

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique & Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : GENIE DES PROCEDES
Spécialité : Génie des procédés Industriels

Par : **LEMDANI Safia**

Thème

ELIMINATION DU CHROME (VI) PAR ELECTROCOAGULATION ET ADSORPTION SUR DU CHARBON ACTIF

Soutenu publiquement le 12/01/2015, devant le jury composé de :

Mr S.BELAADI

Mme A. BENSMAILI

Mme F. KAOUAH

Mme M. CHABANI

Professeur à l' U.S.T.H.B

Professeur à l'U.S.T.H.B

Professeur à l'U.S.T.H.B

Professeur à l'U.S.T.H.B

Président

Directrice de mémoire

Examinatrice

Examinatrice

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie de la réaction, de la Faculté de Génie Mécanique- Génie des Procédés, de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B).

*Tous d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame le Professeur **A. BENSMAILI** pour la confiance qu'elle ma témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire. Je voudrais également la remercier pour avoir dirigé ce travail avec tant de compétence et de rigueur. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude pour son aide, son attention. Je lui sais encore gré de ses conseils et de sa patience pour la rédaction de ce mémoire.*

*Je suis très honorée que Monsieur le Professeur **S.BELAADI**, ait accepté d'être le président de mon jury de mémoire. Je lui témoigne toute ma gratitude pour sa disponibilité, sa patience, son savoir et sa modestie.*

Je suis particulièrement reconnaissante, envers l'ensemble des membres qui ont bien voulu siéger à ce jury.

*Mes sincères remerciements à Madame le Professeur **M. CHABANI**, qui a accepté de prendre part à ce jury, qu'elle trouve l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'elle me fait, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie vivement Madame le Professeur **F. KAOUAH** qui a bien voulu examiner ce travail, qu'elle soit assurée de ma sincère reconnaissance et de ma vive sympathie.*

*J'exprime aussi mes plus sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire de Génie de la Réaction pour leur sympathie en particulier **M^{me} K. AKHRIB**.*

*Je ne pourrai oublier de remercier, **BAYA, FADILA, AICHA, NACERA, M^R** et **M^{me} MADANI et AKILA**.*

*Il me reste à remercier mon époux pour son soutien. Qu'il trouve ici le témoignage de ma reconnaissance et mon affection sans oublier mes deux enfants **HAMDANE et FERIEL**.*

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui m'ont écouté, soutenue et remontée le moral, merci !

Table des illustrations

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1 : Aspect du Chrome	7
Figure I.2: Diagramme potentiel-pH du chrome	8
Figure I. 3: Les différentes structures du chrome hexa valent.	9

Chapitre II : Etude de l'électrocoagulation

Figure II-1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation	17
Figure II.2 :Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes)	21
Figure II.3 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium	22
Figure II.4 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents	23
Figure II.5 : Courbe d'étalonnage du chrome hexa valent	31
Figure II.6 : Montage expérimental de l'électrocoagulation	32
Figure II.7.A : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH	34
Figure II.7.B : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH	34
Figure II.7.C : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH	35
Figure II.7.D : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps	35
Figure II.8.A : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité	38
Figure II.8.B : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité	38
Figure II.8.C : Variation du rendement en fonction du temps	39
Figure II.8.D : Variation du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité	39
Figure II.9 A : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de densité de courant	40
Figure II. 9.B : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de densité de courant	41
Figure II. 9.C : Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes Valeurs de densité de courant	41
Figure II .10 : Evolution du rendement en fonction du pH	43

Chapitre III : Etude de l'adsorption sur charbon actif

Figure III.1: classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale	50
Figure III.2.:Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	54
Figure III. 3 : Détermination du point de charge nulle du charbon actif	60
Figure III.4 : Spectre infrarouge du charbon actif	61
Figure III.5 :Image du MEB charbon actif de pin	62
Figure III.6 : Evolution du rendement d'élimination du chrome VI sur le charbon actif en fonction du temps	64
Figure III.7 : Evolution du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH	66
Figure III.8 : Evolution du rendement d'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif en fonction de la masse du charbon actif	67
Figure III.9 : Evolution du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la Concentration initiale en chrome hexa valent.	69
Figure III.10 : Evolution du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la température	70
Figure III.11 : Evolution du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la vitesse d'agitation	71
Figure III. 12 : Isotherme d'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif	72
Figure III.13: Linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif	73
Figure III.14 : Linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif	74
Figure III.15: Linéarisation du modèle de Temkin pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif	75
Figure III.16 : Coefficient de distribution Kc en fonction de 1/T	76
Figure III.17 : Cinétique de pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du Cr(VI)	78
Figure III.18 : Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différentes concentrations en Cr (VI)	79
Figure III.19 : Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différents pH	80
Figure III.20 : Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différentes concentrations en adsorbant	80
Figure III.21 : Linéarisation du modèle de diffusion dans le film pour différentes concentrations initiales en chrome hexa valent	81
Figure III.22 : Linéarisation du modèle de diffusion dans le film à différents pH	82

Liste des tableaux

Chapitre II : Etude de l'électrocoagulation

Tableau II.1. Synthèse des travaux antérieurs relatif au traitement par électrocoagulation et leurs technologies de séparation	26
Tableau II.2. Résultats finaux de l'élimination du Cr(VI) pour $t = 60\text{min}$.	37
Tableau II.3. Résultats finaux du rendement pour $D_c = 75\text{A/m}^2$	42

Chapitre III : Etude de l'adsorption sur charbon actif

Tableau III. 1 : Répartition des pores d'un adsorbant	47
Tableau III.2:Principaux modèles d'équilibre	53
Tableau III.3.Synthèse des travaux antérieurs relatif à l'adsorption du Cr (VI)	59
Tableau III.4 : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du charbon actif.	61
Tableau III.5 : Caractérisation du charbon actif	63
Tableau III.6.Valeurs du temps d'équilibre obtenues par d'autres auteurs pour l'adsorption de Cr(VI)	65
Tableau III.7.Valeurs du pH obtenues par d'autres travaux pour le Cr (VI)	66
Tableau III.8 :Valeurs de la masse obtenues par d'autres travaux Cr (VI)	67
Tableau III.9 :Valeurs de la concentration initiale obtenues par d'autres travaux	68
Tableau III.10. : Constantes du modèle de Langmuir pour le chrome (VI)	72
Tableau III.11 : Constantes du modèle de Freundlich	73
Tableau III.12 : Constantes du modèle de Temkin	74
Tableau III.13 : Paramètres thermodynamiques.	75
Tableau III.14. Coefficient de corrélation pour le modèle de pseudo premier ordre	76
Tableau III.15 Coefficient de corrélation pour le modèle du second-ordre pour différents paramètres.	77
Tableau III.16. Valeurs du coefficient de diffusion global de transfert de masse externe	81
Tableau III.17. Comparaison des résultats finaux des deux procédés de traitement expérimentés pour le chrome Cr(VI)	83

Chapitre IV : Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Tableau IV.1. : Matrice d'expériences.	87
Tableau IV.2. : Domaine expérimental	87
Tableau IV.3 : Estimation des coefficients	89
Tableau IV.4 estimation des coefficients triés	89
Tableau IV.5. Analyse de la variance	91
Tableau IV.6. : Matrice d'expériences.	97
Tableau IV.7 : Domaine expérimental	97
Tableau IV.8 : Estimation des coefficients	98
Tableau IV.9 estimation des coefficients triés	99
Tableau IV.10. Analyse de la variance	99

Nomenclature

A :	Surface de travail de l'électrode	(cm ²)
C _n :	Concentration de l'élément n	(ppm)
De :	distance inter électrodes	(mm)
DCO :	Demande Chimique en Oxygène	(mg d'O ₂ /l)
EC :	Electrocoagulation	
E ₀ :	Potentiel standard	(V)
F :	Constante de Faraday	(c/mol)
I :	Courant électrique	(A)
i :	Densité de courant	(A.m ⁻²)
M :	Masse molaire de l'espèce considérée	(g.mol ⁻¹)
m :	masse du métal dissous	(g)
N :	Normalité	
ϑ _e :	Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction	
P :	Puissance réellement dissipée	(W)
Q :	Charge électrique	(C)
R' :	Résistance ohmique	(Ohms)
T :	Température absolue	(K)
t :	Temps	(s)
U :	Voltage de la cellule	(V)
UV :	Ultra-violet	
V :	Volume occupé par le fluide	(L ou m ³)
W :	Energie électrique	(kWh)
Z :	Nombre d'électrons mis en jeu	
K _d :	coefficient de distribution	
K _f :	constante de Freundlich	
K ₁ :	constante de pseudo premier ordre	(min ⁻¹)
K ₂ :	constante de pseudo deuxième ordre	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
m _{ads} :	masse de l'adsorbant	(g)
n :	constante de Freundlich	

ppm : partie par million	(mg/l)
qe : quantité adsorbée à l'équilibre	(mg.g ⁻¹)
qm : quantité maximale d'adsorption	(m g.g ⁻¹)
qt : quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'instant t	(mg.g ⁻¹)
R : constante des gaz parfaits	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R(S/L) : Rapport solide- liquide	(mg.ml ⁻¹)
S: L'aire spécifique	(m ² /g)
V : volume de la solution	(ml)
ΔG° : Energie libre standard	(kJ.mol ⁻¹)
ΔS° : Entropie standard	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
ΔH°: Enthalpie standard	(kJ.mol ⁻¹)
R : constante des gaz parfait	(8,314Kj/mol.k)
T : température de la solution	(K)
Kc : coefficient de distribution	(ml/g)
ΔG ⁰ : variation d'enthalpie libre standard	
R : 8,314	(J.mol.K ⁻¹)
T : température absolue	(K)
a : activité	(mol.L ⁻¹)
D : coefficient de fréquence de collision	

Liste des symboles grecs

α : Fraction des chocs efficaces	
ΔG : Variation d'enthalpie libre de Gibbs	(kJ mol ⁻¹)
Δt : Durée	(s)
κ : Conductivité	(mS/cm)

SOMMAIRE

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

Introduction générale	1
I-1. Abondance du chrome (VI) dans la nature	3
I-2. Domaines d'application du chrome (VI)	3
I-3. Problèmes posés par le chrome (VI)	4
I.4. Chimie du chrome (VI)	6
I.5. Chrome hexavalent Cr(VI)	8
I.6. Toxicité du chrome	9
I.7. Les procédés d'élimination du chrome (VI)	10
I-7-1. Procédés membranaires	10
I-7-2. Extraction par solvant	11
I-7-3. Procédés d'échange d'ions	12
I-7-4. Electro coagulation	13
I-7-5. Précipitation chimique	13
I-7-6. Précipitation électrochimique	14
I.7.7. Adsorption	14
Conclusion	14

Chapitre II : Etude de l'électrocoagulation

Introduction	16
II.1. Principe et présentation du procédé	16
II.2. Facteurs influençant le procédé d'électrocoagulation	17
II.3. Réactions électrochimiques aux électrodes	18
II.3.1. Chimie de l'aluminium et du fer	20
II.3.1.1. Aluminium	20
Conclusion	27
II.4. Etude expérimentale	28
Introduction	28
II.4.1. Description du montage	28
II.4.1.1. Le réacteur électrochimique	28
II.4.1.2. L'alimentation stabilisée	29
II.4.1.3. Les plaques d'électrodes	29
II.5. Protocole expérimental	29
II.6. Interprétation et discussion des résultats	31
II.6.1. Influence des paramètres opératoires	32
II.6.1.1. Influence du pH initial de la solution	32
II.6.1.2. Effet de la conductivité	35
II.6.1.3. Influence de la densité de courant	38
II.7. Etude du traitement de la turbidité et de la DCO	40
II.8. Consommation d'énergie et consommation d'électrode	42

Chapitre III: Etude de l'adsorption sur du charbon actif

Introduction	46
III.1. Principe et présentation du procédé	46
III.2.L'équilibre d'adsorption désorption	47
III.3.Approche expérimentale (isothermes de sorption)	49
III.4.Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté	51
III.5.Les différents processus de transport dans les adsorbants	53
III.5.1.Transfert Demasse externe (diffusion externe)	54
III.5.2. Etape dite de « diffusion externe	55
III.5.3. Etape dite de « diffusion intra-particulaire	56
III.5.4. Bases du modèle de WEBER et MORRIS	56
Conclusion	58
III.6. Etude expérimentale	59
III.6. 1. Introduction	59
III. 6.2. Matériel et méthodes	59
III.6.3- Caractérisation structurale du charbon actif	60
III. 7. Mode opératoire	63
III.8.Interprétation et discussion des résultats	64
III.8. 1. Etude paramétrique	64
III.8. 1.1. Effet du temps de contact	64
III.8.1.2. Effet du pH	65
III.8.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant	67
III.8.1.4. Effet de la concentration initiale en adsorbat	68
III.8.1.5. Effet de la température	69
III.8.1.6. Effet de la vitesse d'agitation	70
Conclusion	71
III.8.2. Etude des isothermes d'équilibre d'adsorption	71
III.8.2.1. Adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif	72
III.8.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du chrome (VI)	72
Conclusion	75
III.8.2.3. Etude thermodynamique	75
III.9. Etude de la cinétique d'adsorption	77
III.9. 1. Modèle des Cinétique d'adsorption	77
III.9.1.1 Le modèle de pseudo premier ordre	77
III.9.1.2. Le modèle de pseudo second ordre	78
III.9.2. Application des modèles de transfert de masse	79
III.9.2.1Modèle de diffusion intra- particulaire	79
III.9.2.2. Modèle de transfert de masse externe	81
Conclusion	83
III.10. Comparaison des deux techniques de dépollution	83

Chapitre IV : Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Figure IV.1. : Rendement mesuré par le modèle réduit établi en fonction du endement calculé	92
Figure IV.2 : Courbes isoréponses de l'évolution du pH en fonction de la densité de courant avec une conductivité minimale	93
Figure IV.3 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la densité de courant pour une conductivité maximal	94
Figure IV.5 : courbes isoréponses de l'évolution de la densité en fonction de la conductivité pour un pH maximale	95
Figure IV.6 : Courbes isoréponses de l'évolution du pH en fonction de la conductivité pour une densité de courant minimale	95
Figure IV.7: Courbes isoréponses de l'évolution du pH en fonction de la conductivité pour une densité de courant maximale	96
Figure IV.8 : Rendement mesuré par le modèle réduit établi en fonction du rendement Calculé	98
Figure IV.9 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour une pour une concentration initiale minimal	100
Figure IV.10 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour une concentration initiale maximale	100
Figure IV.11 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse minimale	101
Figure IV.12 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour un pH maximal	102
Figure IV.13 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse minimale	102
Figure IV.14 : Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse maximale	103

Chapitre IV : Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Introduction	84
IV.1. Généralités sur la méthode des plans d'expériences	84
IV.1.1. Définitions	84
IV.1.1.1. Plans factoriels complets à K facteurs 2^K	84
IV.1.1.2. Le facteur	84
IV.2. Modélisation de l'élimination du chrome VI par le plan d'expériences	85
IV.2. 1. Electrocoagulation	85
IV.2.1.1. Construction de la matrice d'expérience	85
IV. 2.1. 2. Equation du modèle	86
IV.1.3. Analyse statistique	87
IV.1.4.La validation du modèle linéaire	89
IV. 1.5. Recherche d'un domaine optimal	91
IV.2.6. Optimisation de la conductivité	92
IV.2.7 Optimisation du pH	93
IV.2.8 Optimisation de la densité de courant	94
2.2. Le procédé d'adsorption sur charbon actif	96
IV.2.1.1. Construction de la matrice d'expérience	96
IV. 2.1. 3. Equation du modèle	97
IV.2.1.4 Optimisation de la concentration	99
IV.2.1.5. Optimisation du pH	100
IV.2.1.6.Optimisation de la masse	102
Conclusion	103

Introduction GENERALE

INTRODUCTION

L'eau est source de vie, de culture, de développement, de plaisir et de santé. L'eau, par son abondance, par sa qualité et par son accessibilité, est également garante de notre qualité de vie et de celle des générations qui nous succéderont. Depuis quelques années l'Homme a pris conscience de la vulnérabilité de cette richesse que nos pratiques actuelles peuvent mettre en danger. Il est impératif de gérer cette richesse inestimable dans une perspective de développement durable.

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Aujourd'hui, plus que jamais, un site industriel ancien ou nouveau doit gérer ses différentes composantes environnementales pour satisfaire à la réglementation existante et doit aussi s'engager dans un cycle d'amélioration continue et de prévention de la pollution et du risque technologique comme sanitaire qui satisfasse en permanence aux évolutions réglementaires et aux attentes du milieu local. Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses et constituent des milieux parfois très complexes. On s'accorde à considérer l'industrie comme la principale source de pollution du milieu aquatique. Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. L'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés.

Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une classe de techniques : adsorption sur charbon actif (CAG) en grain, électrocoagulation. Les substances les plus toxiques sont les métaux lourds tels que le mercure, le plomb, le zinc, le cuivre, le cadmium et le chrome. Ces derniers sont rejetés dans les eaux. Les méthodes d'épuration employées à ce jour restent coûteuses et moins efficaces.

A cet effet deux objectifs ont été fixés dans ce travail :

- ✓ Réduire la teneur en Cr(VI), optimiser le rendement et les coûts pour le procédé de l'électrocoagulation et le procédé de l'adsorption sur un charbon actif.
- ✓ Modélisation de l'élimination du chrome hexa valent en appliquant la méthode des plans d'expérience.

Le travail réalisé est présenté selon le plan suivant :

- Le premier chapitre relate l'étude bibliographique sur le chrome, la pollution et la toxicité qu'il engendre.
- Le deuxième chapitre est une description de l'électrocoagulation suivi d'une étude expérimentale.
- Le troisième chapitre est consacré à l'adsorption du chrome hexa valent sur un charbon actif et qui comporte : une étude paramétrique de l'adsorption de ce métal en faisant varier les paramètres expérimentaux impliqués sur le système adsorbat- adsorbant, une étude de l'équilibre d'adsorption et application des modèles d'isothermes d'équilibre d'adsorption et une étude cinétique.
- Le quatrième chapitre est consacré à la modélisation du procédé d'électrocoagulation et du procédé d'adsorption sur charbon actif par la méthode des plans d'expériences.

Enfin ce travail s'achève par une conclusion générale qui fera ressortir les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude, ainsi que les perspectives qui pourront être envisagées dans le futur.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

Introduction :

La pollution des eaux se définit comme tout déversement, écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières et plus généralement, tout fait susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface et souterraines. Les principales sources de pollution sont liées aux activités domestiques ou urbaines, industrielles et agricoles. Les matières polluantes dans les eaux usées sont diverses. Elles peuvent être identifiées suivant qu'elle soit organique ou minérale, solide ou dissoute. Suivant leur nature, elles n'entraînent pas le même type de nuisances et nécessitent des conditions de traitement appropriées.

I-1. Abondance du chrome (VI) dans la nature

L'élément chrome Cr ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [1], il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite (FeCr_2O_4) et la crocité (PbCrO_4) [2]. Le chrome (VI) utilisé dans différentes applications industrielles est présent dans de nombreux composés tels que le dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chromate de calcium (CaCrO_4), le trioxyde de chrome (CrO_3), le chromate de plomb (PbCrO_4), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), le chromate de sodium (Na_2CrO_4), le chromate de strontium (SrCrO_4) et le chromate de zinc (ZnCrO_4).

On n'exploite industriellement que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique (Cr_2O_3). Les pays qui possèdent les gisements les plus riches sont la Fédération de Russie, l'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Turquie, les Philippines et l'Inde. Les principaux consommateurs du chrome sont les Etats-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni. On extrait ce métal de mines souterraines [3].

I-2. Domaines d'application du chrome (VI)

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans le monde, l'Afrique du Sud est l'un des grands producteurs de chrome puisqu'il produisait jusqu'à 1490 milliers de tonnes de métal pour l'année 1995. La France produisait environ 60.103 tonnes jusqu'à 1991 en Nouvelle Calédonie dans les mines de Tiebaghi et Alice-Couse, principalement exporté vers la Chine et le Japon, ces mines sont fermées depuis dix ans, d'où l'importation de 90 000 tonnes de ce minerai.

Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexavalent, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadapté et des structures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production de pigments Cr (VI) et Cr (III) [4].

I-3. Problèmes posés par le chrome (VI)

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique ; le chrome (VI) est très toxique et aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé [5]. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques [6]. L'utilisation intensive du chrome dans les industries a entraîné de grandes quantités d'effluents déversées dans la nature à des concentrations élevées, d'où la nécessité d'un traitement spécifique des rejets et une révision des réglementations concernant les teneurs du chrome présents dans les eaux. La valeur maximale du chrome destinée à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg/ L selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency).

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III).

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour les êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [7]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au coeur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [8]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [9]. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [10]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI)/Kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme [11].

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaibli, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers [12].

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Allemagne en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement chez des ouvriers dans les industries de production de dichromate et de fabrication de pigments [13].

En général, les plantes absorbent uniquement le chrome (III), puisqu'il est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les oeufs des poissons

nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeurs.

I.4. Chimie du chrome (VI)

L'isotope du chrome le plus abondant est le $^{52}_{24}\text{Cr}$. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part.

I.4-1. Propriétés

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté.

Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches

Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [7].

Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875 °C.

I.4.2. Propriétés physico-chimique du chrome

- Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996, de densité 7,14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b), il existe sous plusieurs états d'oxydation; du Cr(0) de forme métallique jusqu'à Cr(VI) de forme anionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre. La figure I.1 illustre l'aspect du chrome.



Figure I.1 : Aspect du Chrome

- Propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. Dans l'environnement le chrome préexiste principalement sous deux formes stables, le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexa valent Cr(VI), espèces chimiques dont la présence est surtout liée à l'état oxydo-réducteur du milieu naturel. La figure I.2 résume l'existence possible des états d'oxydation du chrome en milieux aqueux en fonction du pH.

