

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master en Génie de l'Environnement

Application des techniques électrochimiques pour la dépollution des eaux

M^{lle} Amira TEFFAHI

Sous la direction de Mme. O. Kitous et Mme. F. Belkada Djouadi

Présentée et soutenue publiquement le (03/07/2017) devant le jury composé de :

Président	Mr H. Grib	Professeur	ENP
Promoteur	O. Kitous	MCB	ENP
Co-promoteur	F. Belkada-Djouadi	Doctorante	ENP
Examineur	Mr A. Mazighi	MAA	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Mémoire de master en Génie de l'Environnement

Application des techniques électrochimiques pour la dépollution des eaux

M^{lle} Amira TEFFAHI

Sous la direction de Mme. O. Kitous et Mme. F. Belkada Djouadi

Présentée et soutenue publiquement le (03/07/2017) devant le jury composé de :

Président	Mr H. Grib	Professeur	ENP
Promoteur	O. Kitous	MCB	ENP
Co-promoteur	F. Belkada-Djouadi	Doctorante	ENP
Examineur	Mr A. Mazighi	MAA	ENP

Remerciements

Après avoir rendu grâce à Dieu le tout puissant nous tenons à remercier vivement tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à la rédaction de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance, à Mme **O.Kitous** et Mme **F.Belkada-Djouadi**, qu'elles puissent ici, trouver toute ma gratitude pour leurs orientations, leurs précieux conseils et pour le temps qu'elles m'ont consacré tout au long de ce travail.

Je remercie Mr **H. Grib**, Professeur à l'ENP professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions Mr **A. Mazighi** Maitre de Conférence A (MAA) de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

الملخص:

الهدف من هذا العمل يكمن في تقديم مختلف الطرق الكهروكيميائية المستعملة لتنقيه و تصفيه المياه ،نذكر منها :الكهروامتصاص و كذا اثبات مدى فعاليتها في القضاء على مختلف الملوثات و خاصة تلك الغير قابله للتحلل و هذا اعتمادا على مختلف الدراسات و البحوث التي اجريت من طرف العلماء.

الكلمات المفتاحية: تنقيه و تصفيه المياه , الاكسدة الكهربائية , الكتروديايز.

Abstract:

The objective of this work is to present the various electrochemical methods of water pollution control, namely electrocoagulation, electro dialysis and electro-sorption ... thus to prove their efficiencies for the degradation of the various pollutants and more particularly the pollutants Non-biodegradable by presenting the various research and studies already done by scientists.

Keywords: Water pollution control, electrochemical method for treatment, electrocoagulation, electro dialysis, electro-sorption, electro-activation.

Résumé :

L'objectif de ce travail est de présenter les différentes méthodes électrochimiques de la dépollution des eaux à savoir l'électrocoagulation, l'électrodialyse et l'électro-sorption... ainsi de prouver leurs efficacités pour la dégradation des différents polluants et plus particulièrement les polluants non biodégradables en présentant les différentes recherches et études déjà faites par les scientifiques.

Mots clés : Dépollution des eaux, méthode électrochimique pour le traitement, électrocoagulation, électrodialyse, électro-sorption, électro-activation.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux

Table des figures

Liste de symbole

Introduction général **9**

I

1 Généralités

1.1	Pollution de l'eau et ses sources	13
1.1.1	Source de la pollution	13
1.1.2	Type de polluants	13
1.2	Législation sur l'environnement	15

2 Les méthodes conventionnelles de traitement

2.1	Méthodes biologiques	17
2.2	Méthodes thermiques	17
2.3	Méthodes chimiques	18
2.4	Méthodes physiques	18
2.4.1	Adsorption	18
2.4.2	Filtration membranaire	18
2.4.3	Méthode physicochimique Coagulation/floculation	19

3 Les méthodes électrochimiques de traitement	
3.1 Électrocoagulation/Électro-Flottation	22
3.1.1 Électrocoagulation	22
3.1.2 Electroflottation	29
3.2 L'électrodialyse	32
3.2.1 Définition	32
3.2.2 Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur	32
3.2.3 Principe des membranes d'électrodialyse	33
3.3 Electrosorption	35
3.3.1 Variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique . .	36
3.4 Electro-activation	36
3.5 Electro-fenton	37
3.6 Oxydation directe	38
3.7 Electrocatalyse	39
II	
3.8 Application de l'Electro-coagulation	42
3.9 Domaines d'application d'électrodialyse	44
3.10 Application de l'électroflottation	44
3.11 Les différentes applications de la technique d'électrosorption	45
3.12 Application de l'électro-activation	46
Conclusion générale	47
Bibliographie	48

LISTE DES TABLEAUX

I.1.1	Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines, d'après C. Lévêque, <i>Écosystèmes aquatiques</i> . . .	14
I.1.2	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels en Algérie	15
I.3.1	Couples redox dans la région de décharge de l'eau.	39

TABLE DES FIGURES

I.2.1	Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues	19
I.2.2	Évolution du potentiel électronégatif en fonction de l'éloignement de la particule dans le cas de l'eau brute.	20
I.3.1	Principe du procédé d'électrocoagulation impliqués dans l'élimination des colloïdes de silice des eaux usées en utilisant des électrodes en fer.	23
I.3.2	Connexion en parallèle des électrodes	25
I.3.3	Connexions en série des électrodes	26
I.3.4	Électrodes bipolaires	26
I.3.5	Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur	32
I.3.6	Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur à membranes bipolaires .	34

Liste des Abréviations

COT : Carbone organique total.

COV : Composés Organiques Volatils

DBO : Demande Biochimique en Oxygène.

DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

EC : Électrocoagulation.

ED: Electrodialyse.

EF : Electro-flottation

MEA : Membrane Echangeuse d'Anion.

MEC : Membrane Echangeuse de Cation.

MEI : Membrane Echangeuse d'Ion.

MES : Matière en suspension.

MO : Matière organique.

MVS : Matière volatile sèche.

pH : Potentiel d'hydrogène.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène.

TDS : Solides totaux dissous.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est essentiel de protéger, la hausse des activités industrielles génèrent une pression grandissante sur les stocks en eau douce du globe. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau. Les rejets industriels et hospitaliers contenant des produits toxiques et/ou bio-réfractaires sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées.

Le traitement des eaux résiduaires chargées de matières organiques pose un souci essentiel dans l'industrie chimique. Pendant les vingt dernières années, des efforts croissants ont été fournis par les industriels pour limiter les pollutions à la source avec des mesures telles que l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la réduction de déchets dès leur production [1]. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inéluctables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement. Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des polluants organiques toxiques posent des difficultés technologiques spécifiques.

Les méthodes traditionnelles de traitement telles que l'incinération, la voie chimique classique faisant appel à des oxydants du type oxygène, ozone ou l'eau oxygénée se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement. Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique ; toutefois les micro-organismes sont inadaptés dans le cas de produits bio-réfractaires ou toxiques [2].

Parmi les techniques physico-chimiques alternatives, l'électrochimie est aujourd'hui à prendre en considération, pour réaliser, dans le cas des produits toxiques, soit le pré-

traitement précédant le procédé biologique soit la dégradation jusqu'au terme ultime en dioxyde de carbone et eau. Ce procédé ne nécessite aucun ajout d'oxydant chimique et la possibilité qu'il offre d'un recyclage complet des effluents aqueux est particulièrement attractive du point de vue industriel [3].

Récemment, les techniques d'électrochimie ont connu un regain d'intérêt grâce à de nouveaux facteurs tels que l'arrivée de nouvelles théories sur le transfert électronique à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode, de nouveaux concepts d'électrodes, le développement des membranes synthétiques semi-perméables ne laissant passer que des anions (ou des cations), et la stabilisation du prix des métaux nobles (le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, etc.) qui peuvent améliorer la performance des électrodes [1].

Le sujet a été développé en étudiant deux grandes parties :

- La première est une analyse bibliographique qui se décompose en trois sous-parties :
 - a)** Généralités sur l'eau.
 - b)** Les méthodes conventionnelles de traitement.
 - c)** Les méthodes électrochimiques pour la dépollution des eaux.
- La seconde partie présente les différentes applications des différentes méthodes électrochimiques.

Première partie

CHAPITRE

1

GÉNÉRALITÉS

1.1 Pollution de l'eau et ses sources

La pollution de l'eau est une détérioration physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses vertus naturelles, causée par l'individu et ses occupations. Elle perturbe les obligations de vie de la flore et de la faune aquatiques ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel.

1.1.1 Source de la pollution

La pollution de l'eau connaît différentes sources : naturelle, domestique, industrielle et agricole. La source naturelle implique un phénomène comme la pluie, quand par exemple l'eau de ruissellement passe via des terrains riches en métaux lourds ou même quand les précipitations provoquent les polluants de l'atmosphère en direction du plancher terrestre. La source domestique touche les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes, et les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Concernant la source agricole et industrielle, elle touche notamment les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou même les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et l'entretien d'un produit [4-5].

1.1.2 Type de polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette variété s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il est capable d'être soit insoluble dans l'effluent (on a donc des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent s'agglomérer sous forme de colloïdes, cela signifie des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs).

Le futur des molécules polluantes dépend aussi de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité.

On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. S'agissant de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et plus précisément la présence de polluants différents impliquent par conséquent d'appliquer des procédés visés selon la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [5-6].

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie (étouffement).
- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines comme l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques...
- Des pollutions azotées et phosphorées.
- Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [6].

Le tableau suivant résume les différents polluants de l'eau :

Tabl I.1.1 – Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines, d'après C. Lévêque, Écosystèmes aquatiques.

