'environnement sous quatre états d'oxydation : 0, +1, +2, +3. Les états 0 et +1 étant les plus courant, l'argent peut former plusieurs espèces ioniques, telles que des cations simples (Blais et al., 2008).

Effet de l'argent sur l'environnement

Les sels argentés solubles, particulièrement AgNO_3 , sont mortels avec des concentrations allant jusqu'à 2g. Le contact avec l'œil peut causer des dommages cornéens grave si le liquide rentre en contact avec les yeux. Le contact répété et prolongé avec la peau peut causer la dermatite allergie. Quant à l'inhalation, elle peut provoquer le vertige, difficulté respiratoire... Les concentrations très

élevées peuvent même causer la somnolence, la confusion, la perte de connaissance, le coma ou la mort (World Health Organization, 2002).

➤ **Le Chrome**

Le chrome est l'élément chimique de numéro atomique 24, de symbole Cr. Le minerai le plus abondant étant la chromite, l'usage principal du chrome métal de haute pureté se trouve être l'élaboration des super-alliages base Nickel et Cobalt intervenant dans des pièces critiques de l'aéronautiques, qui sont soumises à des conditions sévères de corrosions, des températures très élevées ainsi que des pressions supérieures à 4 MPa (Defrance, 2008).

Propriétés

Le chrome métal est obtenu sous forme de morceaux, briquettes ou en poudre. Il est stable au-dessous des températures et pressions normales. Sa décomposition thermique sous certaines conditions aux températures élevées peut aboutir à la formation de chrome hexavalent toxique (Defrance, 2008).

Propriétés chimiques

Le Cr présente des états d'oxydation très variables : +2, +3 et +6. Il est également connu pour former des ions complexes cationiques et anioniques par ex : $[\text{Cr}(\text{OH})_2]^+$, CrO_4^{2-} (Defrance, 2008).

Effet du Chrome sur l'environnement

Chrome (III): Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'absorption excessive quant à elle peut provoquer des problèmes de santé tel que des éruptions cutanées.

Chrome (VI) : Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. L'absorbance excessive peut provoquer des éruptions cutanées, des problèmes respiratoires, un système immunitaire affaiblis, voir un cancer des poumons (World Health Organization, 2003).

➤ **Le mercure**

Le mercure est l'élément chimique de numéro atomique 80, de symbole Hg. C'est un métal lourd largement répandu dans le monde et dont l'impact sur la santé humaine est préoccupant. Il existe

trois formes chimiques : Le mercure élémentaire ou métallique, les dérivés inorganiques du mercure et les dérivés organiques (Bensefa-Colas et al., 2011).

Propriétés

Le mercure est un métal blanc argenté, brillant, très dense et très mobile. C'est le seul métal liquide à température ambiante, ce qui lui a valu son symbole (Hg) du mot grec latinisé hydrargyrum (argent liquide). Pratiquement insoluble dans l'eau, il forme des amalgames avec de nombreux métaux (Bensefa-Colas et al., 2011). En plus de l'élément lui-même, le mercure peut exister sous deux valences principales : +1 et +2, correspondant aux composés mercureux et mercuriques (Blais et al., 2008).

L'inhalation de vapeurs du mercure peut avoir des effets nocifs sur le systèmes nerveux, digestif et immunitaire, sur les poumons et les reins et peut être mortel. Les symptômes sont les suivants : tremblements, insomnies, pertes de mémoire, effets neuromusculaires maux de tête et dysfonctionnements moteurs et cognitifs (Organisation Mondiale de la Santé, 2017)

➤ **Pollution des eaux par les métaux lourds en Algérie**

L'Algérie est aujourd'hui confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle, depuis que les industries déversent leurs effluents dans conditions ne tenant pas compte des impératifs écologiques.

On estime que les entreprises industrielles génèrent annuellement plus de 220 millions de m³ d'eaux usées, majoritairement déversée dans les enceintes portuaires. Le port d'Alger seul reçoit 53% des charges polluantes, suivi des ports d'Oran 13% et d'Annaba 9%, ces ports ont les pics les plus élevés des rejets chargés en métaux lourds. Des données récentes montrent qu'en Algérie 5 ports dépassent les normes pour le mercure, 1 pour le chrome, 4 pour le cuivre, 4 pour le zinc et 2 pour le plomb (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2002).

Tableau 3: Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans l'industrie du traitement de surface dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. (Belaid, 1993; Boeglin, 2007)

Paramètres de pollution	Concentration maximale (en mg/l)						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	Etats-Unis	Japon	Algérie
Aluminium	5,0	-	-	10,0	-	-	5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2 à 2,0	0,2	1,2	0,1	0,2
ChromeVI	0,1	0,5	-	0,1	-	0,5	0,1
ChromeIII	3,0	-	-	2,0	-	-	3,0
Cuivre	2,0	1,0	0,5 à 5,0	0,1	4,5	3,0	3,0
Fer	5,0	2,0	5,0	1,0	-	-	5,0
Nickel	5,0	3,0	0,5 à 2,0	2,0	4,1	3,0	5,0
Plomb	1,0	-	0,5 à 2,0	1,0	0,6	1,0	1,0
Zinc	5,0	3,0	-	2,0	4,2	5,0	5,0
Mercure	-	-	-	-	-	-	0,01

Tableau 4: Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries d'abattoirs et de transformation de viande (Journal officiel de la république Algérienne, 2006)

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Volume/quantité	m ³ /t carcasse traitée	6	8
pH	-	5,5-8,5	6-9
DBO ₅	g/l	250	300
DCO	"	800	1000
Matière décantable	"	200	250

Tableau 5: Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries de transformation de métaux (Journal officiel de la république Algérienne, 2006)

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites Anciennes installations
Cuivre	mg/L	1,5	2
Nickel	mg/L	2	2,5
Chrome	mg/L	1,5	2
Fer	mg/L	5	7,5
Aluminium	mg/L	5	7,5

Tableau 6 : Tolérance à certaines valeurs limites des paramètres de rejets d'effluent liquides industriels pour des industries de textiles (Journal officiel de la république Algérienne, 2006)

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites Ancienne installations
Température	°C	30	35
pH	°C	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matière décantable	mg/L	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg/L	30	40
Oxydabilité	mg/L	100	120
Permanganate	mg/L	20	25

Chapitre 3 : PROCÉDES DE TRAITEMENTS DES REJETS

3. PROCEDES DE TRAITEMENTS DES REJETS

3.1. Technologie propre

À la fin du 20e siècle, le terme technologie propre est apparu. Ces technologies sont définies comme des technologies de production modernes moins polluantes, plus économiques et conformes à la réglementation (recyclage des matières premières ou recyclage des déchets). Depuis 1979, les technologies propres désignent "toutes les actions préventives permettant la révision et la remise en cause du concept de production et de transformation, en vue d'éviter une perte, une nuisance et un danger, ces actions convergeant vers un point commun : prendre pour cible la source de pollution plutôt que son vecteur". Elles regroupent les techniques qui permettent le recyclage de l'eau et des polluants, qui engendrent peu ou pas de déchets ou qui permettent de valoriser les polluants en tant que matières secondaires.

L'introduction des technologies propres a trois objectifs distincts mais complémentaires :

- Consommer moins de matières premières,
- Consommer moins d'énergie,
- Générer le minimum de déchets et d'effluents

L'intérêt de ces technologies pour l'environnement est qu'il n'y a pas ou peu de production de déchets, il y a moins de risque de pollution, les problèmes de pollution sont donc résolus de la façon la plus sûre et la plus définitive. Pour l'industrie, l'intérêt des technologies propres est majeur, les bénéfices se font ressentir par les gains de production mais aussi par des économies sur le paiement des redevances pollution (Laforest, 1999).

Par conséquent, la technologie propre est une méthode de fabrication qui permettant l'utilisation la plus raisonnable des matières premières et de l'énergie, la réduction de la quantité d'effluents qui polluent l'environnement à un coût économiquement acceptable. En intégrant des technologies propres dans les processus industriels, les entreprises peuvent réintroduire leurs « déchets » dans le cycle de leurs activités industrielles.

3.2. Les procédés de traitements

Les sources de déchets contenant des métaux sont diversifiées tant du point de vue de leur nature que de leur distribution géographique. Au cours des dernières années le traitement des effluents contenant des métaux lourds a fait l'objet de nombreux efforts de recherches et de développement.

La mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des sédiments, des résidus miniers et des boues municipales et industrielles, a nécessité le développement de techniques efficaces et économiques permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans les lixiviats qui sont générés.

Il existe un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et à la récupération des métaux lourds présents dans les effluents industriels. Ces procédés sont regroupés en catégories distinctes :

- Précipitation et coprécipitation.
- Adsorption et biosorption.
- Extraction par solvant.
- Échange d'ions.
- Méthodes électrochimiques.

3.2.1. Précipitation et coprécipitation

La précipitation est la technique la plus utilisée pour l'extraction des métaux lourds des eaux industrielles. Il existe plusieurs types de précipitations : La précipitation sous forme d'hydroxydes, la précipitation sous forme de carbonates, la précipitation sous forme de sulfures et la précipitation sous forme de phosphates.

La précipitation sous forme d'hydroxyde est incontestablement la plus utilisée pour enlever les métaux des eaux usées. La procédure consiste à ajouter de la chaux (CaO ou $Ca(OH)_2$) ou d'autres hydroxydes tels que $Mg(OH)_2$, $NaOH$ et NH_4OH . Le traitement le plus utilisé, lorsque le recyclage des métaux n'est pas souhaité, est le traitement à la chaux car l'utilisation de la chaux est relativement simple et son coût est faible.

La coprecipitation est souvent un moyen efficace pour l'extraction des métaux dans les effluents. Le fer est souvent utilisé, sous forme de $FeCl_3$, $FeSO_4$ ou sous forme de $F(SO_4)_3$, pour la

coprecipitation. La formation d'hydroxydes de fer entraîne par coprecipitation, et selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux (Dean et al., 1972).

3.2.2. L'adsorption et la biosorption

L'adsorption est un processus de transfert de phase largement utilisé dans la pratique pour éliminer les substances des phases fluides (gaz ou liquides). Il peut également être observé comme processus naturel dans différents compartiments environnementaux. La définition la plus générale décrit l'adsorption comme un enrichissement d'espèces chimiques à partir d'une phase fluide à la surface d'un liquide ou d'un solide.

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution. Par exemple l'adsorption du cuivre, cadmium et nickel est possible sur des écorces de pins. L'utilisation de pneus déchiquetés combinés à la chaux, pour fixer le pH, permet d'extraire des métaux comme le cuivre et le zinc sous forme de traces. Le sable est souvent mentionné dans la littérature comme agent adsorbant. (Traitement des eaux raymond des jardins)

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. L'utilisation de la biomasse pour la récupération des métaux tels que Le cuivre le nickel le cadmium et le zinc a été testée avec succès.

Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés. Ils sont en général constitués de micro-organismes, principalement de bactéries du genre *Bacillus*, lesquelles sont d'abord traitées dans une solution caustique, puis lavées à l'eau et immobilisées dans des billes poreuses (Edwards & Benjamin, 1989).

3.2.3. Extraction par solvant

L'extraction par solvant est très utilisée pour l'élimination des métaux se trouvant dans les eaux usées. Plusieurs métaux peuvent être extraits par cette technique notamment le cadmium, le cuivre, le nickel et le zinc. La séparation est réalisée en mettant en contact une phase organique immiscible à l'effluent chargé d'ions métalliques à extraire (Brooks, 2018). L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans les effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant

organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produit chimique.

3.2.4. Échange d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. De nos jours les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-SO_3, H^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique. La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide.

Il existe toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux (Addi, 2012).

3.2.5. La séparation membranaire

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95 et 98% avec une membrane à base d'acétate de cellulose.

Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel, le principe est de créer un équilibre de concentration entre deux solutions séparées par une membrane semi-perméable (membrane cellulaire), une des solutions contient le soluté, elle est concentrée et l'autre contient le solvant seulement ou bien dilué. Quand le solvant passera la membrane afin d'équilibrer la concentration, le soluté ne passe pas, en obtenant une pression appelée pression osmotique due à la différence de concentration. Pour inverser le passage de solvant, il faut appliquer de la part du soluté une pression supérieure à la pression osmotique.

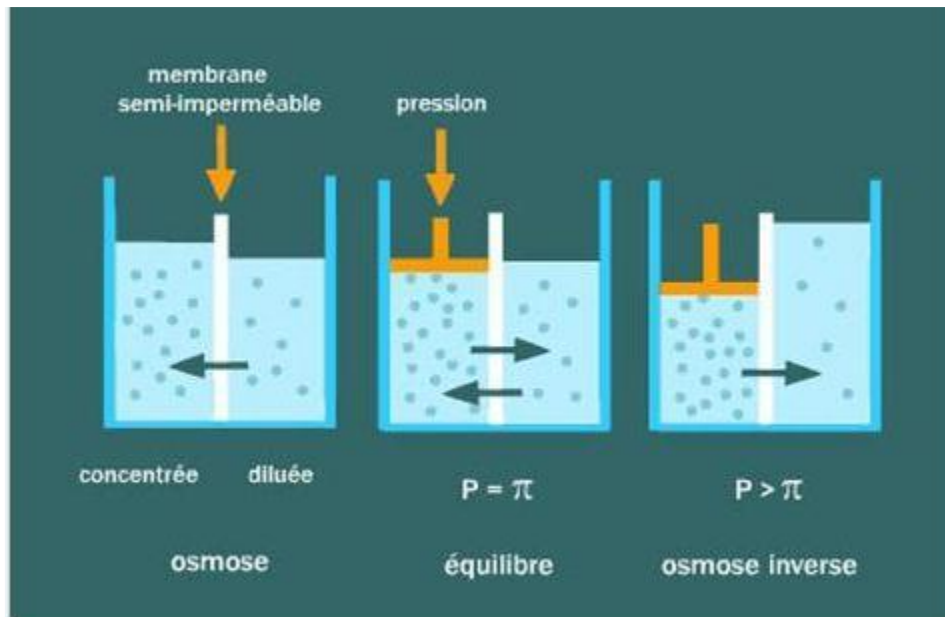


Figure 3: Principe de l'osmose inverse (Monsite 2012).

La technique de séparation par membrane se prête bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Plusieurs métaux, tels que le cuivre, le cadmium, le nickel et le zinc, peuvent être extraits par cette technique. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules insolubles ou en suspension, lesquelles peuvent bloquer la surface de la membrane (Addi, 2012).

3.3. Les méthodes de traitement électrochimiques

L'électrochimie est la branche de la chimie qui s'intéresse à la relation entre les effets électriques et chimiques, elle contribue de plusieurs manières à un environnement plus propre. Une grande partie de ce domaine s'intéresse aux changements chimiques provoqués par le passage d'un courant électrique et la production d'énergie électrique par des réactions chimiques (Lord et al., 2012). Les traitements électrochimiques des eaux usées n'ont pas fait l'objet d'une grande attention jusqu'à présent en raison de la nécessité d'un large capital d'investissement de départ et d'une alimentation électrique coûteuse. Les technologies électrochimiques sont désormais envisagées tel qu'elles sont non seulement comparables aux autres technologies en termes de coûts, mais aussi plus efficaces et plus compactes. Dans certains cas, les technologies électrochimiques peuvent être une étape essentielle qui ne peut être négligée dans le traitement des eaux usées contenant des polluants réfractaires (Azimi et al., 2017). L'électrochimie environnementale implique des techniques ou des

méthodes électrochimiques pour éliminer des impuretés des gaz, des liquides et du sol pour empêcher ou réduire au minimum la pollution environnementale (Janssen & Koene, 2002).

Le traitement électrochimique permet d'éviter certains inconvénients comme l'ajout de certains produits (floculant, coagulants) qui se traduiront par une augmentation de la salinité et des boues.

3.3.1. Histoire et développement des méthodes électrochimiques

Les procédés d'épuration des eaux usées grâce à des traitements électrochimiques sont connus dès le début du XIXe siècle. En effet, c'est le 2 mai 1800 que 2 chimistes britanniques : William Nicholson et Sir Anthony Carlisle ont effectué la première électrolyse, en transformant l'eau en dihydrogène. Par la suite, plusieurs autres découvertes ont été faites dans le domaine de l'électrochimie notamment la loi de Faraday (Hibbert, 1993). Cependant, à cette époque, les moyens étaient limités et l'électricité trop coûteuse. Le sujet n'a repris que dans les années 1950, et la dernière moitié du vingtième siècle a vu des progrès rapides sur plusieurs fronts : théorique, pratique et en applications. Le tableau ci-dessous rassemble l'historique du procédé de l'électrolyse et leur application au cours du temps, ce tableau décrit des procédés ayant des applications environnementales (Tir, 2009).

Tableau 7: Historique des procédés électrochimique et leur application au cours du temps

Application du procédé électrochimique	Auteurs	Année
Eaux usées	Webster	1889
Eaux usées urbaines	Harries	1909
Traitement de la boue	Collier	1912
Eaux potables	Stuart	1946
Eaux usées	Bonilla	1947
Eaux usagées municipales	Miller et al.	1963
Effluents d'industries agroalimentaires	Beck et al.	1974
Production d'eau potable	Vik et al.	1984
Emulsions d'huiles	Pazenko et al.	1985
Effluents d'industries minières	Gnusin et al.	1985
Eau de teinture et d'impression	Shen et al.	1992
Effluents de l'industrie de textile	Lin et al.	1996
Eaux usées contenant du fluor	Mameri et al.	1998
Eaux usées huileuses	Chen et al.	2000
Suspensions de latex	Larue et al.	2003
Traitement de la boue activée	Choi et al.	2005

3.3.2. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation (EC) est un procédé qui peut être utilisé pour le traitement de l'eau potable et des eaux usées. L'EC a le potentiel d'être le choix économique et environnemental idéal pour le traitement de l'eau usagée et polluée. À partir de la fin du XXe siècle, plusieurs applications de ce procédé ont été faites et montrent une efficacité de dépollution assez élevée et un coût de traitement compétitif aux autres méthodes et procédés utilisés. Il s'agit désormais d'une méthode d'épuration inévitable qui a pour but de réduire les facteurs de pollution de l'eau comme la turbidité, la (DBO) et la (DCO). Il consiste à générer des espèces coagulantes in situ par oxydation électrolytique de matériaux anodiques sacrificiels, déclenchée par un courant électrique appliqué à travers les électrodes, généralement en fer ou en aluminium (Hakizimana et al., 2017). Voici une figure qui explicite le processus de l'électrocoagulation :

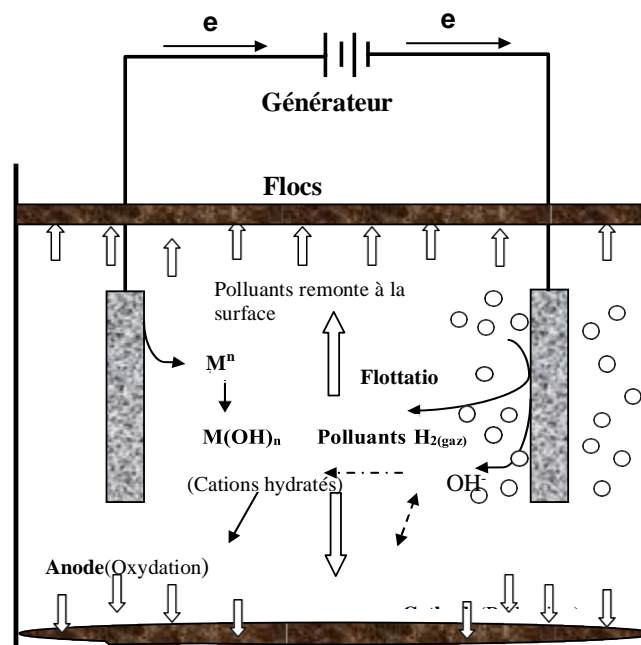


Figure 4: Schéma de principe du processus d'électrocoagulation-flottation

3.3.3. L'électroflottation

La flottation est un procédé connu de séparation par gravité issu du traitement des minéraux. L'électroflottation est une technique non conventionnelle de séparation basée sur l'électrolyse de l'eau et la suspension des particules. La technique d'électroflottation dépend de la génération des gaz

d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau. Cette technique, qui a été appliquée dans l'industrie agro-alimentaire au cours des dernières années, constitue un procédé alternatif ou complémentaire pour traitement des effluents huileux (Tir, 2009).