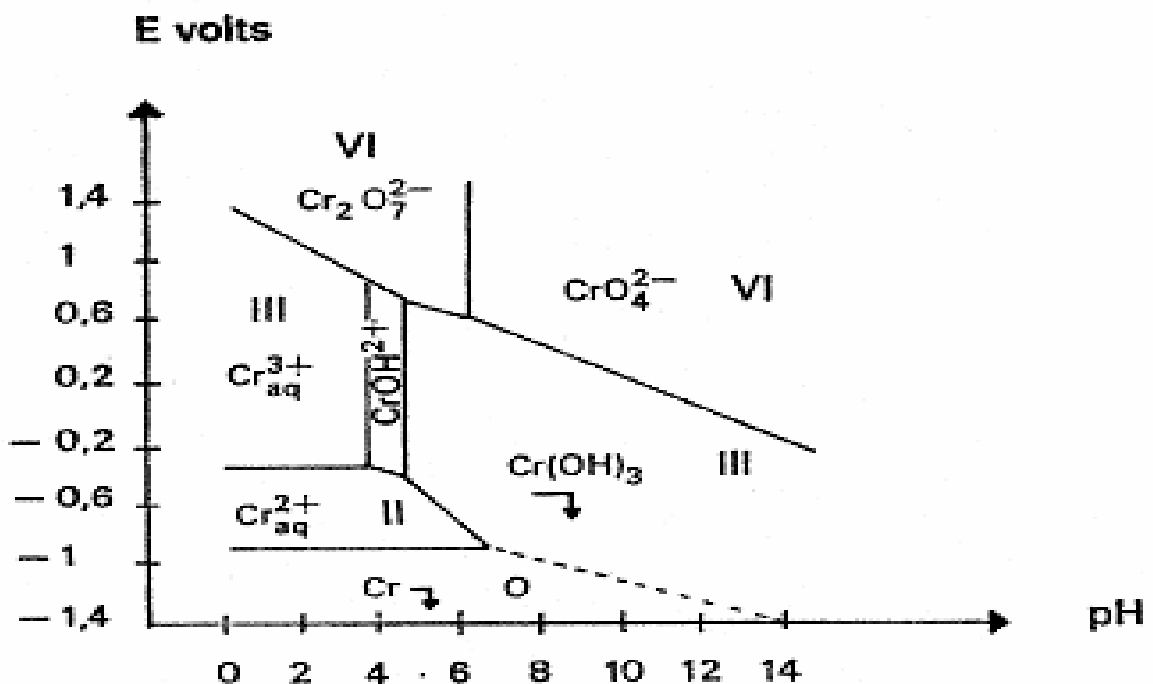


Figure I.2: Diagramme potentiel-pH du chrome [15]

I.5. Chrome hexa valent Cr(VI)

A la différence du chrome(III), les complexes du chrome sous la forme hexa valent Cr(VI) sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome.

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [16]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions comme le montre la figure I.3.

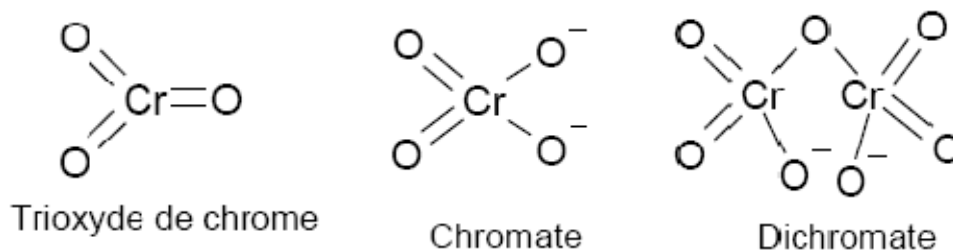


Figure I. 3: Différentes structures du chrome hexa valent. [17]

I.6.Toxicité du chrome

La valeur maximale du chrome destiné à la consommation humaine est estimée à 0,1 mg L⁻¹ selon U.S.EPA (U.S. Environmental Protection Agency). En outre, la norme nationale tunisienne a limité la concentration du Cr (VI) dans l'eau potable à 0,05 mg L⁻¹ (Norme OMS, 1993 ; Norme Algérienne est de 0,1 mg/L [18]

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Cependant une carence peut provoquer des problèmes au coeur, des perturbations du métabolisme et du diabète.

L'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, telles que des éruptions cutanées, l'anémie et même le cancer. Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [8]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. Outre ces lésions typiques, on peut observer des dermatoses eczématiformes, et dans certains cas, le développement d'une dermatose de contact d'origine allergique, et plus rarement de l'acné [9]. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [18]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

I.7. Procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Procédés physico- chimiques (échange d'ions, résine spécifique).

I-7-1. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Quelques procédés membranaires ont été testés par [19] pour l'élimination du chrome. Il a été montré que les membranes d'osmose inverse, elles rejettent facilement les formes ioniques du chrome à pH= 4 atteignant 90 %. Par contre pour les membranes de nanofiltration rejettent le chrome hexavalent à pH= 4 atteignant 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH. Ces pourcentages d'élimination peuvent être améliorés à des pH plus élevés [20].

L'électrodialyse est un autre procédé membranaire qui a été utilisé pour l'élimination du chrome (VI) dans des rejets [21]. L'électrodialyse permet d'atteindre des pourcentages d'élimination du chrome de l'ordre de 45 % à un pH acide avec une densité de courant fixée à 30 mA/cm² et un débit de 10 mL s⁻¹ et une surface membranaire de 400 cm² [22].

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer, tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées (2 à 5 m. s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée [23].

I-7-2. Extraction par solvant

La membrane liquide est un système dans lequel une phase organique (non miscible à l'eau) composée d'un transporteur dissout dans un diluant organique, sépare les deux phases liquides aqueuses et homogènes appelées phase source et phase réceptrice.

Depuis quelques années, l'utilisation des membranes liquides pour la séparation et la récupération du chrome (VI) a suscité un l'intérêt grâce à ses caractéristiques très avantageuses comme le fait qu'elle permet de récupérer des métaux, la disponibilité commerciale des extracteurs sélectifs, etc. [24] .

Au cours de ces dernières années, un progrès remarquable a été observé concernant l'application des membranes liquides au niveau industriel. Les systèmes du transport des membranes inclus [25] :

- Membranes liquides volumiques (MLV).
- Membranes liquides à émulsion (MLE).
- Membranes liquides supportées (MLS).

Concernant les membranes liquides volumiques (MLV), ce type de membrane est généralement utilisé au laboratoire car il est facile de mettre en oeuvre. Le principe de MLV consiste à mettre en contact une phase organique et deux phases aqueuses (source et réceptrice). L'application de cette membrane a été étudiée par [26] pour extraire et transporter le chrome (VI) par le chloroforme, le dichlorométhane, le dichloroéthane et le triphénylphosphine (TPP).

Il ont pu montrer que le triphénylphosphine (TPP) est un extracteur performant et efficace pour transporter le chrome sous la forme anionique $H_2CrO_7^-$ en milieu fortement acide.

Pour les membranes liquides à émulsion (MLE), la phase réceptrice est mise en contact avec la phase membranaire contenant un tensio-actif et l'extractant. L'agent tensio-actif a pour rôle d'assurer l'encapsulation de la phase liquide réceptrice dans la phase organique. Par la suite

l'émulsion formée est mise en contact avec la phase aqueuse source à l'aide d'une agitation plus douce que pour l'extraction avec une membrane liquide volumique. Une membrane liquide supportée (MLS) est constituée d'un solide poreux ou des polymères contenant la phase organique, elle est obtenue en imprégnant le support macroporeux par la phase organique. La membrane liquide supportée est donc constituée d'un support, un solvant et un transporteur.

L'extraction du chrome (VI) par MLS a été étudiée par [27] et il a indiqué que le transport du chrome (VI) à partir d'une solution d'acide chlorhydrique par des membranes par la phase organique constituée par l'extracteur le tri-n-octylamine dissous dans le chloroforme, permet d'extraire 99 % du chrome (VI) dans une solution de concentration initiale de 1,0 jusqu'à 0,0028 ppm.

I-7-3. Procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [27]. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [28]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation.

Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amberlite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amberlite IRA96, l'adsorption diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1×8, l'efficacité de la sorption du Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale [29].

Les résines type Amberlite IR 120 (résine cationique acide fort), Amberlite IRA 420 (résine anionique base forte), Amberlite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'un effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique «forte» et de résine anionique «faible ». Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs en chrome [30].

I-7-4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2$ favorisent la formation de floes. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ($\text{M}(\text{OH})_n$) avec les ions métalliques (M^{n+}) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts électrolytiques. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans Le cas du Cr(VI) l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un pH = 11 avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement [31].

I-7-5. Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes [32] : La première consiste à réduire le Cr (VI) en Cr (III), qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr (VI). La réduction du Cr (VI) se déroule habituellement dans des conditions acides (pH 2-3).

La deuxième correspond à la précipitation du Cr (III) dans un domaine de pH basique 8-10 pour former l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux. Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II), joue un double rôle du réducteur et du précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est co-précipité avec l'hydroxyde de Cr(III) [33]. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

I-7-6. Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de

chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg. L⁻¹. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [34]. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

I.7.7. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

- Adsorbants :

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les alumines activées, les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les charbons actifs [34].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. Il s'agit là, de l'un des éléments les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques, procédés physiques, le procédé d'électrocoagulation l'adsorption sur charbon actif ces derniers sont utilisés pour cette étude. A titre d'exemple le tableau illustre les différents procédés de traitement des eaux usées.

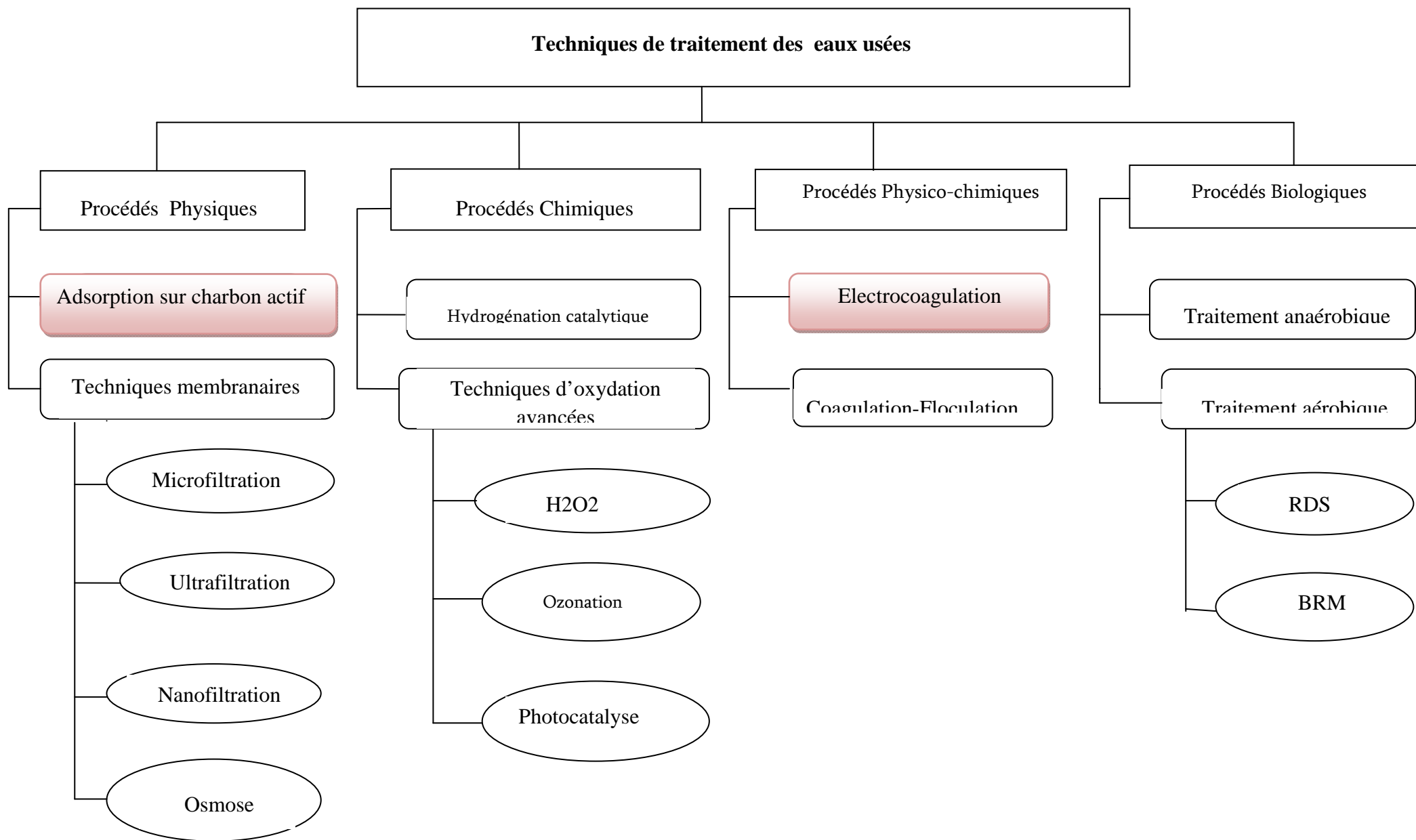


Figure I.4 : Les différentes techniques de traitement des rejets textiles et de tanneries utilisées dans les eaux

CHAPITRE II

Etude du procédé d'électrocoagulation

Introduction

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement de l'eau polluée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants solubles ou colloïdaux, tels que rencontrés dans des rejets liquides contenant des métaux lourds, des émulsions et des suspensions.

II.1. Principe et présentation du procédé :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou un potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptible de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation / floculation.

Dans ce procédé (figure II.1), le coagulant est libéré dans la solution, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Lors de l'alimentation des électrodes en courant, il y a simultanément une dissolution du métal de l'anode et un dégagement du gaz d'hydrogène H_2 au voisinage de la cathode. Les métaux d'aluminium et de fer sont généralement utilisés comme anode. Leur dissolution conduit à la formation des hydroxydes métalliques. Ces composés ont généralement une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles. Ils peuvent déstabiliser les colloïdes en suspension, en adsorbant, neutralisant ou précipitant les espèces polluantes dissoutes dans le liquide, pour les transformer finalement en floes facilement extractibles par précipitation. Généralement, la flottation est plus facile à réaliser que la filtration et la précipitation. Pour cela, l'électrocoagulation peut être assistée par l'injection d'air comprimé ou seulement réalisée par l'hydrogène H_2 produit par la cathode. Les bulles de gaz, ainsi générées en solution ont plusieurs avantages, y compris celui du transport, en particulier par flottation des particules déstabilisées [35].

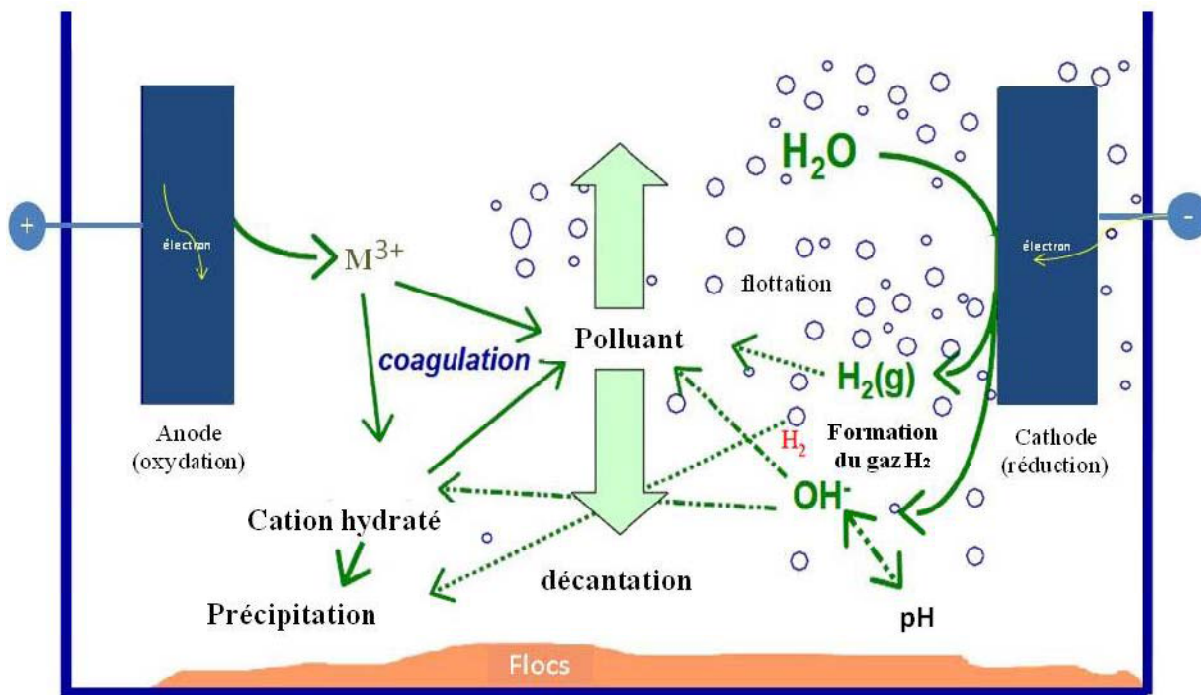


Figure II-1 : Schéma du principe de l'électrocoagulation. [35].

II.2. Facteurs influençant le procédé d'électrocoagulation :

Le matériau constituant les électrodes influence visiblement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié l'incidence du matériau de l'électrode avec diverses théories.

Les plus communes des électrodes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité [37]. Un groupe de chercheurs a examiné la relation entre la taille du cation introduit et l'efficacité d'élimination de matières organiques. La taille du cation produit ($10\text{-}30\ \mu\text{m}$ pour Fe^{3+} comparé avec $0,05\text{-}1\ \mu\text{m}$ pour Al^{3+}) suggère une efficacité plus élevée pour les électrodes de fer.

Une étude comparative a été faite sur la performance des électrodes de fer et d'aluminium pour éliminer la couleur contenue dans des solutions [38]. La conclusion de leurs travaux est que les conditions optimales d'électrocoagulation varient avec le choix des électrodes (fer ou aluminium), dépendant aussi des paramètres suivants :

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

L'une des limitations de l'électrocoagulation est la passivation des électrodes. Cette passivation (formation d'une couche protectrice à la surface) des électrodes est en rapport direct avec la longévité du processus.

Il a été observé également que durant l'électrocoagulation avec des électrodes de fer, des dépôts de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium étaient formés à la cathode et une couche d'oxyde formée à l'anode.

Diverses méthodes de prévention et/ou de contrôle de passivation des électrodes ont été examinées, parmi lesquelles on citera :

- changement de polarité des électrodes; introduction d'agents inhibiteurs; nettoyage mécanique des électrodes.

Selon ces chercheurs, la plus rentable et la plus fiable méthode de maintenance des électrodes est le nettoyage mécanique des électrodes.

L'électrocoagulation se caractérise par une génération d'ions métalliques (Fe^{2+} ou Al^{3+}) due à l'oxydation de l'anode (équations 1 et 5). Les ions métalliques réagissent à leur tour avec les ions hydroxyles (OH^-) produits à la cathode avec un dégagement d'hydrogène. Les matières en suspension interagissent avec les bulles de gaz pour former des flocs qui seront ensuite concentrés, collectés et éliminés. Ce processus contribue aussi à une coagulation par neutralisation des particules colloïdales chargées négativement.

À titre d'exemple, l'oxydation du fer dans le système électrolytique produit l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_n$) où n est égal à 2 ou à 3.

a) pH initial du milieu

L'électrocoagulation étant un cas particulier de la coagulation, le pH affectera cette dernière de la même manière. Aussi, le pH peut affecter les réactions électrochimiques mises en jeu. Ce paramètre est d'une très grande importance pour le procédé d'EC et a été largement étudié par plusieurs auteurs [5].

b) Densité de courant

La masse du métal dissous est directement liée à la densité du courant appliqué. Comme l'électrocoagulation est fonction de la concentration du métal dissous en solution, on comprend la relation directe entre l'efficacité de traitement et la densité de courant [6].

II.3. Réactions électrochimiques aux électrodes

Les électrodes les plus couramment utilisées en électrocoagulation, sont en aluminium ou en fer car ils possèdent des formes ioniques trivalentes.

Il est nécessaire de bien connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisé dans nos travaux. Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

A l'anode se produit l'oxydation et le passage du métal de l'état solide à l'état ionique.

Les ions ferreux précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à un pH supérieur à 6. Cependant, les ions ferreux sont instables dans un environnement contenant de l'oxygène comme en présence d'oxygène dissous dans l'eau, ou à la surface de l'anode :

Du fait du potentiel standard très négatif du couple Al/Al^{3+} , l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions catalyseurs tels que les chlorures [39].

A la cathode, l'électrolyse de l'eau se produit. Dans le cas d'un milieu acide, on a les réactions suivantes :

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [40].

On peut distinguer:

Les mono complexes tels que $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Les polycomplexes tels que $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$.

Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 .

Les polymères [41].

Dans le cas du fer, on a les complexes tels que FeOH_2^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ [42].

Ces espèces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion et à la formation de précipités, puis de flocs facilement éliminables. Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation de gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, dont le diamètre est estimé à environ 10 à 100 μm [43] et qui contribuent à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant-polluant) et favorisent leur flottation. Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours s'intéressent peu aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC.

Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [44].

-Loi de Faraday

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

où M est la masse molaire de l'espèce considérée, n est le nombre d'électrons et F est nombre de faraday. La loi de Faraday est utilisée pour relier l'intensité du courant I à la masse m de matériaux générés à l'intérieur du réacteur, ce qui donne une estimation théorique de la quantité du métal dissous dans la solution. Cette relation suppose que les électrons échangés ont uniquement servi à la réaction considérée. Une partie du courant imposé peut cependant être utilisée par des réactions secondaires, d'où la notion de rendement faradique. Il se détermine par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de B sur la quantité d'électricité réellement nécessaire pour produire ou consommer une mole de B.

$$M_{th} = \frac{I \times t \times M}{n \times F} \quad (II.1)$$

Avec

M : masse molaire de l'ion considéré (g/mol)

m : masse théorique dissoute (g)

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

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes (A)

t : Durée d'électrolyse (s)

F : Constante de Faraday = 96485,3 C.mol.

II.3.1. Chimie de l'aluminium et du fer

II.3.1.1. Aluminium

L'aluminium est utilisé le plus souvent sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments ajoutés. Selon l'élément ajouté, on trouve sept familles d'alliages d'aluminium. L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde Al_2O_3 protecteur. La formation de ce protecteur empêche l'aluminium pur de réagir avec l'eau, l'utilisation des alliages limite ce phénomène. L'aluminium peut être attaqué par les acides minéraux. Plus l'acide est concentré, plus la dissolution est rapide. Il se dissout

aussi dans les solutions aqueuses alcalines. En milieu aqueux acides, l'ion trivalent Al^{3+} se présente sous la forme hydratée $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ mais, on écrit Al^{3+} pour simplifier l'écriture. L'ion Al^{3+} réagit avec l'eau en attirant les ions OH^- pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les ions hydroxydes proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires, les réactions de Al_3^+ sont résumées comme suit :



Sur la base de ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH, (figure II.2) Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E pour les réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique [39].