	Types de pollution	Nature	Sources
Physiques	Pollution thermique	rejets d'eau chaude	Centrales thermiques
	pollution radioactive	Radio-isotopes	Installations nucléaires
Matières organique		glucides, lipides, protides	effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
		ammoniac, nitrates	élevages et piscicultures
Chimique	fertilisants	nitrates, phosphates	agriculture, lessives
	métaux et métalloïdes	mercure, cadmium, plomb, aluminium, arsenic...	industries, agriculture, pluies acides, combustion
	pesticides	insecticides, herbicides, fongicides	agriculture, industries
	organochlorés	PCB, solvants	industries
	composées organiques de synthèse	nombreuses molécules	industries
	détergents	agents tensio-actifs	effluents domestiques
	hydrocarbures	pétrole et dérivés	industrie pétrolière, transports
Microbiologique		bactéries, virus, champignons	effluents urbains et d'élevage

1.2 Législation sur l'environnement

En vue de préserver la qualité de l'environnement ainsi que la santé publique, les réglementations du traitement des polluants sont en continuelle évolution en raison de la définition des normes de plus en plus restrictives. Ainsi, les mesures préventives et correctrices prennent aujourd'hui une place de plus en plus importante dans le milieu industriel. Par exemple, l'Algérie est dotée d'une réglementation sur les rejets d'effluents liquides industriels.

Le tableau 1-2 précise les limites réglementaires de ces rejets (Décret exécutif n°06-141). Les paramètres physico-chimiques permettant de caractériser la composition des effluents peuvent être soit globaux, soit spécifiques. Parmi les paramètres globaux, la Demande Chimique en Oxygène (DCO), la Demande Biologique en Oxygène (DBO₅), la quantité de Matière En Suspension (MES) et le Carbone Organique Total (COT) sont des outils d'analyse très répandus [7]. Les paramètres spécifiques concernent la température ou le pH de la solution, ainsi que la quantification de familles de produits (azotés, chlorés, métaux, indice phénol...).

Tabl I.1.2 – Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels en Algérie

Paramètres	Unité	Valeurs limites
Température	°C	30
pH	-	6,5 - 8,5
MES	mg/l	35
Azote Kjeldahl	"	30
Phosphore total	"	10
DCO	"	120
DBO ₅	"	35
Aluminium	"	3
Hydrocarbures totaux	"	10
Huiles et graisses	"	20
Composés organiques chlorés	"	5

CHAPITRE

— 2 —

LES MÉTHODES CONVENTIONNELLES
DE TRAITEMENT

Introduction

Traiter les eaux demande l'application de techniques différentes. Leur mise en œuvre peut être simultanée ou successive suivant les pollutions mises en jeu dans les eaux à traiter, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut être inadapté contre un autre type de pollution. Ces techniques peuvent être d'ordre mécaniques, physiques, chimiques, ou encore biologiques. Le but étant toujours d'assainir l'eau rejetée ou utilisée afin qu'elle soit compatible avec l'environnement ou l'usage que l'on compte en faire.

2.1 Méthodes biologiques

Dans le traitement des eaux industrielles ou le traitement des eaux domestiques on utilise souvent les traitements biologiques afin d'éliminer les éléments organiques comme les graisses, sucres, protéines,... etc. La dégradation de ces éléments organiques est assurée par des microorganismes qui consomment les matières organiques en présence d'oxygène (méthode aérobie) ou sans oxygène (méthode anaérobie).

C'est une technique stable, économique et extrêmement efficace pour le traitement des effluents industriels sans utilisation de réactifs chimiques. Toutefois, cette technique connaît des limites :

- (i) si la biodégradation de la matière organique par voie biologique peut être complète, elle exige souvent des volumes de rétention importants [8].
- (ii) Cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels lorsque de trop fortes variations de concentration de polluant se produisent car les microorganismes sont lents à s'adapter aux variations de la toxicité. De plus, la méthode produit des quantités importantes de boues souvent très difficiles à traiter ou à stocker et peuvent conserver une toxicité résiduelle [9].

L'eau traitée par des méthodes biologiques doit ensuite être retraitée par des méthodes de chloration, de filtration sur membrane, ou encore d'osmose inverse.

2.2 Méthodes thermiques

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [2].

2.3 Méthodes chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le chlore et ses dérivés, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide); des oxydants plus spécifiques sont parfois utilisés parmi lesquels on peut citer le permanganate et le ferrate [10].

2.4 Méthodes physiques

Les traitements physiques se servent des méthodes séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ces méthodes de séparation ne transforment pas la nature des espèces et sont dites non destructives.

2.4.1 Adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour élimination de polluants (composés soufrés, odeurs, COV...). La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles [2]. Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation. Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption.

2.4.2 Filtration membranaire

La filtration sur membrane est un procédé de séparation physique. Cette opération, qui se déroule en phase liquide, a pour objet de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant par passage au travers d'une membrane. À l'issue de cette opération, nous obtenons d'une part le rétentat, également appelé concentrat, qui est composé des molécules et/ou des particules retenues par la membrane, et d'autre part le perméat.

Dans le cas de l'osmose inverse, de la nano-filtration et de l'ultra-filtration, la force motrice est une différence de pression (figure I.2.1).

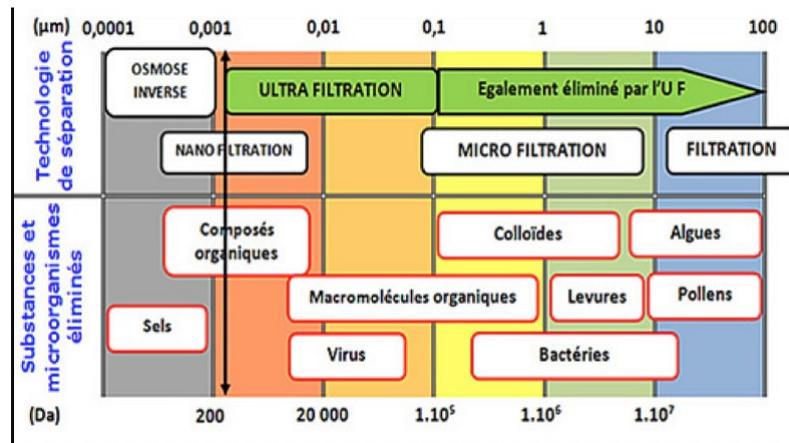


FIGURE I.2.1 – Les opérations de filtration membranaire selon la taille des pores et des espèces retenues

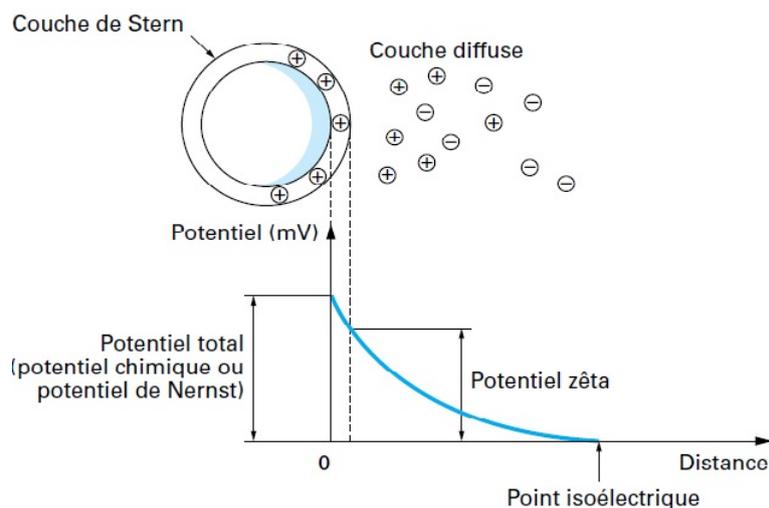
Les membranes utilisées sont dites permselectives, ce qui signifie qu'elles favorisent le transfert, du concentrat vers le perméat, de certaines molécules ou particules par rapport à d'autres.

Les diamètres de pores de ces membranes diminuent progressivement lorsque l'on passe de l'ultra-filtration à la nano-filtration, puis à l'osmose inverse.

Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les procédés les plus adaptés à l'élimination des molécules organiques. Ces procédés, en dépit de leur efficacité, présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane. Ainsi, cette technique ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes [10].

2.4.3 Méthode physicochimique Coagulation/floculation

La difficulté de séparation des colloïdes présents dans une eau par simple décantation ou filtration provient du fait que ces particules, qui sont d'origine minérale, végétale, animale, humaine ou industrielle se trouvent dans l'eau à l'état de particules chargées électriquement (toujours négativement dans les eaux naturelles). La répulsion mutuelle exercée par ces particules les empêche de s'agglutiner sous l'effet des forces d'attraction naturelle (appelées à cette échelle forces de Van der Waals) et d'acquies ainsi une dimension suffisante pour devenir décantables ou filtrables (figure I.2.2)[11].



Le rapprochement de deux particules colloïdales engendre des forces de répulsion électrostatique (dues au potentiel zêta) qui l'emportent sur les forces d'attraction de Van der Waals.

FIGURE I.2.2 – Évolution du potentiel électrostatique en fonction de l'éloignement de la particule dans le cas de l'eau brute.

La coagulation consiste à ajouter à l'eau un électrolyte permettant de neutraliser les charges négatives qui sont à l'origine du maintien en suspension stable. On utilise généralement des sels d'un métal trivalent, Fe^{3+} ou Al^{3+} .

Les charges positives de l'ion métallique neutralisant les charges négatives du colloïde, les particules peuvent alors se rassembler sous l'effet des forces attractives de Van der Waals et il se produit une précipitation simultanée et conjointe, sous forme d'un gel d'hydroxyde de fer ou d'aluminium, qui adsorbe le colloïde naturel coagulé. Ce gel amorphe se présente sous la forme de flocons que l'on va ensuite s'efforcer de faire grossir progressivement pour le séparer efficacement de l'eau dans les phases ultérieures de décantation et de filtration. L'ensemble de ces flocons est appelé le floc [11].