3.3.4. Electroprecipitation

La précipitation électrochimique est basée sur le même principe qu'une cellule électrolytique dans laquelle au moins deux plaques d'électrodes sont installées en tant qu'anode et cathode. La source d'alimentation en courant continu fournit du courant électrique à l'unité remplie d'une solution d'électrolyte (Kongsricharoern & Polprasert, 1996) .

L'électroprecipitation est une technique qui permet de provoquer la précipitation des polluants. Le concept de l'électroprecipitation est similaire à celui de l'électrocoagulation dans le sens où l'oxydation de l'anode est couplée à la réduction des ions hydrogène à la cathode inerte mais diffère par la quantité de métal retiré de la solution et que le principal mécanisme d'enlèvement de métal est la précipitation (Jenke & Diebold, 1984).

3.3.5. La cémentation

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, on met en contact un métal possédant un potentiel d'oxydation peu élevé avec une solution contenant un ion métallique pouvant accepter des électrons provenant du métal utilisé. Le métal le moins noble passe en solution en remplacement du métal subissant la réduction.

Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction. Tous les métaux précieux (Ag, Au et Pd) aussi bien que As, Cd, Cu etc. peuvent également être récupérés de cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation sont : Al, Fe, Mg et Zn. Ces métaux se présentent habituellement sous forme de grenaille ou encore sous forme de poudres. Les rendements de séparation se situent entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés (Addi, 2012).

3.3.6. L'électrodéposition

➤ Histoire et défis de l'électrodéposition

L'histoire de l'électrodéposition remonte à l'invention de la pile voltaïque par Alessandro Volta dans les années 1790. La première expérience d'électrodéposition a été réalisée en 1805 par un collègue de Volta à l'université de Pavie, le professeur Luigi Brugnatelli. Il a électrodéposé de l'or sur un substrat d'argent avec ce qui est maintenant connu sous le nom de cellule électrochimique. Dans les années 1850, l'électrodéposition a été élargie pour inclure des métaux autres que l'argent et l'or, et le dépôt commercial de métaux dits non décoratifs tels que le nickel, le zinc (Khalili & Wong, 2018).

Avec l'avènement de l'ère industrielle, le processus d'électrodéposition a été largement utilisé dans différentes industries. Les principaux types de métaux déposés étaient Cr, Ni, Cu, Au, Ag, Zn et Cd. Actuellement, les procédés d'électrodéposition dans l'industrie sont presque exclusivement basés sur des solutions aqueuses. Les procédés d'électrodéposition utilisés dans l'industrie peuvent être classés en quatre groupes principaux : l'électroextraction, l'électro-affinage, l'électroformage et l'électroplacage. L'extraction électrolytique est l'extraction de métaux par électrodéposition à partir de leurs minerais sous forme fondue ou en solution. Un exemple célèbre en est l'extraction de l'aluminium par le procédé Hall-Héroult. L'électro-affinage est la purification des métaux par électrolyse. Les applications de l'électro-affinage sont les suivantes : obtention de métaux de très haute pureté, recyclage des métaux provenant de déchets et élimination des métaux toxiques des déchets avant leur rejet. L'électroformage est la production de pièces métalliques minces par électrodéposition. L'électrodéposition est le dépôt de films minces et de revêtements sur un substrat sans modifier les propriétés du matériau de base. Les principales applications sont l'esthétique des finitions de surface et la protection contre la corrosion et l'usure. (Holze, 2009)

L'industrie électronique nécessite l'utilisation de nombreux métaux et alliages exotiques, dont beaucoup ne peuvent pas être déposés par la technologie actuelle d'électrodéposition basée sur des électrolytes aqueux. Plus les composants électroniques sont petits et plus leur conception architecturale est complexe, plus le besoin d'un procédé d'électrodéposition permettant de mieux contrôler la dimension, la structure et les propriétés des revêtements se fait sentir. On constate également une prise de conscience croissante de la pollution et de la toxicité des bains d'électrolyte existants, la nécessité d'un contrôle plus strict des matières dangereuses et une volonté accrue de développer des procédés plus écologiques et plus respectueux de l'environnement (Holze, 2009).

➤ Principe de base de l'électrodéposition

L'électrodéposition est le procédé qui consiste à faire croître un film métallique sur un substrat conducteur par la réduction des ions métalliques dans un électrolyte. L'électrodéposition est généralement réalisée en utilisant une cellule électrochimique via un processus d'électrolyse. La cellule est constituée d'une électrode de travail qui est le matériau de substrat conducteur qui sera recouvert du film et d'une contre-électrode. Les deux électrodes sont immergées dans un électrolyte, qui se compose du soluté, c'est-à-dire des sels métalliques, et d'un solvant, un liquide ionique généralement. Les deux électrodes sont connectées à une alimentation externe, dans notre étude un générateur, qui peut être utilisé pour changer le potentiel de dépôt. La cellule électrochimique peut également être représentée par un schéma. Le circuit électrochimique se compose de deux parties : le conducteur métallique qui transporte la charge par des électrons libres conducteurs et le conducteur ionique où la charge est conduite par des ions en solution (Maier, 2004).

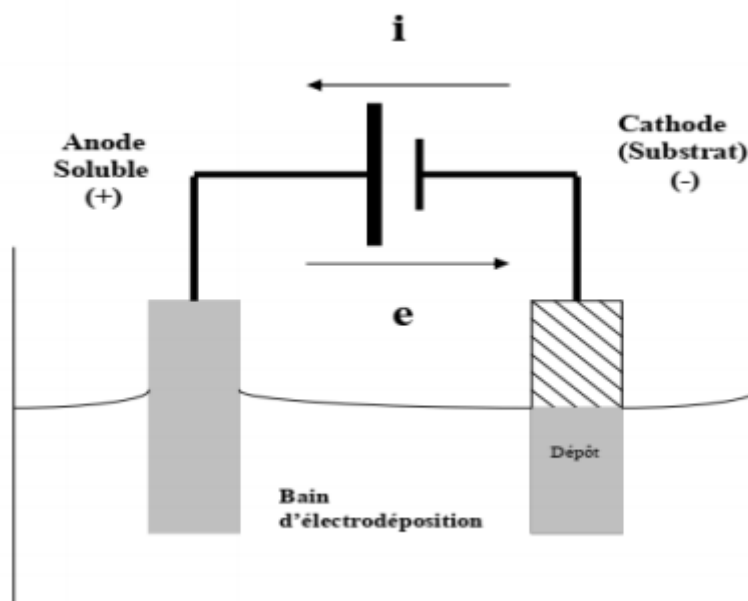


Figure 5: Schéma de principe du dépôt par voie électrolytique

Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du circuit, les électrons circulent du potentiel le plus élevé (pôle positif) vers le potentiel le plus bas (pôle négatif) du circuit. Dans la première partie du conducteur métallique connecté au pôle négatif de l'alimentation électrique, les électrons en conduction libre circulent jusqu'à ce qu'ils atteignent la surface de la cathode. Les électrons s'accumulent à la surface de la cathode, qui agit comme une source d'électrons. Cela attire les cations de la solution électrolytique près de l'interface vers la surface de la cathode. Pour qu'un

courant régulier circule dans le circuit, la charge doit traverser l'électrode/la cathode. Cela implique un changement du porteur de charge à l'interface, des électrons conducteurs libres de l'électrode aux cations de l'électrolyte (Liu, 2015).

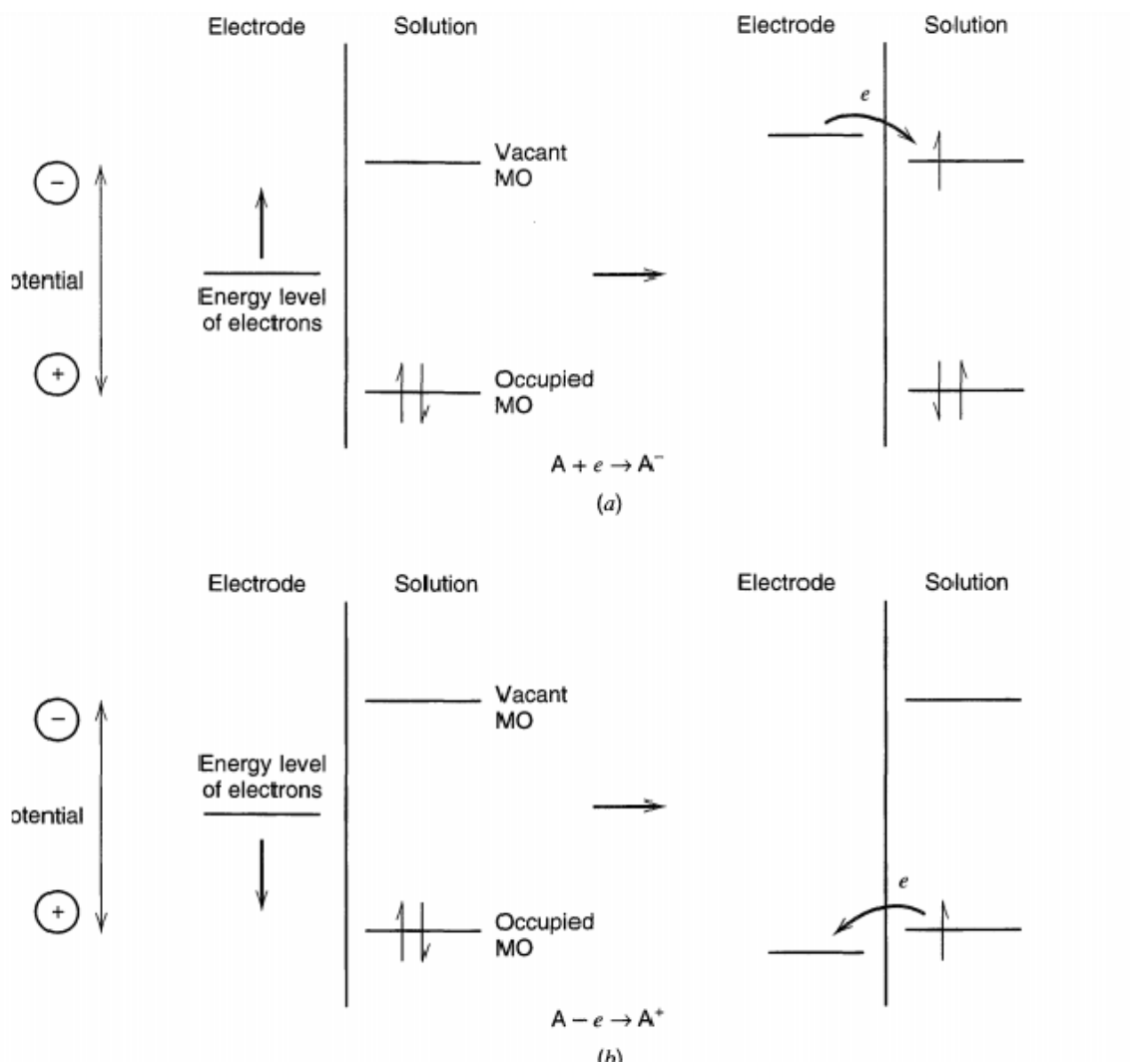


Figure 6: Relation entre les niveaux d'énergie de l'électron et les niveaux moléculaires des ions en solution pendant a) la réaction de réduction et b) la réaction d'oxydation (Holze, 2009)

Considérons une interface électrochimique métal solution :

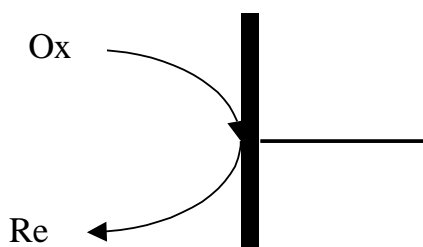


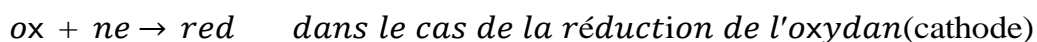
Figure 7 : Réactions dans une interface électrochimique

Pour un processus simple de type



La poursuite de la réaction électrochimique nécessite deux conditions :

Le transfert de l'électron selon :



Cette étape correspond au transfert de charge électrique (Addi, 2012)

Le renouvellement de la substance doit être assuré au voisinage de l'électrode, ce transport de matière peut s'effectuer selon différents modes :

Electro migration : il s'agit du déplacement d'une espèce ionique, cation vers la cathode, anion vers l'anode.

Diffusion : c'est le déplacement de la matière des zones de concentrations les plus élevées vers les zones de concentration les moins élevées. Ce mode de transport résulte de l'action d'un gradient de potentiel chimique.

Convection : Ce terme désigne en général le transport qui résulte en particulier de l'agitation mécanique de la solution et de la différence de température.

Une espèce non chargée ne peut migrer, elle ne peut être transportée que par diffusion et convection.

En régime permanent d'électrolyse, il s'établit un équilibre, entre les différents flux de matières, qui permet au processus de se poursuivre, tant qu'il y a de la matière à électrolyser. La cinétique de la réaction dépend à la fois de la vitesse du transfert des charges à l'interface électrochimique mais aussi de la vitesse de transport de la matière vers l'électrode, la vitesse pourra alors être limitée par l'un ou l'autre des phénomènes selon les cas.

On exprime le transport de matière par le flux qui est la quantité de matière par unité de surface et par unité de temps, on le note J et on l'exprime en $\text{mol. s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

➤ La loi de Faraday sur l'électrolyse

Dans les équations d'oxydation et de réduction vues précédemment, le transfert d'électrons est directement proportionnel au produit formé. Cela s'explique par le fait que toutes les réactions impliquant un transfert d'électrons doivent obéir aux lois de conservation de la masse et de la charge, pierre angulaire de la chimie. Pour les cas spécifiques où un film métallique solide est formé par l'électrodéposition ($M^{n+} + ne \rightarrow M$), la masse du film est liée à la charge selon la loi de Faraday, donnée par l'équation suivante :

$$m = \frac{ItM}{nF} \eta \quad (7)$$

m est la masse de la substance déposée/libérée à une électrode, I est le courant de la réaction, t est le temps total pendant lequel le courant est appliqué, n est le transfert de charge par mole du produit de la réaction et F est la constante de Faraday. L'une des utilisations pratiques de la loi de Faraday est de déterminer l'efficacité du courant d'une cellule d'électrodéposition η . Pour ce faire, on compare la masse réelle de produit déposé au cours de l'expérience avec la valeur de masse théorique calculée à partir de la charge totale qui circule dans la cellule (Derbal, 2014).

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

$$C = \frac{m \cdot (p-1)}{Q_e} \quad (8)$$

Avec :

C : débit massique de métal dissous ($\text{kg} \cdot \text{h} / \text{m}^3$).

Q_e : débit d'alimentation de la cellule (m^3 / h).

p : nombre d'électrodes.

m : quantité théorique de métal dissous (kg).

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (9)$$

Où

E_0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol.L}^{-1}$),

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),

n : le nombre d'électrons mis en jeu,

F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),

a : l'activité du réactif ou du produit ($a=\gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol.L}^{-1}]$),

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_1 différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_1 - E_{eq} \quad (10)$$

Avec : E_1 : Le potentiel appliqué (V)

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression de la loi de Faraday, ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t , la vitesse aura la forme :

$$\vartheta = \varepsilon / t \quad (11)$$

La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt :

$$m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon \quad (12)$$

Ou

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{nF} = M \cdot i \cdot S \cdot \frac{t}{nF} \quad (13)$$

Des deux équations précédentes on en déduit, où i est la densité du courant :

$$\vartheta = \frac{\varepsilon}{t} = M \cdot \frac{i}{n \cdot f \cdot p} \quad (14)$$

(Chassaing, 2006).

La vitesse d'une réaction électrochimique est principalement fonction des processus de transfert de matière, de transfert électronique à la surface de l'électrode, des réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électronique et des autres réactions telles que l'adsorption et la désorption à la surface de l'électrode.

Les différentes relations indiquées dans la littérature sont issues des travaux de Faraday. La relation de proportionnalité entre le courant Faradique et la vitesse d'électrolyse est :

$$v = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (15)$$

Avec :

v : vitesse d'oxydation ou de réduction ($\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$).

F : constante de Faraday.

n : nombre d'électrons dans la réaction considérée.

A : surface active de l'électrode (cm^2).

I : intensité de courant (A).

i : densité de courant (A.cm^2).

(Bennajah, 2007).

➤ Rendement faradique

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 :

$$Q_0 = n \cdot N \cdot e_0 = nF \quad (17)$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

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. Différentes expressions du rendement peuvent être utilisées.

- Le rendement en courant ou rendement faradique φ_c

$$\varphi_c = \frac{\text{Quantité d'électricité nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (18)$$

Soit :

$$\varphi_c = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t} \quad (19)$$

- Le rendement énergétique RE défini par :

$$RE = \frac{\text{Energie minimale nécessaire pour produire } \gamma_p \text{ moles de P}}{\text{Energie réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (20)$$

Soit :

$$RE = \frac{I_{\text{théorique}} \cdot E_{eq}}{I_{\text{consommée}} \cdot E_{app}} \quad (21)$$

Avec :

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_{O(\text{anode})} - E_{O(\text{cathode})}$)

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

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

(Bennajah, 2007)

➤ **Phénomènes de codéposition dans les alliages**

Brenner a classé ces phénomènes en cinq types de codéposition (Brenner, 1964) :

- **Codéposition régulière**

La cinétique du métal le plus noble est sous contrôle diffusionnel, et la composition du métal le plus noble évolue selon que les phénomènes interfaciaux obéissent à la loi de diffusion. Ce type de codéposition est généralement rencontré lors de l'utilisation des bains simples (sels de métaux). Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible.

- **Codéposition irrégulière**

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques ne sont pas suffisamment éloignés, et plus particulièrement les bains contenant les agents complexants. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Les facteurs cinétiques et thermodynamiques marquent leurs influences sur la composition finale de l'alliage.

- **Codéposition normale ou à l'équilibre**

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surpotentiels, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre). Peu de systèmes étudiés dans ce cas, à titre d'exemple on cite les alliages cuivre-bismuth et plomb-étain électrodéposés en milieux acides.

- **Codéposition anormale**

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe d'éléments fer, cobalt et nickel (Bradley et al., 2001) . Les lois de la thermodynamique prévoient que les ions métalliques des couples ayant les potentiels les plus élevés réagiront les premiers aux cathodes. Cependant dans la triade du fer, cobalt, et nickel ces lois ne sont pas parfaitement respectées, ce qui caractérise bien une codéposition anormale.

- Codéposition induite

Certains éléments ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le germanium peuvent se déposer facilement en présence du fer ou du cobalt. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition. En général les phénomènes de codéposition sont plus complexes et ne trouvent pas d'explications rigoureuses. A l'heure actuelle, il existe très peu d'études fondamentales concernant les mécanismes des codépositions, et les phénomènes mis en jeu (Boughezal, 2017).

➤ **Facteurs influençant l'électrodeposition**

- Influence du pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors, sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt.

La diminution du pH peut alors provoquer une fragilisation par l'hydrogène, étant donné que les potentiels d'équilibres sont en général négatifs et qu'ils ne peuvent être déposés sur la surface de la cathode sans qu'il y ait un dégagement d'hydrogène (H_2). Cela entraîne alors une diminution du rendement de courant ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de dépôt.