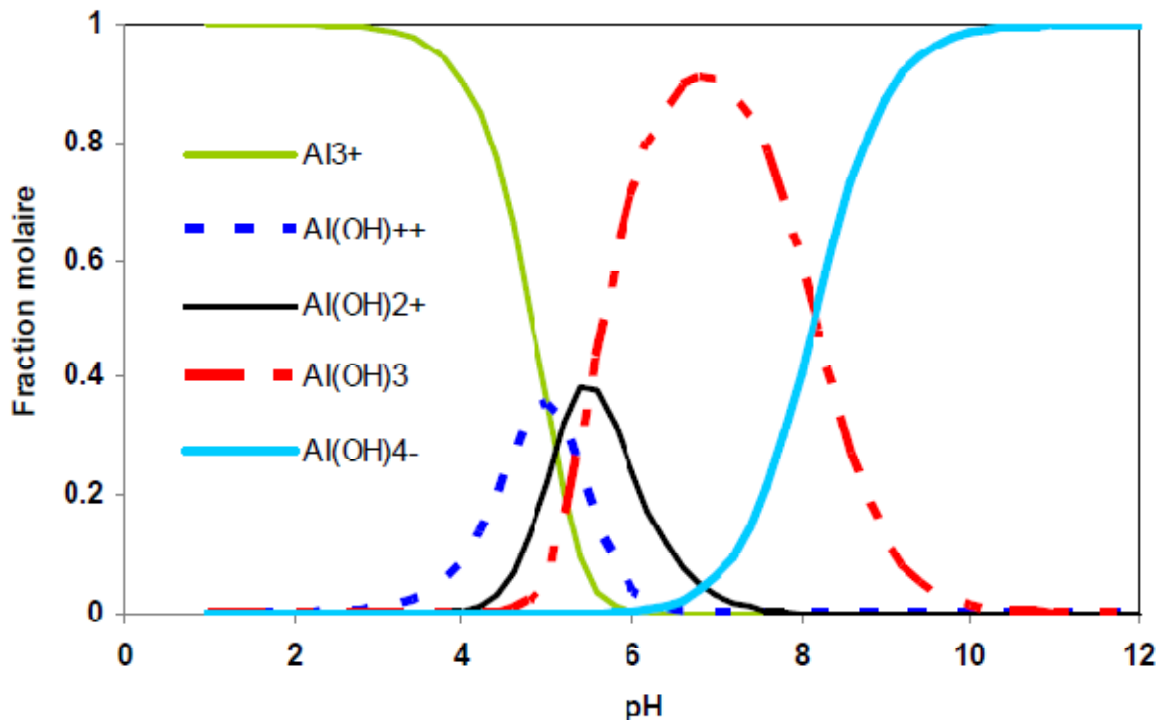


Fig II.2 Diagramme de prédominance des différents hydroxydes d'aluminium (sans tenir compte des formes polymères de ces hydroxydes) [39].

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

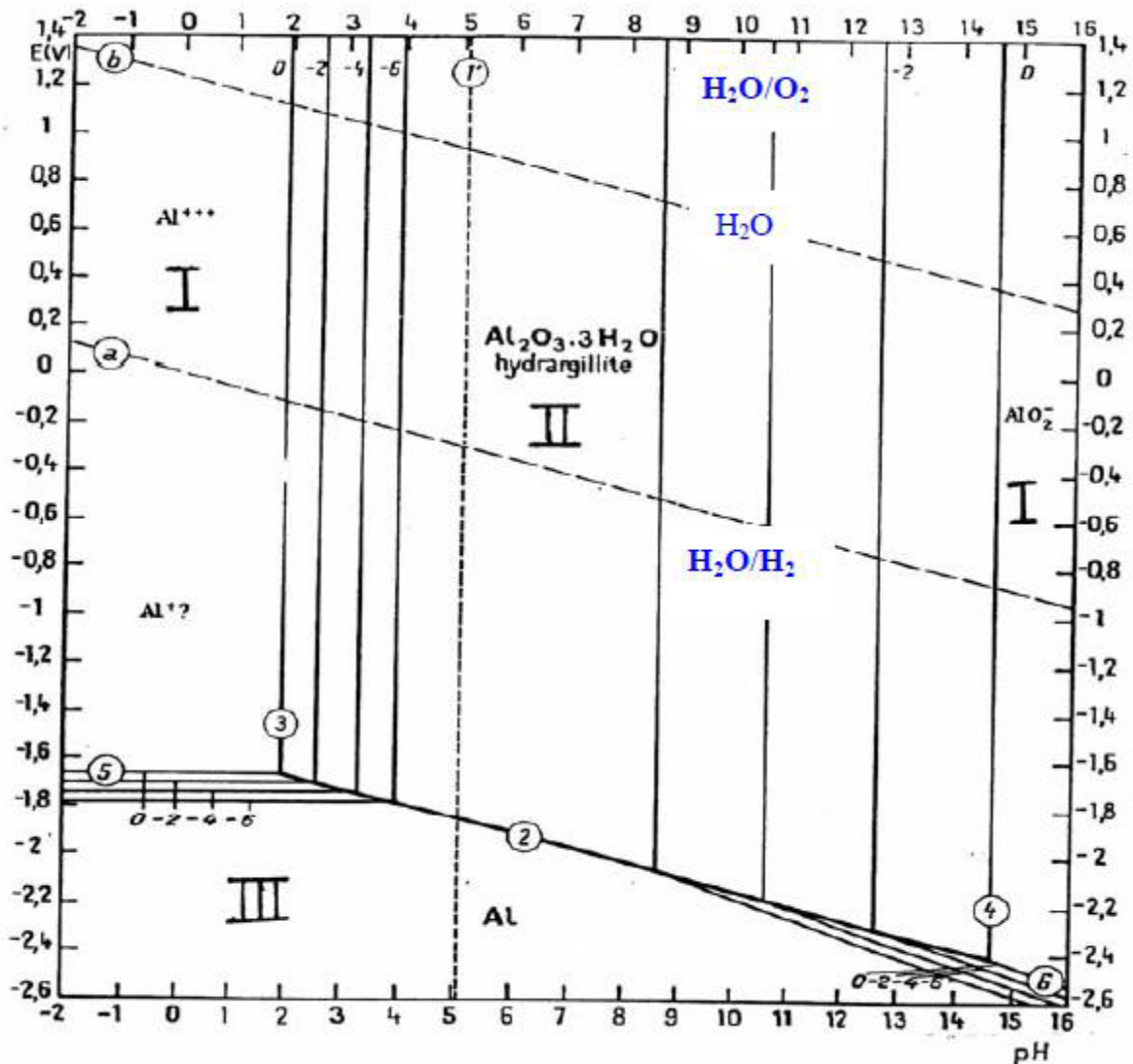


Fig II.3. Diagramme de Pourbaix de l'aluminium [45]

-Chimie du fer :

Fer tout comme l'aluminium la plupart des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par coulage, ce qui leur confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone. Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes [46].

-L'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux. L'oxydation du fer en présence d'eau forme dans un premier temps l'hydroxyde ferreux, puis toujours en présence d'eau donne l'oxyde ferreux hydraté.

-Les sels ferreux ont une couleur verte mais du fait de la présence de l'oxygène, l'oxyde prend une couleur très sombre à cause de la présence de fer trivalent.

L'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique. A la surface extérieure soumise aussi à la corrosion, l'exposition à l'air par la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique .

Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge-brune, pouvant parfois être très sombre. Il existe plusieurs formes d'oxydes ferriques, non magnétique α -Fe₂O₃ ou magnétique δ -Fe₂O₃. L'oxyde magnétique hydraté ferreux-ferrique (magnétite). La magnétite de fer est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique qui forme une couche protectrice de couleur noire.

Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. Certaines de ces réactions se déroulent pendant l'électrocoagulation. La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH (figure II-4), de la composition de la solution en présence de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré d'hydratation. Observant les différentes réactions et les polluants à éliminer, [39] a remarqué une certaine similarité entre la rouille verte (qui est un mélange d'oxydes de fer II et de fer III dont la formation est un des facteurs conduisant à l'élimination des polluants par le fer) et l'électrocoagulation.

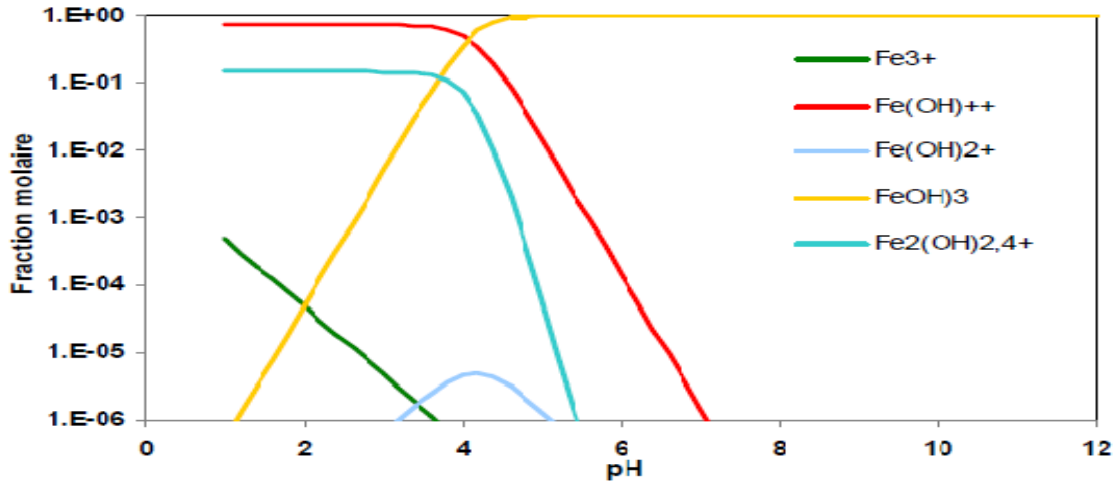


Figure II.4 : Diagramme de prédominance des différents hydroxydes de fer trivalents [39]

Les métaux les plus couramment utilisés en électrocoagulation, puisqu'ils possèdent des formes ioniques trivalentes, sont l'aluminium et le fer. Afin de maîtriser le procédé d'électrocoagulation, il est nécessaire de mieux connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisé dans nos travaux.

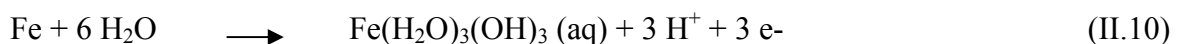
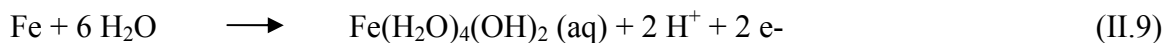
En électrocoagulation nous avons les réactions suivantes :

- Génération des ions métalliques

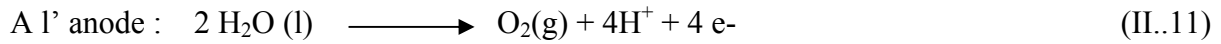
A l'anode :



- Hydrolyse du fer et générations des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes. Cela a été souvent étudié et expliqué dans l'électrocoagulation dans le traitement des eaux. Les réactions sont les suivantes :



- Electrolyse de l'eau : l'électrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui est à l'origine de la flottation des polluants grâce aux bulles de gaz.



La formation de ces oxydes la figure II-3 donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix. Le traitement par électrocoagulation consiste en une dissolution électrochimique d'une anode métallique de fer. Les ions ferreux formés peuvent précipiter si le pH est assez élevé, mais ils vont principalement être oxydés sous l'action de l'oxygène dissout.

Compte tenu des teneurs relativement faibles de Cr(VI) et du pH du milieu généralement supérieur à 6, le chrome hexavalent est sous la forme d'ion chromate CrO_4^{2-} . La voie considérée présente les avantages suivants :

- La dissolution d'électrode de fer se fait généralement avec des rendements faradiques élevés, de l'ordre de l'unité.

- L'oxydation des ions Fe^{2+} à l'oxygène de l'air est relativement rapide et produit du fer trivalent qui précipite sous forme d'hydroxyde dans un large domaine de pH.

- Le chrome hexavalent est rapidement réduit par le fer divalent et, dans un certain domaine de pH les deux espèces trivalentes sont sous la forme d'hydroxydes neutres donc non solubles.

Certains auteurs parlent de la formation de solides supplémentaires lors de la réduction de Cr(VI). En premier lieu, la combinaison d'hydroxyde de Fe(II) et de Cr(III) conduit à la formation de chromite de fer, FeCr_2O_4 . De plus, on parle parfois d'oxyde de chrome, Cr_2O_3 , obtenu par déshydratation d'hydroxyde chromique $\text{Cr}(\text{OH})_3$: à température ambiante et en milieu aqueux, on peut négliger la formation de cet oxyde.

Lorsque les électrodes d'aluminium sont utilisées, les réactions suivantes se déroulent:

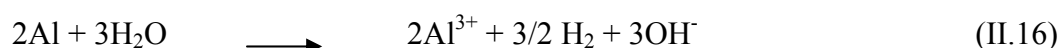
A l'anode :



L'électrolyse d'eau se passe à la cathode et à l'anode:



La cathode d'aluminium est soumise à une corrosion importante en présence d'eau:



Le chrome hexavalent est réduit en chrome III suivant:



Il est généralement admis, sans une explication claire, que le chrome VI est réduit directement aux électrodes à travers les deux réactions précédentes lorsque l'aluminium est utilisé. Le tableau II-1 présente des différents exemples de procédés d'EC associés à leurs technologies de séparation.

Tableau II.1. Synthèse des travaux antérieurs relatif au traitement par électrocoagulation et leurs technologies de séparation:

Référence	Effluent à traiter	Types de polluants	Technologie de séparation	Réacteur
[105]	Eau potable	Fluorures	Electro flottation	Réacteur Air lift continu
[90]	Effluent textile industriel et synthétique	Colorants réactifs et dispersés	Electroflottation	Réacteur Airlift continu
[91]	Effluent Industriel chargé en huile fluorescente	DCO, turbidité et couleur	Décantation et filtration	Réacteur continu
[92]	Effluent synthétique coloré	Couleur et récupération du gaz Hydrogène	Séparation du gaz et décantation	Réacteur continu
[93]	Effluent industriel	Couleur, Turbidité et DCO	Décantation	Réacteur continu
[94]	Effluent industriel	Matière organique	Décantation et filtration	Réacteur continu
[95]	Effluent industriel d'une usine de billettes	Métaux lourds	Filtration	Réacteur continu et discontinu

Référence	Effluent à traiter	Types de polluants	Technologie de séparation	Réacteur
[96]	Eau potable	Arsenic et nitrate	Décantation et filtration	Réacteur continu
[97]	Eau Synthétique chargé en NaF	Fluorures	Sédimentation	Réacteur continu
[98]	Effluent synthétique chargé en NaF	Fluorures	Bassin de flottation	Réacteur continu
[99]	Acide borique dissous en eau distillée	Bore	Décantation et filtration	Réacteur continu
[100]	Effluent industriel d'une tannerie	DCO, COT, Ammoniac, sulfure et couleur	Filtration	Réacteur discontinu
[101]	Effluent d'industrie de polissage mécano-chimique	Mes, COT et silicium	Électro filtration	Réacteur continu
[102]	Eau distillée chargé en bichromate de potassium	Chrome (VI)	Électro flottation	Réacteur continu
[103]	Effluent d'industrie de teinturerie	MES, Couleur et COD	Séparation magnétique	Réacteur continu
[104]	Effluent synthétique chargé en colorant azoïque	Couleur	Décantation	Réacteur continu

Conclusion

Comme nous l'avons signalé plus haut, la littérature est extrêmement abondante sur le sujet et une synthèse exhaustive est inenvisageable et serait, de toutes les façons, fastidieuse pour le lecteur. Après avoir tout de même rappelé le principe de ce procédé, les facteurs influençant, les procédés d'élimination du chrome (VI). De plus nous avons étudié la chimie de l'aluminium et celle du fer utilisés en EC. La chimie de l'aluminium et du fer a permis de connaître les avantages de chaque métal du point de vue mécanisme réactionnel, chaque métal passant par les stades d'oxydation de façon différente. Ce chapitre a également classé les

procédés de traitement en essayant d'éclaircir les points fondamentaux qu'il reste à résoudre afin de justifier notre choix scientifique.

II.4. Etude expérimentale

Introduction

L'objectif principal de cette recherche réside d'une part, à déterminer les principaux facteurs influençant l'élimination des chromates dans les solutions aqueuses, pour évaluer les effets individuels et les interactions. D'autre part, l'étude vise à optimiser le rendement pour une éventuelle mise en oeuvre de ce procédé. Pour atteindre cet objectif, plusieurs paramètres ont été pris en considérations, tels que le potentiel (voltage) appliqué, la concentration initiale en chrome (VI) de la solution, le pH, les matériaux (électrodes) ainsi que le temps d'électrolyse.

Nous nous sommes intéressés à ce polluant métallique par souci des quantités d'eaux usées importantes rejetées par les industries : de tanneries de textiles à titre d'exemple la tannerie de Rouïba à Alger rejette une quantité moyenne estimée à 230000 m³ par an pour un traitement de 2000 peaux par jour.

La concentration minimale admissible pour le Cr(VI) varie selon les instances et les pays, la norme algérienne pour le Cr(VI) elle est de 0,1 à 0,5mg/l pour le Cr(III), elle est de 0,05 à 0,3 mg/l [27].

II.4.1. Description du montage

II.4.1.1. Le réacteur électrochimique

Les réactions d'électrocoagulation sont réalisées en mode discontinu, à l'intérieur d'un bécher. Le réacteur de forme cylindrique de diamètre intérieur de 150 mm et de hauteur 180 mm est posé sur un agitateur IKA-Com bimag Réo dans lequel a lieu l'homogénéisation. Nous avons travaillé à vitesse d'agitation constante de 100 tr/min, vitesse choisie de sorte à ne pas casser les floccs mais suffisante pour avoir un mélange homogène.

Deux électrodes planes et parallèles en aluminium ou en fer y sont placées entre lesquelles circule le polluant à traiter. Les expériences ont été menées sur des solutions synthétiques. Les molécules sont éliminées par les floccs formés des espèces polymériques du métal des électrodes, qui se dissout suite à sa mise sous tension d'un courant électrique, au moyen d'une alimentation électrique stabilisée.

II.4.1.2. L'alimentation stabilisée

L'alimentation stabilisée AFX 2930 SB DC Power supply 2LCD permet de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu avec une intensité et une tension de capacités maximales de 3 A et de 30 V respectivement.

II.4.1.3. Les plaques d'électrodes

Deux matériaux d'électrodes ont été utilisés :

- Un acier doux d'usage courant dont la teneur en carbone est d'environ 0,3% et celle du fer d'environ 99,7%.
- L'aluminium est de type A-U4G, c'est un alliage contenant majoritairement de l'aluminium, avec du cuivre pouvant aller jusqu'à 4% et 1% de magnésium.

Les deux plaques parallèles et rectangulaires d'aluminium, ou de fer sont toutes de dimensions égales avec une longueur de 150 mm et une largeur de 70 mm donnant une surface de travail de $0,01 \text{ m}^2$, ont été préalablement traitées avec un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'homogénéiser celles-ci et d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer ensuite s'effectue le nettoyage avec une solution, mélange d'acide chlorhydrique à 5%, permettant ainsi d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface. Les électrodes sont retirées de la cellule électrochimique, après chaque manipulation d'électrocoagulation.

II.5. Protocol expérimental

- Préparation des solutions :

Les solutions synthétiques de chrome hexa valent sont préparées avec du dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) du diphényle carbazide ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 99%.

La solution mère du chrome hexa valent de concentration à raison de 1g /l est préparée en dissolvant une quantité déterminée de dichromate de potassium dans de l'eau distillée.

Les solutions filles de chrome (VI) de concentration égale à 100mg/l sont préparées par dilution successive de la solution mère du chrome (VI) à 1g/l.

Les expériences d'électrocoagulation ont été entamées, en prenant en considération l'influence de certains paramètres opératoires tels que : densité de courant, conductivité de la solution, pH initial de la solution, temps ceci pour des électrodes en aluminium et en fer.

-Protocole analytique du dosage du chrome (VI)

Le dosage du chrome est réalisé selon un protocole dont le mode opératoire est détaillé en annexe 2. La courbe d'étalonnage (figure II.5) portant l'absorbance en fonction de la concentration en chrome est une droite qui passe par l'origine et qui indique que la loi de Beer-Lambert représentée par l'équation ci-dessous est vérifiée.

$$A = \xi \cdot L \cdot C \quad (\text{II.19})$$

Avec :

A : absorbance, elle est égale au logarithme du rapport de l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident sur l'intensité du faisceau lumineux émergent.

C : concentration du corps absorbant dans la solution (mg/l).

L : épaisseur de la cuve, la cuve utilisée a un centimètre d'épaisseur.

ξ : coefficient d'extinction molaire.

Le spectrophotomètre utilisé est de marque Jenwy et de type UV visible.

Les conditions d'électrocoagulation

Les conditions opératoires auxquelles sont effectuées les différentes expériences sont :

- Concentration initiale $C_0=100\text{mg/l}$,
- Distance inter électrode $D_e= 15\text{mm}$,
- Densité de courant $D_c=50\text{A/m}^2$, variable.
- Conductivité $\chi=2\text{ mS/cm}$, variable.
- Température $T^\circ=\text{ambiante}$,
- Vitesse d'agitation = 100 tr/min
- Temps d'électrocoagulation $t=60\text{ min}$
- $\text{pH}=3, 5,7$ un seul paramètre varie à la fois.

Les échantillons analysés sont prélevés de la cellule électrochimique au moyen d'une pipette. Ils sont ensuite, filtrés sur du papier filtre.

- Analyse du polluant métallique

Le métal a été dosé par le spectromètre d'absorption atomique (Annexe I) au S-diphenyl carbazide (APHA, 2005). Le domaine de linéarité est : (25 à 100 mg/l).

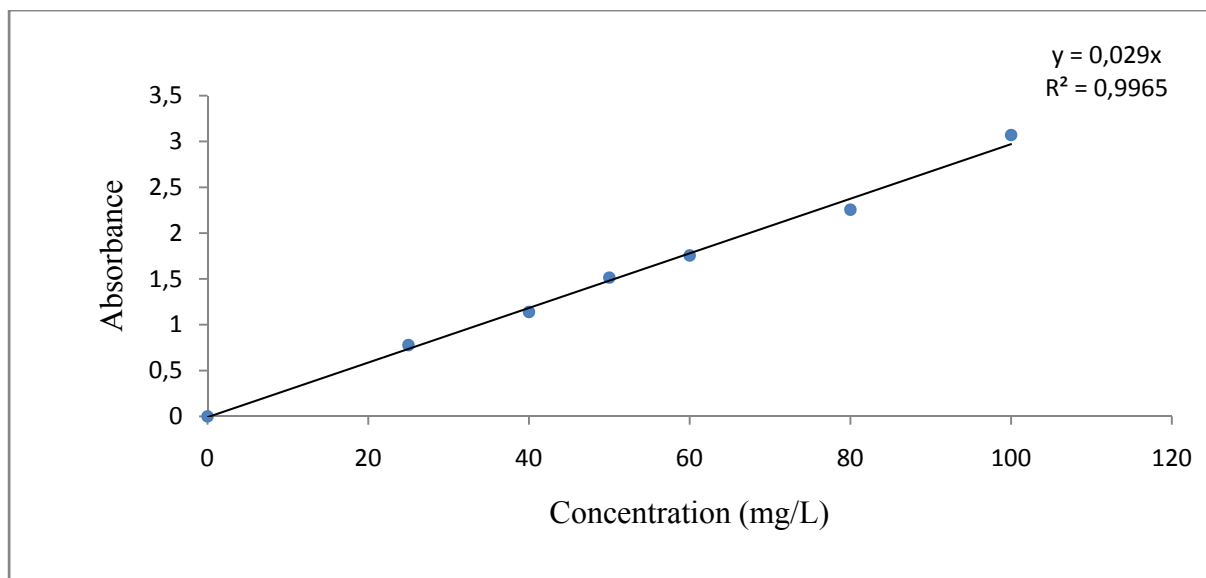


Figure II.5. Courbe d'étalonnage du chrome hexa valent

-Méthodes analytiques

- Mesure du pH et de la conductivité :

La conductivité et le pH de la solution lors des expériences, ont été mesurés en utilisant respectivement un conductimètre CD810 (Radiometer analytical, et un pH mètre profil Line pH197i (WDW). Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1M de HCl ou une solution de Na OH.