Ces flocons sont ensuite éliminés par décantation et filtration. La coagulation-floculation peut réduire d'une façon notable les substances organiques malgré leur état dissous. Toutefois, ce procédé génère des quantités importantes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [12].

On peut remarquer que les méthodes conventionnelles (biologiques, physico-chimiques et thermiques) ne sont pas encore valables pour le traitement des polluants organiques persistants ce qui induit l'obligation de concevoir de récents procédés de traitement plus performants et plus propres. Les technologies électrochimiques sont capables d'affronter ces difficultés. Ces procédés sont spécialement adaptés pour le traitement des effluents renfermant des composés nocifs, récalcitrants aux procédés traditionnelles et non biodégradables. Ils proposent plusieurs bénéfices à titre de comparaison avec les procédés biologiques, physico-chimiques et thermiques ; ils se servent de l'électron qui est le réactif le moins coûteux. Ces procédés seront détaillés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE

3

LES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES
DE TRAITEMENT

Les méthodes indirectes

Diverses techniques électrochimiques permettent de réduire la quantité de composés organiques indésirables en solution comme : la séparation par électroflocculation, par électrocoagulation ou les procédés d'oxydation avancée électrochimiques. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit indirectement via le réactif de Fenton, dans ce cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie, soit directement (oxydation anodique).

3.1 Électrocoagulation/Électro-Flottation

3.1.1 Électrocoagulation

a) Définition :

C'est un procédé électrochimique d'oxydation indirect dans lequel un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de coagulation[13].

Les électrodes sont généralement en alliages d'aluminium ou de fer et peuvent être arrangées en mode mono-polaire ou bipolaire[14].

b) Théorie de l'électrocoagulation :

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent des eaux usées.

Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floes.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit[13] :

1. Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
2. Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.

3. Formation du floc : le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux.

Les floes d'hydroxydes métalliques-colloïdes obtenus sont ensuite séparés du liquide purifié par électro-flottation ou sédimentation. L'électro-flottation est la conséquence de l'ascension des bulles de gaz qui entraînent les floes par flottation. En effet, l'électrolyse de l'eau génère des microbulles d'hydrogène à la cathode et dans une moindre part d'oxygène à l'anode. Leur densité et leur géométrie est un facteur important. De manière générale, plus le rapport surface/volume des floes est grand, plus ils pourront fixer les microbulles [14].

c) Principe de l'électrocoagulation :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [13]. La figure I.3.1 présente le principe du procédé d'EC impliqués dans l'élimination des colloïdes de silice des eaux usées en utilisant des électrodes en fer à titre d'exemple.

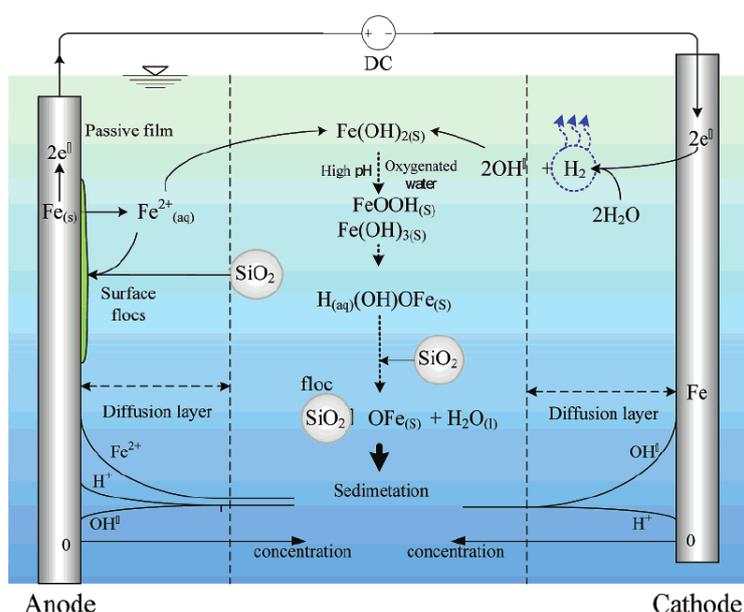


FIGURE I.3.1 – Principe du procédé d'électrocoagulation impliqués dans l'élimination des colloïdes de silice des eaux usées en utilisant des électrodes en fer.

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium. L'EC consomme de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrificielle [13].

•**Reactions aux électrodes :**

L'effluent va passer à l'intérieur d'une cellule formée d'un ou plusieurs couples d'électrodes entre lesquelles existe un courant électrique qui va créer des réactions électrochimiques [15].

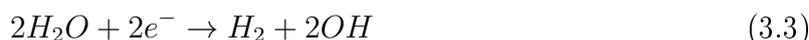
– **A l'anode :** On a l'oxydation et le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction :



M : Matériel de l'anode.

n : Nombre d'électrons mis en jeu (Oxydation / Réduction).

– **A la cathode :** l'eau est réduite suivant la réaction :



Les ions métalliques libérés à l'anode, se complexent aux ions hydroxydes libérés par l'électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes de métal, selon la réaction suivante :



Ces hydroxydes de métal sont insolubles et jouent le rôle de coagulant et réagissent avec les matières en suspension et/ou les colloïdes, d'où élimination des polluants.

Généralement, pour la dépollution des eaux usées, on utilise des électrodes en aluminium ou en fer.

Dans le cas de l'aluminium, la formation du coagulant $Al(OH)_3$ passe par la formation et la transformation de divers espèces monomériques, tel que : $Al(OH)_{4+}^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$, et polymériques tel que : $Al_2(OH)_2^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_3(OH)_{24}^{7+}$, $Al_8(OH)_{34}^{5+}$.

De même que pour les électrodes en fer, la formation du coagulant $Fe(OH)_3$ passe par la formation et la transformation de divers espèces qui sont : $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ et $Fe(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$.

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée [16].

• **Différents types d'électrodes** : Une cellule d'EC à deux électrodes ne convient pas pour le traitement des eaux usées, du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors nécessaire d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'électrodes supplémentaires monopolaires ou bipolaires [13] :

– **Electrodes monopolaires** : Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèle, soit en série.

1. **Connexion en parallèle** : Cette cellule EC consiste essentiellement en paires de plaques de métal conducteur placées entre deux électrodes parallèles et une source de courant continu. Les plaques métalliques conductrices sont appelées communément « électrodes sacrificielles ». L'anode sacrificielle abaisse le potentiel de dissolution de l'anode et minimise la passivation de la cathode. La figure I.3.2 montre des électrodes en connexion parallèle :

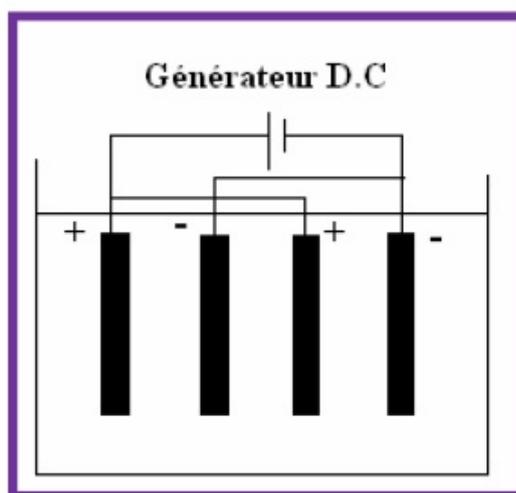


FIGURE I.3.2 – Connexion en parallèle des électrodes

2. **Connexion en série** : Comme le montre la figure (I.3.3), chaque paire d'électrodes sacrificielles est interconnectée l'une avec l'autre, et n'a donc pas d'interconnexions avec les électrodes externes. Cette disposition de cellules EC avec des électrodes monopolaires en série est similaire du point de vue électrique à une simple cellule avec plusieurs électrodes et des interconnexions.

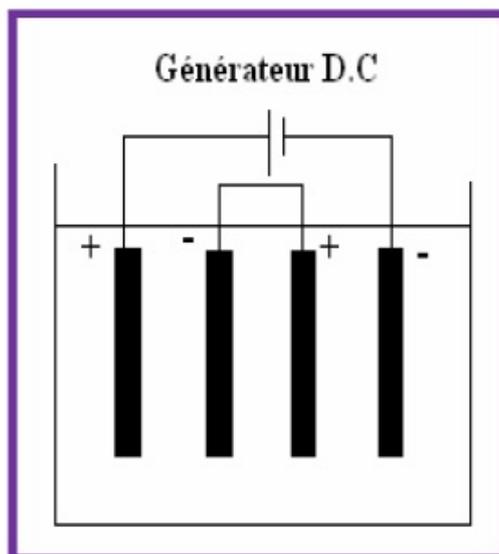


FIGURE I.3.3 – Connexions en série des électrodes

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

– **Électrodes bipolaires :**

Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Les différentes électrodes sont placées comme l'indique la figure (I.3.4)

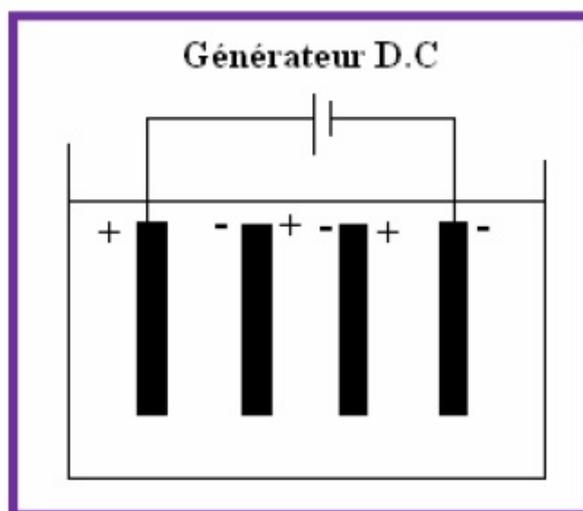


FIGURE I.3.4 – Électrodes bipolaires

Cet arrangement permet une installation plus simple, qui facilite la maintenance lors de l'utilisation. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes monopolaires, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires [14].