L'augmentation du pH peut conduire à la déposition des sels hydroxydes sur la cathode et à l'obtention d'un dépôt mat. (Derabla, 2012)

- Influence de la température

L'influence de la température sur l'électrolyse et le dépôt en général peut être visualisée par son augmentation qui conduit aux effets suivants:

- Une augmentation du flux de matière (mobilité des ions électro actifs se présentant à la cathode), qui est dû à la diminution de la viscosité du milieu.
- Une augmentation de la vitesse de formation de dépôt,
- Une augmentation excessive de la température peut former des microcristaux sur le Dépôt en obtenant des structures plus grossières à la surface du substrat. L'intérêt principal d'une élévation de la température est l'augmentation de la vitesse de dépôt (Boughezal, 2017; Derabla, 2012)

- Influence de la densité de courant

La densité de courant présente une influence très marquée sur la qualité du dépôt de sorte que:

- Un accroissement de la densité de courant favorise le phénomène de germination au dépend du phénomène de croissance ce qui conduit à une structure plus fine de l'élément à déposer.
- Au-delà d'une limite de densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou capiteux et même il peut y avoir des dépôts brûlés.
- Une densité de courant trop faible, favorise la formation d'un dépôt mat à cause de la présence des gros cristaux (Derabla, 2012; Rodier, 2009).

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 4 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

4. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les rejets issus de l'analyse de la DCO proviennent du laboratoire de l'ONEDD (Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable). Ils ont été prélevés au mois d'Avril 2021 et ont été transportés au laboratoire de l'école dans un bidon en plastique de 10L. Le rejet a été caractérisée à température ambiante, par la mesures des paramètres physico-chimiques suivants : métaux lourds (argent, chrome, mercure), pH, Conductivité et concentration en sulfates.

4.1.Procédé d'électrodeposition

4.1.1. Les électrodes

On a choisi d'utiliser des électrodes en aciers inoxydables 316 avec une surface de $(4 \times 6.4) \text{ cm}^2$ et une épaisseur de 1.5mm. Voici une photo de celles-ci avant traitement :



Figure 8 : Électrode en acier inoxydable 316

La composition chimique de l'inox 316 est $X_2CrNiMo_{17-12}$, ces éléments sont répartis selon les pourcentages suivant : Carbone : 0,02 % - Chrome : 16-18 % - Nickel : 11-13 %, et molybdène : 2 %.

La surface immergée des électrodes dans le rejet, tout au long de l'expérimentation est de (4 * 4) cm².

Toutes les électrodes ont été prétraitées de la même manière avant d'être utilisées pour le procédé d'électrodéposition. Ce prétraitement consiste à suivre les étapes suivantes :

- Frotter les deux faces des électrodes avec du papier verre.
- Plonger la surface qui sera sollicitée lors du procédé dans une solution d'éthanol puis rincer à l'eau distillée.
- Plonger cette même surface dans une solution d'acétone puis rincer à l'eau distillée.
- Laisser les électrodes en acier pendant 5 minutes dans une solution de NaOH et les rincer par la suite à l'eau distillée.

Suite à ce prétraitement ayant pour but le nettoyage, le lissage ainsi que le retrait complet des graisses des électrodes, celles-ci ont été pesées à l'aide d'une balance électronique de précision.

4.1.2. Dispositif expérimental

L'électrodéposition a été faite dans des béchers de 600 mL, ces derniers remplis à 250 mL pour chaque expérience effectuée. Toutes les expériences ont été effectuées sur un agitateur magnétique à plaque chauffante, ce qui permet de garder une agitation et une température constante pendant toute la durée de l'expérience.

Un dispositif spécial a été conçu pour le procédé de l'électrodéposition. Il a été fait à partir de plaques de PVC (en vérifiant préalablement que cette matière n'influe en rien sur notre procédé et que le rejet ne détériore pas nos plaques) et de buchette en plastique. Ce dispositif permet de maintenir les électrodes stables lors de l'électrodéposition et de garder une distance inter électrode constante entre chaque expérience. Voici une illustration de cette dernière faite sur le logiciel SolidWorks. La partie rouge et noir de la Figure 9 représente l'espace destiné aux électrodes.

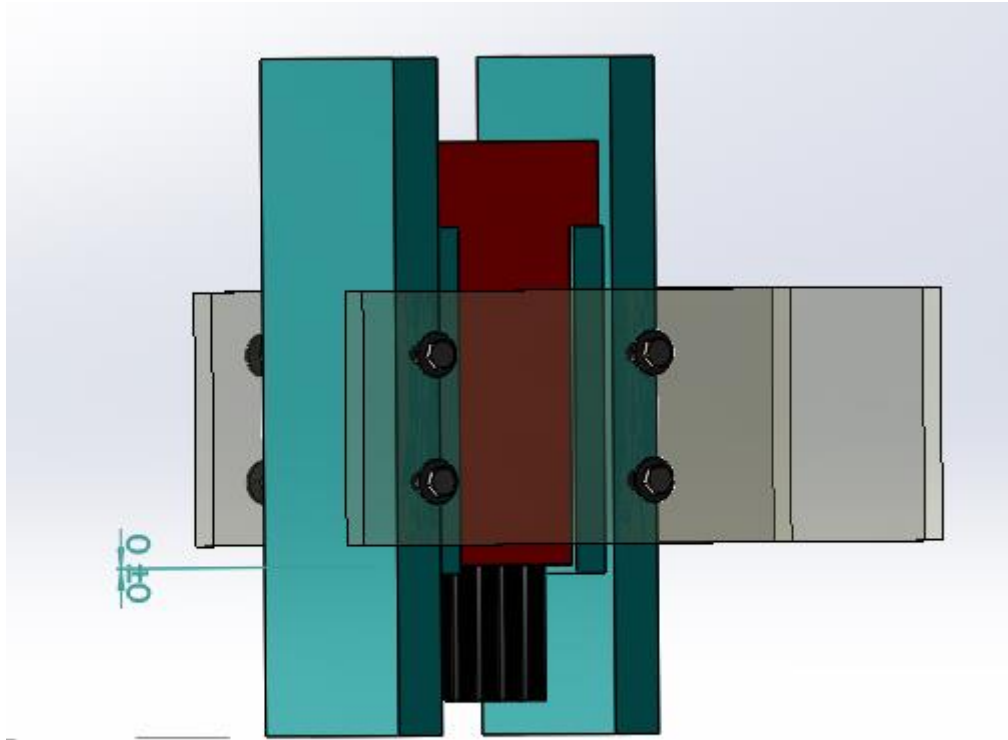


Figure 9 : Dispositif expérimental de maintien des électrodes.

Le dispositif expérimental est composé du matériel suivant :

- Un générateur de courant continu de la marque MCP, model M10-TP3003L
- Bêcher de 600 mL servant de réacteur électrochimique
- Électrodes métalliques en acier inoxydable 316
- Agitateur à plaque chauffante magnétique de la marque IKA RH, model basic 2

L'expérience consiste à plonger les électrodes dans le bêcher rempli de rejet à traiter. Ces électrodes sont reliées aux pôles positif et négatif du générateur, jouant les rôles respectivement d'anode et de cathode. La distance inter-électrodes est de 1.5 cm. La mesure du pH et le dosage de la concentration en métaux lourds et en sulfates ont été réalisées à la fin de chacune des expériences.

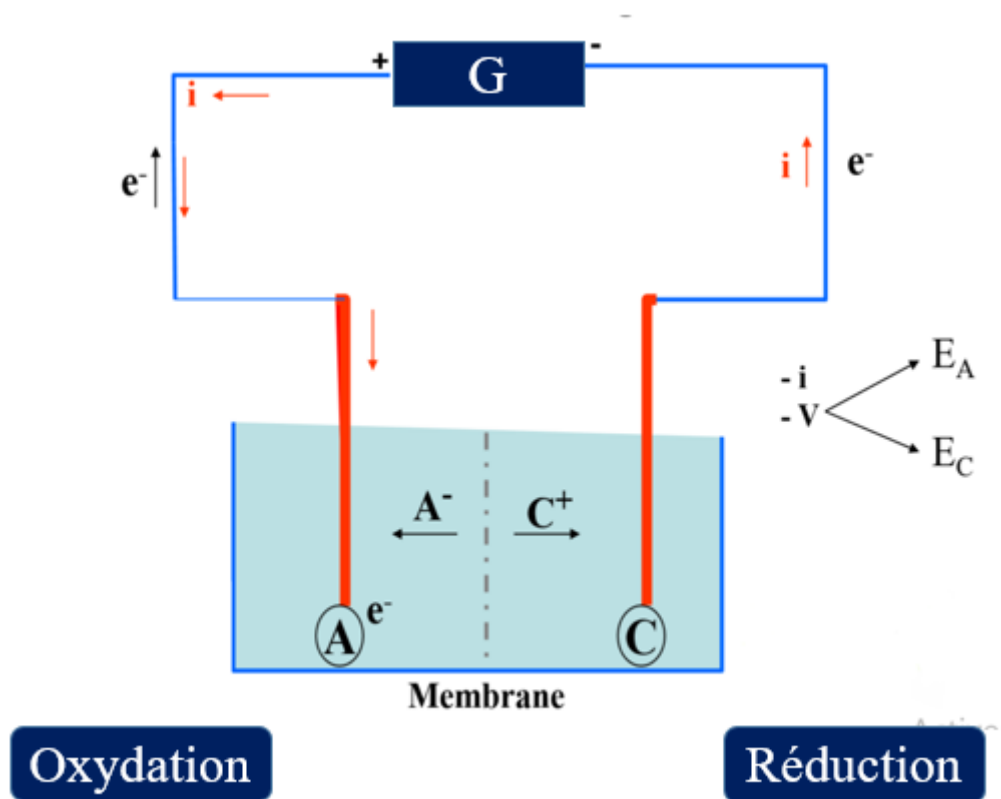


Figure 10 : Schéma du dispositif de l'électrodéposition.

4.2. Analyse des rejets

➤ Caractérisation des métaux lourds

Pour l'analyse, toute la verrerie a été rincée avec une solution d'acide nitrique 69 % diluée à 20% en prenant 200 mL de notre solution dans une éprouvette graduée de 1L, on complète celle-ci avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 mL. Après cette première étape de rinçage à l'acide, on rince une seconde fois notre verrerie avec de l'eau distillée.

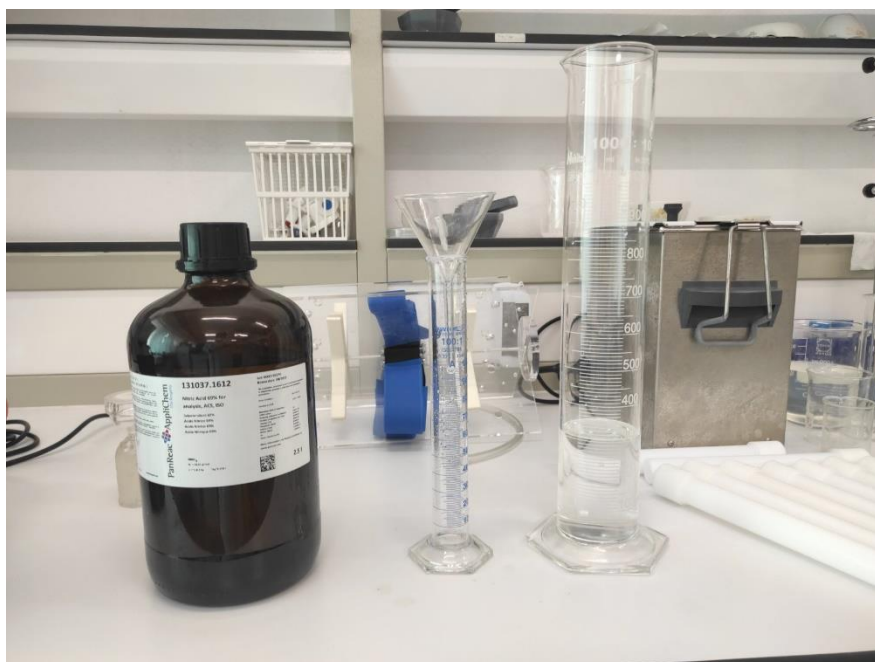


Figure 11 : Préparation de la solution de rinçage

Les métaux lourds ont été analysés par spectrométrie de masse à plasma inductif.

Avant de pouvoir analyser les rejets par l'ICP MS afin de quantifier les métaux lourds, il faut d'abord prétraiter ces derniers, en faisant une minéralisation et une dilution (vu la grande quantité de métaux présents dans les échantillons).

Les étapes de la minéralisation sont comme suit :

- Prélever 10 mL de l'échantillon avec une éprouvette graduée de 50 mL.
- Faire une attaque acide en ajoutant 1 mL de HNO_3 et 0.5 mL de HCl avec une pipette à piston.
- Placer chaque échantillon dans un tube en plastique puis procéder à une digestion au micro-onde de la marque Milestone – Modele ETHOS X durant une heure à 85° .

- Suite à la digestion au micro-onde, on prélève 1 mL de l'échantillon avec une pipette à piston que l'on met dans une fiole de 100 mL, on ajoute 1 mL de HNO₃ et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- On place alors l'échantillon traité et dilué dans une éprouvette en plastique de 50 mL afin de les analyser.

En ce qui concerne l'analyse de ce qui a été déposé sur la cathode, voici le protocole suivi :

- Gratter avec une spatule l'électrode et faire tomber la déposition dans un bécher.
- Ajouter 2 mL d'acide nitrique HNO₃ et 2 mL d'eau distillée.
- Dans le même bécher, ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique et compléter avec 8 mL d'eau distillée.
- Mettre à digérer dans le même micro-onde cité précédemment durant 30min à 85°.
- Après digestion, filtrer notre échantillon grâce à une seringue et un filtre à seringue de 0.45 µm.
- On prélève 1 mL de l'échantillon avec une pipette à piston que l'on met dans une fiole de 100 mL, on ajoute 1 mL de HNO₃ et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- On place notre échantillon traité et dilué dans des éprouvettes en plastique de 50 mL afin de les analyser.

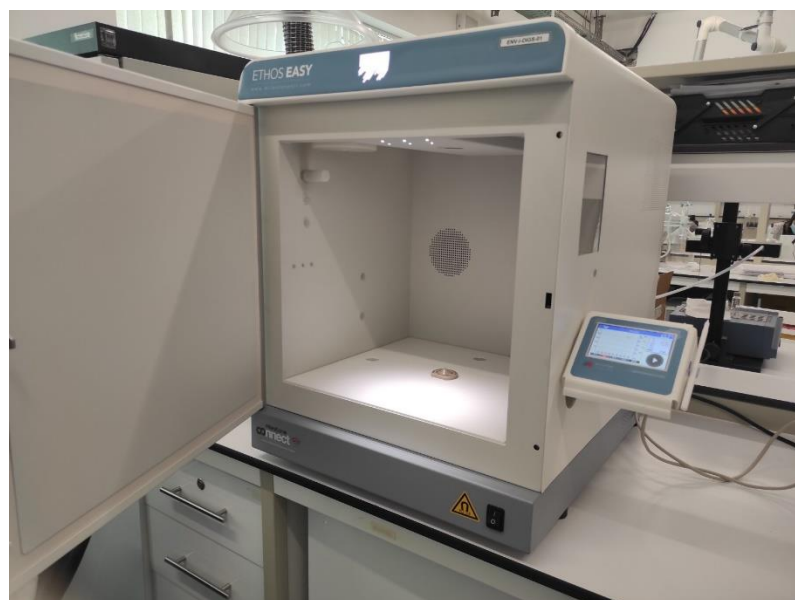


Figure 12 : Four à micro-onde destiné à la digestion

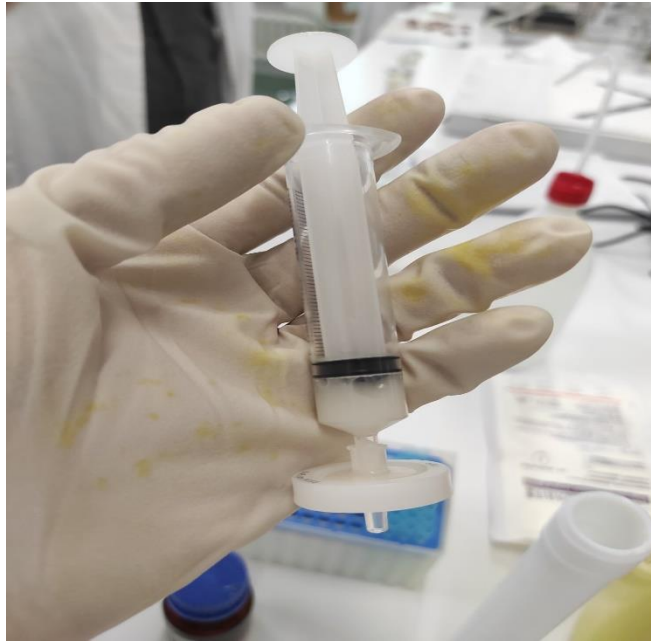


Figure 13 : Dispositif de filtration



Figure 14 : Échantillons après dilution

➤ **La spectrométrie de masse à plasma inductif**

Cette technique utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse.

La machine d'ICP-MS utilisée est de la marque Thermo Scientific, modèle iCAP™ RQ ICP-MS. Les résultats de l'analyse des métaux sont affichés sur le logiciel QTegra. Les 12 métaux analysés sont les suivants : Le chrome (Cr), Le manganèse (Mn), le fer (Fe), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), l'arsenic (As), l'argent (Ag), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et le plomb (Pb). Cependant, on se concentre lors de l'étude sur le chrome et le mercure seulement. Le modèle ICAP de Thermo Scientific donne les résultats de l'analyse en partie par milliard. Cela correspond donc à un rapport de 10^{-9} ou encore à un microgramme par litre. Alors, l'un des nombreux avantages de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir des résultats d'une grande précision.

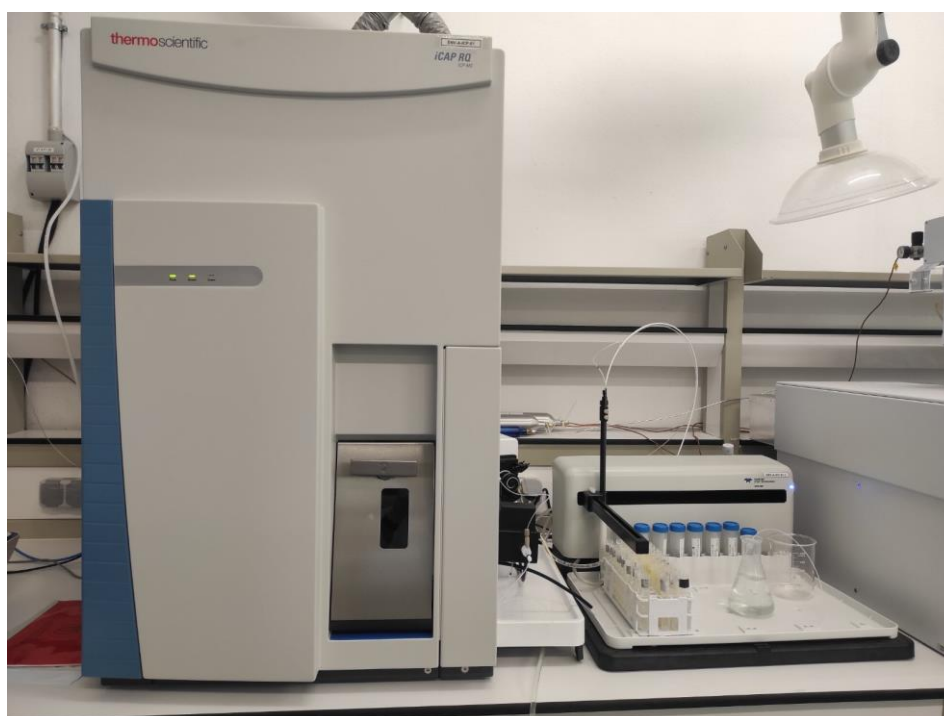


Figure 15 : Dispositif d'analyse ICP-MS

4.3. Les plans d'expérience

Les plans d'expérience bénéficient aujourd'hui d'une large audience et leur pratique se développe dans plusieurs domaines de recherche. La méthodologie expérimentale classique consiste à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et à mesurer la réponse du système pour différentes valeurs de cette variable, ce qui implique de réaliser un nombre considérable d'essais. Ainsi, avec 5 variables à 4 niveaux (c'est-à-dire en utilisant 4 valeurs différentes pour chaque variable), l'expérimentateur doit effectuer $4^5 = 1024$ expérimentations. Pour beaucoup de problèmes, il est difficile de mener un si grand nombre d'essais. Les essais classiques ne permettent pas toujours

d'optimiser le processus. En effet, le principe de ces essais conduit le plus souvent à s'arrêter dans le meilleur cas à la première solution jugée satisfaisante. La problématique était donc de trouver un outil permettant d'obtenir un jeu de paramètres intéressant pour le traitement d'un rejet de laboratoire chargé en métaux lourds tout en menant un nombre réduit d'expériences.