La conductivité de la solution a été contrôlée par l'ajout du chlorure de sodium. NaCl est un sel à des concentrations modérées, un coût raisonnable, une conductivité et une solubilité élevée. Il joue aussi le rôle d'un électrolyte support.

- Analyse des indicateurs de la pollution (DCO, turbidité)

Les autres grandeurs telles que la DCO, la turbidité, et les concentrations en chrome VI sont mesurées, après décantation et sur le surnageant clair, après que le pH final soit ramener au pH de floculation correspond au point de présence maximale des hydroxydes du métal [39].

Le schéma représentatif du réacteur de l'électrocoagulation est représenté par la figure II.5.

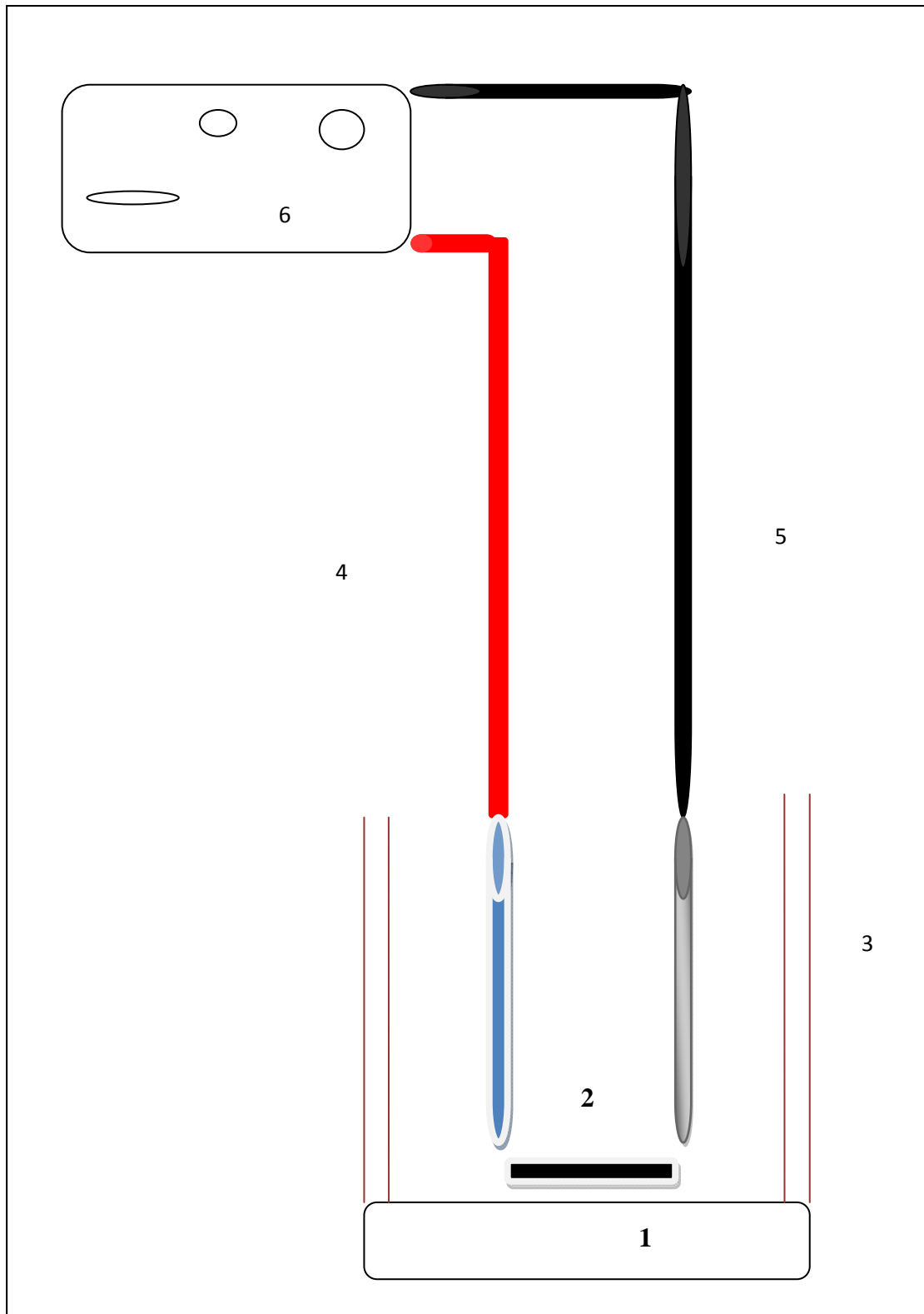


Figure II.6 Montage expérimental de l'électrocoagulation

(1) Agitateur, (2) barreau magnétique, (3) Réacteur électrochimique,
(4) cathode, (5) anode, (6) Générateur de courant

II.6. Interprétation et discussion des résultats :

Ce chapitre rassemble tous les résultats des expériences menées avec différents matériaux d'électrodes de fer et d'aluminium en utilisant quatre combinaisons différentes (Fe/Fe, Al/Fe, Al/Al, Fe/Al) . Les mesures ont concerné le pH, la tension affichée sur la base du courant imposé, les indicateurs de pollution tels que la DCO, la turbidité, et la concentration en chrome VI.

Suite à la présentation des résultats, nous avons fait une analyse de l'énergie électrique consommée pour le traitement.

Le rendement du procédé est donnée par :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.20})$$

C_0 : Concentration initiale (mg/L)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

II.6.1. Influence des paramètres opératoires:

II.6.1.1. Influence du pH initial de la solution:

Les pH initiaux étudiés sont : 3,5,7. Le pH a été ajusté en utilisant des solutions à 0,1M de HCl ou de NaOH.

Les figures II.5. A , B ,C , D nous permettent de suivre l'évolution du taux d'élimination du chrome hexa valent pendant le temps pour différents pH étudiés, traités avec les deux matériaux d'électrodes et aux quatre combinaisons différentes d'anode et de cathode.

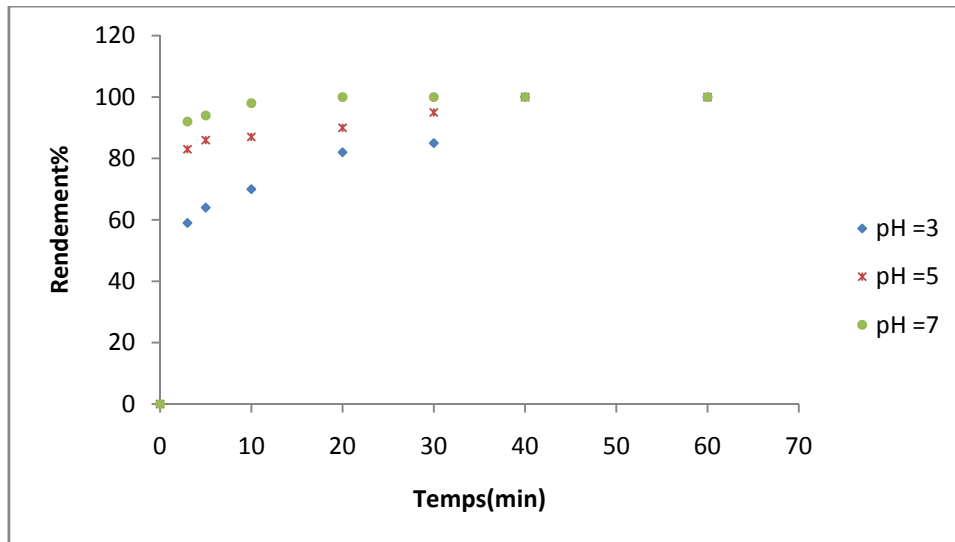


Figure II.7.A : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH (Al/Al, $C_0 = 100\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_c = 50\text{A/m}^2$, $\chi = 2\text{mS/cm}$, $D_e = 10\text{mm}$)

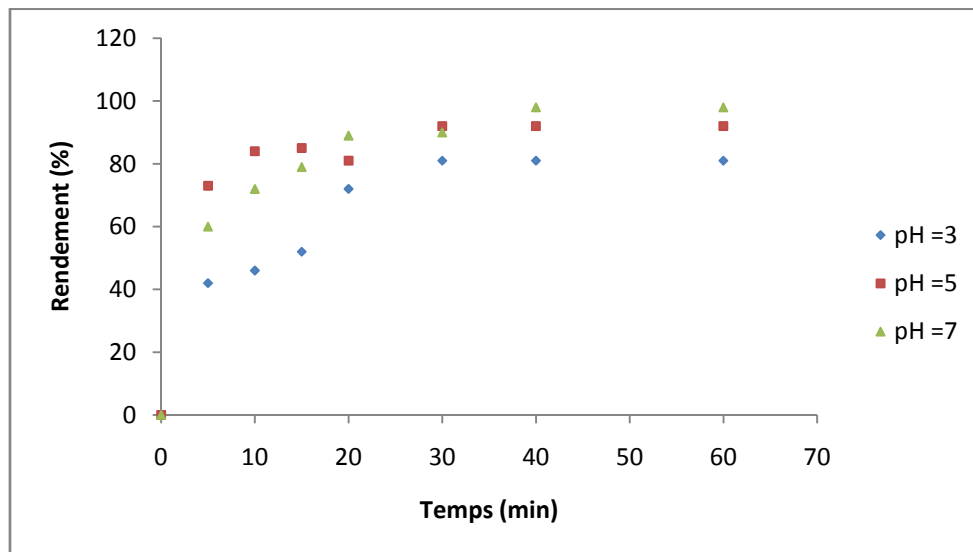


Figure II.7.B : Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH (Fe/Fe, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_c = 50\text{A/m}^2$, $\chi = 2\text{mS/cm}$, $D_e = 10\text{mm}$)

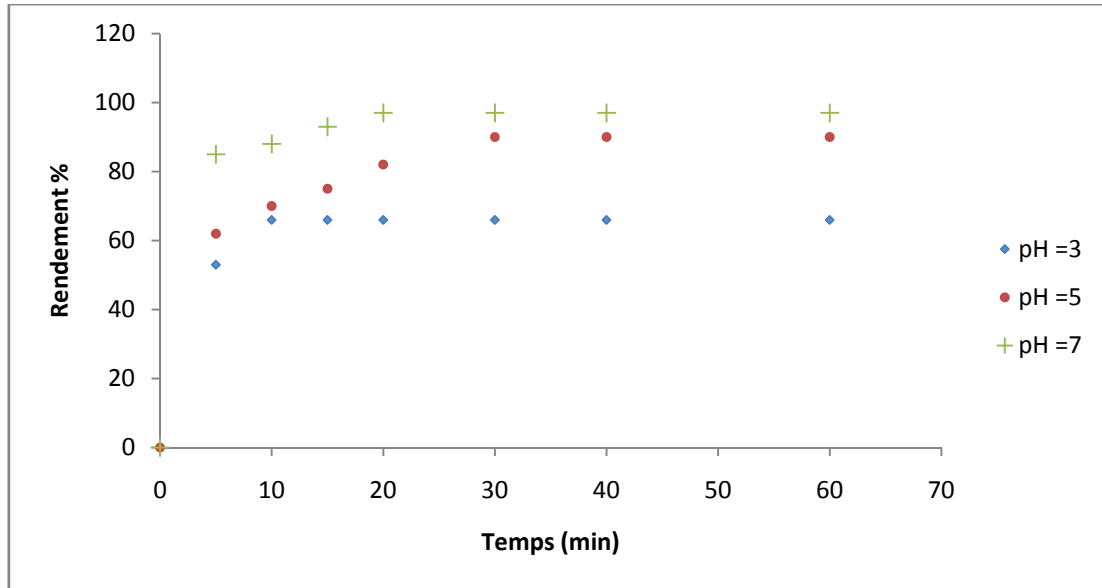


Figure II.7.C. Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps pour différentes valeurs de pH (Al/Fe, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_c = 50\text{A/m}^2$, $\chi = 2\text{mS/cm}$, $D_e = 10\text{mm}$)

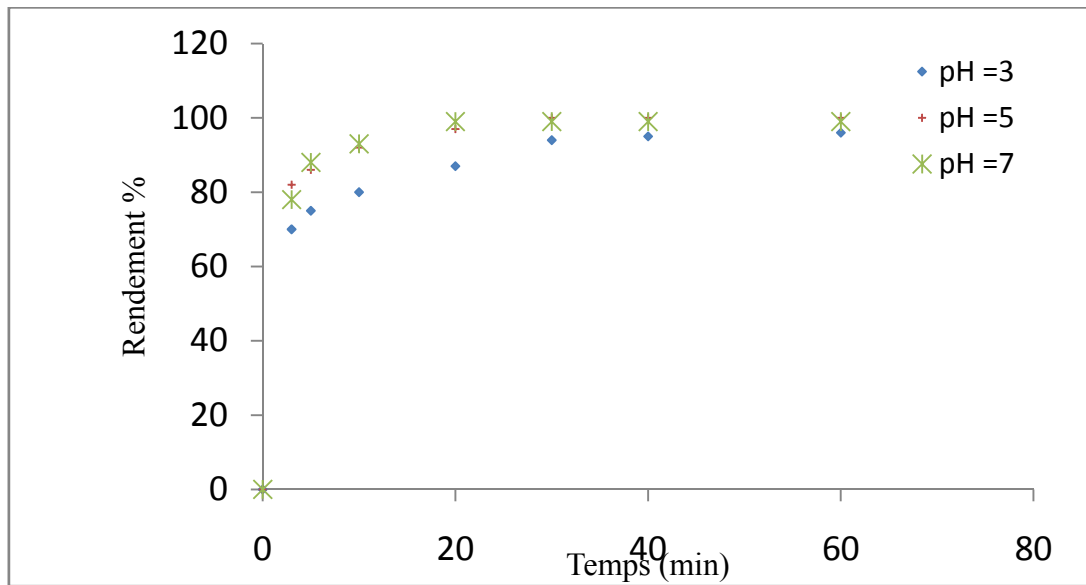
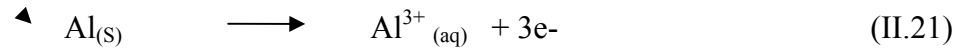


Figure II.7.D. Evolution du rendement du Cr(VI) en fonction du temps (Fe/Al, $C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_c = 50\text{A/m}^2$, $\chi = 2\text{mS/cm}$, $D_e = 10\text{mm}$)

Lors du passage du courant à travers les électrodes, il se produit inévitablement une oxydation à l'anode (la perte d'électrons) ainsi qu'une réduction à la cathode (gain d'électrons) [72]. Il est à noter que le type de métal sélectionné lors de la conception d'électrodes peut avoir une influence notable sur les demi-réactions d'oxydoréduction qui se produit dans la cellule.

La principale demi réaction d'oxydation qui se produit lors de l'utilisation d'une anode d'aluminium est celle de la production de cations métalliques multivalents dans le milieu aqueux.



Les ions hydroxyles proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent.

Les résultats, montrent clairement que pour la valeur la plus élevée de pH=7 nous obtenons un rendement de 99% après 60 min de traitement avec l'électrode (Fe/Al) et 91% avec la combinaison (Al/Al). Cette différence de rendement peut s'expliquer par le fait que lors du traitement avec l'électrode (Fe/Al) dans le cas de l'anode de fer lorsque le pH de la solution devient acide, l'oxydation du fer ferreux (Fe II) en fer ferrique (Fe III) diminue, et donc l'enlèvement du polluant métallique diminue.

Pour des electrodes en fer



Cathode (réduction):



Co – précipitation :

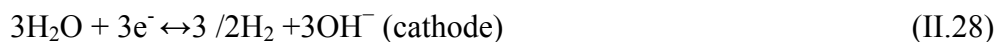


Dans le cas d'anode d'aluminium, à un faible pH, tels que 2-3, espèces de monomères cationiques Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ prédominent.

Quand le pH est compris entre 4 et 9, l' Al^{3+} et les ions OH^- générés par l'électrode réagissent pour former des diverses espèces de monomères tels que $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ et les espèces polymérisées telles que $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, et $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$. Ces espèces se transforment finalement en un élément insoluble amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ par le biais de la cinétique de polymérisation/précipitations des complexes.

La formation de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est donc optimale dans la gamme de pH 3-9 [28].

Pour des électrodes en aluminium :



Afin de mieux percevoir les différences du taux de rendement, nous avons consigné sur le tableau II-3 les différentes valeurs de rendement lors de l'électrocoagulation pour les différents traitements (combinaisons).

Tableau II. 2. Résultats finaux de l'élimination du Cr(VI) pour t = 60min.

Matériau d'électrodes (A/C)	Al / Al	Fe / Fe	Al / Fe	Fe / Al
Rendement %	93,2	97	82	99

On peut conclure d'après l'analyse de ces résultats qu'un pH de valeur égale à 7 serait recommandé pour effectuer le processus d'électrocoagulation.

Le rendement d'élimination du chrome hexa valent est donc meilleur pour l'électrode Fe-Al.

II.6.1.2. Effet de la conductivité :

La conductivité a été étudiée pour les valeurs 2, 4 et 6 mS/cm elle est ajustée par l'ajout du chlorure de sodium, lequel n'influe pas sur le pH initial de la solution. L'évolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité est représentée par les figures II.7 A ,B,C et D.

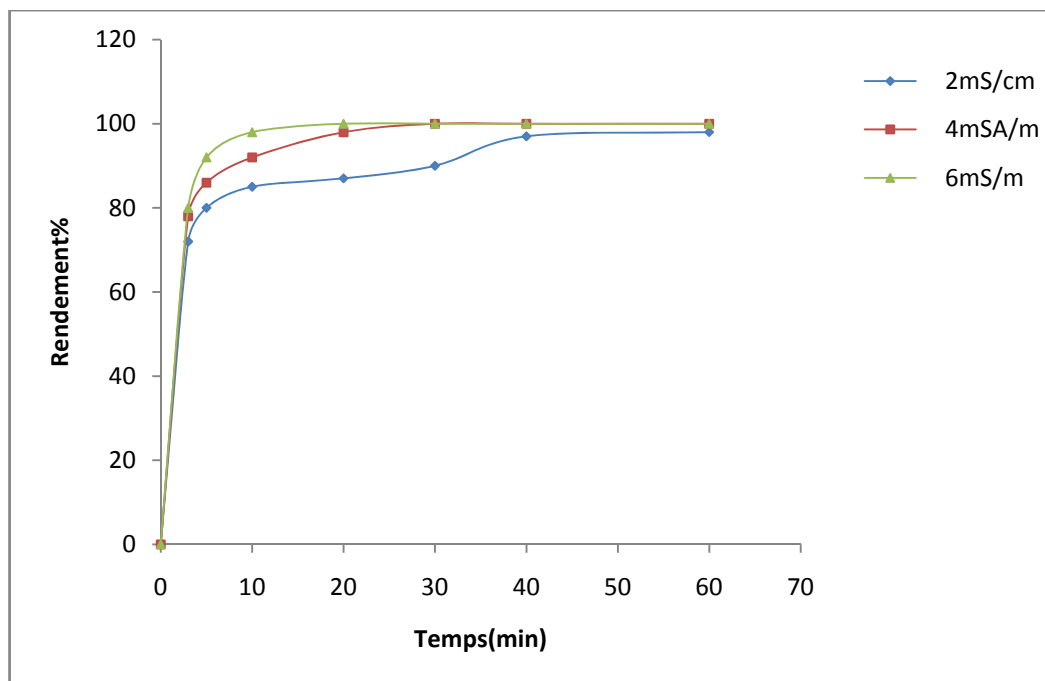


Figure II.8.A. Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, Al/Al)

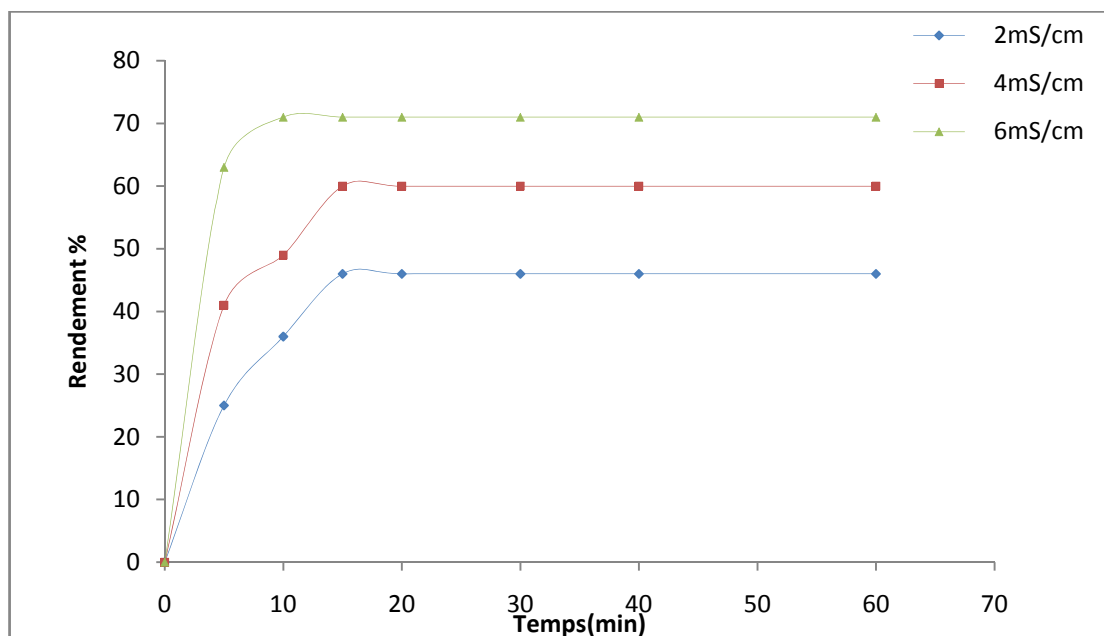


Figure II.8.B. Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, $\text{pH} = 7$, Fe/Fe)

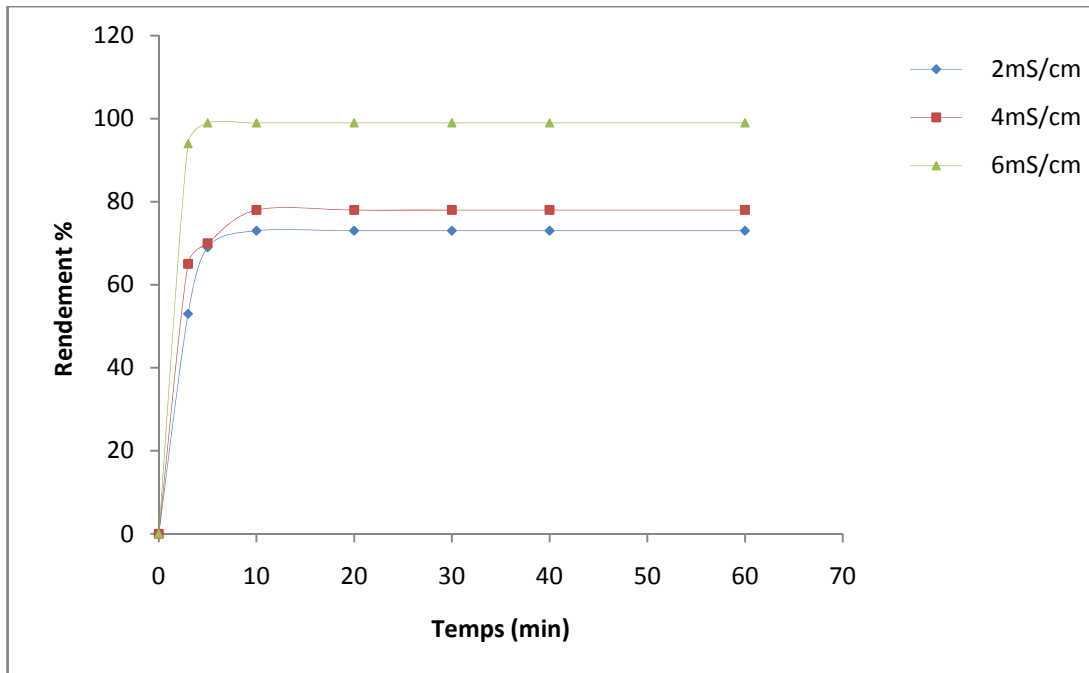


Figure II.8.C. Variation du rendement en fonction du temps
 ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, Al /Fe)