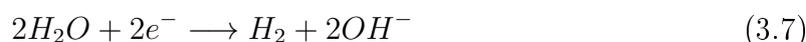
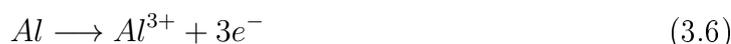
Dans la plupart des installations industrielles, les électrodes sous forme de plaques sont placées verticalement les unes faces aux autres. Cela s'explique par la simplicité de montage, de remplacement et de nettoyage. Trois possibilités s'offrent à l'utilisateur pour la circulation de l'effluent : système discontinu système continu et système continu avec recirculation [14].

d) Paramètres influençant l'EC :

Parmi les paramètres qui influencent le traitement d'EC, on peut citer l'intensité appliquée, le type d'électrode, le pH, la conductivité, la distance interélectrodes et le temps de traitement [17].

1. L'intensité du courant :

Selon la loi de Faraday, l'intensité appliquée est directement proportionnelle à la quantité de coagulants produits à l'anode. Une augmentation du courant électrique favorise les réactions décrites par les équations (3.5) et (3.6), induisant une meilleure élimination des polluants. Une augmentation de l'intensité est également favorable à la formation du dihydrogène à la cathode (Réaction (3.7)) permettant ainsi la flottation des hydroxydes métalliques vers la surface du réacteur [18].



2. **Le type d'électrode :** le type d'électrode (Fe ou Al) utilisé peut avoir un impact sur la qualité du lixiviat traité. L'anode en Al est plus efficace que celle en fer pour le traitement de la couleur, de la turbidité et du NH_4 présents dans les lixiviats. En revanche, le taux d'abattement de la DCO n'est pas significativement influencé par le type d'électrode [19].

Tsai et al. [20] ont également montré que l'utilisation d'une anode en Fe donne de meilleurs résultats par rapport à une anode en Al à des faibles valeurs de tension. Les hydroxydes de fer décantent mieux que les hydroxydes d'aluminium. Ceci peut être expliqué du fait que le fer présente une masse molaire plus élevée que l'Al [21]. Le volume des résidus métalliques générés est deux fois plus élevé en changeant l'électrode de Fe par une électrode d'Al [19].

3. **La conductivité et la distance inter-électrodes** : l'augmentation de la conductivité permet d'optimiser la consommation énergétique et de réduire le temps de traitement. Vu la valeur élevée de la conductivité des lixiviats, l'ajout d'électrolyte, dans le but d'augmenter la conductivité, n'est pas nécessaire dans la plupart des cas [18].

Étant donné que la chute ohmique est proportionnelle à la distance interélectrodes, l'augmentation ou la réduction de cette distance peut influencer les performances du traitement. Bouhezila et al. ont observé une variation de 10 % du taux d'abattement de la DCO en faisant varier la distance interélectrodes de 0,5 à 2,8 cm. Une distance interélectrodes très large peut aboutir à une consommation supplémentaire en énergie. La distance interélectrodes varie entre 1 et 6,5 cm dans les études consultées.

4. **La surface active** : la surface active est définie comme étant la surface de l'électrode mise en contact avec la solution à traiter. Plus la surface active est grande, plus le transfert électrochimique entre les molécules organiques et les électrodes est important, améliorant l'efficacité du traitement [22].

Ainsi, de nombreux types d'électrodes ont été développés pour augmenter la surface spécifique, par exemple, électrode poreuse, électrode constituée d'un empilement de tissus de fibres de carbone, électrode de forme parallélépipédique combinée de plusieurs grilles de métal déployé en acier inoxydable, etc

5. **la température du milieu** : L'efficacité du traitement par oxydation électrochimique des eaux contaminées dépend aussi de la température du milieu [22]. En général, la vitesse de réaction chimique et ou, électrochimique augmente avec l'accroissement de température du milieu. Cependant le traitement à des températures élevées diminuera la vie des électrodes, en effet la plupart des anodes en métaux ne peuvent résister aux attaques des oxydants abondamment générés.

Le procédé d'EC présente un net avantage pour la dépollution des métaux. Une étude réalisée par [23] sur l'électrocoagulation d'un effluent industriel chargé en Ni, Cu, Zn et Cr à des concentrations de 50mg.L^{-1} a révélé des taux d'abattelements supérieurs à 97 % pour le Ni, le Cu et le Zn et supérieurs à 80 % pour le Cr.

f) Les avantages et les inconvénients :

Comme tous les procédés d'épuration des eaux, l'électrocoagulation possède des avantages et des inconvénients qui favorisent ou limitent ses domaines d'applications.

Plusieurs avantages du processus d'EC par rapport au processus de coagulation chimique ont été rapportés par plusieurs auteurs [24].

1. L'EC exige un équipement simple, compact et est facile à utiliser.
2. Le procédé d'électrocoagulation ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques. Il nécessite l'ajout de petites quantités d'additif pour améliorer la conductivité électrique de l'effluent. Les travaux de Miquel et de Damien ont affirmé cet avantage [14].

3. Le procédé de l'EC a l'avantage d'éliminer les plus petites particules colloïdales. L'application d'un champ électrique entre les électrodes entraîne les particules dans un mouvement plus rapide, facilitant de ce fait leur agglomération.
4. L'électrocoagulation produit un volume de boues réduit et qui peut être facilement éliminé [25].
5. Poteaux [26] a montré que les boues obtenues par l'EC sont plus denses et moins hydrophiles et tend à être facile à sécher, parce qu'ils se composent principalement d'oxydes/d'hydroxydes métalliques. Cela rend la décantation et la flottation plus facile et diminue le volume des boues.
6. Les micro-bulles de gaz produites pendant l'électrolyse peuvent porter le polluant jusqu'au dessus de la solution où il peut plus facilement être concentré, rassemblé et éliminé.
7. L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfates, les chromates et les ions fluor.
8. Cenkin et Belevtsev [27] ont montré que l'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement : ce procédé permet un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.

En plus de ces avantages, l'électrocoagulation présente quelques inconvénients parmi lesquelles on peut citer [15] :

1. L'effluent traité par électrocoagulation doit être un électrolyte ce qui impose un ajout de sel pour certains effluents faiblement conducteurs.
2. Les électrodes sacrificatoires sont dissoutes dans l'effluent à traiter en raison de l'oxydation, et doivent être régulièrement remplacées.
3. Une pellicule d'oxyde imperméable peut être formé sur la cathode menant à la diminution d'efficacité de l'unité de l'EC.
4. Les coûts de fonctionnement, y compris celui des électrodes consommables et l'énergie électrique, semblent les principaux inconvénients. L'utilisation de métaux recyclés ainsi que l'utilisation des nouvelles technologies a permis de palier partiellement ces problèmes.
5. La maintenance des installations est parfois coûteuse. Le nettoyage et changement des électrodes nécessitent l'arrêt du procédé au cours de ces opérations.

3.1.2 Electroflottation

Définition et Principe de l'électroflottation

L'électroflottation (EF) est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Elle est basée sur la génération d'hydrogène et d'oxygène pendant l'électrolyse de l'eau par

l'application d'un courant électrique à la solution traitée. Les bulles de gaz se formant à la surface des électrodes remontent à la surface du liquide, entraînant avec elles les particules en suspension [14].

L'EF a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation par air dissous, ce qui améliore l'efficacité du procédé. L'électro-flottation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

Le mécanisme de l'opération est extrêmement complexe. Les améliorations obtenues avec ce procédé semblent liées non seulement à la faible dimension des bulles, mais aussi à une modification de la tension superficielle des particules colloïdales et des variations locales de pH [14].

Les réactions chimiques qui sont produites à la surface des électrodes pour générer les bulles de gaz sont les suivantes :

A l'anode : Oxydation $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$

A la cathode : Réduction $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$

Réaction totale : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont formées. Le processus physique d'évolution des gaz peut être divisé en trois étapes : la nucléation, la croissance et le détachement.

Les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles croissent ensuite par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles des liants à l'électrode. Il a été proposé que l'interaction électrostatique entre les bulles et les doubles couches de l'électrode contrôle le diamètre de détachement des bulles [14].

La dimension des bulles formées à la surface des électrodes varie entre 22 et 50 microm de diamètre selon les conditions expérimentales. L'efficacité de l'électroflottation dépend du flux et de la dimension des microbulles qui sont générées pendant l'électrolyse de l'eau.

Paramètres influençant le processus d'électro-flottation

Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'électroflottation tel que la composition de la solution, la densité de courant, la température, le degré de rugosité de la surface de l'électrode, le matériau de l'électrode et le pH du milieu.

– **a) Composition de la solution**

La composition de la solution influe sur la phase gazeuse, ainsi que sur les propriétés physicochimiques des particules flottées. Au cours de l'électrolyse, la présence des ions exerce un effet négatif sur la performance du processus d'électroflottation.

– **b) Densité de courant :**

Quantité de courant électrique traversant une unité de surface, mesurée par l'unité SI ampère par mètre carré (A/m^2) ou parfois par l'ampère par centimètre carré (A/cm^2). La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm^2 sont entraînées [14]. La quantité de gaz produite est proportionnelle à l'intervalle de courant, qui se situe habituellement à $100 A/m^2$. Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est évidemment petite et dans ce cas, l'efficacité du processus est peu importante. Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter.