Selon la définition donnée par Fisher, les plans d'expériences constituent un essai technologique d'utilisation maximale des données. Leur essor est cependant freiné par les difficultés à maîtriser la méthode. En effet, les problèmes complexes font appel à des connaissances approfondies sur les mécanismes de construction et d'analyse des plans. L'utilisation des plans d'expériences sert à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences (Rabier, 2007).

➤ **Principe**

Le principe des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport aux réponses, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats.

L'objet de la méthodologie des plans d'expériences est donc d'aider l'expérimentateur à résoudre les problèmes suivants (Kamgang et al., 2014):

- La sélection des facteurs influent sur la réponse,
- La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs et la validation expérimentale du modèle,
- La détermination de la (ou des) combinaison(s) de facteurs conduisant à une optimisation de la réponse.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

On a utilisé ici un plan d'expérience complet à 3 facteurs continus ici afin d'estimer les effets de chacun des paramètres et fixer les optimums de ces derniers afin de retrouver les conditions qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats.

➤ **Plan factoriel complet**

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Les plans factoriels complets avec deux niveaux et k facteurs sont notés 2^k . Dans un plan factoriel complet, la totalité des expériences doit être réalisée, comme dans la méthodologie standard. Pour un plan factoriel complet optimal à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Le principe consiste alors à répartir de façon optimale les essais dans le domaine expérimental.

Dans le cas d'un plan factoriel complet à 2 facteurs, noté : 2^2 . La meilleure stratégie consiste à choisir les points de mesures aux extrémités du domaine expérimental, ce qui accroît la précision du résultat.

La notation de Yates va alors être utilisée pour définir les niveaux des facteurs, c'est-à-dire que l'on va attribuer la valeur (-1) au niveau bas du facteur et la valeur (+1) au niveau haut. Cela revient à utiliser des variables centrées réduites au moyen d'un changement d'unité de mesure et d'origine. La matrice d'expériences peut alors être définie. Elle permet de rassembler les essais dans une table. Chaque ligne de cette table représente une expérimentation et chaque colonne est dédiée à un facteur. Pour chacune des expérimentations, on associe le critère que l'on cherche à améliorer et qui sera appelé **Réponse**. Il apparaît bien que l'ensemble des combinaisons des deux facteurs va être testé.

Tableau 8 : Matrice d'expérience pour un plan a 2 facteurs.

Numéro de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Interaction 12	Moyenne	Critère
1	-	-	+	+	Y_1
2	+	-	-	+	Y_2
3	-	+	-	+	Y_3
4	+	+	+	+	Y_4
Effets	E₁	E₂	E₃	M	

La première réponse correspond au premier objectif de l'étude, qui est de diminuer la concentration en mercure (Hg) dans le rejet de laboratoire. On choisira alors la concentration de mercure qui correspond à la concentration à la fin de chaque expérience.

La seconde réponse correspond au second objectif, diminuer la concentration en chrome (Cr) dans le rejet. Ici aussi, on prendra la concentration de chrome qui correspond à la concentration à la fin de chaque expérience.

La troisième et dernière réponse est la variation de masse de la cathode. Celle-ci correspond à la différence de masse de l'électrode avant et après l'expérience. Celle-ci représente la somme de la masse ajoutée à l'électrode après électrodéposition des métaux lourds sur cette dernière et celle du précipité filtré à la fin de l'expérience avec un papier filtre (après séchage avec un dessiccateur en verre). Ce processus est réalisé à la fin de chaque expérience.

On a utilisé dans le présent travail un plan composite centré, il s'agit d'un plan factoriel complet additionné de points centraux et de points axiaux.

➤ **Recherche des facteurs qui pourraient être influents sur la réponse**

Après l'étude bibliographique, il a été remarqué que les facteurs influençant le plus la déposition des métaux lourds lors d'un procédé électrochimique sont les suivants :

- L'intensité du courant.
- Le temps de l'expérience.
- La température.

Ils ont été retenus pour construire le plan d'expérimentation

Les autres facteurs qui peuvent avoir une influence sur les réponses seront fixés à un niveau constant pour tous les essais. Par exemple, on a fixé les facteurs suivants :

- La concentration initiale en métaux lourds dans le rejet : celle-ci est fixe car toutes les expériences ont été effectuées à partir d'un seul et unique échantillon de 10 L.
- La distance inter-électrode.
- La surface immergée des électrodes ainsi que leur nature.

Tous les autres facteurs qui ne sont pas fixés sont les facteurs non contrôlés. Si les facteurs non contrôlés ont peu d'influence ou s'ils restent au même niveau pendant tous les essais, ils n'entraîneront que de petites variations. Les facteurs non contrôlés sont à l'origine de l'erreur expérimentale. Si, par un mauvais hasard, un facteur influent n'a pas été pris en compte et qu'il

change de niveau pendant l'expérimentation, il grossirait considérablement l'erreur expérimentale et risquerait de compromettre l'étude. Toutes les précautions ont été prises afin d'éviter cela (Kamgang et al., 2014).

➤ **Définition des niveaux des facteurs**

Il s'agit de choisir les niveaux hauts et bas des trois facteurs retenus, Il est bon de résumer ces niveaux dans un tableau :

Tableau 9 : Niveau de facteurs pour le plan d'expérience final.

Facteurs	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Intensité du courant (A)	0,1	3
Temps de réaction (Min)	2	30
Température (°C)	25	50

La matrice d'expérimentation comporte 7 colonnes : la configuration des essais, les trois facteurs et les trois réponses. On a utilisé pour la construction de la matrice d'expérience et pour réaliser les calculs du chapitre 5 le logiciel spécialisé dans les plans d'expérience : "JMP Pro".

Tableau 10 : Matrice de l'expérience

	Configuration	Temperature	Courant	Temps	Cr	Hg	Masse
1	---	25	0,1	2	•	•	•
2	--+	25	0,1	30	•	•	•
3	a00	25	1,55	16	•	•	•
4	-+-	25	3	2	•	•	•
5	+++	25	3	30	•	•	•
6	0a0	37,5	0,1	16	•	•	•
7	00a	37,5	1,55	2	•	•	•
8	000	37,5	1,55	16	•	•	•
9	000	37,5	1,55	16	•	•	•
10	000	37,5	1,55	16	•	•	•
11	000	37,5	1,55	16	•	•	•
12	00A	37,5	1,55	30	•	•	•
13	0A0	37,5	3	16	•	•	•
14	+--	50	0,1	2	•	•	•
15	+++	50	0,1	30	•	•	•
16	A00	50	1,55	16	•	•	•
17	++-	50	3	2	•	•	•
18	+++	50	3	30	•	•	•

Chapitre 5 : RÉSULTATS ET DISCUSSION

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1. Caractérisation du rejet brut

La composition physicochimique et la concentration en métaux lourds du rejet brut prélevée directement du laboratoire de Ben Aknoun est résumée dans le tableau suivant :

Tableau 11 : Caractéristiques du rejet brut.

Paramètre / Concentration Métaux (mg/L)	Valeur
Température (°C)	23,4
pH	< 1
Absorbance 420 nm – 600 nm	0,123 – 0,067
Sulfates (g/L)	9,43
Chrome (mg/L)	182,233
Fer (mg/L)	350,373
Zinc (mg/L)	9,785
Argent (mg/L)	68,392
Mercure (mg/L)	897,113

On peut tirer de l'analyse de notre rejet que celui-ci est très acide. Cela est dû à la présence d'acide sulfurique dans le réactif de dosage de la DCO. De plus, les concentrations en fer, argent, mercure et en sulfates sont aussi très élevées. De même, ces fortes teneurs en métaux lourds sont dues aux réactifs ajoutés pour le calcul de la DCO, respectivement le sel de Mohr (alun de fer II), le sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et le sulfate de mercure (HgSO_4). Ces teneurs en métaux lourds dépassent alors largement les normes de rejet établis par l'organisation mondiale de la santé.

5.2. Optimisation du traitement du rejet par procédé électrochimique

L'optimisation du traitement du rejet de laboratoire a été effectuée grâce à la méthode des plans d'expérience. Un plan de 18 expériences a été réalisé en dédoublant les points centraux du plan.

Toutes les précautions ont été prises afin de garder les mêmes conditions de travail pour les 18 expériences (surface immergée des électrodes, distance inter-électrode). Les essais ont été menés conformément au plan d'expérience et les résultats sont consignés dans la matrice d'expérience.

Tableau 12 : Matrice d'expérience après ajout des réponses.

Échantillon	Configuration	Température	Courant (A)	Temps (s)	Concentration Chrome (mg/L)	Concentration Mercure (mg/L)	Masse (g)
1	---	25	0,1	2	182,233	897,112	0,020
2	--+	25	0,1	30	188,197	648,303	0,222
3	a00	25	1,55	16	284,282	397,834	1,670
4	--	25	3	2	224,15	888,643	0,990
5	+++	25	3	30	574,577	183,979	1,533
6	0a0	37,5	0,1	16	169,237	657,269	0,187
7	00a	37,5	1,55	2	193,097	777,377	1,534
8	0	37,5	1,55	16	295,368	193,404	1,327
9	0	37,5	1,55	16	320,016	184,168	1,290
10	0	37,5	1,55	16	312,801	188,339	1,300
11	0	37,5	1,55	16	335,906	193,964	1,309
12	00A	37,5	1,55	30	410,457	280,419	1,680
13	0A0	37,5	3	16	408,561	230,56	1,969
14	+-	50	0,1	2	188,167	797,357	0,009
15	++	50	0,1	30	195,625	582,557	0,209
16	A00	50	1,55	16	304,062	138,154	1,428
17	+-	50	3	2	206,72	718,843	0,878
18	+++	50	3	30	502,646	112,99	1,071

La dernière colonne représente la somme de la masse ajoutée à l'électrode après électrodéposition des métaux lourds sur cette dernière et celle du précipité filtré à la fin de l'expérience avec un papier filtre (après séchage avec un dessiccateur en verre).

5.3. Dosage des sulfates

Tableau 13 : Concentrations en sulfates à la fin des 18 expériences.

Numéro de l'échantillon	Concentration en Sulfate (g/L)
1	9,43
2	11,16
3	10,42
4	11,43
5	11,96
6	8,92
7	12,06
8	11,08
9	10,27
10	11,51
11	10,13
12	8,99
13	8,02
14	10,27
15	9,33
16	9,99
17	8,24
18	8,79

A travers les résultats du tableau 14, on remarque que la concentration en sulfates varie peu par rapport à la moyenne arithmétique qui est de 10,1. En effet, un écart de 20 % maximum est déterminé entre les mesures minimales et maximales. Toutefois, les concentrations obtenues restent alors relativement élevées tout au long du traitement électrochimique. Cependant, les sulfates ne représentent pas un vrai danger pour l'environnement vu qu'ils ne sont pas considérés comme des polluants, mais les valeurs présentes dans le rejet sont quand même supérieures aux normes internationales.

5.4. Résumé des effets influents sur l'élimination des métaux

Tableau 14 : Effets influençants l'expérience

Source	LogWorth		P-value
Courant(0,1,3)	6,065		0,00000
Temps(2,30)	5,652		0,00000
Courant*Temps	4,950		0,00001
Temps*Temps	3,023		0,00095
Courant*Courant	2,104		0,00786
Température (25,50)	1,567		0,02709
Température*Courant	0,805		0,15662
Température*Température	0,354		0,44304
Température*Temps	0,353		0,44317

Avant de procéder à l'évaluation de l'efficacité de l'opération de traitement, on a pu établir l'effet propre de chaque facteur sur les réponses retenues.

L'examen de ce tableau montre que les effets les plus importants sur les concentrations en mercure et chrome ainsi que la masse du précipité sont ceux du courant et du temps d'expérience. D'une part, on remarque aussi que l'effet de l'interaction entre le courant et le temps est assez important. D'autre part, le paramètre ayant le moins d'influence sur l'expérience est la température.

Cependant, l'étude des effets des paramètres opératoires choisis sur chacun des facteurs de l'expérience doit se faire afin de voir plus clairement l'influence de ces derniers.

5.4.1. Effets des paramètres opératoires sur l'élimination du mercure

Tableau 15 : Effet influant l'élimination du mercure

Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
Température(25,50)	1	1	44351,60	9,2620	0,0112*
Courant(0,1,3)	1	1	209549,65	43,7605	<,0001*
Temps(2,30)	1	1	515782,25	107,7113	<,0001*
Courant*Temps	1	1	89656,65	18,7231	0,0012*
Courant*Courant	1	1	68741,47	14,3553	0,0030*
Temps*Temps	1	1	169591,46	35,4160	<,0001*

On peut remarquer dans le résumé des effets ci-dessus que le courant et le temps sont les paramètres opératoires les plus importants pour l'élimination du mercure dans le rejet de laboratoire ($p < 0.0001$). De plus, les interactions entre ces deux facteurs ne sont pas négligeables.

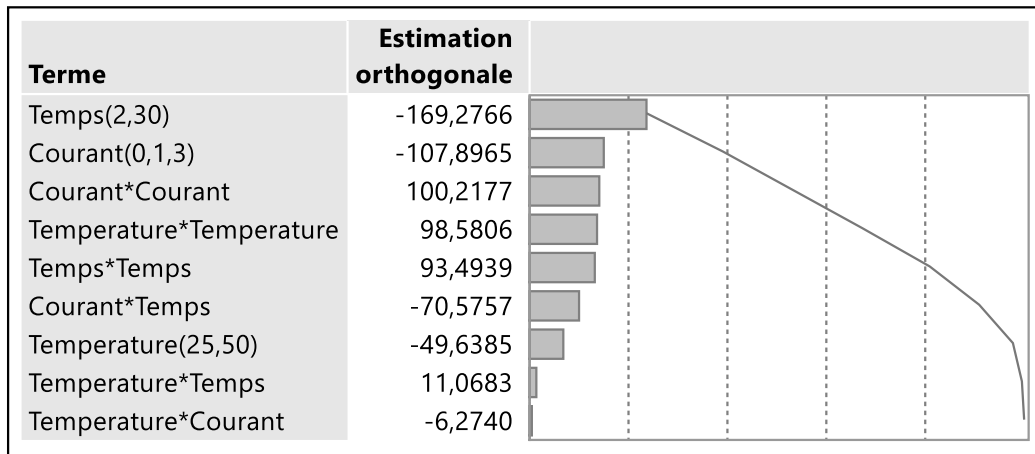


Figure 16 : Diagramme de Pareto des effets sur le mercure.

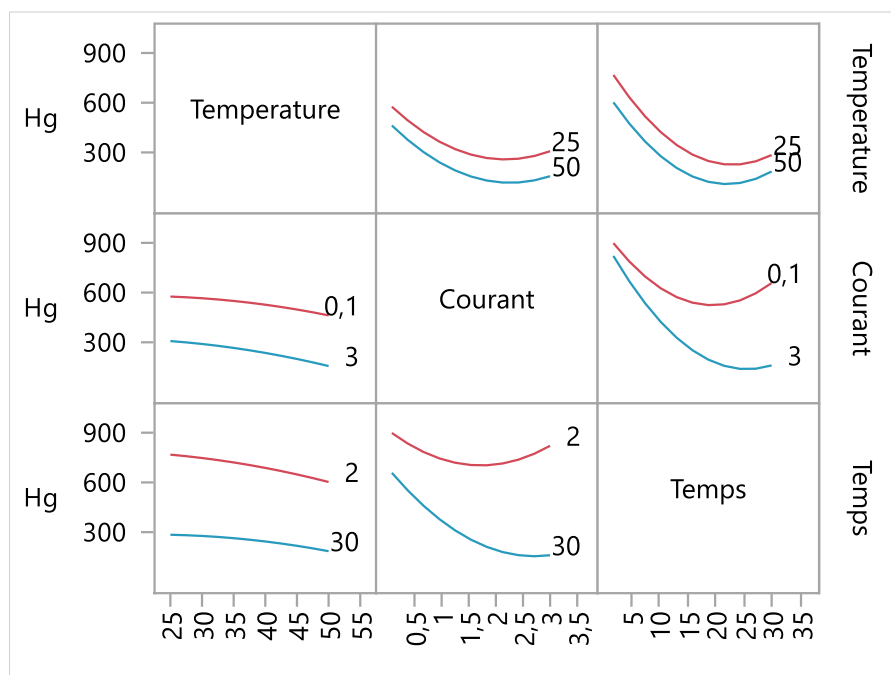


Figure 17 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour le mercure.

On remarque à travers le diagramme de Pareto dans la figure 16 que le temps est le facteur le plus influent en ce qui concerne l'élimination du mercure. Effectivement le diagramme de Pareto

pour classer les facteurs par ordre d'importance et d'influence. Ainsi, les plus grandes lignes indique les plus grandes influences sur le procédé.

La figure 17 est le profil d'interaction des facteurs influents l'élimination du mercure, la présence d'interaction entre deux facteurs se remarque lorsque les courbes représentant ces derniers sont sécantes. Cependant, lorsque celles-ci sont parallèles, cela indique que les interactions entre deux facteurs sont inexistantes. On peut voir alors sur le profil d'interférence du temps et de l'intensité de courant, que les deux courbes sont loin d'être parallèles, cela confirme donc qu'il y a bien interaction entre ces deux facteurs.

On note aussi que les termes au carré (courant*courant, temps*temps) indiquent que la réponse n'est pas monotone. Alors, on peut dire que l'optimum ne se trouve pas nécessairement au niveau d'un point extrême.

Ces résultats suggèrent alors que pour atténuer la concentration en mercure dans l'échantillon, il faut contrôler les deux paramètres qui ont un effet important pour l'opération de traitement, à savoir le temps et l'intensité du courant.