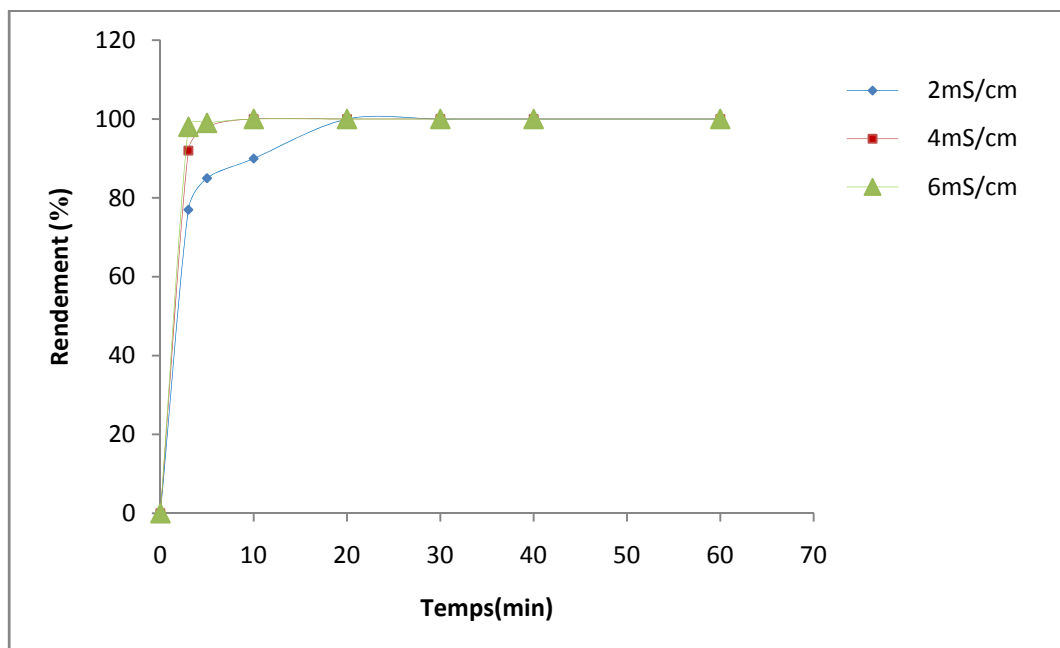


Figure II.8.D. Variation du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de conductivité ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, Fe/Al)

D'après les représentations de l'évolution du taux de rendement en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes valeurs de conductivité nous remarquons que plus la conductivité est élevée plus le rendement est meilleur ce qui veut dire que la conductivité joue en faveur de la réduction de l'énergie consommée.

II.6.1.3. Influence de la densité de courant :

L'effet de la densité de courant sur le taux d'électrocoagulation, a été étudié en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Les densités de courant étudiées sont les suivantes : 25, 50, 75A/m².

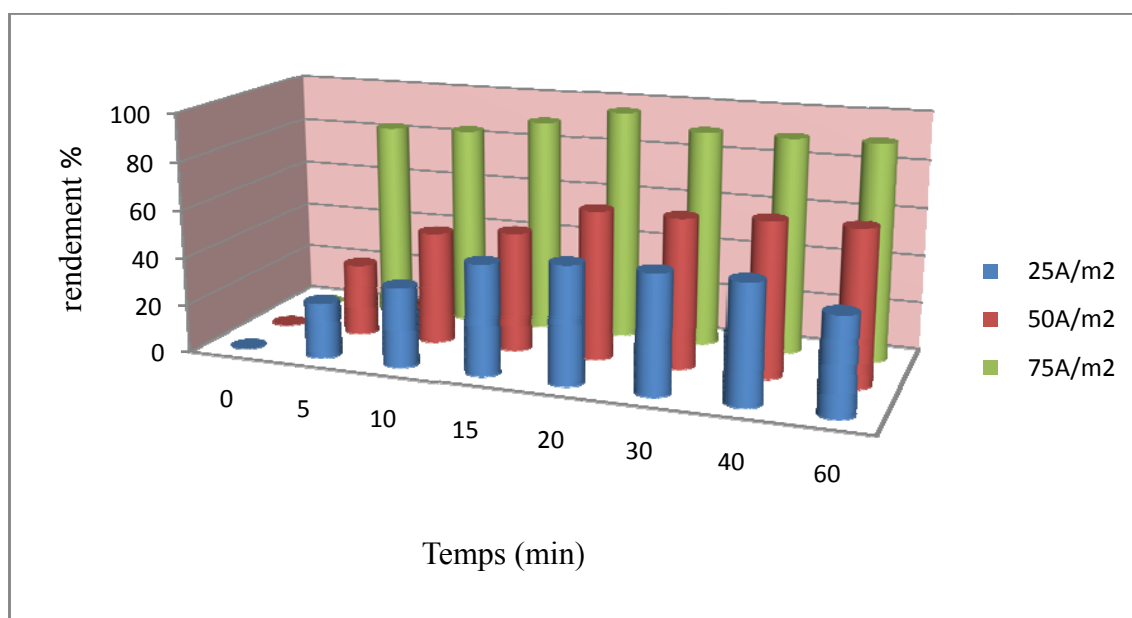


Figure II.9 A. Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de densité de courant ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $D_e = 10\text{mm}$, $\chi = 6\text{mS/cm}$)

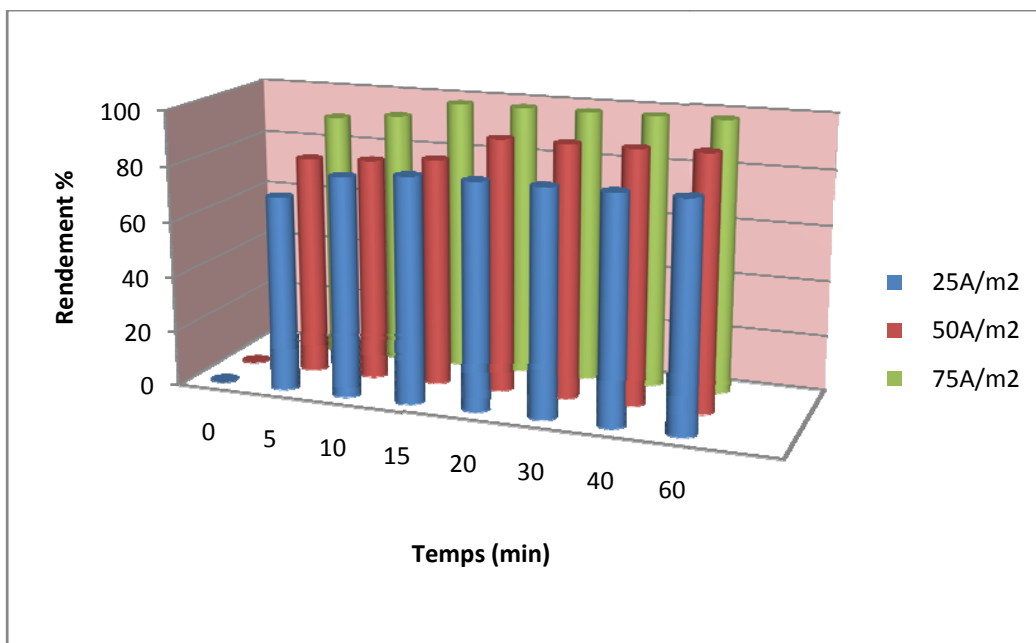


Figure II. 9.B. Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de densité de courant ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, $\chi = 6\text{mS/cm}$)

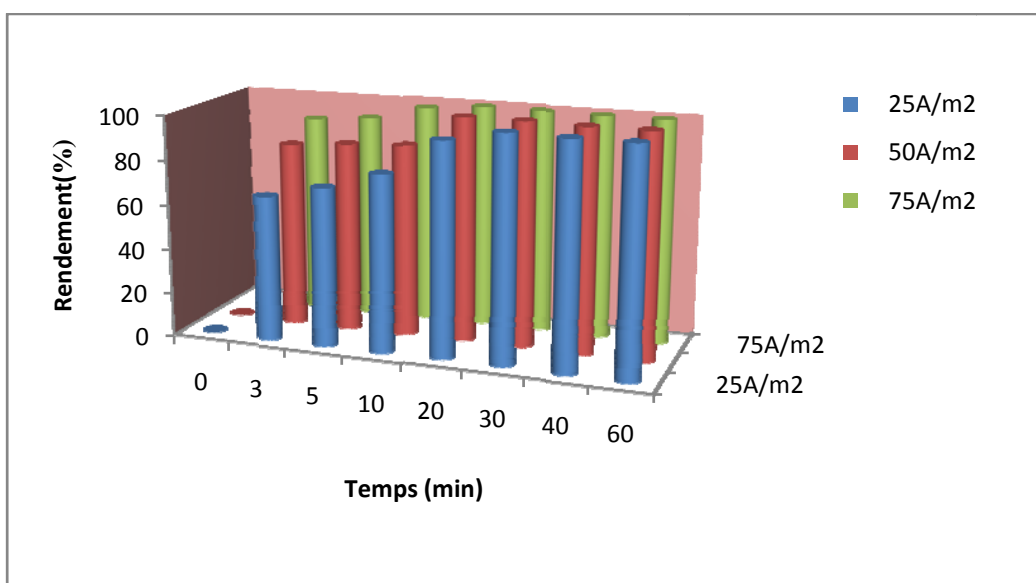


Figure II. 9.C. Evolution du rendement en fonction du temps pour différentes valeurs de densité de courant ($C_0 = 100\text{mg/L}$, $D_C = 75\text{A/m}^2$, $D_e = 10\text{mm}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $\chi = 6\text{mS/cm}$)

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.8 A,B,C et D Ils montrent l'évolution du rendement de l'élimination du Cr(VI) au cours du temps pour différentes densités de courant.

Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant.

Pour ces quatre figures on constate que la quantité de métal dissoute est proportionnelle à l'augmentation de la densité de courant c'est-à-dire la dissolution d'électrode de fer et d'aluminium augmente elle ce traduit par la libération d'ions Al^{3+} et Fe^{3+} et la formation de $Al(OH)_3$ et $Fe(OH)_3$. Ces flocons d'hydroxyde d'aluminium et de fer agissent comme adsorbant pour les ions métalliques provoquant une augmentation du pH donc une co-précipitation.

Ceci est en accord avec la loi de Faraday qui stipule que lorsque la densité de courant augmente, la quantité d'ions métalliques produite au niveau des électrodes augmente. En conséquence, il en résulte une augmentation de la production de flocs et ceci entraîne une amélioration du traitement. Ce qui veut dire que une haute densité de courant générera une quantité significative de flocs, qui vont capter les molécules du polluant métallique et amélioreront le taux d'électrocoagulation [73].

Tableau II.3. Résultats finaux du rendement pour $D_c = 75A/m^2$

Matériau d'électrode (A/C)	Al / Al	Fe / Fe	Al / Fe	Fe / Al
Rendement(%)	91,3	90,5	92,5	99,2

II.7. Etude du traitement de la turbidité et de la DCO

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières (minérales ou organiques) en suspension finement divisées.

Nous allons voir comment la turbidité évolue en fonction du pH du milieu.

Pour les deux électrodes étudiées et quelles que soient les valeurs des densités de courant la DCO diminue de façon régulière avec le temps de traitement. Plus la densité de courant appliquée est élevée et plus cette valeur résiduelle de DCO est atteinte rapidement.

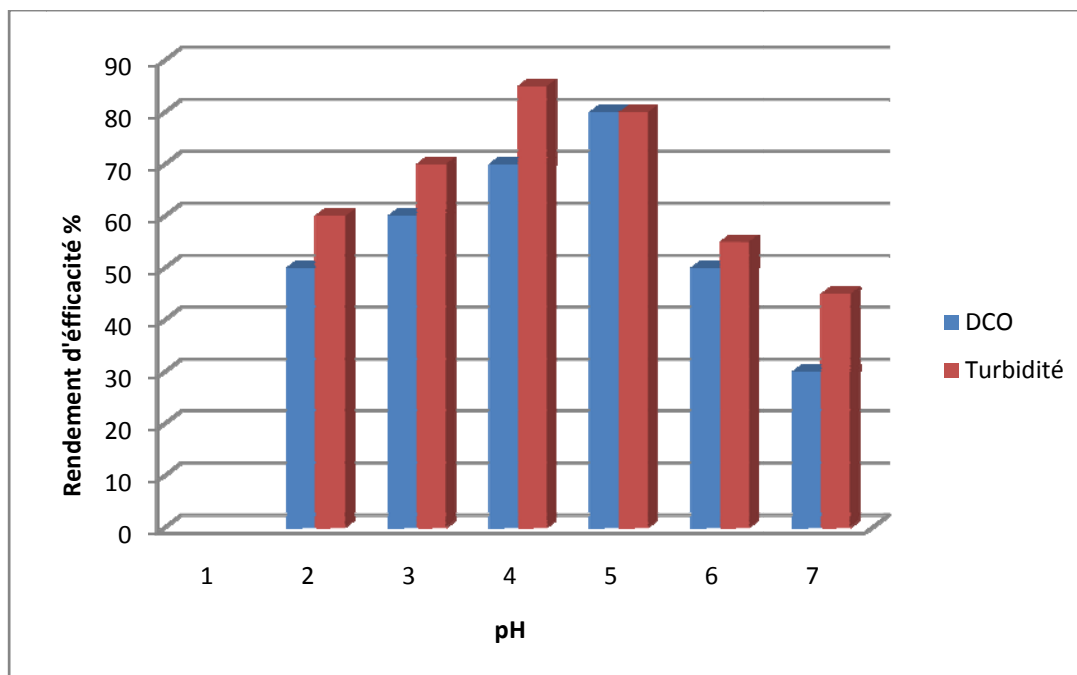


Figure II .10 Evolution du rendement en fonction du pH

Dans cette expérience les échantillons prélevés ont fait l'objet d'une mesure de (turbidité) juste après leur prélèvement dans le but d'étudier qualitativement la variation de la turbidité. L'efficacité d'abattement de DCO (*Figure II.10*) augmente très rapidement en fonction du pH. La DCO et la turbidité se stabilisent en fonction du pH à une valeur d'environ 80% indépendamment de la densité de courant. En conséquence, les objectifs d'élimination fixés précédemment peuvent être atteints par les différentes valeurs de densité de courant.

Néanmoins, le temps nécessaire d'électrocoagulation pour atteindre une efficacité d'abattement de DCO $Y_{DCO} > 70\%$, passe de 38 minutes à 9 minutes lorsque la densité de courant augmente de $25A/cm^2$ à $75 A/cm^2$.

En ce qui concerne la turbidité elle augmente significativement, signifiant ainsi que la solution devient de plus en plus turbide en fonction du temps. Ceci est probablement dû à l'épaisseur du floc qui devient importante et favorise son entraînement par le courant du liquide. En conséquence, il existe une durée d'électrolyse optimale pour le traitement par électrocoagulation.

Ces observations ont été constatées de nombreuses fois pour différentes études. Nous citons par exemple des effluents textiles traités avec des électrodes en fer ou en aluminium [73] et des effluents de tannerie traités avec des électrodes en fer [71].

II.8. Consommation d'énergie et consommation d'électrodes :

Le processus d'électrocoagulation tel que développé dans le cadre de cette étude, est peu énergivore. Afin d'enclencher le processus électrolytique de la cellule pour le traitement d'une eau synthétique dopé en Cr(VI) le traitement le plus approprié à cette problématique est un réacteur électrochimique doté de deux électrodes (A/C) respectivement (Fe/Al), une intensité de courant de 0,2A est appliquée le voltage induit lors du processus électrolytique est de 4volts. Sachant cela, il est possible de déterminer la consommation énergétique de l'électrode (Fe/Al) par m³ d'eau traitée qui est déterminée par l'équation suivante : [106]

$$C_{\text{énergie}} = \frac{UIt}{v} \quad (\text{II.30})$$

$C_{\text{énergie}}$: La consommation énergétique en KWh/m³

U : Le voltage dans la cellule en volt

I : Le courant en Ampère

t : Le temps d'électrolyse (min)

v : Volume de la solution (ml)

Nous avons tenté de calculer la valeur de l'énergie consommée lors du procédé d'électrocoagulation aux conditions optimales. Nous avons obtenus une valeur de :

$$\text{Consommation énergétique} = 50 \text{ KWh/m}^3$$

Efficacité du courant :

Il est possible d'estimer l'efficacité du courant donnée par l'équation (II.31)

$$\varnothing = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{thé}}} \times 100 \quad (\text{II.31})$$

La quantité de fer produite, évaluée sur une base expérimentale est déterminée. Il est maintenant possible de comparer cette valeur avec celle calculée théoriquement à partir de la loi de Faraday.(eq.II.32)

$$\Delta M_{\text{thé}} = \frac{Mit}{nF} \quad (\text{II.32})$$

Avec :

M : Masse moléculaire d' Al est de Fer (g/mol).

F : Constante de faraday (96487C/mol).

n : Nombre d'électron .

I : Intensité du courant (A).

t : Temps d'électrolyse (min).

Il est possible d'estimer la quantité d'Al et de Fer produite expérimentalement en se basant sur la différence de la masse avant et après l'expérience. La quantité d'énergie spécifique calculée en fonction de la masse des électrodes consommée est calculée par l'équation (II.33) [106] :

$$S_{ecc} = \frac{n.F.U}{M.\varphi 3,6.10^3} \quad (II.33)$$

Couts opérationnels :

La consommation d'énergie et la consommation des électrodes sont des paramètres économiques très importants dans le processus d'électrocoagulation. Ils sont prises en considération dans le calcul du cout de fonctionnement soit en \$ par litre d'eau traité ou \$ par quantité d'ions éliminés. les autres couts tels que la main d'œuvre, l'entretien, et autres dispositions sont supposées fixes et ne sont pas incluses dans les calculs [89].

$$\text{Cout opérationnel} = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{électrodes}} \quad (II.34)$$

$$C_{\text{électrode}} = \frac{ITM}{nFV} \quad (II.35)$$

Les variables a et b sont obtenus du pris du marché Algérien et il est comme suit :

a : prix de l'énergie électrique 0,04 US\$/KWh.

b : prix du matériel de l'électrode 1,7US\$/Kg pour l'Al

Conclusion:

Les expérimentations décrites dans ce chapitre nous ont permis d'étudier les cinétiques de la demande chimique en oxygène DCO et la turbidité en fonction du pH.

Cela nous a permis de déterminer les valeurs minimales de polluants atteintes au cours de nos différents traitements. Les résultats suivants ont été obtenus :

- Pour un temps d'électrocoagulation donné, l'efficacité d'élimination augmente significativement avec l'augmentation de la densité de courant. Ces deux constatations montrent clairement que le paramètre clé qui conditionne l'électrocoagulation est la quantité d'électricité ($q = it$).
- La DCO, la turbidité, et la concentration en chrome hexa valent diminuent en fonction du temps. Cette baisse est d'autant plus importante quant la densité de courant est élevée.
- Le chrome hexa valent a été totalement éliminé lorsque nous avons utilisé des électrodes en fer (anode)- Al (cathode) ceci veut dire que le traitement avec des électrodes en aluminium est moins performant et économique que le traitement avec des électrodes en fer.
- L'estimation énergétique nous permet de prédire une consommation énergétique de 50 kWh/m³ en travaillant aux faibles densités de courant.

En égard de ce qui précède, l'électrocoagulation est considérée comme une technique fiable de traitement d'eaux usées industrielles contenant des métaux lourds mais la consommation électrique et celle des électrodes sacrificielles qu'il faut remplacer régulièrement constitue le principal facteur limitant l'efficacité du procédé mis en jeu. Cependant il est intéressant de poursuivre l'étude pour faire un autre traitement utilisé pour les métaux solubles.

Chapitre III

Procédé d'adsorption

SUR CHARBON ACTIF

Introduction :

Dans le chapitre II nous avons examiné l'élimination du chrome VI par électrocoagulation. Ce procédé a montré une excellente efficacité puisque les taux d'élimination avoisinent les 100 % avec une durée de l'ordre de 60 minutes. Toutefois, ce procédé reste assez onéreux dans la mesure où les électrodes de fer et d'aluminium coûtent chères.

C'est pour cela que nous avons pensé à étudier un autre procédé utilisé pour les métaux solubles (chrome hexa valent) en l'occurrence, l'adsorption sur charbon actif, qui permet de réduire considérablement l'utilisation des électrodes.

III.1. Principe et présentation du procédé :

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : [47]

➤ L'adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés. Les procédés les plus utilisés se résument en l'activation chimique et l'activation physique.

a)Activation physique

L'activation physique consiste en une carbonisation suivie d'une oxydation à haute température. Elle s'effectue sous atmosphère oxydante (CO_2 , air, vapeurs H_2O et $650 < T < 900^\circ\text{C}$).

b)Activation chimique

L'activation chimique met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique, H_3PO_4 , catalyseurs d'oxydation KI, favorisant la déshydratation de la matière suivie d'une carbonisation (pyrolyse sous atmosphère inerte) entre 400 et 600°C.

a) Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH), carbonyles (Ar-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [48].

b) Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [49]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse.

Notons Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption tableau III.1 : Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

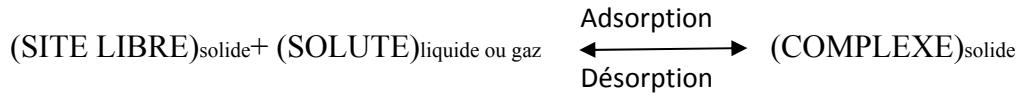
Tableau III. 1 : Répartition des pores d'un adsorbant [50]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Micropores	<2	0, 2-0, 6	400-900
Mésopores	2-50	0, 02-0, 1	20-70
Macropores	>50	0, 2-0, 8	0, 5-2

III.2. Equilibre d'adsorption désorption

La sorption d'un composé chimique (organique ou minéral) à la surface d'un solide

(sol,charbon actif, zéolithe, oxyde métallique, résidus divers) est un équilibre entre une réaction d'adsorption et la réaction inverse de désorption, qui peut être schématisé par :



Par suite, la sorption peut être caractérisée par une constante d'équilibre standard (K_0) et par des constantes de vitesse d'adsorption (k_{ads} ou k_1) et de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k_{-1}). Comme toute réaction chimique, la variation d'enthalpie libre en cours de réaction (ΔG) est la différence entre l'enthalpie libre des produits (G_{complexe}) diminuée de la somme des enthalpies libres des réactifs ($G_{\text{site libre}} + G_{\text{soluté}}$), aux coefficients stoechiométriques près. Elle peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{complexe}}}{a_{\text{site libre}} \cdot a_{\text{soluté}}} \right) \quad (\text{III.1})$$

Négative en début de réaction, ΔG devient nulle quand l'équilibre est atteint et ΔG^0 peut être alors exprimé par l'équation III.2.