Des auteurs ont établi la présence de bulles d'hydrogène et d'oxygène de plus grande dimension dans les pH acides et dans les pH alcalins respectivement. Les auteurs ont démontré que la taille de détachement des bulles d'hydrogène est élevée à bas pH et faible à haut pH, à l'opposé des bulles d'oxygène.

– **c) Nature des électrodes**

La faible durée de vie des électrodes est en effet le principal handicap de l'électroflottation. Les anodes sont très sensibles à la corrosion due essentiellement aux polluants présents dans l'effluent. Les cathodes subissent un entartrage par dépôts de carbonates qui réduisent progressivement leur efficacité. Pour éliminer ces phénomènes et pour une meilleure tenue à la corrosion compatible avec la composition physico-chimique des effluents à traiter, des anodes peu solubles donnent d'excellents résultats. Les électrodes doivent assurer une bonne circulation de l'effluent ou le liquide à traiter à travers leur structure et donner une distribution harmonieuse du flux de bulles. De plus, le mouvement des bulles à l'intérieur de la cellule d'électroflottation est important pour le procédé. Leur trajectoire est affectée par l'hydrodynamique et la position des électrodes dans la cellule [14]. Les deux types de structures d'électrodes les plus fréquentes sont :

- des grillages en métal déployé (pourcentage de vide de l'ordre de 75%),
- des plaques verticales parallèles disposées en peigne, quand on recherche une grande rigidité mécanique.

– **La température**

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension interfaciale, ce qui intensifie le processus

de séparation.

3.2 L'électrodialyse

3.2.1 Définition

L'électrodialyse est un procédé électromembranaire qui utilise des MEIs soumises à l'action d'un champ électrique. Cette technique permet l'extraction ou la reconcentration d'espèces ionisées, dans le but, soit de dessaler un effluent, soit d'en récupérer des produits valorisables [28]. À l'heure actuelle, l'électrodialyse utilise des membranes spécifiques, disposées en alternance orthogonalement à un champ électrique [29].

3.2.2 Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

Le schéma de la figure 3.5 représentant le principe général d'un électrodialyseur est constitué d'un empilement de membranes alternativement échangeuses d'anions et échangeuses de cations et de deux électrodes situées aux extrémités de cet empilement. Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par la MEA, et réciproquement [29].

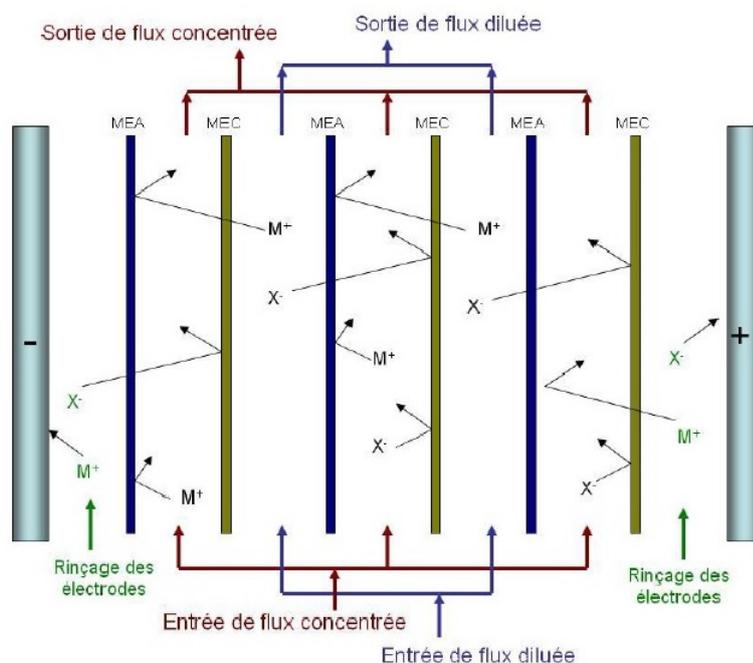


FIGURE I.3.5 – Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

Il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments appelés Concentrât et une diminution dans les compartiments adjacents appelés Diluât. L'électrodialyse permet ainsi d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment Diluât et de concentrer celles du compartiment Concentrât.

3.2.3 Principe des membranes d'électrodialyse

Membranes échangeuses d'ions

Définitions : Les membranes échangeuses d'ions (MEIs) peuvent être définies comme étant des films insolubles qui contiennent des anions ou des cations fixes et d'autres mobiles et agissent comme une barrière à perméabilité sélective entre deux compartiments. Les ions mobiles sont en mesure d'être substitués d'une manière stœchiométrique par d'autres ions de même charge lorsque la membrane est en contact avec une solution d'électrolyte et aussi de permettre leur transfert d'un compartiment à l'autre sous l'action d'une force qui peut être une différence de pression, de concentration ou de potentiel [30].

Selon leur charge, nous pouvons classer les MEIs en deux types [30] :

1. **Les membranes échangeuses de cations (MECs) :** qui contiennent des groupes chargés négativement tels que : SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} et HPO_2^- fixés à une matrice de polymère. Les groupes sont également appelés sites fonctionnels ou sites fixes.

Dans une MEC, des anions fixes sont en équilibre électrique avec des cations mobiles dans les interstices du polymère.

Les cations mobiles sont appelés contre-ions. Les anions mobiles sont appelés des co-ions et sont plus ou moins exclus de la matrice de la membrane en raison de leur charge électrique qui est identique à celle des ions fixes. En raison de l'exclusion des co-ions (dite exclusion de Donnan), une MEC est perméable aux cations.

2. **Les membranes échangeuses d'anions (MEAs) :** qui contiennent des groupes chargés positivement tels que : RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ fixés à une matrice de polymère. Elles excluent donc les cations et sont perméables aux anions.

Caractéristiques attendues d'une membrane échangeuse d'ions :

- **Capacité d'échange :** Elle est définie comme étant le nombre d'équivalents de sites ioniques (groupements fonctionnels) par gramme de membrane sèche. La capacité d'échange varie de 1 à 5 meq/g.[29]
- **Une bonne perméabilité sélective :** La membrane doit être perméable aux seuls contre-ions, dans un large domaine de concentrations en électrolyte de la solution externe, et imperméable aux co-ions. Dans ce cas la membrane est dite idéalement perméable sélective [30].
- **Une faible résistance électrique** La résistance électrique quantifie la cinétique de transport ionique au sein de la membrane échangeuse d'ions. Elle déterminera le besoin en énergie électrique pour l'utilisation dans un procédé électromembranaire. La mem-

brane échangeuse d'ions doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique [29].

- **Une bonne stabilité mécanique** L'introduction des membranes dans des modules de géométrie filtre-presse nécessite une bonne tenue mécanique afin qu'elles puissent résister aux différences de pression sans se fissurer [30].
- **Une bonne Stabilité chimique et thermique** : Les membranes échangeuses d'ions doivent fonctionner dans une large gamme de pH et de température, en présence d'agents chimiques ou biochimiques agressifs [29].
- **Un faible coût** : La majeure partie des investissements de maintenance des procédés membranaires est consacrée au remplacement des membranes qui est souvent onéreux à cause du coût d'achat des membranes auquel vient s'ajouter la perte de productivité suite à l'arrêt de l'installation. Ainsi, plusieurs efforts doivent être faits non seulement pour réduire les coûts de fabrication mais aussi pour améliorer leur tenue, leur durée de vie, leurs résistances mécanique et chimique [30].

Electrodialyse à membranes bipolaires

Une membrane bipolaire (MBP) est une membrane multicouche construite de telle sorte que l'une surface est une couche échangeuse de cations, tandis que la surface opposée est une couche échangeuse d'anions. L'électrodialyse à MBP permet de produire un acide et une base à partir d'un sel par dissociation de l'eau en H^+ et OH^- [30]. Dans ce processus, les MECs et les MEAs sont installées en alternance avec les MBP dans un empilement d'électrodialyse comme illustré à la Fig 3.6 .

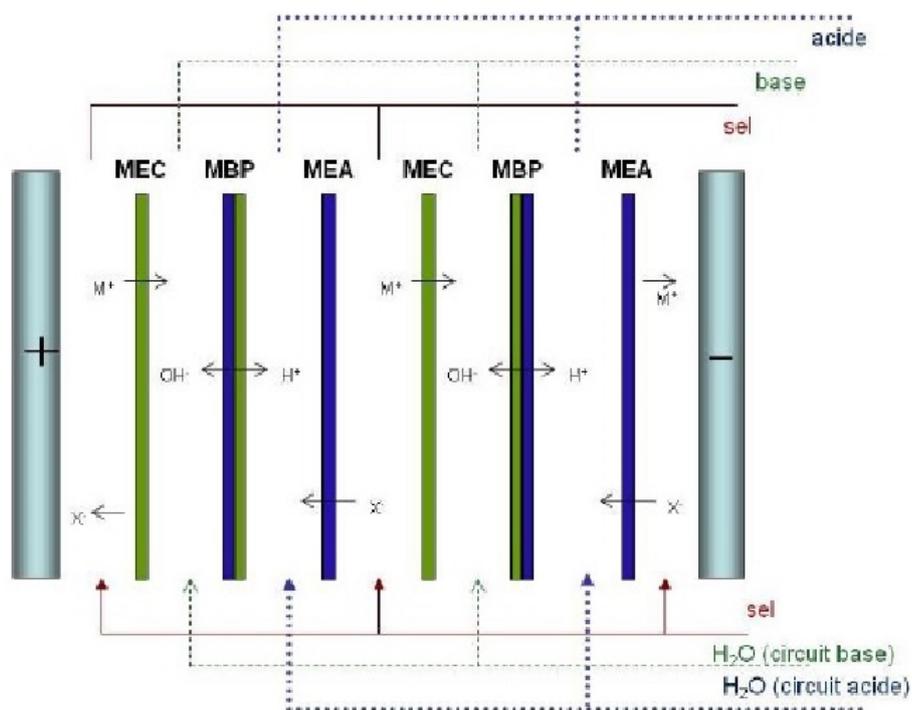


FIGURE I.3.6 – Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur à membranes bipolaires

Les limites de l'électrodialyse

La capacité de séparation de certains ions d'un mélange ions/molécules neutres est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires directement liés au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auquel tout procédé membranaire est confronté : la polarisation de concentration et le colmatage. Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant et les vitesses d'écoulement des flux du dilué et du concentré. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi-irréversibles est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter : ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse définitive de la perméabilité sélective par occupation des sites échangeurs d'ions. Pour y remédier, l'inversion périodique du courant électrique est souvent appliquée. Cette dernière transforme les compartiments de dilution en compartiments de concentration et vice versa [29].