5.4.2. Effets des paramètres opératoires sur la concentration du chrome

Tableau 16 : Effets influant sur l'élimination du chrome

Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
Temperature(25,50)	1	1	316,058	0,5534	0,4725
Courant(0,1,3)	1	1	98643,631	172,7096	<,0001*
Temps(2,30)	1	1	76936,581	134,7040	<,0001*
Courant*Temps	1	1	50075,206	87,6739	<,0001*
Courant*Courant	1	1	1166,733	2,0428	0,1807
Temps*Temps	1	1	131,869	0,2309	0,6403

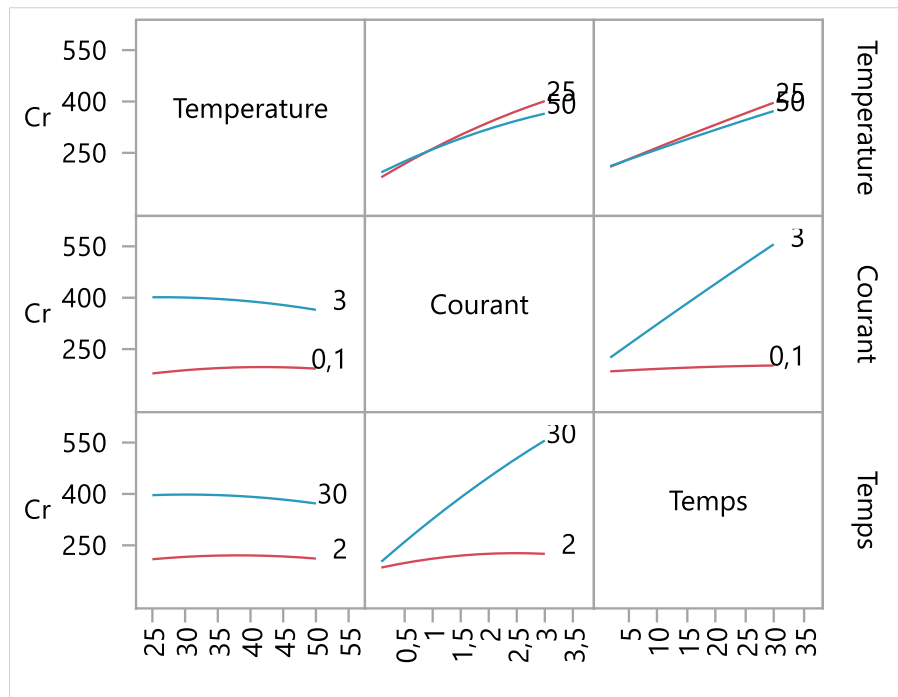


Figure 18 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour le chrome.

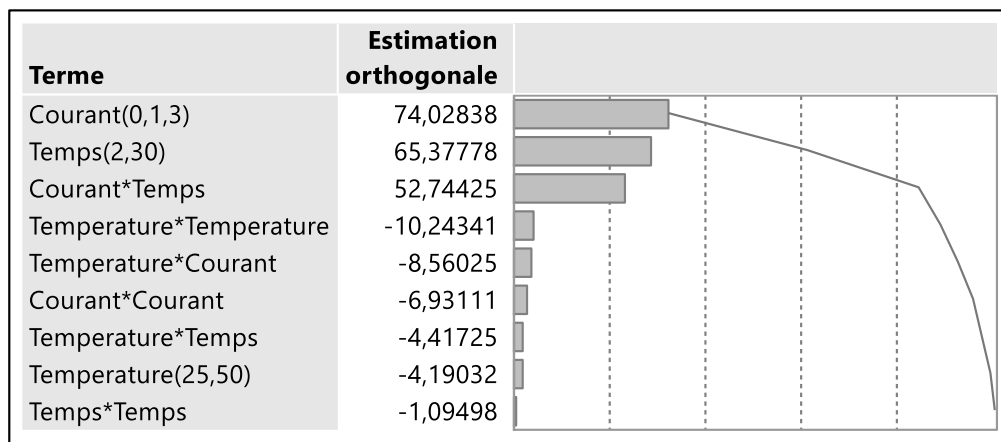


Figure 19 : Diagramme de Pareto des effets sur le chrome.

De la même manière, ces résultats montrent que les paramètres expérimentaux influant sur l'élimination du chrome dans le rejet sont le temps, l'intensité du courant ainsi que les interactions entre ces deux paramètres ($p < 0.0001$) qui sont assez importantes comme on peut le remarquer sur le profil d'interaction. De plus, on confirme ces observations grâce à la figure 19, qui représente le diagramme de Pareto de ces effets. Alors, pour diminuer la concentration en chrome dans le rejet, il faut contrôler ces deux facteurs. Il est à noter qu'aucun terme au carré n'apparaît.

5.4.3. Effets des paramètres opératoires sur la masse de précipité

Tableau 17 : Effets influents sur la masse déposée

Source	Nombre de coefficients	Degrés de liberté	Somme des carrés	Rapport F	Prob. > F
Température(25,50)	1	1	0,0705600	1,0204	0,3341
Courant(0,1,3)	1	1	3,3570436	48,5482	<,0001*
Temps(2,30)	1	1	0,1648656	2,3842	0,1508
Courant*Temps	1	1	0,0139445	0,2017	0,6621
Courant*Courant	1	1	1,3540585	19,5818	0,0010*
Temps*Temps	1	1	0,0539352	0,7800	0,3960

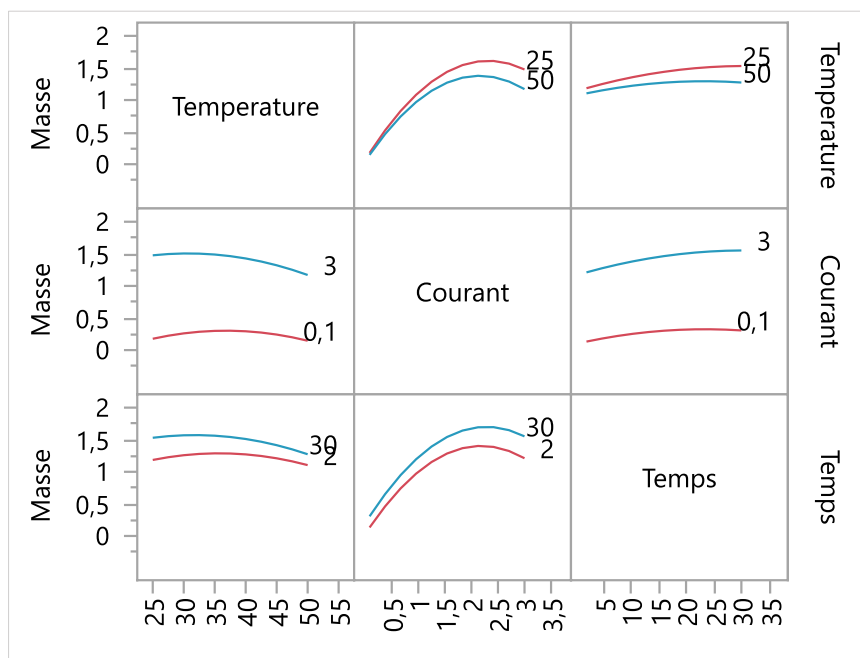


Figure 20 : Profil d'interaction des facteurs agissant sur la réponse étudiée pour la masse.

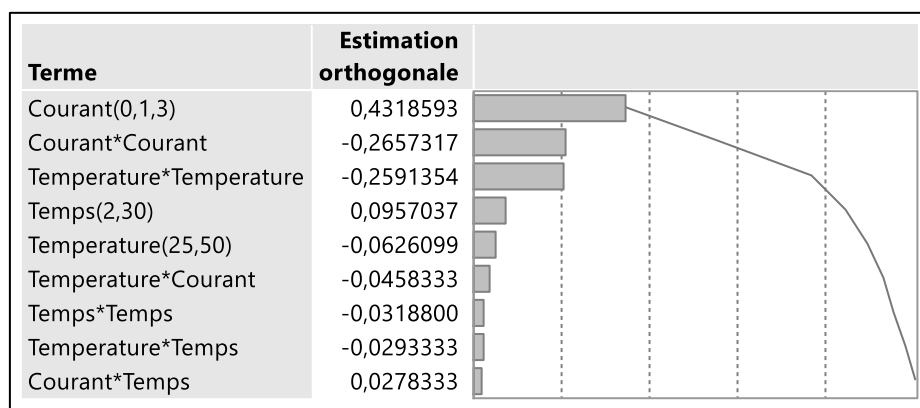


Figure 21 : Diagramme de Pareto des effets sur la masse du précipité.

On remarque à travers le tableau 17 que la masse totale de précipité, c'est-à-dire celle qui a été déposée sur la cathode et celle filtrée à la fin de chaque expérience, dépend principalement de l'intensité du courant, les interactions entre les 3 facteurs sont peu notables dans le cas de la masse. Toutefois, on peut remarquer celles entre le courant et le temps dans les intensités de courant faibles et entre la température et le temps lorsque celles-ci augmentent. Ici aussi, on voit clairement sur le diagramme de Pareto (figure 21) que le courant a une influence très importante dans la masse du précipité.

Finalement, l'intensité du courant apparaît comme un facteur prédominant dans les processus électrochimiques de traitement (Abdoulaye Maihatchi Ahamed, 2012).

5.5. Fiabilité du plan d'expérience établi par rapport à chaque métal

5.5.1. Modèles et Coefficient de détermination R^2

Après introduction des résultats de chaque expérience, les coefficients associés à chaque effet sont calculés et un modèle polynomial est établi pour chaque réponse. L'indicateur r carré (coefficient de détermination), permettant de juger la qualité d'une régression linéaire, est calculé pour chaque modèle. Plus le coefficient est proche de 1, plus la qualité de prédiction du modèle est bonne (Foucart, 2020).

➤ Modèles mathématiques des réponses

Les modèles mathématiques de chaque réponse sont très importants pour la suite du travail. Effectivement, ces derniers permettront le tracé des courbes de prévision de chaque réponse en fonction des 3 facteurs que sont le temps, la température et l'intensité du courant.

- Réponse du mercure :

238,94894048

$$\begin{aligned} &+ -66,597 \cdot \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \\ &+ -144,7583 \cdot \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \\ &+ -227,1084 \cdot \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \\ &+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot -9,411 \\ &+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot 16,6025 \\ &+ \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot -105,8635 \\ &+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot -19,93513095 \\ &+ \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot 155,98536905 \\ &+ \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot 240,96886905 \end{aligned}$$

(22)

- Réponse du chrome :

310,31096429

$$+ -5,6219 \cdot \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right)$$

$$+ 99,3195 \cdot \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right)$$

$$+ 87,7135 \cdot \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot -12,840375 \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot -6,625875 \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot 79,116375 \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Temperature} - 37,5)}{12,5} \right) \cdot -10,42717857 \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Courant} - 1,55)}{1,45} \right) \cdot -15,70017857 \right)$$

$$+ \left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot \left(\left(\frac{(\text{Temps} - 16)}{14} \right) \cdot -2,822178571 \right)$$

(23)

- Réponse de la masse :

$$\begin{aligned}
 & 1,4978333333 \\
 & + -0,084 \cdot \left(\frac{\left(\text{Temperature} - 37,5 \right)}{12,5} \right) \\
 & + 0,5794 \cdot \left(\frac{\left(\text{Courant} - 1,55 \right)}{1,45} \right) \\
 & + 0,1284 \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps} - 16 \right)}{14} \right) \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Temperature} - 37,5 \right)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Courant} - 1,55 \right)}{1,45} \right) \cdot -0,06875 \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Temperature} - 37,5 \right)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps} - 16 \right)}{14} \right) \cdot -0,044 \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Courant} - 1,55 \right)}{1,45} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps} - 16 \right)}{14} \right) \cdot 0,04175 \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Temperature} - 37,5 \right)}{12,5} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Temperature} - 37,5 \right)}{12,5} \right) \cdot -0,140166667 \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Courant} - 1,55 \right)}{1,45} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Courant} - 1,55 \right)}{1,45} \right) \cdot -0,611166667 \\
 & + \left(\frac{\left(\text{Temps} - 16 \right)}{14} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps} - 16 \right)}{14} \right) \cdot -0,082166667
 \end{aligned}$$

(24)

Grace à l'utilisation des plans d'expériences, on a pu générer les modèles mathématiques des réponses du mercure, du chrome et de la masse. Ces derniers sont d'une grande importance car leurs interprétations permettent de confirmer les hypothèses faites sur l'influence des différents facteurs. De plus, ceux-ci vont permettre d'établir la prévision des réponses pour des température, temps de réactions et intensités de courants aléatoires, entre les extremums choisis en début de l'expérience.

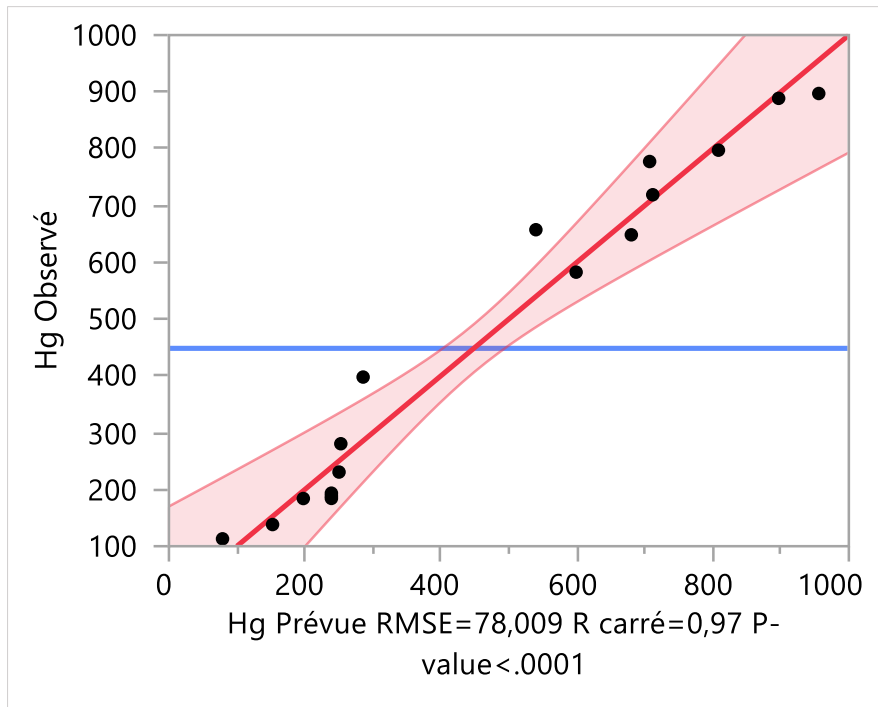


Figure 22 : Écart entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour le mercure.

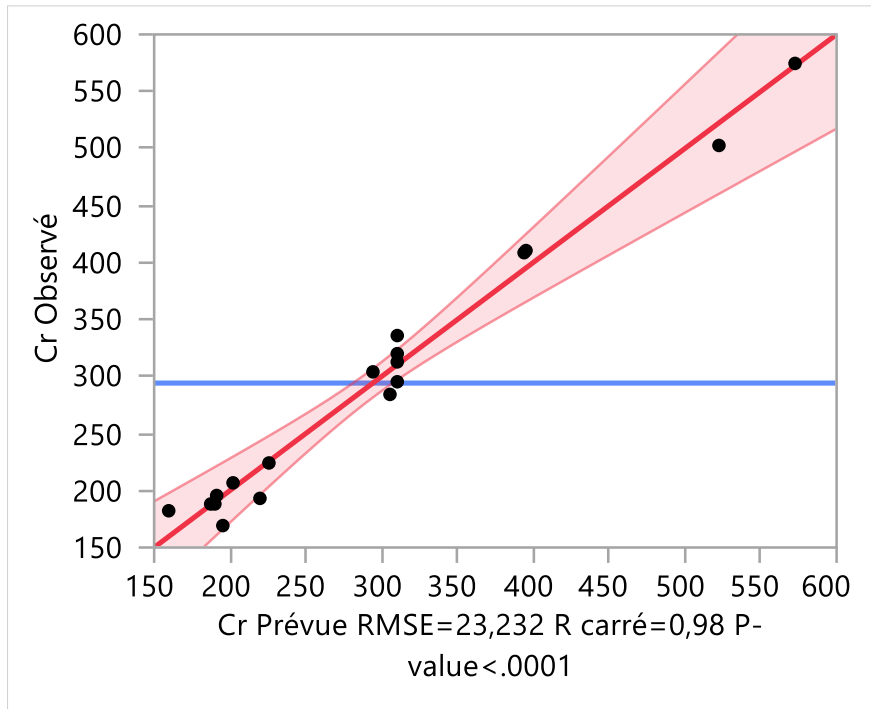


Figure 23 : Écart entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour le chrome

On a pour le mercure un $R^2= 97\%$, ce qui est satisfaisant. La valeur de R^2 indique une très bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et celles prévues par le modèle adopté. De même, on a un R^2 pour le chrome de 98% , ce qui est très satisfaisant, la valeur obtenue est aussi intéressante que celle obtenue avec l'élimination du mercure. La valeur donne une bonne compatibilité entre les valeurs expérimentales et prévues du modèle adopté. Ainsi, on peut dire que le modèle s'adapte aussi bien pour le mercure que pour le chrome.

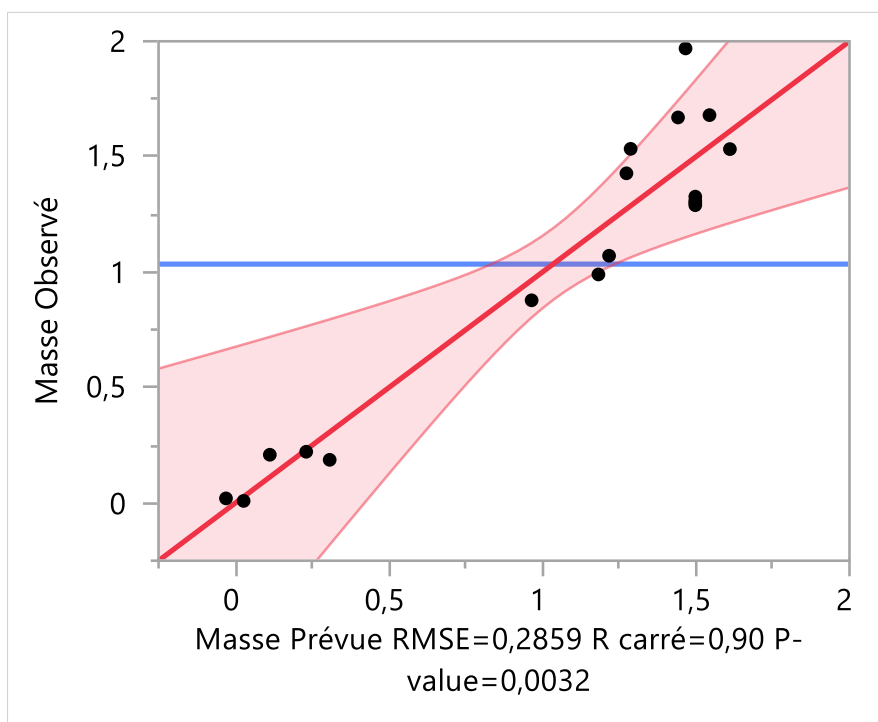


Figure 24 : Graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues pour la masse du précipité.

On a ici un $R^2 = 90\%$. La valeur donne une bonne comptabilité entre les valeurs expérimentales et prévues du modèle adapté. Cependant, celle-ci est moins satisfaisante comparée aux résultats obtenus avec le mercure et le chrome. Cela est dû aux nombreuses erreurs de manipulations qui peuvent arriver lors des deux pesées (électrode et filtre).

5.5.2. Analyse de la variance et des résidus de Student

➤ Analyses pour le mercure

Tableau 18 : Analyse de la variance pour le mercure.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	1375305,2	152812	25,1110
Erreur	8	48683,6	6085	Prob. > F
Total corrigé	17	1423988,8		<,0001*

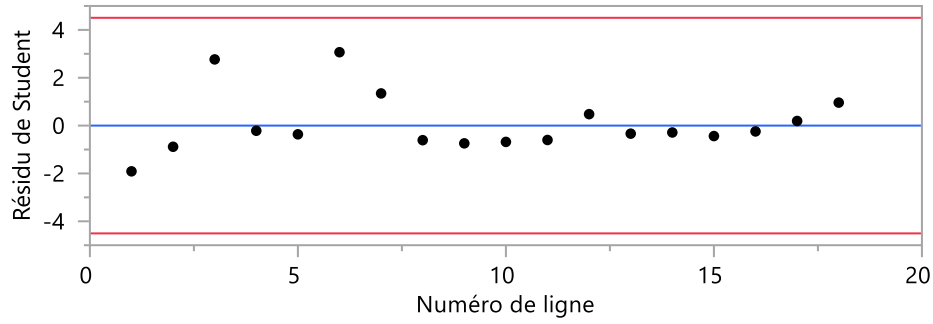


Figure 25 : Résidus de Student pour la réponse en mercure.