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_0 \quad (\text{III.2})$$

Quand $\Delta G^0 < 0$ (ce qui implique $K_0 > 1$), la réaction est spontanée.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre standard ΔG^0 est encore la différence (équation 2) entre les énergies d'activation des réactions d'adsorption (E_1) et de désorption (E_{-1}). L'énergie d'activation est elle-même reliée à la constante de vitesse (k) de la réaction par la loi de ARRHENIUS (équation III.4).

$$\Delta G^0 = E_1 - E_{-1} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Et } k = D \cdot e^{-E/RT} \quad (\text{III.4})$$

Les équations (1), (2) et (3) permettent d'établir la variation d'enthalpie libre standard qui s'écrit sous la forme (5) [51].

$$\Delta G^\circ = RT \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) \quad (\text{III.5})$$

Et par la suite

$$K_0 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{III.6})$$

III.3. Approche expérimentale (isothermes de sorption)

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e , en mol.kg⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e , en mol.L⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou unités dérivées).

La relation obtenue est appelée « isotherme d'équilibre » à condition que l'expérience soit effectuée à température constante.

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) \quad (\text{III.7})$$

q_e : Quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

V : volume de solution (L).

C_e : Concentration finale d'adsorbant à l'équilibre (mg/L).

m : masse de adsorbant (g).

C_0 : concentration initiale d'adsorbant (mg/L).

Plusieurs auteurs, dont [51] ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de [52] et, plus récemment, de [53] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. La figure III.1 représente les différentes formes d'isothermes.

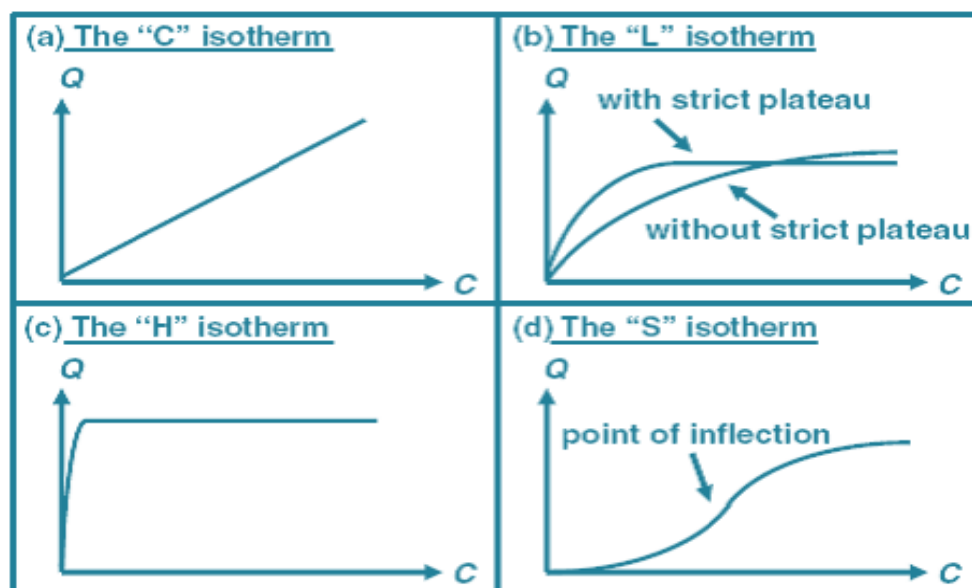


Figure III.1: classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

III.4. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

De très nombreuses publications sont parues depuis le début du 20ème siècle et sont toujours produites. Il serait utopique d'en faire une étude bibliographique exhaustive. Seules quelques synthèses et travaux récents ont été pris en compte dans ce travail.

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, et Tempkin)

a) Modèle de FREUNDLICH

Le modèle simple et empirique de Freundlich [54]; est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{III.8})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (\text{III.9})$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimée en mg.L^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est mg.L.g^{-1} .

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

b) Modèle de LANGMUIR

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [55].

Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 définie ci-dessous (équation III.10).

$$K^0 = (a_{complexes})_{eq} / (a_{siteslibres})_{(éq)} \cdot (a_{soluté})_{(éq)} \quad (III.10)$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation devient :

$$K = \frac{q_e}{C_r(q_m - q_e)} \quad (III.11)$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.12)$$

K_L , constante d'équilibre de Langmuir

θ , taux de recouvrement

Quand q_e et q_m sont exprimées en $mg.g^{-1}$ et C_e en $mg.L^{-1}$, la constante K_L est exprimée en $L.mg^{-1}$. Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation III.13) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro [56].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (III.13)$$

c) Modèle de Tempkin

L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur de l'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich).

Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln (C_e) \quad (III.14)$$

Tableau III.2: Principaux modèles d'isothermes d'équilibre [58]

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Freundlich	$q_e = k_f C_e^n$	$\log (q_e) = \log (K_f) + n \log (C_e)$	Log q_e fct(log C_e)
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m}$	1/ q_e fct 1/ C_e
Tempkin	$Q_e = \frac{RT}{K_L} \log (C_e)$	$Q_e = B_1 \ln A + B_1 \ln C_e$	Q_e fct C_e

III.5. Les différents processus de transport dans les adsorbants (mécanisme d'adsorption)

Introduction

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes Figure III.2.

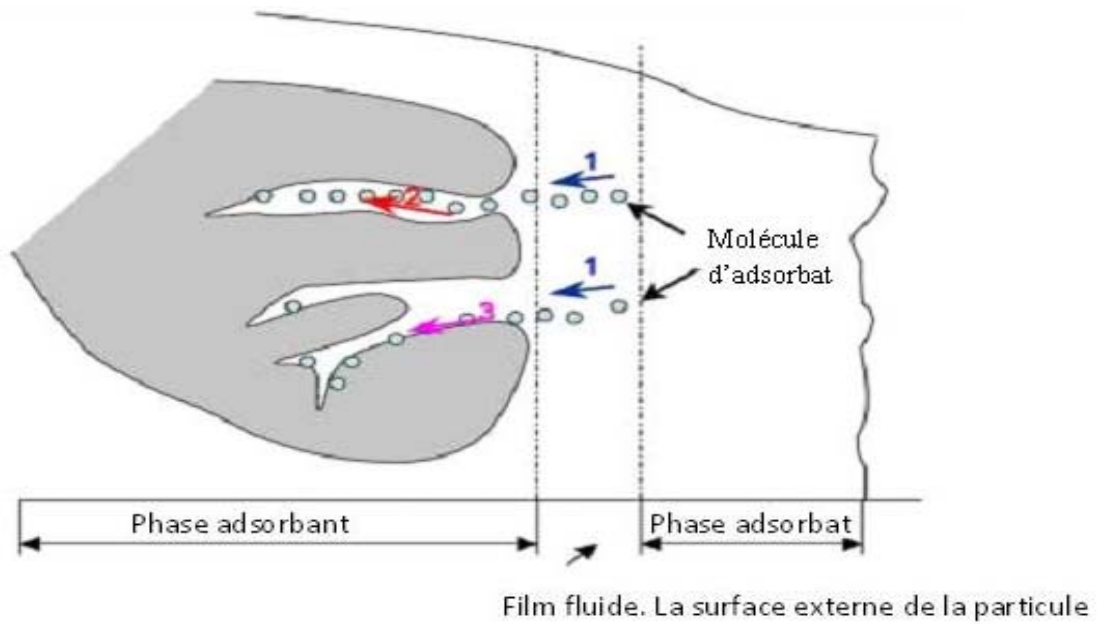


Figure III.2.: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :
 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface, phénomènes d'adsorption [59]

III.5.1. Transfert de masse externe (diffusion externe)

qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

Si on exclut le transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- ✚ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe »,
 - ✚ La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »
 - ✚ La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».
- Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [60] considèrent que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

III.5.2. Etape dite de « diffusion externe »

L'expression cinétique ci-dessous (équation III.15) suivante est très souvent citée et utilisée pour modéliser la diffusion externe pour tout transfert de soluté d'une phase liquide vers une autre phase, notamment solide :

$$-\frac{dC_t}{dt} = K \left(\frac{a}{V}\right) (C_t - C_e) \quad (\text{III.15})$$

C_e , concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg/L)

a : aire de l'interface solide/liquide (m^2)

V : volume de solution (m^3)

K : constante

La forme intégrée est

$$\ln \left[\frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} \right] = K \left(\frac{a}{V}\right) \cdot t = K' \cdot t \quad (\text{III.16})$$

Un simple tracé de $\ln [(C_0 - C_e)/(C_t - C_e)]$ en fonction du temps de réaction devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction

D'après [61] ; une expression similaire exprime l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide par l'équation suivante

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{(1+m_s K_L)} + \left[\frac{m_s K_L}{1+m_s K_L} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(1+m_s K_L) \cdot k_f S_s \cdot t}{m_s K_L} \right] \quad (\text{III.17})$$

$m_s = m/V$ = concentration en adsorbant ($mg \cdot L^{-1}$)

K_L : constante de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$)

S_s : aire spécifique de l'adsorbant (m^2/m^3)

k_f : coefficient de transfert externe ($m \cdot min^{-1}$)

Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le système expérimental est bien agité.

III.5.3. Etape dite de « diffusion intra-particulaire »

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intra particulaire s'appuient généralement sur des travaux de [62] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbat (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t_{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k).

Ces auteurs ont également établi plusieurs relations entre la valeur de k et les paramètres expérimentaux, notamment : [62]

$$\frac{k}{c_0^{(1/2)}} = Cte \quad (III.18)$$

$k^{(1/2)}$ Vs $(1/d^2)$ est une droite (avec d :diamètre des particules d'adsorbant),
 k est indépendant de la concentration en adsorbant.

III.5.4. Bases du modèle de WEBER et MORRIS

Le modèle de Weber et Morris prend ses bases dans des travaux plus anciens, particulièrement ceux de [63].

a)Approche théorique de BOYD et collaborateurs

Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire repose sur une approche théorique développée, entre autres, pour des particules sphériques d'adsorbant. Cette approche a été reprise dans la littérature récente par plusieurs auteurs [64].

L'équation générale (réécrite avec nos symboles) est de la forme :

$$F_t = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \left[\left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{z=1}^{\infty} \left(\frac{1}{z^2} \right) \exp \left(\frac{-z^2 \pi^2 D.t}{R_a^2} \right) \right] \quad (III.19)$$

z : nombre entier

D : coefficient de diffusion effective ou « diffusivité »

R_a : rayon du solide adsorbant supposé sphérique.

Approches simplificatrices du modèle de BOYD et collaborateurs

b) Expressions simplifiées

Conformément aux travaux de WEBER et MORRIS , l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$C_t = C_0 - k_w \cdot t^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (\text{III.20})$$

ou

$$q_t = \left(\frac{V}{m}\right) k_w t^{\left(\frac{1}{2}\right)} \quad (\text{III.21})$$

k_w : constante (ou coefficient) de Weber

III.4.5. Etape dite de « réaction de surface »

Ce sont les expressions développées dans notre approche cinétique globale ou des expressions similaires qui sont retrouvées le plus souvent dans la bibliographie.

a) Expression de pseudo-premier ordre

L'expression de pseudo-premier ordre, toujours citée, est de la forme [67]

$$+ \frac{dq_t}{dt} = k_{lappl} \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III.22})$$

L'expression (31) est celle d'une cinétique de pseudo-premier ordre global pour la réaction d'adsorption, avec un ordre partiel 1 par rapport à la concentration en sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté en solution. C'est donc une expression proche de l'équation (32) (avec $\beta = 1$ et $q_m = q_e$), en négligeant la réaction de désorption.

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également Propose [68].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_f \cdot t \quad (\text{III.23})$$

b) Expression du pseudo-second ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-second ordre [69].

$$+ \frac{dq_t}{dt} = k_{2app}(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.24})$$

Cette expression est celle d'une cinétique de pseudo 2ème ordre global pour l'adsorption, avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et ordre partiel 0 par rapport au soluté. C'est donc une expression proche de l'équation (32) (avec $\beta = 2$ et $q_m = q_e$), en négligeant la réaction de désorption.

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires [70]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \left[\frac{1}{k_{2app}(q_e)^2} \right] \quad (\text{III.25})$$

Conclusion

Dans cette présente étude, nous avons présenté un bref aperçu sur l'adsorption qui constitue une alternative particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit de traiter des effluents aqueux métallique. En fait, l'objectif de nos travaux est l'étude de la faisabilité du traitement d'adsorption du chrome VI sur le charbon actif, c'est pourquoi, nous accordons notre attention à l'application de modèles classiques telles que les isothermes d'équilibre décrites par les équations de Freundlich et de Langmuir et Temkin les modèles cinétiques (de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et de diffusion extra et intra granulaire).

Les calculs des coefficients de transfert de matière et des coefficients de diffusion intra particulaire ainsi que les constantes de vitesse de diffusion seront abordés dans la expérimentale de notre étude. L'évolution des différentes constantes déterminées en fonction des différents paramètres de fonctionnement tels que la concentration initiale en adsorbant concentration en adsorbant, le pH et la température du milieu sera également examinée.

Dans la suite de cette étude théorique, nous citerons les principaux travaux antérieurs sur l'adsorption du chrome VI.

Tableau III.3.Synthèse des travaux antérieurs relatif à l'adsorption du Cr (VI)

Types d'adsorbant	Paramètres étudiés	Références
Charbon actif de coquille d'arachide	Température, pH, temps de contact, concentration initiale.	[78]
Charbon actif de coquille de crevette	pH, temps de contact, concentration initiale.	[84]
Charbon actif de Lignin	pH, temps de contact.	[80]
Charbon actif de noix de coco	Concentration initiale.	[81]

III.5. Etude expérimentale

III.5. 1. Introduction

Ce chapitre, sera donc consacré à l'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur un charbon actif commercial. Nous présentons en premier lieu, le matériel et les procédures expérimentales utilisées pour réaliser les expériences d'adsorption. En second lieu, les résultats des essais expérimentaux de l'adsorption du chrome hexa valent sur le charbon actif de pin en mode discontinu seront exposés et discutés en examinant l'influence de divers paramètres opératoires sur le procédé d'adsorption. L'exploitation des résultats obtenus permettra la détermination du type d'isotherme d'adsorption et de mettre en évidence le mécanisme de transfert du chrome (VI).

III. 5.2. Matériel et méthodes

a) Adsorbant

Le matériau d'origine sur lequel nous avons travaillé est un charbon actif e grains à partir de granulés de diamètre égale à 1mm.

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption du chrome (VI) sur l'adsorbant charbon actif nous avons jugé utile de caractériser cet adsorbant. Les analyses élémentaire et structurale ont été réalisées au laboratoire d'analyses du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

les propriétés et les caractéristiques de l'adsorbant sont déterminées par:

- Spectroscopie Infrarouge.
- Microscope électronique à balayage.

b)- pH_{ZPC} (Zéro point charge)

Le point de charge nulle pH_{pzc} est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par [59] pour déterminer le pH_{pzc} du charbon actif.

Cette méthode consiste à placer 25mL de l'eau distillée en flacons fermés et d'ajuster le pH de chacun par aditions de solution NaOH ou HCl (0,1M) . Le domaine de pH varie entre 2 et 8. Nous ajoutons ensuite, à chaque flacon, 0,1g du charbon actif. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 48H , et le pH final est alors mesuré. Sur la figure III.3, nous avons porté l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du charbon actif correspond au pH_{pzc}. Une valeur de 3,06 a été trouvée. Ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement, alors que pour des pH inférieurs à 3,5 la surface est chargée positivement.

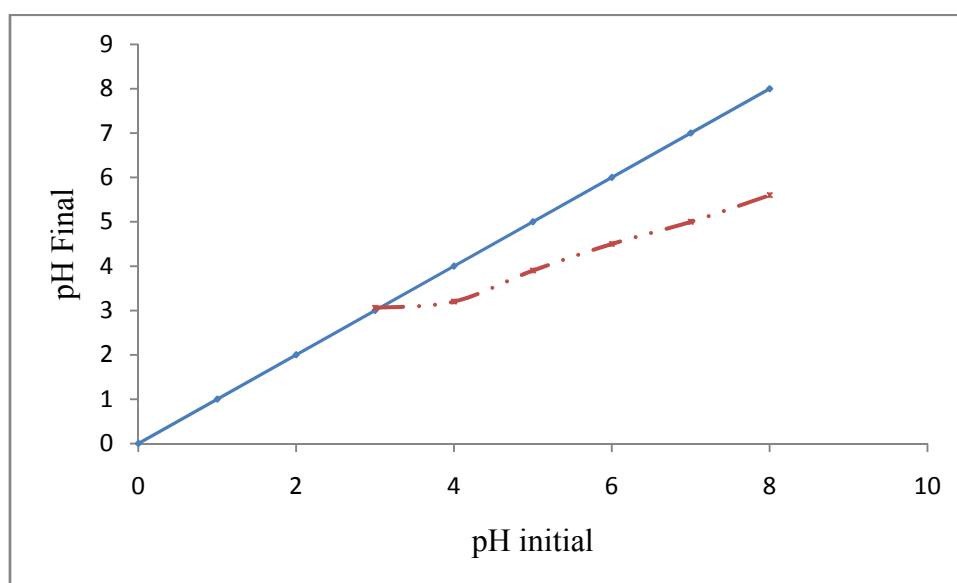


Figure III. 3 : Détermination du pH_{pzc} du charbon actif de diamètre d=1mm

III.5.3- Caractérisation structurale du charbon actif**A) Analyse des fonctions du charbon actif par spectroscopie infrarouge**

L'adsorption des infrarouges résulte du changement des états vibrationnel et rationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de monter la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. La spectroscopie infrarouge est une méthode

physique rapide , non destructive utilisée en analyse structurale. Les groupements fonctionnels sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du charbon actif.

Longueur d'onde (cm^{-1})	Groupes fonctionnels associés
3411 cm^{-1}	O-H
1685 cm^{-1}	C=O
1072 cm^{-1} ,	P-O-P
1580 cm^{-1}	C=C
2851 cm^{-1}	CH, CH ₂

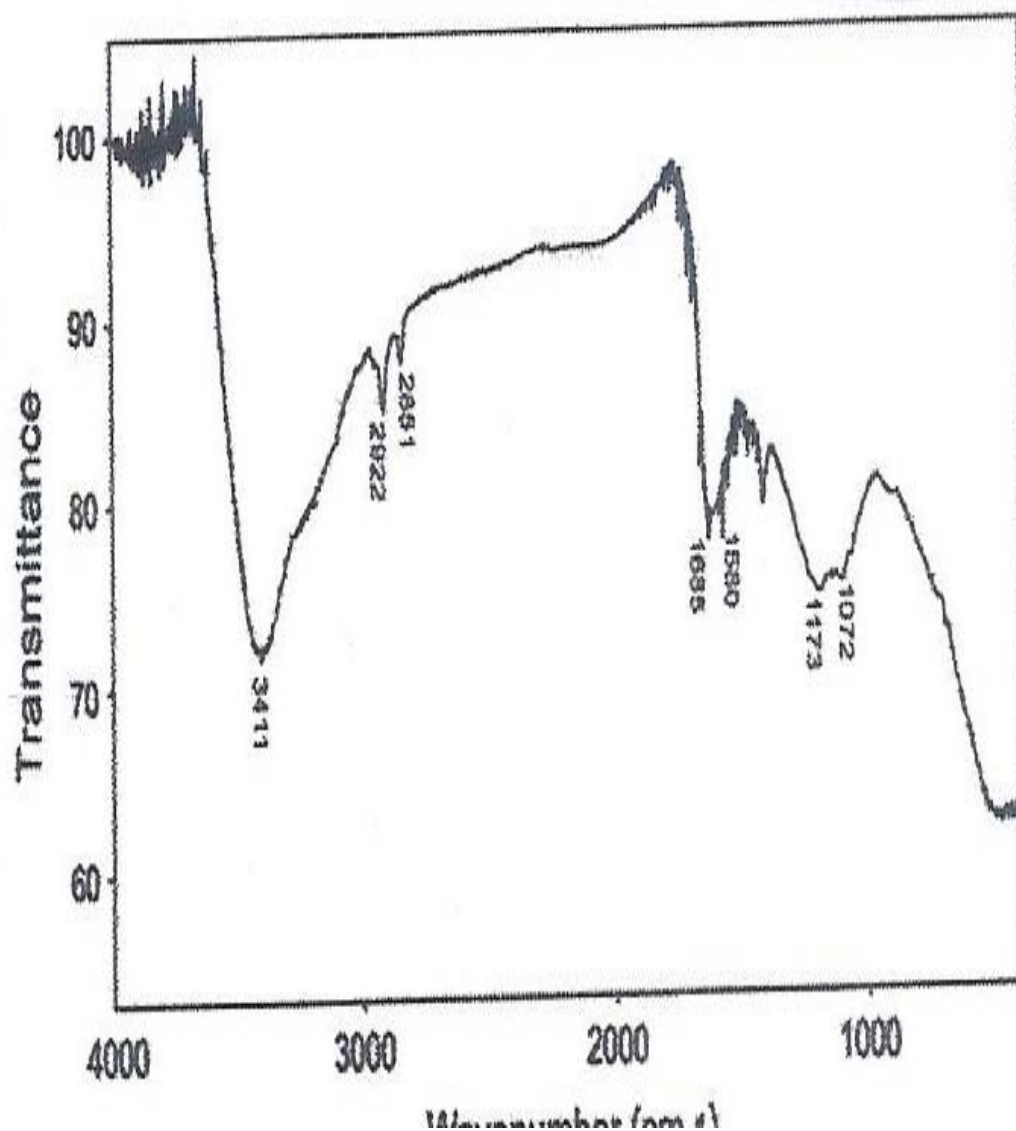


Figure III.4. : Les spectres infrarouges du charbon actif

. Caractérisation structurale par microscopie électronique à balayage

Les images prises par le MEB rassemblés dans la figure (III.5), représentent l'état de surface de notre charbon actif en grain confirmant une taille importante de porosité.