3.3 Electrosorption

La notion d'électrosorption est employée pour décrire les phénomènes électriques et d'adsorption intervenant à une interface liquide solide électrisée. Deux applications de même phénomène sont illustrées ; le stockage d'énergie électrique et la séparation moléculaire [31]. Le stockage d'énergie est amélioré en opérant en milieu organique, permettant d'atteindre des potentiels de plusieurs volts. L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant. Différents auteurs ont démontré que l'utilisation d'un potentiel électrique peut se traduire par une croissance des capacités d'adsorption d'un adsorbant. Cette technique est communément appelée i'électrosorption. En effet, cette dernière consiste à appliquer, pendant l'adsorption, un potentiel électrique sur un adsorbant approprié, en général c'est le charbon actif connu pour être un bon conducteur de courant afin de modifier sa capacité d'adsorption d'une part et sa régénération par la même occasion d'autre part [31]. Selon Woodard et al. , l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que [31] :

- La séparation des petites quantités d'espèces organiques, pour le but d'une récupération ou d'une élimination.
- La concentration d'une solution
- La régénération d'un adsorbant

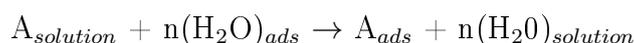
Selon ce même chercheur, les facteurs qui influent sur l'électrosorption comprennent : la distribution des pores, la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, l'aire de la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de l'adsorbant, les dimensions moléculaires, la concentration, la solubilité et l'ionisation de l'adsorbant et le potentiel à l'interface

adsorbant/adsorbat.

3.3.1 Variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique

Des explications ont été proposées pour comprendre la relation entre le potentiel électrique et l'adsorption des espèces neutres par Frumkin, Butler et Bockris and coll.

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées. Les variations induites du potentiel d'adsorption des composés organiques non polaires et non chargées tels que les aliphatiques sont causés par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules organiques sur les sites d'adsorption selon la théorie de Bockris et al. Pour ces composés, les courbes de capacité d'adsorption en fonction du potentiel sont des courbes évasées avec des pics proches du potentiel zéro. Le processus d'adsorption peut être vu comme une réaction de compétition entre l'eau et l'adsorbat sur les sites d'adsorption disponibles. Le changement d'énergie libre de cette réaction peut être grand au point de charge nulle puisque l'eau est hautement polaire [31].



A l'interface solution/solide, la mesure du point zéro n'est pas facile ainsi le choix du potentiel d'électrosorption est difficile à cause des procédés faradiques et des interactions chimiques qui peuvent s'ajouter. En ce qui concerne les voltages positifs et négatifs à partir du potentiel de charge zéro, les capacités d'adsorption diminuent en fonction du potentiel. Aux voltages positifs du potentiel de charge zéro, la molécule d'eau est attirée vers l'électrode avec l'orientation de l'atome d'oxygène vers la surface, tandis qu'à des voltages négatifs du potentiel de charge zéro, les molécules forment une chiquenaude et les atomes d'hydrogène sont dirigés vers la surface [31].

3.4 Electro-activation

C'est une méthode nouvelle dans le domaine de traitement électrochimique des eaux et une technique mise en point par laboratoire BIOGEP, elle est toujours à l'échelle expérimentale. Peu de publications ont fait mention de l'emploi de cette méthode.

Cette méthode consiste à appliquer un potentiel électrique sur l'adsorbant avant la mise en contact avec la matière qu'on veut éliminer (l'adsorbât) de façon à agir sur, ou améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant de manière considérable, et augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption. Autrement dit, l'électroactivation est une polarisation de la surface d'un adsorbant dans un électrolyte approprié, en présence d'un champ électrique qui pourrait dans une certaine mesure améliorer l'adsorption de quelques polluants organiques [32].

En 2002 H. Lounici et al, étudièrent l'élimination des ions fluorures par l'alumine électroactivée utilisant une cellule d'électroactivation. Ils arrivent à améliorer l'efficacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine électroactivée de 17 à 71% en appliquant un potentiel électrique de +100mV/Ecs sur l'alumine activée pendant 2 heures comparativement à une adsorption classique. Ils arrivent aussi à augmenter la capacité d'adsorption de 70% quand le pH du milieu passe de 11 à un pH de 5.5 en présence toujours d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, et ils finirent par conclure que la capacité d'adsorption diminue de 23%, dans le cas d'une électroactivation à -100mV/Ecs, ce qui permet de régénérer l'alumine activée. A l'échelle industrielle, l'application d'un tel procédé présenterait un avantage économique certain puisqu'il augmente la durée d'utilisation de cet adsorbant. L'électroactivation est un procédé de séparation efficace et cyclique car l'ensemble l'adsorption et la régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrochimique. L'application d'un champ électrique d'intensité faible mais de signe approprié permet de réaliser des cycles d'adsorption et de désorption [32].

3.5 Electro-fenton

Le procédé Electro-Fenton est une méthode électrochimique d'oxydation avancée, basée sur la production continue du peroxyde d'hydrogène en milieu aqueux. Cette production de H_2O_2 est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode à diffusion d'oxygène ou de feutre de carbone. En présence d'un catalyseur, tels que les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} , H_2O_2 se décompose en radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton [2]. Cette méthode présente comme principaux avantages : la génération in situ du $Fe(II)$, la régénération électrochimique du fer(II) à partir du fer(III) et la formation in situ du peroxyde d'hydrogène à partir de la réduction de l'oxygène dissous [18].



Selon les besoins du traitement, l'opération d'électro-Fenton peut être réalisée selon quatre scénarios [18] :

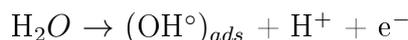
1. Ajout du $Fe(II)$ et du peroxyde et régénération du $Fe(II)$ par réduction cathodique du $Fe(III)$;
2. Ajout du peroxyde et formation anodique de $Fe(II)$ suivie de la régénération du $Fe(II)$ par réduction cathodique du $Fe(III)$;
3. Ajout du $Fe(II)$, formation cathodique du peroxyde à partir de l'oxygène dissous et régénération du $Fe(II)$ par réduction cathodique du $Fe(III)$;
4. Formation cathodique du peroxyde à partir de l'oxygène dissous et formation anodique du $Fe(II)$ suivie de la régénération du $Fe(II)$ par réduction cathodique du $Fe(III)$

Les électrodes utilisées pour la réalisation de l'électroFenton diffèrent selon les besoins du procédé. Ainsi, le fer et ses alliages sont largement utilisés comme anodes sacrificielles

Procédés Electrochimiques directe

3.6 Oxydation directe

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique classique utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés $(OH^\circ)_{ads}$ sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau [33].



Pour oxyder un composé sur une électrode, cette dernière doit être portée à un potentiel supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du couple considéré. Souvent les valeurs des potentiels standard des couples $CO_2/C_xH_yO_z$ sont plus faibles que celle de la formation du dioxygène par oxydation de l'eau (1,23 V/ESH); c'est le cas notamment pour le phénol = 0,21V/ESH. L'oxydation anodique induisant un transport d'oxygène à partir du solvant est généralement une situation très irréversible [2].

En effet, les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution quand le partage d'électrons se fait uniquement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont fréquemment exploitées. Utilisées à l'anode, ces électrodes autorisent l'oxydation totale beaucoup de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Dans plusieurs cas, l'oxydation anodique de produits nocifs organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins nocifs et biodégradables [34].

Plusieurs auteurs ont étudié les systèmes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Pourtant, la nature du matériau d'anode influence de façon non négligeable la sélectivité et la performance du processus d'oxydation directe. Basés sur le modèle de Comninellis, deux types d'électrode anodiques peuvent être distingués : les électrodes dites « actives » et celles dites « non actives ». Quel que soit la situation, la première réaction intervenant lors du processus d'oxydation directe correspond à l'oxydation de molécules d'eau (décharge anodique de l'eau) conduisant à la formation de radicaux hydroxyles adsorbés (à la surface de l'anode) [34].

3.7 Electrocatalyse

Plusieurs méthodes existent pour catalyser des réactions, la catalyse peut être homogène ou hétérogène. Dans le cas d'une catalyse homogène, un médiateur est formé à l'électrode et réagit en solution avec le composé organique (cas des couples Ag(II)/Ag(I), Ce (IV)/Ce (III)); dans le cas d'une catalyse hétérogène, c'est le matériau lui-même qui est catalyseur.

Le Tableau 3.1 indique les valeurs des potentiels pour lesquelles des espèces telles que l’ozone, l’eau oxygénée et les radicaux hydroxyles sont susceptibles de se former. L’examen du tableau montre que l’espèce oxygénée la plus oxydante est bien le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$). Ces radicaux s’obtiennent par la perte d’un électron d’une molécule d’eau [2].