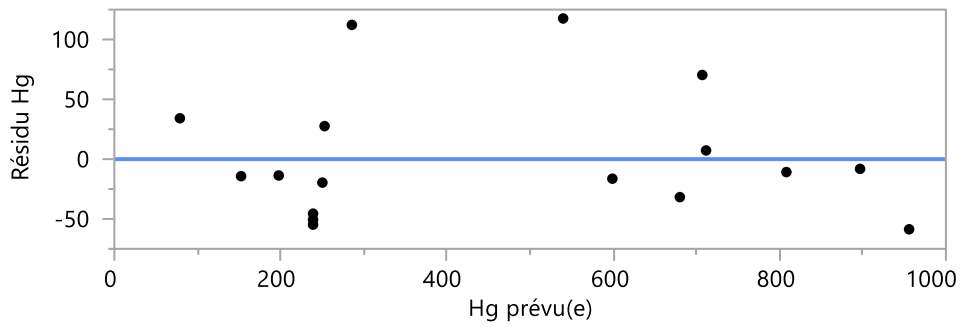


Figure 26 : Graphique des résidus en fonction des valeurs prévues pour le mercure.

➤ **Analyses pour le chrome**

Tableau 19 : Analyse de la variance pour le chrome.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	230416,70	25601,9	47,4344
Erreur	8	4317,85	539,7	Prob. > F
Total corrigé	17	234734,55		<,0001*

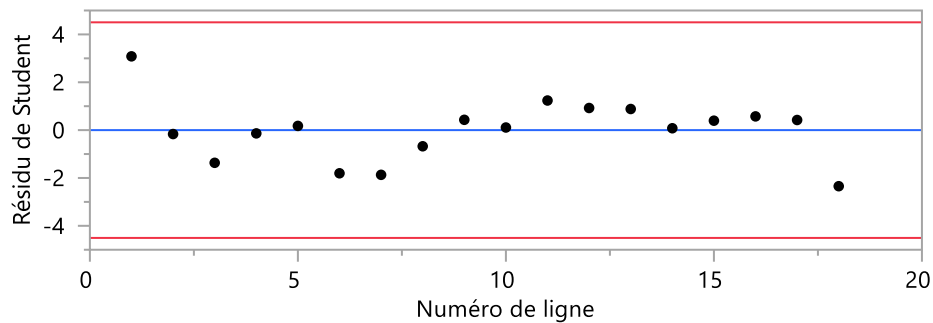


Figure 27 : Résidus de Student pour la réponse du chrome.

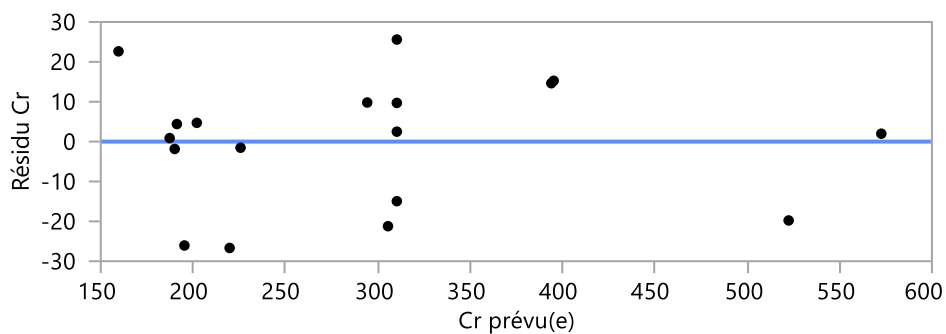


Figure 28 : Graphiques des résidus en fonction des valeurs prévues pour le chrome.

➤ **Analyses pour la masse du précipité**

Tableau 20 : Analyse de la variance pour la masse du précipité.

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	6,1577696	0,684197	8,3681
Erreur	8	0,6540995	0,081762	Prob. > F
Total corrigé	17	6,8118691		<,0001*

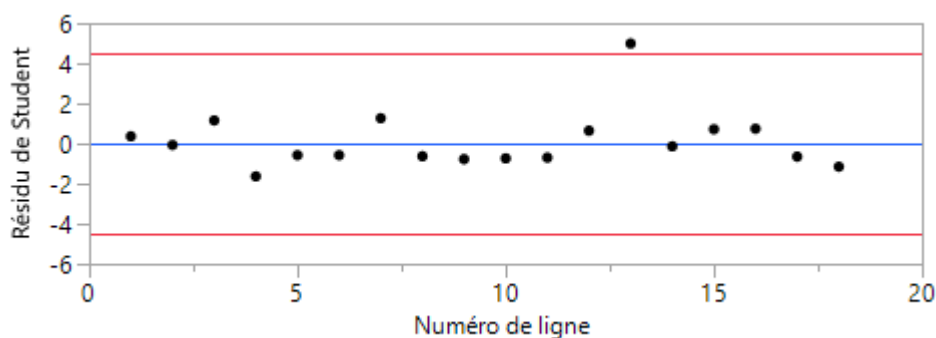


Figure 29 : Résidus de Student pour la réponse la masse du précipité.

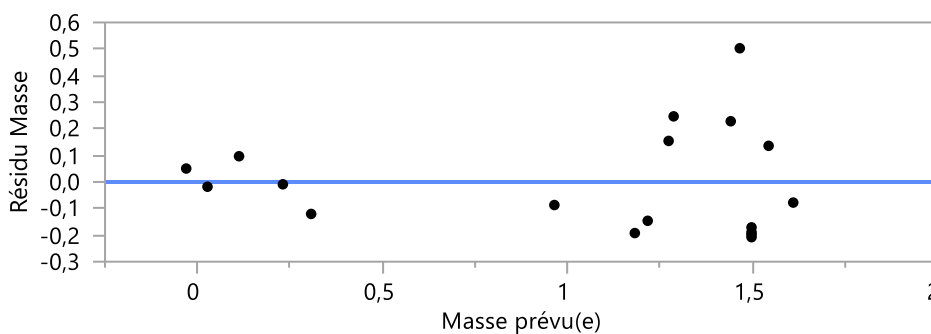


Figure 30 : Graphiques des résidus en fonction des valeurs prévues pour la masse du précipité.

On peut voir à travers les Figures 25, 27 et 29 qui représentent les résidus de Student pour les réponses respectivement du mercure, du chrome et de la masse du précipité qu'il y'a une répartition

aléatoire autour du zéro. De plus, on remarque qu'il n'y a pas de point extrêmes sur les graphiques. Ainsi, on déduit qu'il n'y a pas de structure bien définie pour ces réponses et la variance est alors constante.

Les tableaux 18, 19 et 20 sont ceux de l'analyse de la variance des réponses du mercure, du chrome et de la masse du précipité. Ce paramètre compare les obtenus lorsque tous les effets sont à zéro et lorsque ces derniers sont non nuls. On voit en bas à droite des tableaux que la valeur de la PValue est inférieure à 0,001, ce résultat démontre donc qu'au moins un des facteurs du système a un effet significatif sur la réponse.

5.5.3. Optimisation

L'objectif ici est d'éliminer les métaux lourds présents dans le rejet, en d'autres termes, on devra minimiser la concentration du mercure et du chrome.

La figure 31 indique que l'atteinte de ces valeurs est possible avec une désirabilité de l'ordre de 80% en assurant comme conditions opératoires un temps de 16,26min, un courant de 1,18A et une température de 50C°.

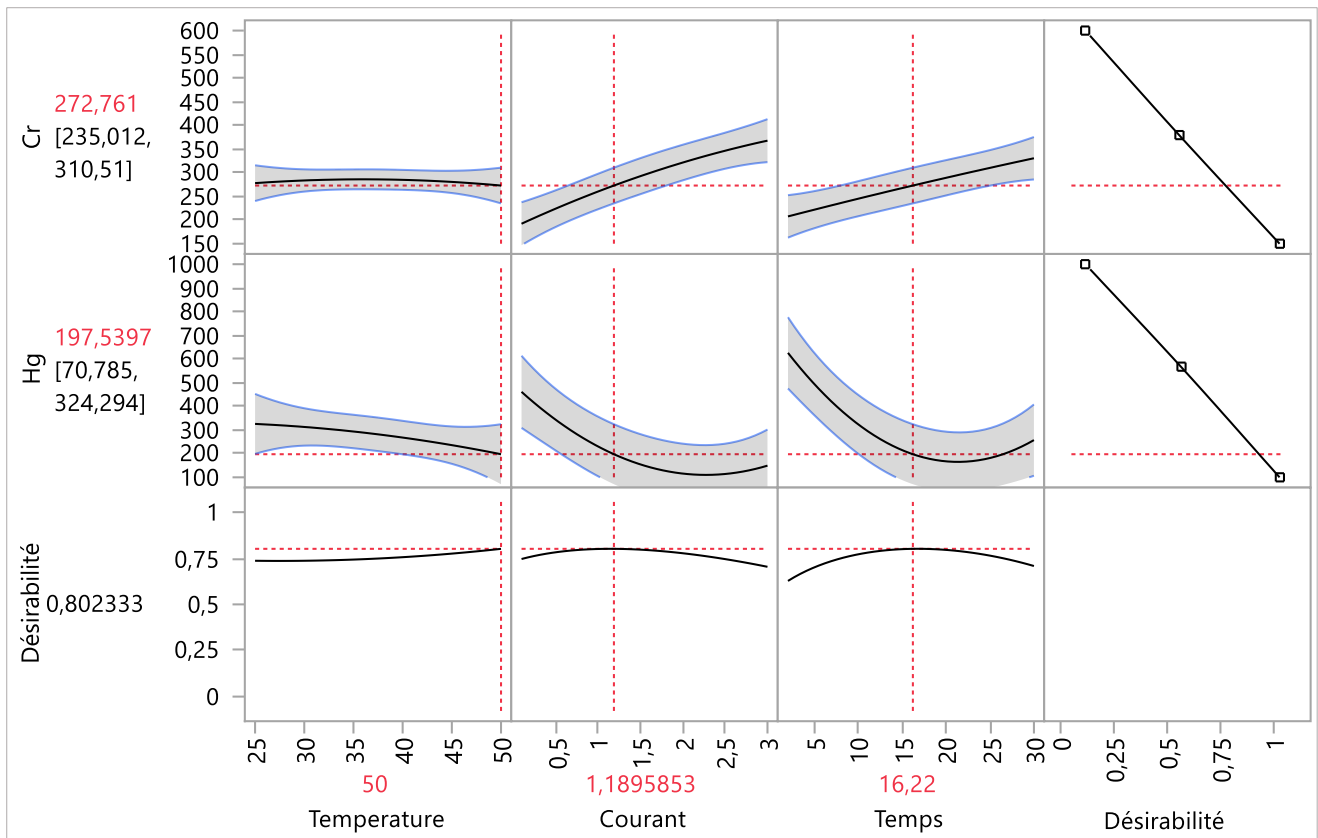


Figure 31 : Profil de prévision des conditions optimales de la température, courant et temps.

Bien évidemment, l'intensité de courant, le temps et la température influent directement sur l'opération, comme l'ont prouvé plusieurs auteurs. En effet, ces résultats coïncident parfaitement avec plusieurs autres auteurs (Basile et al., 2011; Farahi et al., 2015; Protsenko et al., 2011; Tran et al., 2017). Différents chercheurs ont démontré l'effet très important du courant (à travers l'intensité de courant, le voltage ou encore la densité de courant). On retrouve dans ces différentes études que le taux de dégradation des espèces polluantes est lié à l'augmentation de la tension et de la densité de courant, qui modifient également certains oxydants dans la solution. De même pour le temps d'électrodéposition, la bibliographie indique que l'augmentation du temps de réaction favorise la déposition de métaux et la dépollution. Cependant, l'efficacité du procédé atteint un palier et se stabilise au bout de 40 – 50 min. Pour la température, celle-ci est aussi importante que les autres paramètres, elle favorise aussi la déposition des métaux mais à partir d'un certain palier, elle peut réduire l'efficacité du procédé et même endommager les électrodes à de fortes valeurs. Enfin, ces mêmes auteurs indiquent que le temps d'électrolyse et la température de travail ont une relation très étroite en raison des effets de la densité de courant sur le processus.

5.5.4. Validation

Pour valider les modèles retenus, 6 expériences ont été effectuées. La première à l'optimum et les cinq autres à différents points choisis au hasard.

Tableau 21 : Facteurs choisis pour la validation du modèle

Échantillon	T (C°)	I (A)	Temps (mn)
1 (Optimum)	50	1.18	16.22
2	50	1.23	16.16
3	35.87	0.12	13
4	31	2.5	24
5	35.8	0.12	20.8
6	42	0.8	7

Tableau 22 : Valeurs prédites par le modèle et valeurs réelles obtenues pour le chrome.

Échantillon	Valeurs finale Cr prévues (mg/L)	Valeurs finales Cr réelles (mg/L)	Erreurs (%)
1	232	208	11,5
2	271	259	4,2
3	262	258	0,7
4	428	397	7,8
5	193	188	2,6
6	112	101	8,9

Tableau 23 : Valeurs prédites par le modèle pour le mercure et valeurs réelles obtenues

Échantillon	Valeurs finales Hg prévues (mg/l)	Valeurs finales Hg réelles (mg/l)	Erreurs (%)
1	178	168	5,9
2	191	197	3,0
3	697	646	6,8
4	138	131	5,3
5	395	343	14
6	433	394	10,2

Tableau 24 : Valeurs prédites par le modèle pour la masse du précipité et valeurs réelles obtenues.

Échantillon	Masse accumulée finales prévues (g)	Masse accumulée finales réelles (g)	Erreurs (%)
1	1,07	1,1	2,7
2	1,13	1,02	10,7
3	0,29	0,31	6,4
4	1,71	1,78	3,8
5	0,33	0,31	6,4
6	0,91	0,87	4,6

On voit que les réponses prédites par les modèles sont légèrement supérieures à celles déterminées expérimentalement. Toutefois, on peut remarquer d'après les tableaux 22, 23 et 24, qu'il n'y a pas de différence significative entre les réponses expérimentales et celles prédites.

Le modèle étant maintenant validé totalement, on peut tracer les graphes de concentration mercure et chrome éliminés en fonction du temps, à des courants différents pour une température fixée.

5.6. Cinétiques d'élimination des métaux simulées

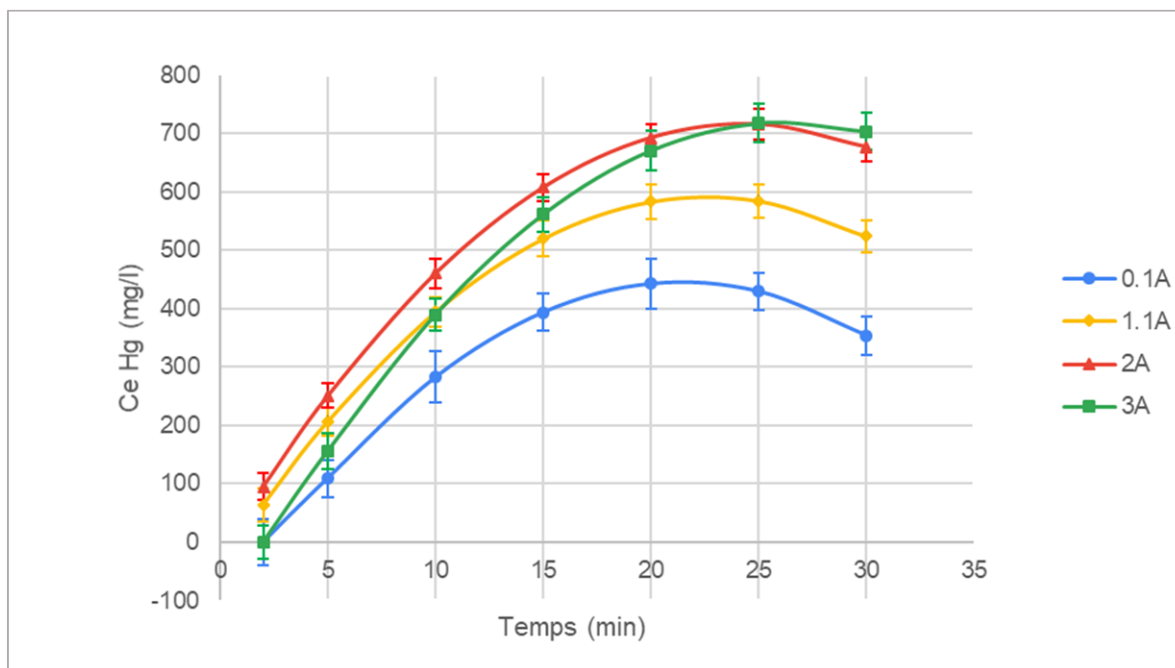


Figure 32 : Variation de la concentration du Mercure éliminée en fonction du temps à différents courants pour T=23 C°

On remarque que la vitesse d'élimination du mercure augmente avec le temps. On constate également que la quantité éliminée est plus grande avec les courants élevés. Un pallier de 450 mg/L est atteint à partir de 21min pour le courant 0.1A, 695mg/L à partir de 23min pour le courant 1.1A, 710 mg/L à partir de 24min pour le courant 2A et 710 mg/L à partir de 25min pour le courant 3A.

Un léger relargage pourrait donc être envisagé si le courant continu d'être appliqué au-delà des paliers cités ci-dessus. En effet, après l'atteinte de ces derniers, on observe une diminution de la quantité de mercure éliminée.

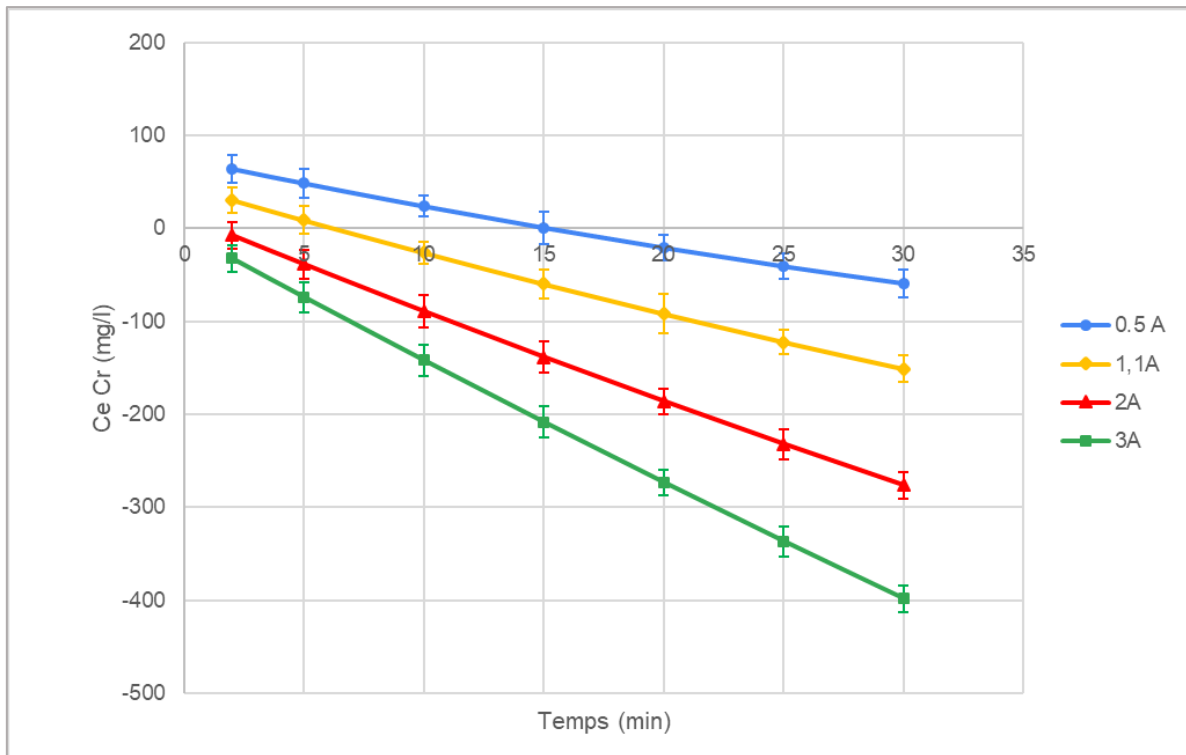


Figure 33 : Variation de la concentration du Chrome éliminée en fonction du temps à différents courant pour $T=23C^{\circ}$.