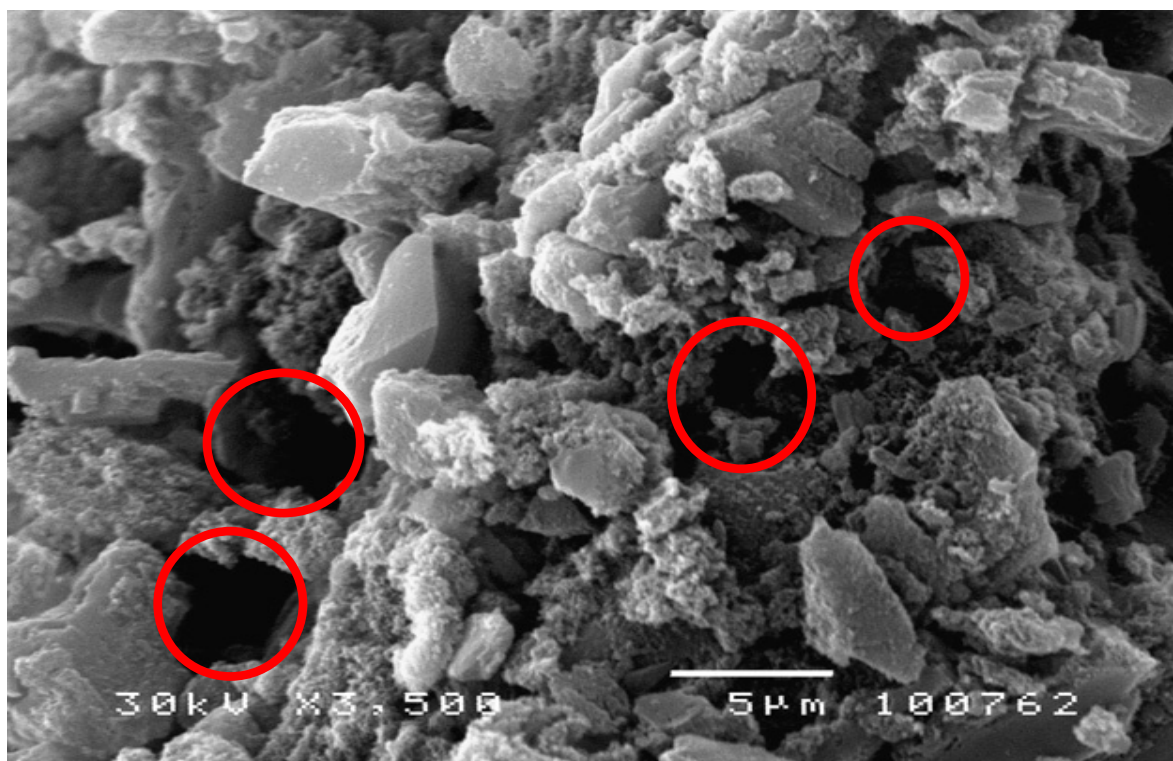


Figure III.5. Image du MEB charbon actif de pin

Les principales caractéristiques du charbon actif sont données dans le tableau III.4. suivant :

Tableau.III. 5 : Caractéristiques du charbon actif

Propriétés du charbon actif	
Origine	Pin de cône
Surface spécifique (B.E.T)	1093 m ² /g
pH pzc de charge nulle	pHpzc = 3,06
Densité	87 g/ml
Taux d'humidité	53%
Taux de cendres	5%
Granulométrie dg (mm)	1mm

III. 10. Mode opératoire

Les essais d'isothermes d'équilibre ont été réalisés en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 100ml. Des quantités de CAP bien définies ont été introduites dans chaque flacon, auxquelles on ajoute un même volume (50 ml) de la solution de dichromate de potassium de concentration variable allant de 25-100 mg/L. Ces flacons sont placés sur un agitateur multi poste de marque BARNSTEAD/STEM avec une oscillation réglée à 250 tr/min pendant un temps de contact suffisant au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Les solutions sont filtrées. Les filtrats sont analysés par UV-Visible selon le même protocole analytique que l'établissement de la courbe d'étalonnage. L'analyse effectuée par spectrophotomètre qui permet la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e (mg/l) dans la phase liquide et pour calculer la capacité d'adsorption dans la phase solide, on utilise la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{v}{m} \quad (\text{III. 26})$$

Les isothermes d'équilibre sont réalisées à température ambiante ($20^\circ \pm 2^\circ$)C

III.11. Interprétation et discussion des résultats :

III.11. 1. Etude paramétrique

L'étude paramétrique nous permettra de fixer les conditions opératoires favorables à une élimination efficace du chrome hexa valent par le charbon actif, à savoir l'influence du temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de la solution à traiter et enfin la température.

III.11. 1.1. Effet du temps de contact

La détermination du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est une étape très importante, car elle permet d'évaluer le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre.

En effet ce dernier fixe la durée des expériences. Les résultats obtenus donnant les rendements d'adsorptions du chrome (VI) sur le charbon actif en fonction du temps, sont illustrés par la figure III.6.

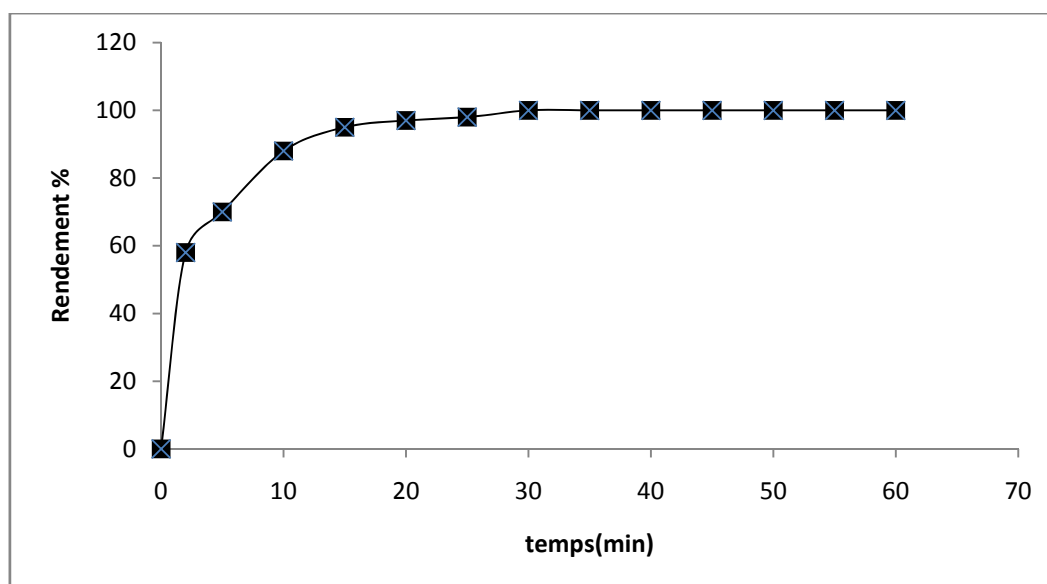


Figure III.6. Evolution du rendement d'élimination du chrome VI sur le charbon actif en fonction du temps

($V_{agt} = 250$ tr/min, pH = 2, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{Cr(VI)} = 100$ mg/L, $m_{ads} = 1$ g et $d_g = 1$ mm)

La première étape est rapide, croissante, due à la disponibilité des sites actifs sur le charbon actif de pin. Cependant dans la deuxième étape, la quantité adsorbée évolue légèrement, indiquant l'établissement d'un équilibre. Au bout de 30 premières minutes, la fixation atteint un rendement d'élimination de 95%. Elle devient ensuite constante indiquant que l'équilibre est atteint.

Sur la base de ses données et pour plus de précaution un temps de contact de 60 minutes est choisi pour le reste de nos expériences.

Tableau III.6. Valeurs du temps d'équilibre obtenues par d'autres auteurs pour l'adsorption de Cr(VI).

Adsorbant	Temps de contact	Références
<i>Charbon actif de Lignine</i>	80min	[85]
Charbon actif de bois	120min	[80]
Charbon actif de pin	60min	<i>Notre etude</i>

III.11.1.2. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant [82]. Selon plusieurs auteurs les variations du pH changent les caractéristiques et la disponibilité des ions métalliques en solution, ainsi que l'état chimique des groupements fonctionnels responsables de l'adsorption. Pour connaître le mécanisme de

fixation du chrome (VI) sur le charbon actif, nous avons fait varier le pH de 0 à 8 pour des solutions métalliques de concentration initiale de 100mg/L. Le pH du milieu est ajusté par addition de soude ou d'acide nitrique.

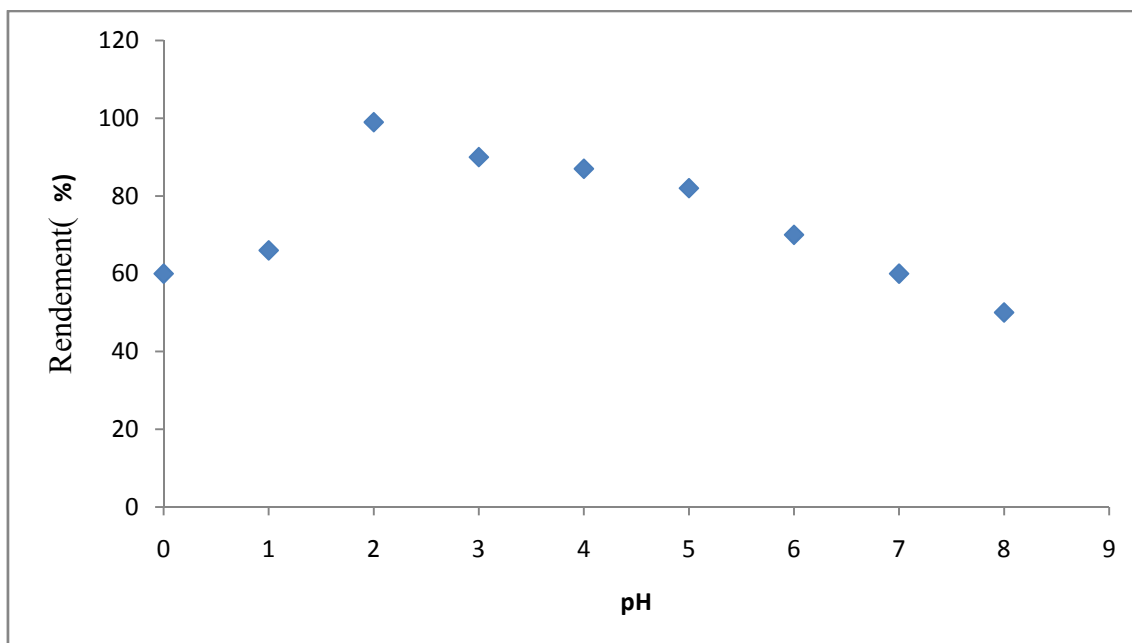


Figure III.7. Evolution du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction du pH
($V_{agt} = 250$ tr/min ; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0 = 100$ mg/L, $m/v = 1$ g/l, et $d = 1$ mm)

Les résultats de cette étude (Figure III.7) montrent que l'évolution du pourcentage d'élimination du Cr (VI) passe par deux étapes successives : croissance et décroissance avec l'augmentation du pH. Avec la croissance du pH initial de 0 à 2, le taux de réduction du Cr (VI) augmente jusqu'à 91,36 % et la valeur optimale du pH est de 2. Il chute au-delà de $\text{pH} = 2$ et atteint un taux de réduction de 42,3 % à $\text{pH} = 8$. L'adsorption maximale de Cr (VI) autour de $\text{pH} = 2$ cela peut s'expliquer par la protonation de l'adsorbant et la forme sous laquelle existe le Cr (VI). A faible pH, la concentration des protons est élevée et les charges négatives à la surface des pores de l'adsorbant se neutralisent de nouveaux sites seront développés avec des charges positives. Selon [73], le Cr (VI) en solution existe sous différentes formes ioniques : chromate (CrO_4^{2-}), dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hydrogène chromate (HCrO_4^-) ou acide chromique (H_2CrO_4). Les molécules de l'ion HCrO_4^- sont les plus nombreuses dans la solution par rapport à celles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à $\text{pH} = 3 - 6$ et les ions de HCrO_4^- sont de plus petite taille que ceux de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [75]. Par conséquent, les ions monovalents HCrO_4^- se diffusent et s'adsorbent plus facilement et en plus grande quantité à la surface des pores que ceux de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Le pH retenu qui donne une adsorption optimal est donc égal à 2.

Tableau III.7. Valeurs du pH obtenues par d'autres travaux pour le Cr (VI).

Adsorbant	pH	Références
Charbon actif de coquille de crevette	2	[84]
Charbon actif de lignin	3	[85]
Charbon actif d'une algue marine	1	[82]
Charbon actif de pin	2	<i>Notre étude</i>

III.11.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant

La masse en adsorbat joue un rôle très important pour la fixation du polluant.

Pour mettre en évidence cette influence, nous avons fait varier la masse de l'adsorbant De 0,1 à 8 gramme. L'évolution du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la masse de l'adsorbant est représentée par la figure III.9.

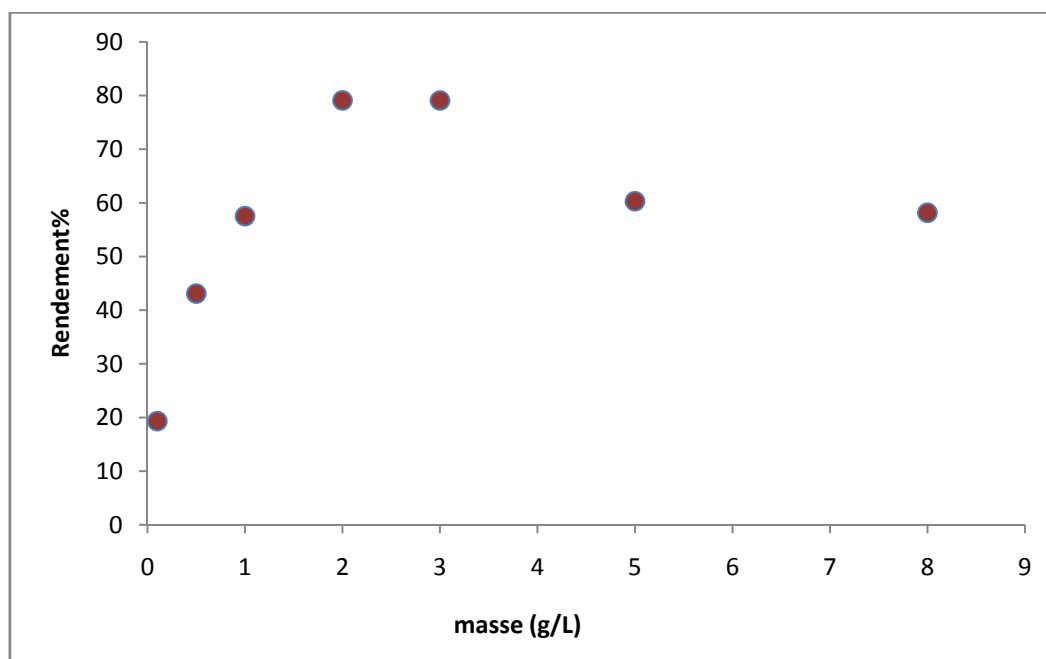


Figure III.8. : Evolution du rendement d'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif en fonction de la masse du charbon actif ($C_0= 100\text{g/L}$, $\text{pH}=2$, $T =20\pm 2^\circ\text{C}$ $V_{\text{agt}}= 250 \text{ tr/min}$, $d_p = 1 \text{ mm}$)

Tableau :III.8. Valeurs de la masse obtenues par d'autres travaux pour le Cr (VI)

<i>Adsorbant</i>	<i>Masse</i>	<i>Références</i>
<i>Charbon actif de Lignine</i>	2g	[85]
Charbon actif de bois	5g	[80]
Charbon actif de noisette	5g	[81]
Charbon actif de pin	2g	<i>Notre étude</i>

La figure III.8. montre que la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre augmente d'une façon significative dans la gamme pondérale examinée. En outre, on observe que le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 2 grammes d'adsorbant. Pour cette quantité, la capacité de sorption enregistre sa plus haute valeur (79,11%; taux de rétention). Pour les autres quantités, le rendement de rétention diminue de 79 à 58 % pour les masses respectives de 3 à 8 g. L'augmentation du taux de rétention du chrome hexavalent en fonction de l'augmentation de la masse du charbon actif est principalement due à une augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface des pores. Cette même tendance a été rapportée par [75] sur l'adsorption de Cr (VI) sur laine, sciure de bois, coques d'amandes et feuilles de cactus.

Nous fixons pour la suite de notre travail la masse optimale en adsorbant à 2g.

III.11.1.4. Effet de la concentration initiale en adsorbant :

Afin d'évaluer les performances du charbon actif comme adsorbant vis-à-vis du chrome hexavalent, nous avons fait varier la concentration initiale de ce dernier entre 25 et 100 mg/l.

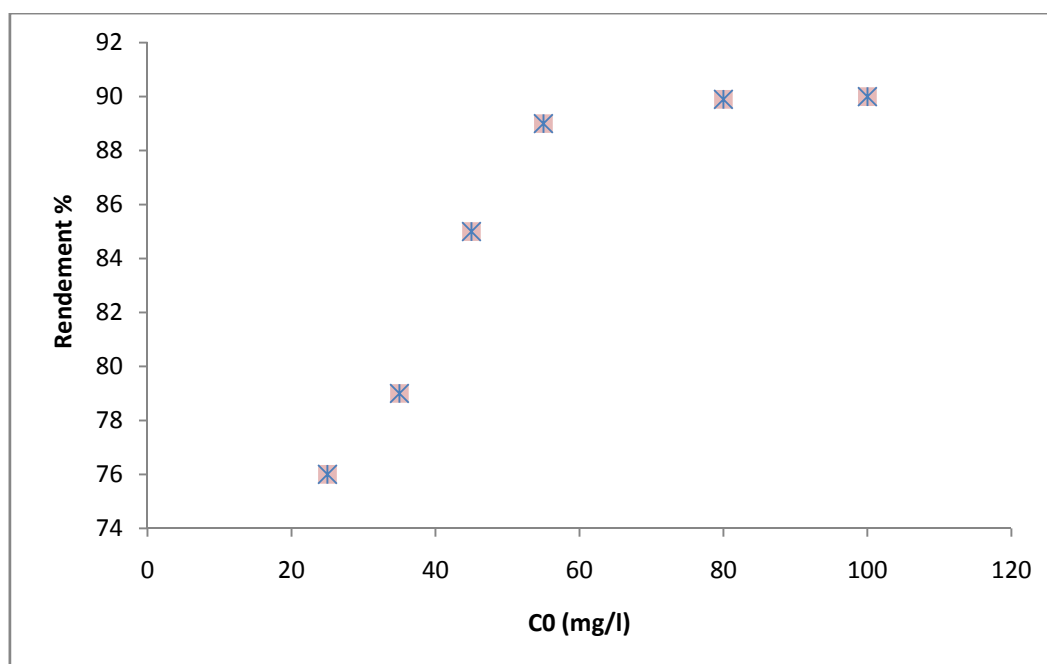


Figure III.9. Evolution du rendement d'élimination du Cr(VI) en fonction de la concentration initiale en chrome hexa valent.

($T = 20^{\circ} \pm 2^{\circ}C$; $pH = 2$; $m_{ads} = 2g$; $V_{agt} = 250$ tr/min)

D'après les résultats obtenus et illustrés par la figure III.9 nous constatons une augmentation du rendement en fonction de la concentration initiale jusqu'à 100 mg/l de Cr(VI). La surface n'étant pas encore saturée, celle-ci dispose de sites actifs pour la fixation du métal.

Tableau III.9. Valeurs de la concentration initiale obtenues par d'autres travaux (CrVI)

<i>Adsorbant</i>	<i>C₀ (mg/l)</i>	<i>Références</i>
<i>Charbon actif de Lignine</i>	100	[85]
Charbon actif de bois	45	[80]
Charbon actif de noisette	20	[81]
Charbon actif de pin	100	<i>Notre étude</i>

III.11.1.5. Effet de la température

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption. Cette dernière est due à des interactions moléculaires entre une phase liquide ou gazeuse sur la surface d'un solide. Ces interactions peuvent être modifiées par l'effet de la température. A fin de réaliser l'étude de l'influence de la température au cours de l'adsorption du chrome

hexa valent sur du charbon actif, nous avons retenu trois valeurs de température à savoir : 20, 30, 40°C.

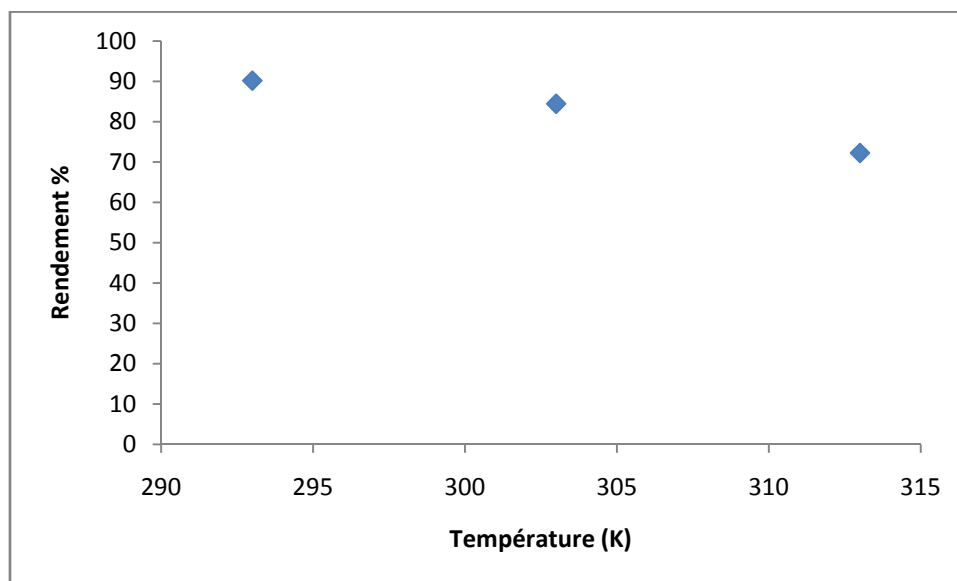


Figure III.10. Evolution du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la température (pH= 2 ; $m_{ads} = 2g$, $dp= 1mm$; $V_{agt}= 250$ tr/min, $T= 20^{\circ}\pm 2^{\circ}C$)

Les résultats représentés par la figure III.11 montrent la diminution du rendement du chrome (VI) de 89% à 70% avec l'augmentation de la température de 10°C à 40°C. Ceci peut être attribué à la nature exothermique de l'adsorption et qui s'accompagne donc d'une libération de chaleur. En effet, la température agit sur la solubilité du Cr(VI) celle-ci devient importante ce qui rend l'adsorption plus difficile de plus la désorption est favorisée par les fortes températures.

III.11.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre hydrodynamique très important pour l'étude de l'adsorption en batch. L'agitation généralement diminue l'épaisseur de la couche limite d'adsorbant qui résulte de l'augmentation du degré du mélange.

Puisque la diffusion de métaux lourds vers la couche limite entre les particules d'adsorbant et la solution environnante augmente avec l'augmentation de la vitesse, le taux de transfert de masse externe des métaux augmenterait et l'équilibre serait atteint plus rapidement (Argun et al., 2007). Pour déterminer la vitesse d'agitation optimale, nous avons fait varier celle-ci entre 100 et 300 tours/minutes.