Tabl I.3.1 – Couples redox dans la région de décharge de l’eau.

Couple redox	Potentiel standard (V/ESH)
O_2/H_2	1,23
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2$	1,77
O_3/H_2	0,07
$\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	2,74

La plus ou moins grande disponibilité du radical hydroxyle, pour réaliser une réaction d’oxydation par transfert d’un atome d’oxygène, dépend de sa plus ou moins forte adsorption à la surface de l’anode (M)



L’oxydation des composés organiques en solution aqueuse sur une anode en diamant dopé au bore (DDB) est réalisée essentiellement par l’intermédiaire des radicaux hydroxyles générés à l’anode . Le choix du matériau d’électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution [2].

En résumé, les procédés électrochimiques d’oxydation avancée permettent donc de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes :

- Les procédés électrochimiques d’oxydation directe pour lesquels une réaction de transfert d’électron de la (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d’une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d’oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l’électrolyte ou à partir de la phase de l’électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l’électrocoagulation, l’Electro-Flottation, l’Electro-Floculation et l’Electro-Fenton.

Deuxième partie

CHAPITRE

1

LES APPLICATIONS DES DIFFÉRENTS
TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

3.8 Application de l'Electro-coagulation

Actuellement, les avantages du processus d'électrocoagulation le placent parmi les processus les plus prometteurs dans différents domaines du traitement. Ses domaines d'applications sont très vaste et l'amélioration des procédés électrochimiques a réduit la plupart des inconvénients qui ont freiné l'utilisation de l'électrocoagulation. L'électrocoagulation a le potentiel d'être le choix économique et environnemental distinct pour le traitement de l'eau usagée et d'autres issues relatives de gestion de l'eau.

L'électrocoagulation a été appliquée avec succès dans le traitement de plusieurs types de pollution : effluents de l'industrie de textile. Défloration de l'eau potable, eau usagée industrielle contenant les colorants, émulsions l'huile-eau, eau usée huileuse, suspensions aqueuses, traitement d'eau usagée de blanchisserie. De plus, dans les dernières décennies l'EC a été proposé comme procédé efficace pour éliminer les espèces ioniques solubles des solutions, en particulier les métaux lourds [14].

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents auteurs chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses, et notamment en Algérie. Ainsi, Mameri N. et al. ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du Sud Algérien par électrocoagulation bipolaire en utilisant des électrodes en aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de $6,0\text{mg.l}^{-1}$ à moins de $0,8\text{mg.l}^{-1}$ enregistrant ainsi un taux d'abattement de l'ordre de 90 % [13].

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates et des phosphates retrouvés dans les eaux de surface et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation des eaux de surface.

Le traitement de l'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg.L^{-1} , une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/l , a permis d'atteindre 99 % d'élimination du cuivre et 75 % de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium.

Le procédé d'EC a été utilisé pour le traitement de solutions colorées par différentes substances telles que le bleu de méthylène et le jaune éosine.

Des chercheurs thaïlandais ont isolé des produits naturels à partir des plantes par EC ; celle-ci leur a donné des résultats meilleurs que les méthodes classiques telles que, l'extraction par solvants ou la chromatographie, où des solvants organiques toxiques doivent être utilisés en grandes quantités et qui peuvent engendrer éventuellement

d'autres contaminations.

Koby M. et al. ont traité par EC des rejets d'usine de traitement de pommes de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, de l'amidon, des protéines, des vitamines, des pectines et des sucres qui sont responsables d'une grande DCO, DBO et de matières en suspension.

Les résultats obtenus suite à l'élimination de la lignine et du phénol des effluents de papeteries par EC ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents.

L'électrocoagulation a été appliquée comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) où la majorité des composés phénoliques responsables de la couleur sombre, de la phytotoxicité... etc. Ont été polymérisés.

Essadki A.H., Bennajah M. et al ont appliqué également l'électrocoagulation/flottation dans un réacteur en boucle externe à lit fluidisé pour décolorer les eaux usées de l'industrie textile.

Aoudj A. et al. ; Martinez Huitle C.A. et al. ont appliqué le procédé d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles industriels.

Essadki AH, Gourich B et al ont procédé à traiter la défluoration de l'eau potable par électrocoagulation/flottation dans un réacteur agité avec comparaison avec un lit fluidisé externe.

Yahiaoui O. et al. ont traité des eaux usées de l'usine d'huile d'olive par la combinaison d'un réacteur d'ultrafiltration électrochimique et de procédés bipolaires.

Balla W. et al. ont appliqué le procédé d'électrocoagulation/flottation pour le traitement de colorants réactifs, dispersés et mélangés dans un réacteur externe à lit fluidisé.

Une bonne dégradation des margines a été observé par Hanafi, engendrant un rendement maximal (96 %).

Zongo, I. et al. Ont traité deux Effluents textiles et un effluent Simulé de Tannerie par Électrocoagulation. Le traitement de la couleur a permis d'avoir jusqu'à 93 à 99 % d'abattement pour tous les effluents indépendamment de la densité de courant [13].

3.9 Domaines d'application d'electrodialyse

En fait, l'électrodialyse a été surtout envisagée jusqu'ici pour le dessalement d'eaux saumâtres pour la production d'eau potable, et pour l'épuration des eaux résiduaires de salinité supérieure à 0.4 g/L. Cette technique n'est pas adaptée pour le traitement des eaux de salinité supérieure à 3 g/L ce qui l'exclut le plus souvent pour le dessalement de l'eau de mer. Elle est utilisée surtout dans le traitement des concentrats issus des unités d'osmose inverse pour la production de sel. Ces derniers temps, un intérêt renouvelé s'est manifesté pour cette technologie membranaire, la technologie elle-même a été perfectionnée, au bénéfice de la robustesse de l'installation ED et des membranes. Elle permet à la fois de réduire le taux de nitrate et de diminuer la dureté des eaux provenant des nappes phréatiques [29].

En 1995, la plus grande usine d'ED aux États-Unis a été installée dans le Comté de Sarasota, en Floride. En 2008, elle a produit 1900 m³/h d'eau potable à partir d'eaux souterraines contenant 1300 ppm de sulfate de calcium. Selon Reahl de la société GE Water, le nettoyage des membranes dans de telles installations se réalise en inversant le courant électrique pour éviter l'encrassement des membranes. Parmi les unités de moyenne taille, on peut citer par exemple une unité de dessalement d'eau saumâtre en Biskra, Algérie, produisant 120 m³/h d'eau potable. L'ED permet d'abattre de 80 % la teneur en TDS (« Total Dissolved Solids ») (de 2700 à 700 ppm) avec un taux de récupération d'eau de 80 %. La déminéralisation est obtenue en un seul étage, chaque empilement d'ED pouvant traiter 40 m³/h. L'ED est également appliquée pour produire de l'eau potable par dénitratisation des eaux provenant des nappes phréatiques contaminées à cause de l'utilisation de fertilisants. Enfin, si l'on considère les applications les plus répandues de l'ED liées à l'eau, nous devons également mentionner le traitement des eaux résiduelles et la pré-déminéralisation de l'eau d'alimentation de chaudière [28].

3.10 Application de l'electroflottation

L'électro-flottation s'intègre facilement dans les ensembles de traitements électrolytiques notamment avec des techniques telles que l'électrocoagulation, elle permet en particulier de récupérer les métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièces qui ont subi des traitements électrochimiques. Le traitement des eaux usées et la récupération des huiles et des protéines ont été les principales applications de l'électro-flottation dans l'industrie alimentaire [14].

Honsy a effectué des expériences pour la séparation de l'huile d'émulsions huile/eau par la technique d'électroflottation. Une anode en plomb et une cathode en acier inoxydable ont été utilisées dans cette étude. L'effet des paramètres opératoires sur l'efficacité de la cellule d'électroflottation fonctionnant en batch ont été évalués. Les paramètres étudiés étaient le courant électrique, concentration en huile, temps de flottation et concentrations

d'agent flocculant. Une corrélation empirique bien-adaptée représente le taux d'élimination d'huile dans le domaine de fonctionnement a été présentée.

Ibrahim et al. ont recommandé selon leurs études sur le traitement d'une émulsion huile/eau par l'électroflottation en régime discontinu que les conditions opératoires étaient comme suit : densité de courant de 5 à 20 mA/cm², pH 6, et température de 30 à 40°C. Ainsi que selon les données obtenues à partir d'un régime continu, ou la séparation d'huile est presque complète, la consommation d'énergie minimum était 0,08 kWh/m³ d'une émulsion de 200 mg/l pour un débit de 300 ml/min.

L'effet des paramètres opératoires, tels que la densité de courant, la concentration en huile, le temps de flottation et la concentration de coagulant, sur la performance d'une cellule d'électroflottation équipée d'électrodes insolubles a été examinée par Mansour et Chalbi [133]. Cette étude a été consacré à la séparation d'huile dispersé dans une émulsion huile/eau a montré que l'élimination d'huile atteint 70% aux conditions optimales ; 75% en présence du NaCl (3.5 wt.%) ; et 99.5% en présence du NaCl et d'un optimum concentration du coagulant. La consommation d'énergie électrique varie de 0,4 à 1,6 kWh/m³ selon les conditions expérimentales. La performance du procédé d'élimination d'huile a été également représentée par un modèle cinétique du premier ordre [14].