On remarque que la vitesse d'évolution du chrome diminue avec le temps. On constate également que la quantité est plus petite avec les courants élevés. La courbe étant une droite, il n'y a pas de palier atteint pour le chrome. La variation du chrome montre clairement qu'il n'y a pas élimination de ce métal. En effet la courbe est décroissante et devient négative, cela veut dire qu'il y'a introduction de chrome dans le rejet. On verra par la suite que ce phénomène est directement dû à la composition de l'anode.

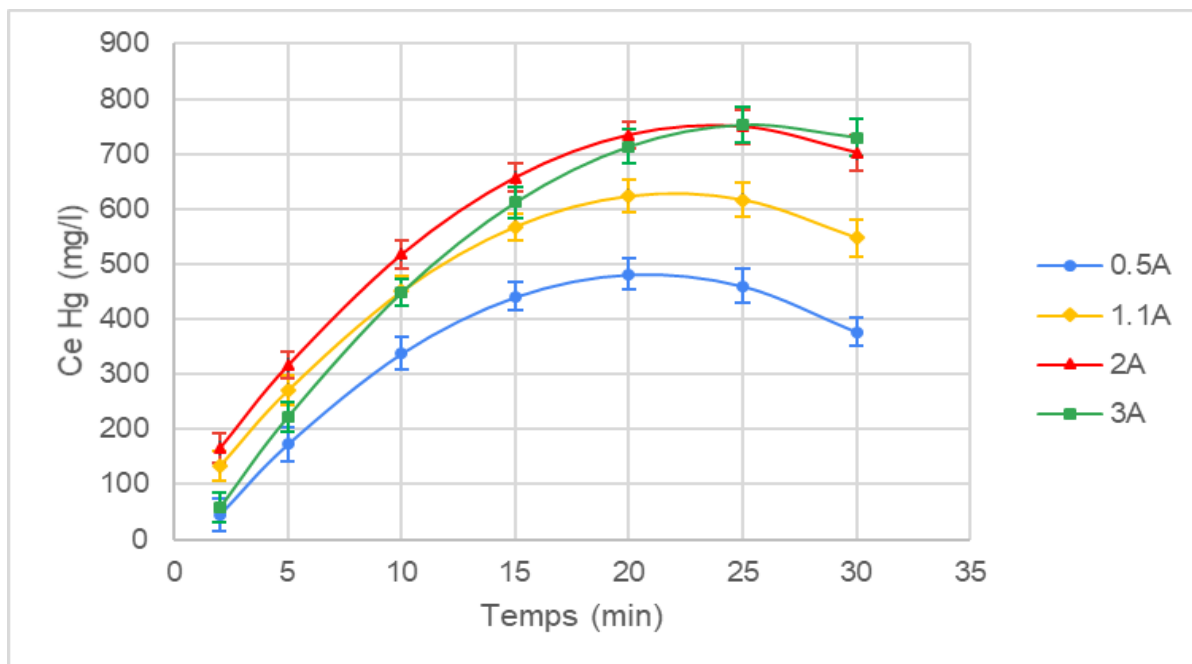


Figure 34 : Variation de la concentration du Mercure éliminée en fonction du temps à différents courants pour $T=35C^{\circ}$

On remarque que la vitesse d'élimination du mercure augmente avec le temps. On constate également que la quantité éliminée est plus grande avec les courants élevés. Un palier de 485 mg/L est atteint à partir de 21min pour le courant 0.1A, 630 mg/L à partir de 23min pour le courant 1.1A, 750 mg/L à partir de 24min pour le courant 2A et 750 mg/L à partir de 25min pour le courant 3A.

Un léger relargage pourrait ici aussi avoir lieu si le courant continu d'être appliqué au-delà des paliers cités ci-dessus. Cependant, on garde la possibilité qu'il n'y ait pas de relargage, en effet, il est probable que le modèle ne soit pas très précis au niveau des extrémités. Il est donc possible que la concentration en mercure soit juste constante à partir d'un certain palier. De plus, ici ce qui nous intéresse est le temps de séjour et donc le résultat le plus important est le palier et le maximum atteint au bout de 25min.

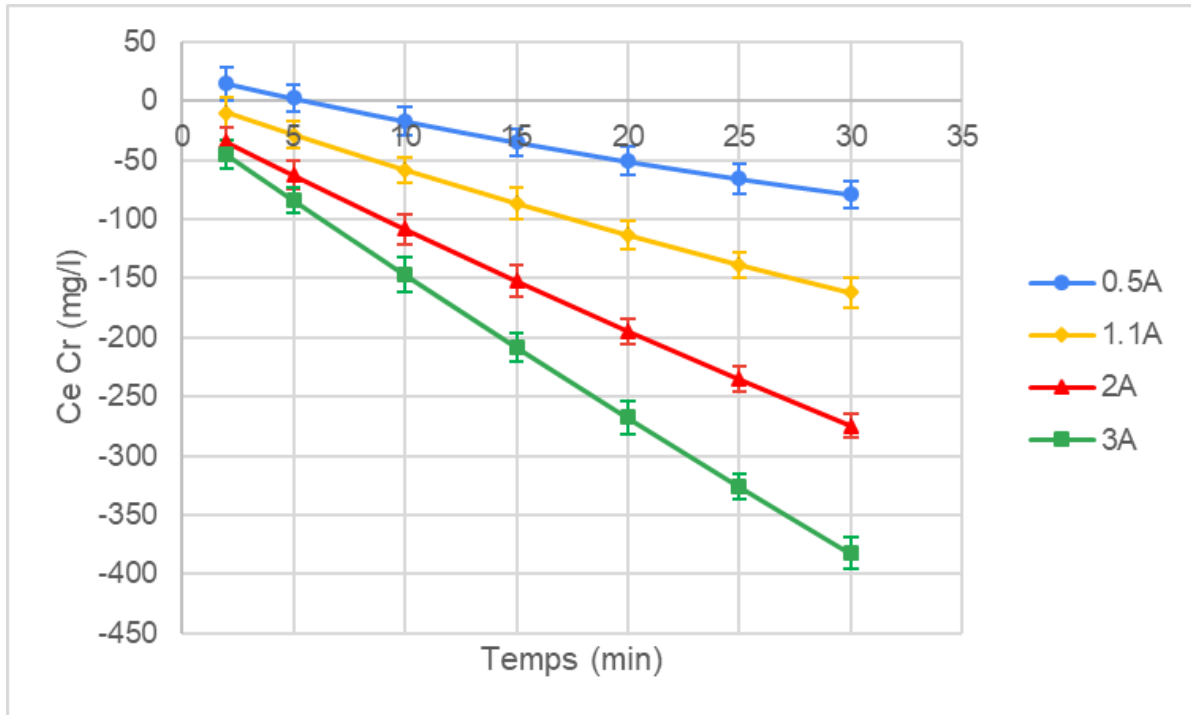


Figure 35 : Variation de la concentration du Chrome en fonction du temps à différents courants pour $T=35C^{\circ}$

On remarque que la vitesse d'élimination du chrome diminue avec le temps. On constate également que la quantité est plus petite avec les courant élevés. Pour le chrome, il n'y a pas de palier atteint. Ici aussi, le chrome n'est pas éliminé, au contraire, la concentration augment dans le rejet.

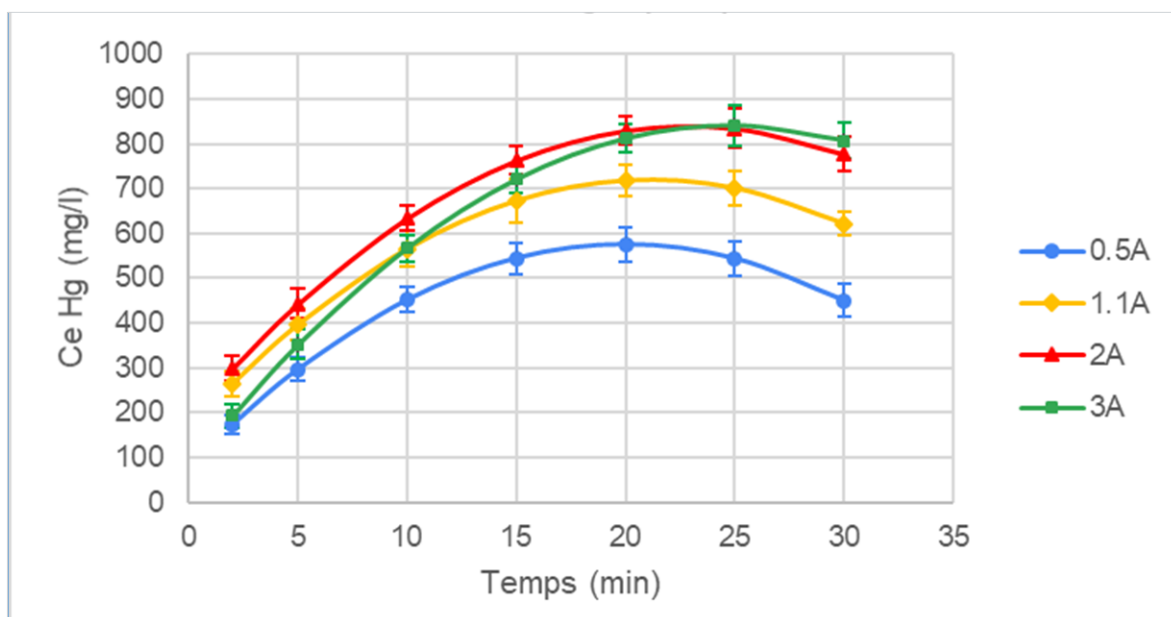


Figure 36 : Variation de la concentration du Mercure en fonction du temps à différents courant pour $T=50C^{\circ}$

On remarque que la vitesse d'élimination du mercure augmente avec le temps. On constate également que la quantité éliminée est plus grande avec les courant élevés. Un palier de 580 mg/L est atteint à partir de 20min pour le courant 0.1A, 715 mg/L à partir de 21min pour le courant 1.1A, 850 mg/L à partir de 24min pour le courant 2A et 850 mg/L à partir de 24min pour le courant 3A.

De même, un léger relargage pourrait avoir lieu si le courant continu d'être appliqué au-delà des palier cités ci-dessus. Comme cité plus haut, il est possible qu'il n'y ai pas de relargage. Cependant, grâce à l'étude bibliographique on a pu voir que ce phénomène pourrait aussi être dû à la production d'hydrogène au niveau de la cathode qui peut donc saturer la partie immergée de celle-ci (Abdoulaye Maihatchi Ahamed, 2012).

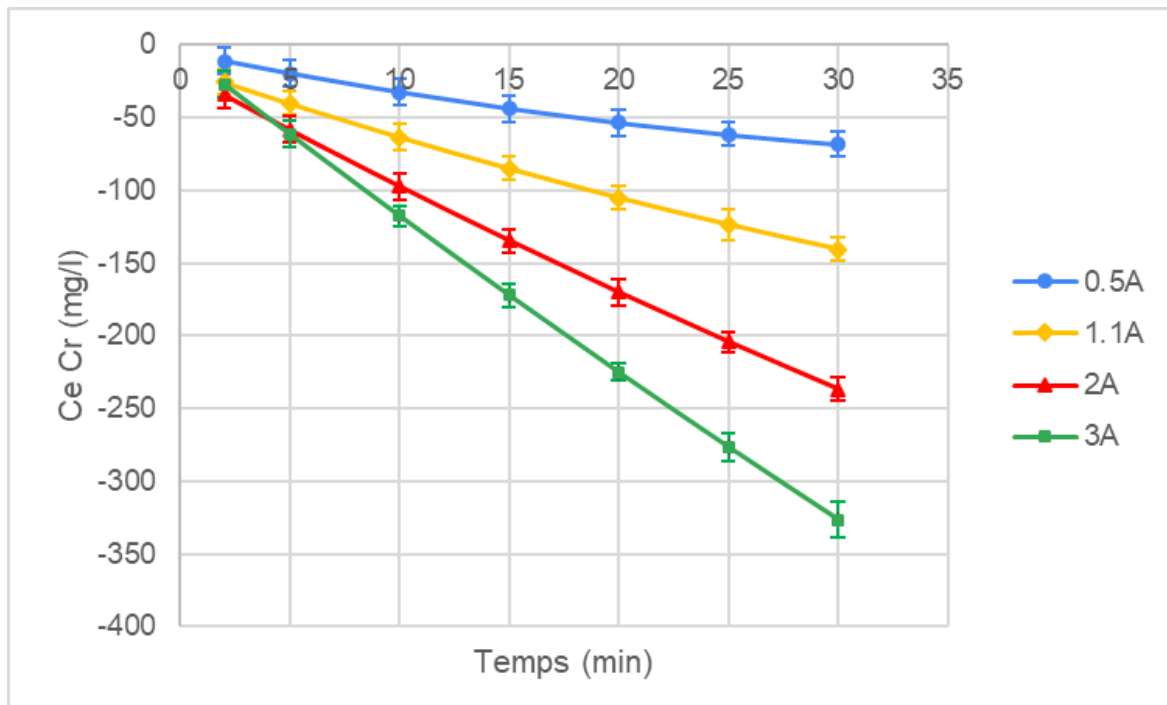


Figure 37 : Variation de la concentration du Chrome en fonction du temps à différents courant pour T=50C°

On remarque que la vitesse d'évolution du chrome diminue avec le temps. On constate également que la quantité est plus petite avec les courants élevés et qu'il n'y a pas élimination de ce dernier.

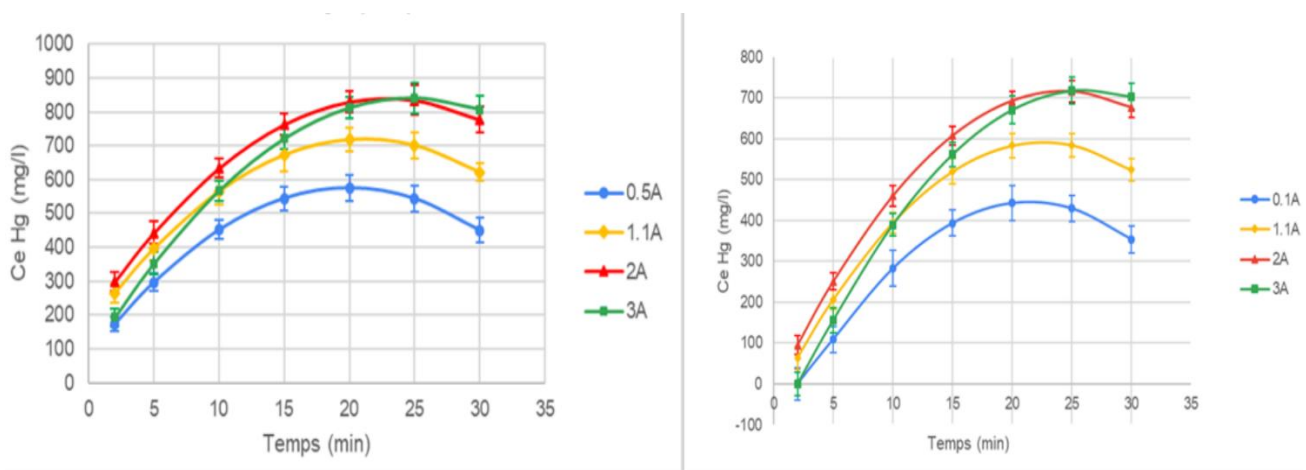


Figure 38 : Comparaison de la variation de concentration en mercure à 50 et à 23 °C

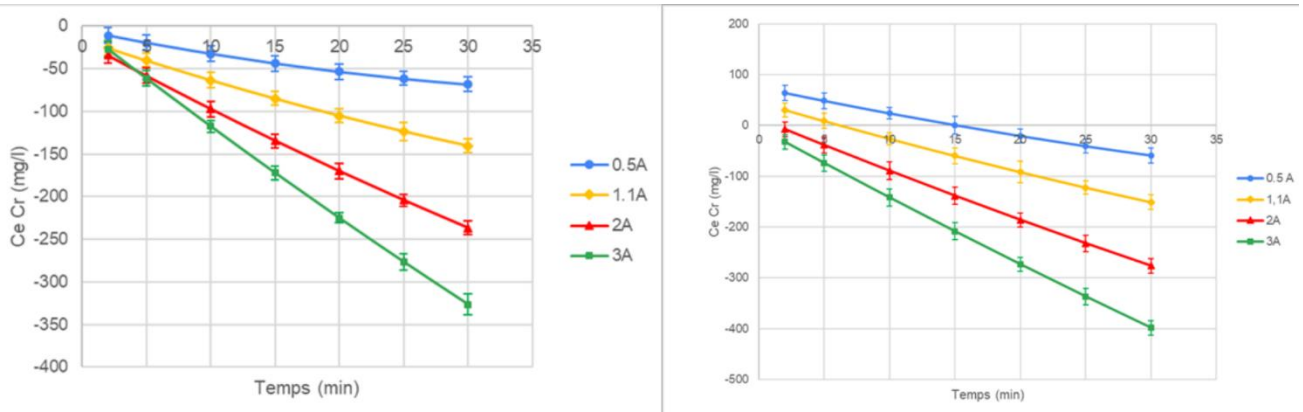


Figure 39 : Comparaison de la variation de concentration éliminée en chrome à 50 et à 23 °C

Sur les figures 38 et 39, on peut voir une comparaison entre les cinétiques de variation des concentrations éliminées des métaux lourds. À droite à une température de 23 °C et à gauche à 50 °C. Pour le mercure, il est clair que l'on atteint des concentrations éliminées plus élevées lorsque la température est plus importante. En effet, le palier atteint à 50 °C est à 820mg/L alors qu'il est de 705 mg/L pour une température de 23 °C. Pour le chrome, il apparaît que la température limite quelque peu la décharge de chrome au niveau de l'anode, spécialement pour lorsque l'intensité du courant augmente. Par exemple, pour une intensité de courant de 3A et un temps de 30 min, 330 mg/L de chrome sont ajoutés au rejet à 50 °C et 400 mg/L à 23 °C.

Ainsi, ces résultats peuvent s'interpréter en confirmant les résultats d'autres auteurs cités précédemment. La température améliore donc l'efficacité du procédé utilisé, et la température de 50 °C ne représente pas le palier à partir duquel cette efficacité commence à décroître.

5.7. Étude des effets des différents facteurs sur les concentrations en métaux

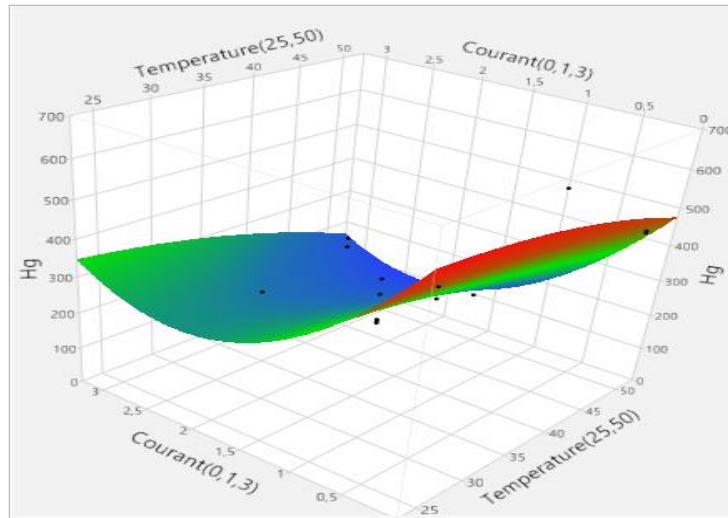


Figure 40 : Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps $t=16\text{min}$

On constate clairement qu'à partir de 1.5A, le palier atteint reste le même. Aussi, On a de meilleurs résultats à mesure que la température augmente. On remarque que l'on a de meilleurs résultats à des courants faibles, en effet, plus le courant est élevé plus l'élimination du mercure est faible. A partir de 1.5A, l'élimination reste la même.

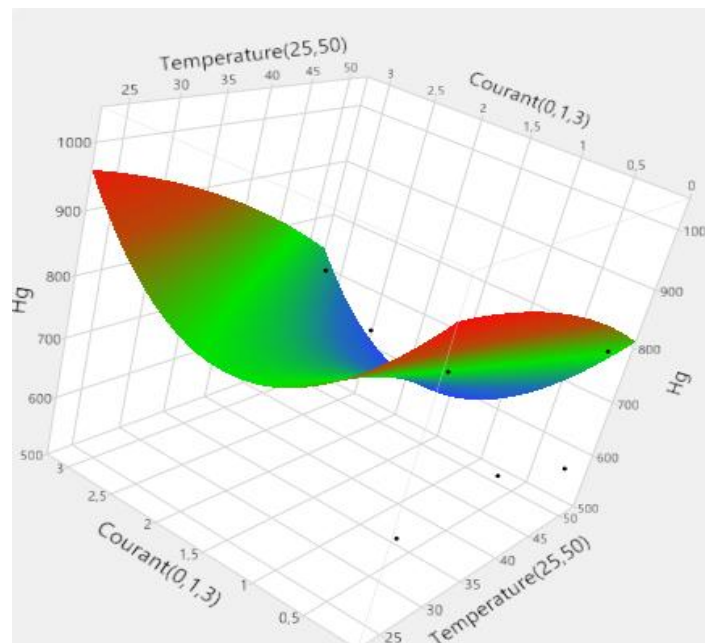


Figure 41: Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps $t=2\text{min}$

A 2 min, on atteint un palier minimal à 1.5A. le rendement est aussi meilleur à ce courant. On a de meilleurs résultats à des températures élevées (ici 50C°).

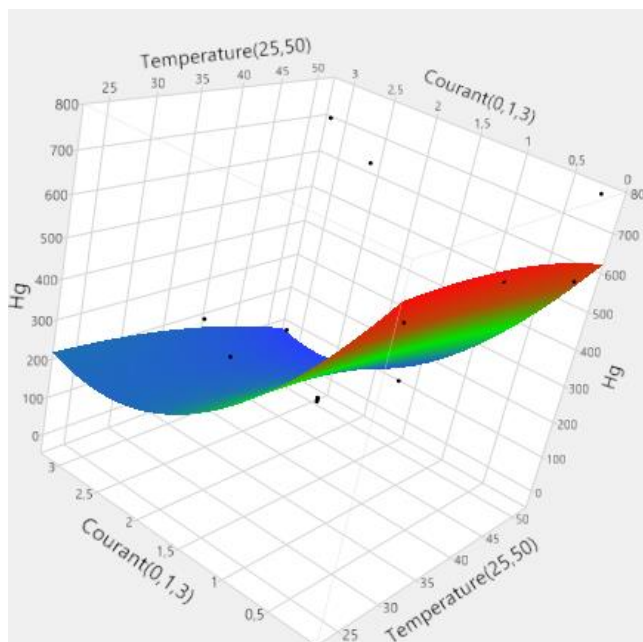


Figure 42: Effet du courant et la température sur le mercure pour un temps $t=30mn$

On a constaté clairement qu'à partir de 1.5A, le palier atteint reste le même. Aussi, On a de meilleurs résultats à mesure que la température augmente.

On remarque aussi que l'on a de meilleurs résultats à des courant élevé (1.5A), en effet, plus le courant est élevé plus l'élimination du mercure est élevé.

A partir de 1.5A, les performances sont optimales et indépendants du temps d'expérimentation.

5.8. Analyse du précipité

Après déposition des métaux sur les électrodes, trois d'entre elles, choisies aléatoirement, ont été grattées afin de récupérer le déposer dans un bécher. Ce dernier a été analysé par ICP MS dans le but de quantifier les métaux lourds, et voici les résultats obtenus résumés dans le tableau 23 :

Tableau 25 : Concentration des métaux lourds déposés sur les électrodes

Métal	Concentration (mg/L)
Chrome	0,911
Fer	1,598
Argent	17,089
Mercure	2 770,979

On peut remarquer en comparant ces concentrations que la teneur en mercure dans l'échantillon est extrêmement élevée par rapport à la quantité des autres métaux dans celui-ci, qui peuvent donc être considérés comme des traces. Ainsi, en interprétant le tableau 23, on déduit que le métal principalement précipité lors du procédé électrochimique est le mercure. On retient qu'il y a eu déposition d'argent et de fer aussi. Cependant on ne peut pas conclure quant à la déposition du chrome, en effet, car les électrodes en acier inoxydables 316 sont aussi composées de ce métal. On retient alors qu'il y a eu dissolution anodique, ce qui explique l'augmentation des concentrations en chrome. De plus, on suppose ici à travers l'interprétation des résultats obtenus, qu'il y a une compétitivité dans la déposition des différents métaux présents dans le rejet traité. En effet, il est possible que ce soit la raison pour laquelle la déposition se fait presque exclusivement pour le mercure.

5.9. Corrélation

5.9.1. Corrélation entre l'augmentation de la concentration en chrome et la perte de masse de l'anode

Tableau 26: Concentration du chrome éliminée et masse diminuée de l'anode.

Concentration du chrome éliminée (mg/L)	Masse diminuée de l'anode (g)
0,066	0,001
-5,898	0,003
-101,983	0,239
-41,851	0,1
-392,278	0,947
13,062	0,083
-10,798	0,027
-113,069	0,244
-137,717	0,247
-130,502	0,248
-153,607	0,243
-228,158	0,5
-226,262	0,496
-5,868	0,003
-13,326	0,035
-121,763	0,27
-24,421	0,054
-320,347	0,868

Coefficient de corrélation entre la concentration du chrome éliminée et la masse perdue de l'anode

$$r = -0.98$$

Il existe une forte corrélation positive entre l'augmentation de la concentration en chrome et la perte de masse de l'anode.

5.9.2. Corrélation entre la quantité de mercure éliminée et la masse du précipité

Tableau 27 : Concentration du Mercure éliminée et masse éliminée de la cathode.

Concentration Hg éliminée (mg/L)	Masse du précipité (g)
0,088	0,02
248,897	0,222
499,366	1,67
8,557	0,99
713,221	1,533
239,931	0,187
119,823	1,534
703,796	1,31
713,032	1,29
708,861	1,3
703,236	1,309
616,781	1,68
666,64	1,969
99,843	0,009
314,643	0,209
759,046	1,428
178,357	0,878
784,21	1,701

Coefficient de corrélation entre la concentration du mercure éliminée et la masse du précipité

$$r = 0,70.$$

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude effectuée a pour but le traitement par procédé électrochimique d'un rejet issu d'un laboratoire d'analyse environnementale. Après analyses, ce dernier s'est révélé être chargé en métaux lourds, notamment en mercure et en chrome. Pour évaluer l'efficacité du traitement, l'analyse de la concentration du mercure et du chrome, ainsi que celle des sulfates et la masse de la cathode a été effectuée.

L'utilisation d'un plan d'expériences central composite a permis de déterminer l'influence des facteurs sélectionnés sur les phénomènes étudiés. On a constaté que les facteurs les plus influents sur les réponses sont l'intensité de courant et le temps. Il a aussi été remarqué que les interactions entre ces deux derniers sont nombreuses.

Les modèles obtenus pour l'élimination du chrome et du mercure sont fiables dans la gamme de travail définie, notamment avec des coefficients de détermination élevés (respectivement des coefficients de détermination R^2 de 0.98 et 0.97). De plus, des expériences de validation du modèle ont été effectuées avec succès. Le modèle obtenu a permis d'optimiser les réponses du système (élimination des métaux lourds).

C'est alors à une température de 50°C, une intensité de courant de 1,18 A et un temps d'expérience de 16 minutes et 13 secondes que les meilleurs résultats sont obtenus. La concentration en mercure du rejet est passée de 897,113 mg/L à 197,537 mg/L (un taux d'élimination de 80,15%). Pour le chrome, celle-ci est restée stable. On explique cette stabilité de la concentration en chrome par la présence de ce dernier dans les électrodes en acier inoxydable 316, composées à 18% de chrome. Dans certaines expériences, cette concentration a même tendance à augmenter, pour les mêmes raisons citées précédemment. Ainsi, il est conseillé d'utiliser une électrode inerte dans le compartiment anodique du procédé.

L'efficacité de ce procédé a été démontrée à l'échelle laboratoire sur un rejet d'analyse de DCO, il est recommandé de le tester sur d'autres rejets qui contiennent du mercure et de passer à des essais à l'échelle pilote.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Abdoulaye Maihatchi Ahamed. (2012). *Valorisation de résidus miniers riches en fer : Conception et développement d'un procédé de production de fer électrolytique à partir de matrices complexes*. [Université de Lorraine]. http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
- Addi, Y. (2012). Traitement et valorisation d'un rejet contenant des métaux lourds par un procédé électrochimique. *Université Des Sciences et de Technologies Houari Boumediene*, 136.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., & Ansarpour, M. (2017). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>
- Bahloul, S. (2009). *Évaluation de la matière organique dans l'eau du barrage de Timgad*. Université El Hadj Lakhdar Batna.
- Basile, A., Bhatt, A. I., O'Mullane, A. P., & Bhargava, S. K. (2011). An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology. *Electrochimica Acta*, 56(7), 2895–2905. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.083>
- Belaid, A. (1993). Teneurs limites des paramètres de rejets des installations industrielles en Algérie. *Journal Officiel de La République Algérienne*, 46, 17.
- Benaouda, W. (2016). *Étude qualitative physico-chimiques de l'eau de la ville de Tlemcen destinée à la consommation humaine et aux nourrissons*. Université de Tlemcen.
- Benkaddour, B. (2018). *Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie)*. Université De Perpignan via Domitia, et l'Université de Mostaganem.
- Bennajah, M. (2007). Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift [Institut National Polytechnique de Toulouse]. In *Thèse*. [papers2://publication/uuid/0BB0ECAA-08EC-46DC-9D24-F0D32E6BF4CA](https://publications.uclouvain.be/publication/uuid/0BB0ECAA-08EC-46DC-9D24-F0D32E6BF4CA)
- Bensefa-Colas, L., Andujar, P., & Descatha, A. (2011). Intoxication par le mercure. *Revue de Médecine Interne*, 32(7), 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.revmed.2009.08.024>
- Blais, J. F., Djedidi, Z., Cheikh, R. Ben, Tyagi, R. D., & Mercier, G. (2008). Metals Precipitation from Effluents. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, July, 135–149.

- Blazy, P., & Jdid, E. A. (2008). Métallurgie de l'argent. *Techniques de l'ingénieur*, 1–16.
- Boeglin, J.-C. (2007). Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure. *Techniques De L'Ingénieur*, 33(0), 0–12.
- Bouabdesselam, H., Liazid, A., & Bouzidi, Y. (2015). La politique environnementale en Algérie : Réalités et perspectives. *Déchets Sciences et Techniques* , 12(March), 5.
<https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1933>
- Boughezal, A. (2017). *Nucléation , croissance et propriétés des films de Ni-Fe obtenus par électrodéposition* . Université de Msila.
- Bradley, P. E., Janossy, B., & Landolt, D. (2001). Pulse plating of cobalt-iron-copper alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(2), 137–144. <https://doi.org/10.1023/A:1004155000693>
- Brenner, A. (1964). Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 68(3), 309–309.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19640680319>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heliyon Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(June), e04691.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Brooks, C. S. (2018). Metal recovery from industrial waste. *Journal of Metals*, July, 1–267.
<https://doi.org/10.1201/9781351074452>
- Chassaing, E. (2006). Alliages électrodéposés Alliages électrodéposés. *Techniques de l'ingénieur*, 33(0), 21.
- Dean, J. G., Bosqui, F. L., & Lanouette, K. H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science and Technology*, 6(6), 518–522. <https://doi.org/10.1021/es60065a006>
- Defrance, A. (2008). Métallurgie du chrome par. *Techniques de l'ingénieur*, 15.
- Dembélé, A. (2010). *MES , DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux événementiels*. L'Institut National des sciences Appliquées (INSA) de Lyon.
- Derabla, T. (2012). Etude de l'effet de différents paramètres Physico-chimiques d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent. In *Magister, Département de Génie des Procédés*. Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté.

- Derbal, S. (2014). *Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn*. 94.
- Devilliers, J., Marianne Squilbin, & Yourassowsky, C. (2005). *Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface : Cadre général*.
- Djafri, O. (2017). *Évaluation des caractéristiques physico-chimiques des eaux usées industrielles issues par la raffinerie de Sbaa -Adrar*. Université d'Adrar.
- Edwards, M., & Benjamin, M. M. (1989). Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*, 61(9–10), 1523–1533.
- Farahi, A., Achak, M., El Gaini, L., El Mhammedi, M. A., & Bakasse, M. (2015). Electrochemical determination of paraquat in citric fruit based on electrodeposition of silver particles onto carbon paste electrode. *Journal of Food and Drug Analysis*, 23(3), 463–471.
<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.03.003>
- Foucart, T. (2020). L'interprétation des résultats statistiques. *Open Edition Journal*, 9.
<https://doi.org/10.4000/msh.2840>
- Gillet, P. (2018). Histoire de l'écotoxicologie. *Researchgate*, 2011(March), 2007–2011.
- Hakizimana, J. N., Gourich, B., Chafi, M., Stiriba, Y., Vial, C., Drogui, P., & Naja, J. (2017). Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. *Desalination*, 404, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>
- Hamidou, K. (2006). *Influence des rejets industriels sur la pollution des eaux à Bobo - Dioulasso*. Université Polytechnique de Bobo Dioulasso.
- Hibbert, D. B. (1993). Introduction to electrochemistry. *Introduction to Electrochemistry*, 1–10.
https://doi.org/10.1007/978-1-349-22721-1_1
- Holze, R. (2009). Electrodeposition from ionic liquids. F. Endres, A. P. Abbott, and D. R. MacFarlane (Eds). WILEY-VCH, Weinheim, 2008. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(10), 1633–1634. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0821-6>
- Jalliffier-Verne, I. (2015). Débordements d'égouts unitaires et protection des sources d'eau potable: Intégration des changements globaux. *ProQuest Dissertations and Theses, Génie Civil*, 243.

- Janssen, L. J. J., & Koene, L. (2002). The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chemical Engineering Journal*, 85(2–3), 137–146.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00218-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00218-2)
- Jenke, D. R., & Diebold, F. E. (1984). Electroprecipitation treatment of acid mine wastewater. *Water Research*, 18(7), 855–859. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90269-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90269-0)
- Jestin, E. (2014). La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires. *Agence de l'eau de Seine*, 34.
- Journal officiel de la république Algérienne. (2006). Les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. *Journal Officiel de La République Algérienne*, 5, 7.
- Kamgang, J. C., Kamla, V. C., & Tchoumi, S. Y. (2014). Modeling the Dynamics of Malaria Transmission with Bed Net Protection Perspective. In DUNOD (Ed.), *Applied Mathematics* (Vol. 05, Issue 19). <https://doi.org/10.4236/am.2014.519298>
- Khalili, M., & Wong, R. J. (2018). Underserved Does Not Mean Undeserved: Unfurling the HCV Care in the Safety Net. *Digestive Diseases and Sciences*, 63(12), 3250–3252.
<https://doi.org/10.1007/s10620-018-5316-9>
- Kongsricharoern, N., & Polprasert, C. (1996). Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process. *Water Science and Technology*, 34(9 pt 5), 109–116.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00793-7](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00793-7)
- Laforest, V. (1999). *Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface.* [L'école Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00526578>
- Liu, T. (2015). *Electrodéposition de couches minces métalliques à partir de solutions de liquides ioniques pour des applications électroniques . To cite this version : HAL Id : tel-01142699 docteur de l ' université de bordeaux et de l ' universit é de lisbonne. July 2014.*
- Lord, H. L., Zhan, W., & Pawliszyn, J. (2012). Fundamentals and applications of needle trap devices. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (Vol. 2). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>
- Maier, S. a. (2004). Fundamentals and Applications Plasmonics : Fundamentals and Applications. In *Physics* (Vol. 677, Issue 1). <http://elib.tu-darmstadt.de/tocs/95069577.pdf>

- Messaad, A., & Abbas, M. (2017). *Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile*. Université Mohamed Boudiaf - M'Sila.
- Metahri, S. (2012). *Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés propres*. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. (2002). *Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable (PNAE-DD)*.
- Organisation Mondiale de la Santé. (2017). *Mercurie et santé*. <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health?fbclid=IwAR0vO5fij5OCj30ETILCIYMcZROs5hHP8OxJ6uxkWtfKA9Xsgc4kb1jO8cQ>
- P, L. M. . et V. (1997). Memento technique des eaux minérales. In D. N. D. E. M. E. Thermales (Ed.), *Memento technique des eaux* (Vol. 23). Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie.
- Protsenko, V. S., Danilov, F. I., Gordiienko, V. O., Kwon, S. C., Kim, M., & Lee, J. Y. (2011). Electrodeposition of hard nanocrystalline chrome from aqueous sulfate trivalent chromium bath. *Thin Solid Films*, 520(1), 380–383. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.07.036>
- Rabier, F. (2007). *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Rodier, J. (2009). Jean Rodier - L'analyse de l'eau. In DUNOD Paris (Ed.), *International Journal of Biological and Chemical Sciences* (9e édition, Vol. 1, Issue 1). http://www.earthprint.com/%0AAlgeria-Educ.com/forum%0Ahttps://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/pleins_textes_7/b_fdi_53-54/010020862.pdf%0Ahttp://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/divers11-10/34766.pdf%0Ahttps://library.
- Tir, M. (2009). *Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures / Eau*. Université de Boumerdes.
- Tran, T. K., Leu, H. J., Chiu, K. F., & Lin, C. Y. (2017). Electrochemical Treatment of Heavy Metal-containing Wastewater with the Removal of COD and Heavy Metal Ions. *Journal of the*

Chinese Chemical Society, 64(5), 493–502. <https://doi.org/10.1002/jccs.201600266>

World Health Organization. (2002). *Silver and Silver Compounds: Environmental Aspects (CICADS 44, 2002)*. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad44.htm>

World Health Organization. (2003). *Chrome, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement*. https://www.lenntech.fr/periodique/elements/cr.htm?fbclid=IwAR12fxA-ucg4pCxavexG9MOEANx4RxKLgGc_kcp9xkYEmYmd0gmTvSO2V7k

Zaimeche, S. (2015). *Contribution à l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bioindicateurs*. Faculté des sciences de la nature et de la vie.