3.11 Les différentes applications de la technique d'électrosorption

De nombreux travaux ont été effectués sur la technique d'électrosorption, nous citerons entre autre l'équipe de Khabalov a étudié l'électrosorption du n-hexanol et du nitrobenzène dans des solutions aqueuses de sulfate de potassium (K₂SO₄) sur le graphite. Il a été observé que pour chaque adsorbat, l'adsorption maximale est obtenue au potentiel proche du potentiel de charge zéro. Pour des valeurs de potentiels inférieures ou supérieures à ce dernier, ils proposent que les molécules organiques adsorbées étaient déplacées suite à une adsorption préférentielle d'autres espèces polaires présentes dans la solution [31].

Nous citerons aussi le travail de Hazourli et al sur l'électrosorption du chloroforme, leur résultats montrent que l'application d'un potentiel négatif au CAG augmente l'adsorption du chloroforme ; un potentiel positif annule partiellement ou totalement l'effet précédent. Ils concluent aussi que l'adsorption du chloroforme décroît avec l'augmentation de la température, et que l'électrosorption de ce dernier augmente classiquement avec la concentration.

Aussi l'électrosorption des ions fluorures sur alumine activée de Lounici et al , ils ont constaté lors de l'application d'un potentiel électrique une amélioration des performances de la capacité d'adsorption de l'ordre de 60% par rapport au procédé classique.

En 2001, ces mêmes chercheurs, ont utilisé l'électrosorption pour régénérer la colonne d'alumine activée saturée en ions fluorures. Leurs résultats montrent qu'un potentiel de - 1200 mV/Ecs pouvait régénérer le lit avec un taux de régénération de 96%, et une diminution de la quantité de l'agent de lavage de l'ordre de 90% par rapport à la technique de régénération classique. Donc, l'électrosorption s'avère un traitement particulièrement applicable pour l'adsorption des composés organiques. Alfarra et al ont travaillé sur l'électrosorption du lithium dans une solution aqueuse sur charbon actif. Leur résultats indiquent que l'adsorption du lithium sur ce dernier est améliorée par une polarisation cathodique et que l'application d'un potentiel inversé assurera la désorption complète du lithium.

A l'échelle industrielle, l'application d'un tel procédé présenterait un avantage économique certain puisqu'il augmente la durée d'utilisation de cet adsorbant. Dans toutes les expériences d'électrosorption, les potentiels appliqués pour provoquer l'adsorption ou la désorption sont choisis de manière à limiter et à éviter les réactions électrochimiques telles que : l'oxydation et la réduction de l'adsorbat.

L'électrosorption est un procédé de séparation efficace et cyclique car ensemble l'adsorption et la régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrique. L'application d'un champ électrique d'intensité faible mais de signe approprié permet de réaliser des cycles d'adsorption et de désorption [31].

3.12 Application de l'electro-activation

L'efficacite du système d'electroactivation à été prouvé par des essais réalisés au niveau du laboratoire BIOGEP ou il y avait amélioration de la capacité d'adsorption du charbon actif. L'utilisation d'un potentiel electrochimique sur un CAG a un effet reel et certain sur sa capacité d'adsorption ainsi que sur sa cinétique de l'adsorption de la metribuzine. Les essais d'adsorption sur le charbon electro -active ont été réalisés avec une molécule témoin qui est la metribuzine. En effet, le taux d'amélioration de la capacité d'adsorption est de 26 % lors de l'application d'un potentiel electrochimique optimum de - 200 mV/Ecs comparativement a une adsorption classique. , i-e, menée sur un charbon non electro-active [32].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette revue bibliographique sur les procédés électrochimiques nous montre l'importance du travail accompli ces 20 dernières années pour développer ce type de procédés. Ces efforts de recherches ont permis de concevoir des réacteurs électrochimiques industriels traitant avec succès des effluents à forte charge polluante dans diverses industries (pétrolières, agroalimentaire, chimiques...).

Le traitement par voie électrochimique contribue considérablement à l'industrie de la protection de l'environnement, particulièrement dans le traitement des effluents industriels contaminés par des produits organiques toxiques, réfractaires ou difficilement décomposés par des méthodes conventionnelles.

Des solutions technologiques ont été trouvées pour remédier à la passivation des électrodes (changement périodique de polarité d'électrodes, ajout de sels) et diminuer la consommation énergétique (ajustement de la conductivité, de l'espace inter-électrodes).

Quelques recherches ouvrent de nouvelles perspectives tel que :

- Le couplage de ces procédés électrolytiques par exemple, le couplage de l'électroflottation avec un procédé chimique pour favoriser le phénomène de floculation et améliorer l'efficacité de traitement ou avec le procédé de flottation par air dissous pour accroître l'effet d'électroflottation associé à l'électrocoagulation.
- Réduire les coûts de la consommation électrique en utilisant l'énergie solaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **M. D. Troag**, Mise au point du fonctionnement d'un réacteur pilote À anode en lit fluidisé pour les traitements des effluents industriels par oxydation électrochimique, Maîtrise en études de l'environnement, Université de Moncton, 1999.
- [2] **I. Bouaziz Karime** , Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [3] **E. Weiss**, Etude cinétique de la dégradation électrochimique des composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore : Application à la dépollution des effluents aqueux, Thèse de doctorat, Université de paul sabatier Toulouse III, 2006.
- [4] **C. Ayrat**, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse (2009).
- [5] **G. Crini, P.M. Badot**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Presses universitaire de Franche-Comté, Université de Franche-Comté (2007).
- [6] **D. Pokhrel, T. Viraraghavan**, Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review , 33 : 37-58, (2004)
- [7] Ministère de l'aménagement du territoire, de l'environnement et du tourisme (MATET), 2008.
- [8] **M. Adosinda, M. Martins, N. Lima, A.J.D. Silvestre, M. Joao Queiroz**, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, Chemosphere, 52, 967-973, (2003).

- [9] **M. Beccari, G. Carucci, M. Majone, L. Torrisi**, Role of lipids and phenolic compounds in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents, *Environmental Technology* , 20, 105-110, (1999).
- [10] **T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam**, Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology* , 77, 247-255, (2001).
- [11] **P.MOUCHET**, Traitement des eaux avant utilisation. Matières particulières, *Technique de l'ingénieur*.
- [12] **L. Hecini, S. Achour**, Elimination des composés organiques phénoliques par coagulation-floculation, *Sciences & Technologie B* , 32, 35-40, (2010).
- [13] **W.Lemlikchi** ,Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012.
- [14] **M.Tir** ,Utilisation des techniques électrochimique dans le traitement des émulsions hydrocarbures/eau, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougera Boumerdès, 2009.
- [15] **Y. Medkour** .,"Caractérisation et traitement des lixiviats du Centre d'Enfouissement technique d'Ouled Fayet.",Mémoire de magister en Génie de l'Environnement, Ecole nationale polytechnique, 2012.
- [16] **S.Demim**, «Traitement de l'ultrafiltrat de margine par combinaison de l'électrocoagulation et de la boue activée», Mémoire De Magister, ENP, Alger, 2007.
- [17] **V.Khandegar et A.K. SAROHA**, Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *J. Environ. Manage.*, 128, 949-963, 2013.
- [18] **D.Oumar , D.Patrick , D.Rino** , et Gerardo B.,Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires, *Revue de littérature. Revue des sciences de l'eau* 291 (2016) : 63–89, 2016
- [19] **F. Bouhzila, M. Hariti, H. Lounici et N. mameri**, Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination*, 280,347-353, 2011.
- [20] **C.T.Tsai , S.T. Lin, Y.C. Shue et P.L. Su** (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *WaterRes.*, 31, 3073-3081, 1997.
- [21] **LI X., J. SONG, J. GUO, Z. WANG et Q. FENG**, Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environ. Sci.*, 10, 1159-1164,2011.

- [22] **M. Belkacemi**, Contribution a l'étude des interactions dans le système déchets-sol-eau (cas de la décharge d'Oued-Smar), Thèse de magister, E.N.P, 1993.
- [23] **K.DERMENTZIS** , **A. CHRISTOFORIDIS** et **E. VALSAMIDOU** , Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. *Int. J. Environ. Sci.*, 1, 697-710, 2011.
- [24] **M.Y.A. Mollah**, **R. Schennach**, **J.R. Parga**, **D.L. Cocke**,« Electrocoagulation (EC) – science and applications », *Journal of Hazardous Materials*, B 84 : 29 – 41, 2001.
- [25] **S. Trabelsi**,Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir", Université Paris-Est, 2011.
- [26] **G. Poteaux**, Epuration des eaux résiduaires par électrolyse. *Technique Moderne*, 70, 1, pp. 42-44 (1978).
- [27] **V. E. Cenkin** and **A. Belevtsev**, Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Effluent. Wat. Treat. J.* 7 (1985) 243-247.
- [28] **Y. Mizutani**, Structure of Ion Exchange Membranes, *J. Membr. Sci.*, 49 121-144, (1990).
- [29] **A. Cheikh**, Dénitrification des eaux potables par un processus hybride combinant l'électrodialyse à une colonne biomasse fixée, Thèse de doctorat, ENP, 2014.
- [30] **W. G. Vasquez** , Etude du comportement la long terme des membranes échangeuses d'ions utilisées dans les procédés d'electrodialyse, Thèse de doctorat, Université paris-est, 2013.
- [31] **A. Cheikh**, ÉLECTROSORPTION DE LA MÉTRIBUZINE SUR UN LIT DE CHARBON ACTIF EN GRAIN, Mémoire de magister, ENP, 2003.
- [32] **H. Hamadou**,Elimination de la métrizubine sur charbon électro-activé, Mémoire de projet de fin d'étude, ENP, 2004.
- [33] **M. Murati**, Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mesotrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université paris-est, 2012.
- [34] **F.Zaviska** , Modélisation du traitement de micropolluants Organiques par oxydation électrochimique,Thèse présentée pour l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D.),Université de Québec, 2011.