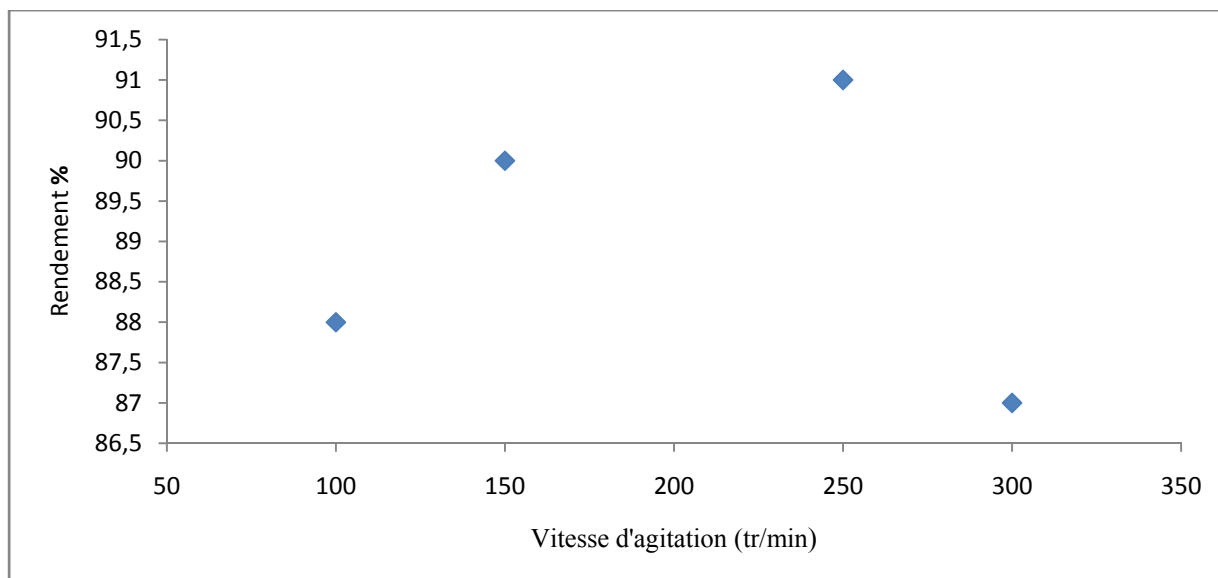


Fig III.11. Evolution du rendement d'élimination du chrome (VI) en fonction de la vitesse d'agitation (pH= 2 ; $m_{ads} = 2g$, $d_g = 1mm$; $T = 20^{\circ} \pm 2^{\circ}C$, $C_0 = 100mg/L$)

Conclusion

Au cours de cette étude nous avons tenté de déterminer les paramètres optimums de l'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif de pin. A l'issue des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- L'étude de la cinétique d'adsorption a montré la rapidité du processus d'adsorption du chrome hexa valent sur le charbon actif de pin.
- Le rendement d'adsorption du chrome (VI) décroît avec la quantité d'adsorbant introduite ;
- L'adsorption est favorisée à pH égale à 2, et une température de 293K ;
- Unr meilleur rendement d'élimination est obtenu par une vitesse d'agitation égale à 250tr/min et une $C_0 = 100mg/L$.

III.11.2. Etude des isothermes d'équilibre d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'équilibre est fondamentale, elle permet d'examiner, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en cations métalliques. C'est donc la représentation à température constante de la quantité adsorbée à l'équilibre q_e sur un matériau en fonction de la concentration à l'équilibre en solution C_e .

III.11.2.1. Adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif

L'analyse de l'isotherme d'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif figure III.12, montre que la quantité adsorbée en cation métallique augmente avec la concentration à l'équilibre. Cette isotherme est de type L, selon la classification de Giles dans la gamme de concentrations étudiées. Cette forme d'isotherme indique qu'il existe une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbat.

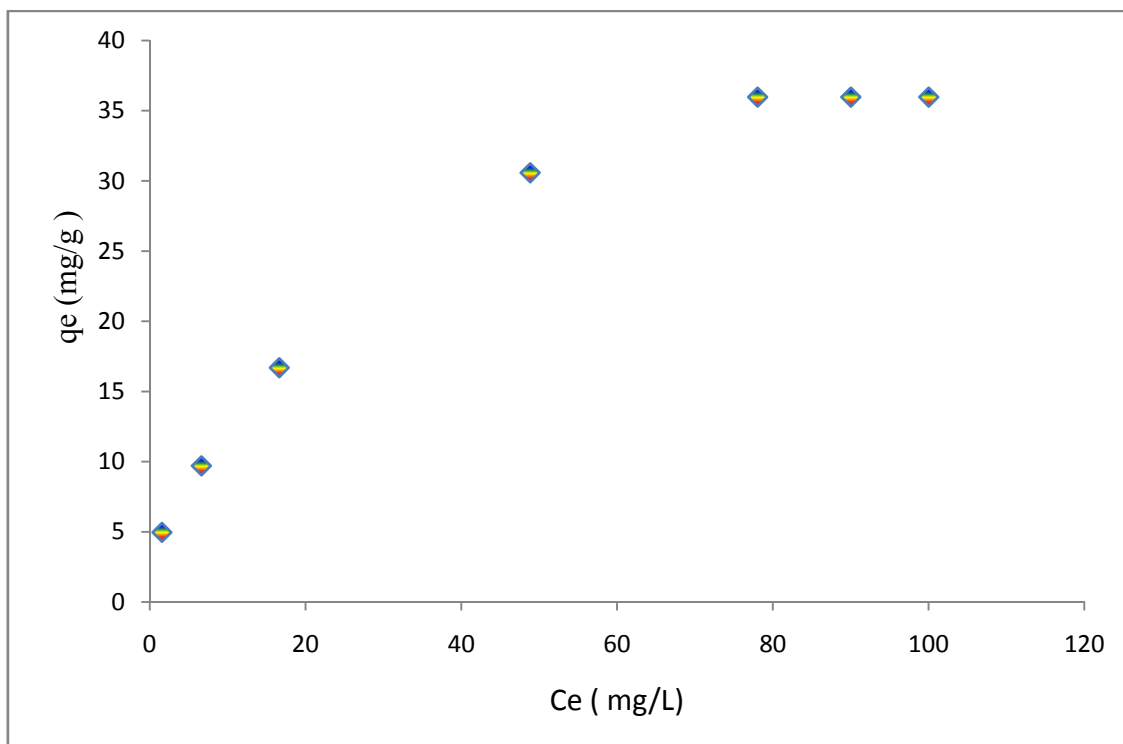


Figure III. 12. Isotherme d'adsorption du chrome(VI) sur le charbon actif
(masse = 2g ; T= 20°C ; pH = 2, $V_{agt} = 250\text{tr/min}$, $T = 20^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$)

III.11.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du chrome (VI)

Afin de concevoir le système d'adsorption et d'évaluer l'applicabilité du processus, il est important d'établir le modèle le plus approprié. De nombreuses équations ont été proposées pour modéliser les isothermes d'adsorptions certaines se basent sur un modèle théorique, alors que d'autres sont de nature empirique.

Cependant, nous nous sommes intéressés aux modèles de Freundlich pour l'adsorption en monocouche sur une surface hétérogène, Langmuir pour l'adsorption en monocouche sur une surface homogène et Tempkin.

Le choix de ces derniers a été motivé par leur simplicité et du fait qu'ils sont très utilisés.

a) Modèle de Langmuir

Dans le cadre de ce travail, le modèle de Langmuir a été exploité sous sa forme linéaire. Les capacités d'adsorptions maximales et la constante de Langmuir pour notre adsorbant sont regroupées dans le **Tableau III.10**

Tableau III.10. : Constantes du modèle de Langmuir pour le chrome (VI)

Constantes du modèle	Charbon actif de pin
q_m (mg/g)	35,33
K_L	0,0855
R^2	0,963

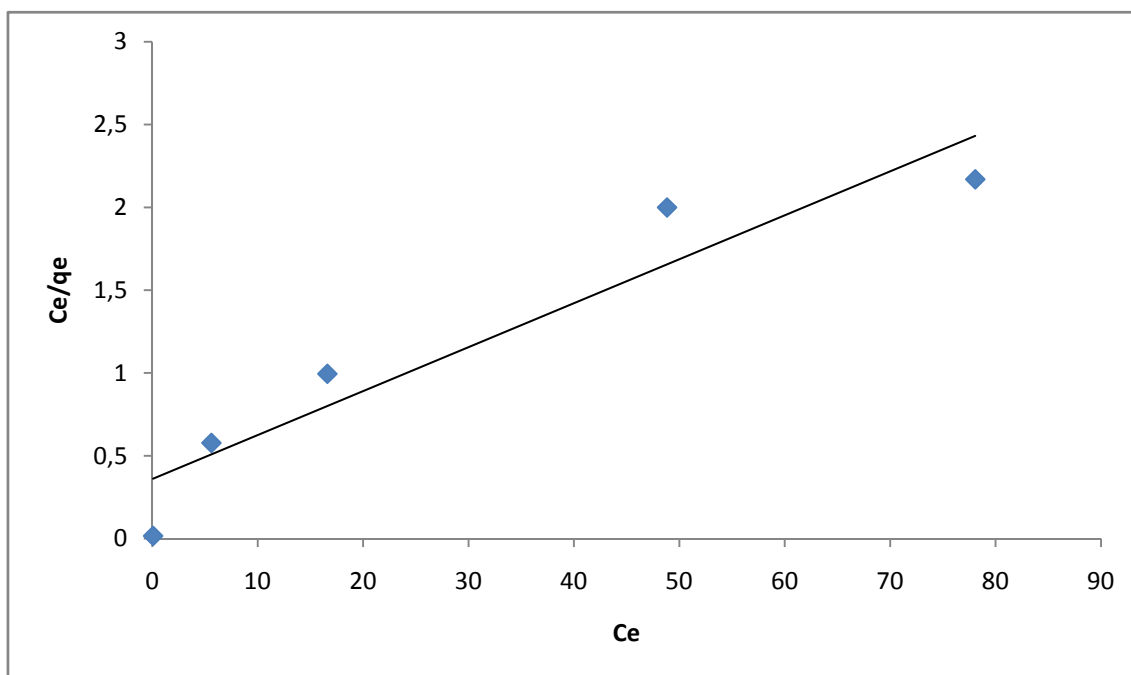


Figure III.13: Linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif

b) Modèle de Freundlich

L'exploitation du modèle de Freundlich sous sa forme linéaire nous permet de tracer la courbe $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ et de déterminer les constantes de ce modèle dont les résultats sont représentés sur le tableau III.11.

Tableau III.11 : Constantes du modèle de Freundlich

K_f	8,515
n	3,703
R^2	0,726

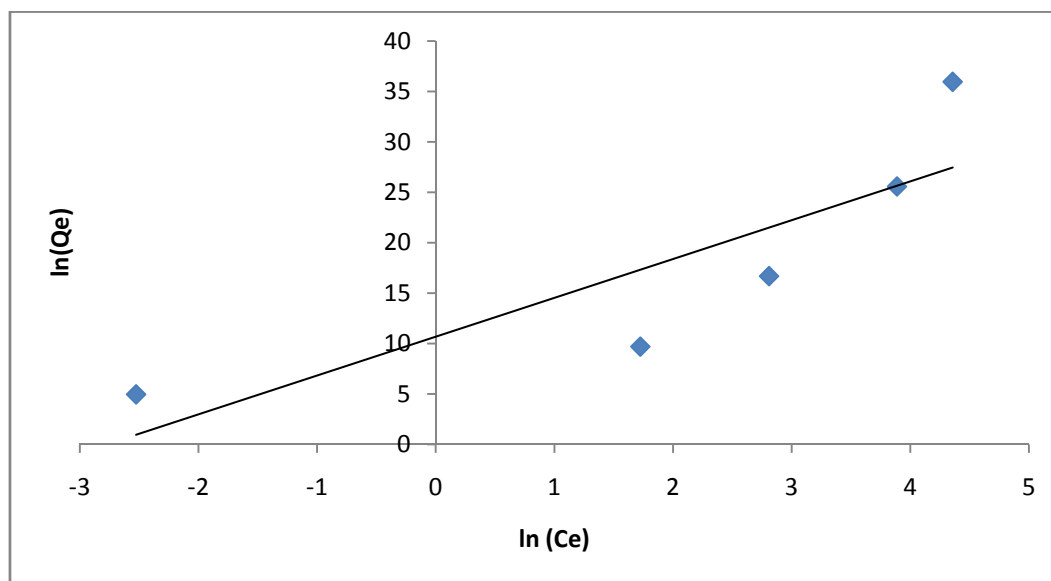


Figure III.14 : Linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif

c) Modèle de Tempkin

L'exploitation du modèle de Temkin sous sa forme linéaire nous permet de tracer la courbe $\ln q$ en fonction de C_e et de déterminer les constantes de ce modèle dont les résultats sont représentés sur le **Tableau III.12**.

Tableau III.12 Constantes du modèle de Tempkin

Constantes du modèle	Charbon actif de pin
K_0	2,7781
ΔQ	22,7499
R^2	0,7265

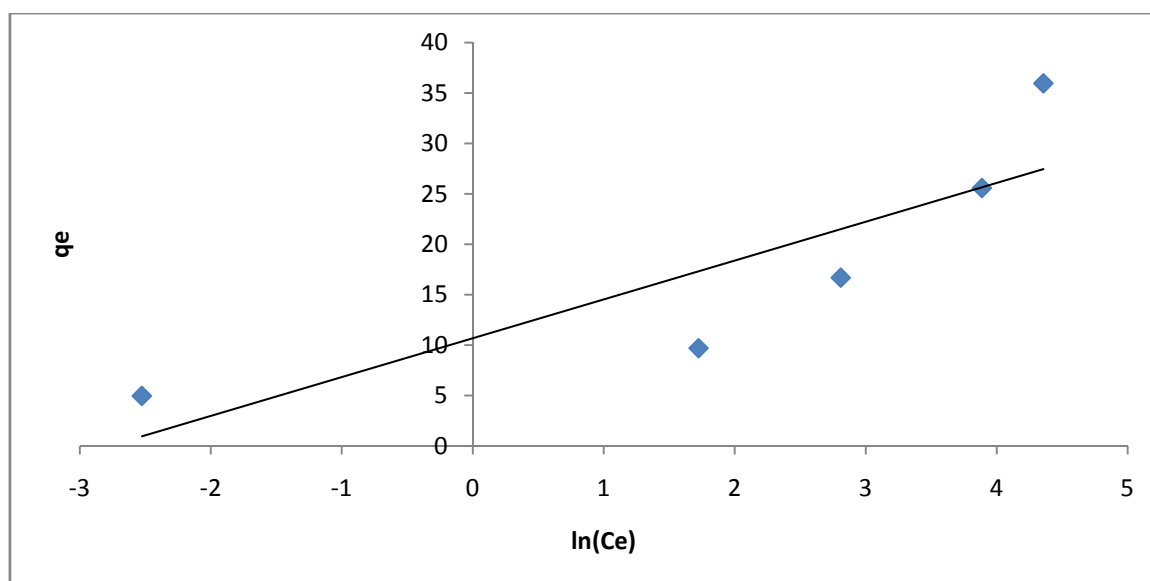


Figure III.15: Linéarisation du modèle de Tempkin pour l'adsorption du Cr (VI) sur du charbon actif

Conclusion

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif permettent de conclure que l'adsorption du chrome hexa valent sur le charbon actif, obéit au modèle de Langmuir qui décrit d'une manière satisfaisante le processus avec une capacité maximale de 35,3 mg/g avec un coefficient de corrélation de 0,963, montrant ainsi l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

III.11.2.3. Etude thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de fixation du chrome hexa valent sur le charbon actif.

Les variations de l'énergie de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), et l'entropie (ΔS°) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c \quad (\text{III.27})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.28})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.29})$$

Le tracé de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ présenté par la figure III.16, donne une droite de pente $\Delta H^\circ/R$, et une ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

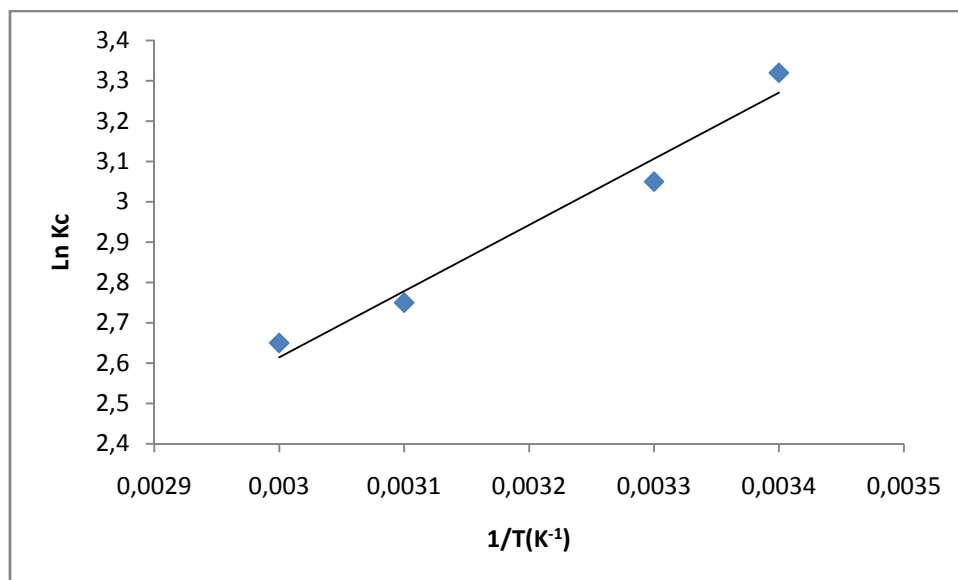


Figure III.16. Coefficient de distribution K_c en fonction de $1/T$ ($C_0= 100\text{mg/L}$, $T= 20^\circ\pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 2$, $V_{\text{agt}} = 250 \text{ tr /min}$)

Les grandeurs thermodynamiques ainsi déterminées, sont regroupées dans le tableau III.13 suivant :

Tableau III.13 : Paramètres thermodynamiques.

	ΔH° (KJ/mole)	ΔS° (kJ/mole.K)	ΔG° (KJ/mol)			
			288 K	303 K	318 K	333 K
Charbon actif de pin	-13,63	20,35	-8,158	-7,873	-7,588	-7,303

L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du Cr(VI) sur le charbon actif est favorable. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ($\Delta G^\circ < 0$), indique la spontanéité et la faisabilité du procédé. Nous notons aussi que la variation de l'énergie libre augmente en fonction de la température.

La valeur négative de ΔH° , suggère que le processus d'adsorption semble être exothermique ce résultat permet de confirmer l'effet de la température. Nous notons également que la valeur de l'entropie (20,35kJ/mol), traduit une chimisorption sachant que,

pour des valeurs comprises entre (-4 et -40 KJ/mol), le processus d'adsorption est physique, et il est de nature chimique pour la gamme (-40 et 800 KJ/mol).

La valeur négative de ΔH° et l'augmentation de ΔG° signifient que la réaction est favorisée à basses températures.

Par ailleurs, la valeur négative de ΔS° révèle une diminution du désordre suite à une mobilité restreinte des molécules adsorbées.

III. 12. Etude de la cinétique d'adsorption

Des essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La capacité de fixation a été déterminée en fonction du temps en faisant varier la concentration initiale en adsorbat, la masse en adsorbant et le pH.

III.12. 1. Modèle des Cinétique d'adsorption :

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, nous avons appliqué les modèles cinétiques de pseudo- premier ordre, et de pseudo- second ordre aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique.

III.12.1.1 Le modèle de pseudo premier ordre

La validité de l'équation est d'abord testé en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps . Les tracés sont renvoyés en annexe (Annexe II). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Coefficient de corrélation pour le modèle de pseudo premier ordre

C_0 (mg/l)	R^2	pH	R^2	m(g/l)	R^2
50	0,8721	2	0,8101	2	0,8058
100	0,8760	4	0,7187	5	0,8760

La représentation graphique du modèle de pseudo premier ordre a donné des profils non linéaires, les coefficients de corrélation sont faibles, il est donc clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du chrome (VI) sur le charbon actif.

III.12.1.2. Le modèle de pseudo second ordre

L'application de la loi cinétique d'ordre 2, donnée par l'équation ci-dessous, peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de métal dans l'adsorbant :

$$\frac{t}{qt} = \frac{t}{K_2 Q_e e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{ III. 30})$$

Nous concluons de ces résultats que l'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif suit une cinétique du pseudo second ordre.

Tableau III.15 Coefficient de corrélation pour le modèle du second-ordre pour différents paramètres.

C ₀ (mg/l)	R ²	pH	R ²	C _{as} (g/l)	R ²
50	0,981	2	0,983	2	0,986
100	0,982	4	0,987	5	0,989

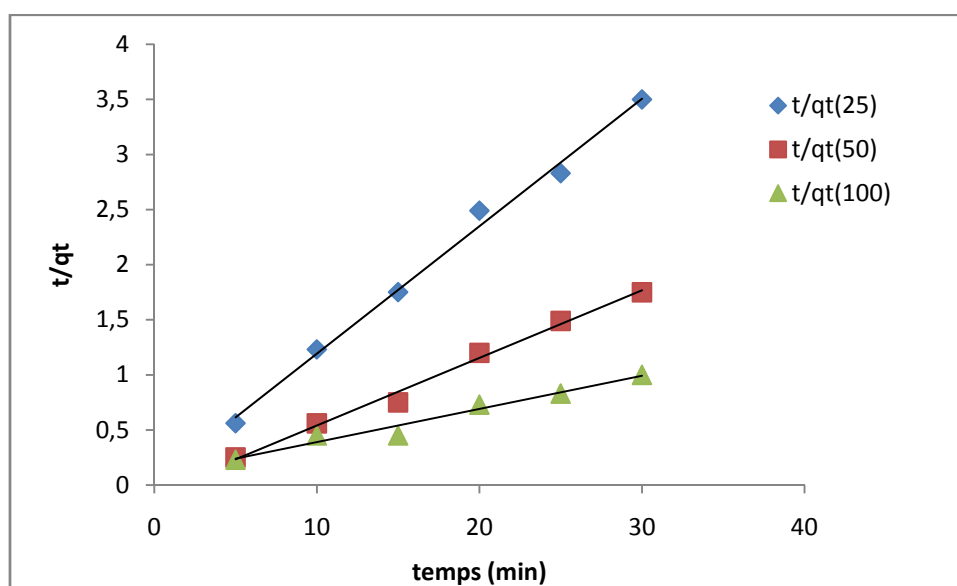


Figure III.17. Cinétique de pseudo second ordre pour différentes concentrations initiales du Cr(VI) (pH= 2 ; T= 20°±2°C ; V_{agt}= 250 tr/min)

III.12.2. Application des modèles de transfert de masse

III.12.2.1 Modèle de diffusion intra- particulaire

L'ajustement de ce modèle est bien spécifique, il n'est vérifié que pour les premiers instants du processus d'adsorption. Malgré l'absence des points expérimentaux aux premiers essais

nous avons comme tenté d'appliquer le modèle établi par Weber et Morris en portant Q_t en fonction de la racine carré du temps.

La variation linéaire de ce tracé, permet d'évaluer le coefficient de diffusion intraparticulaire (K_d) et de montrer l'importance de la diffusion interne dans le processus global. L'équation du modèle est sous la forme suivante :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (III.31)$$

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.18.

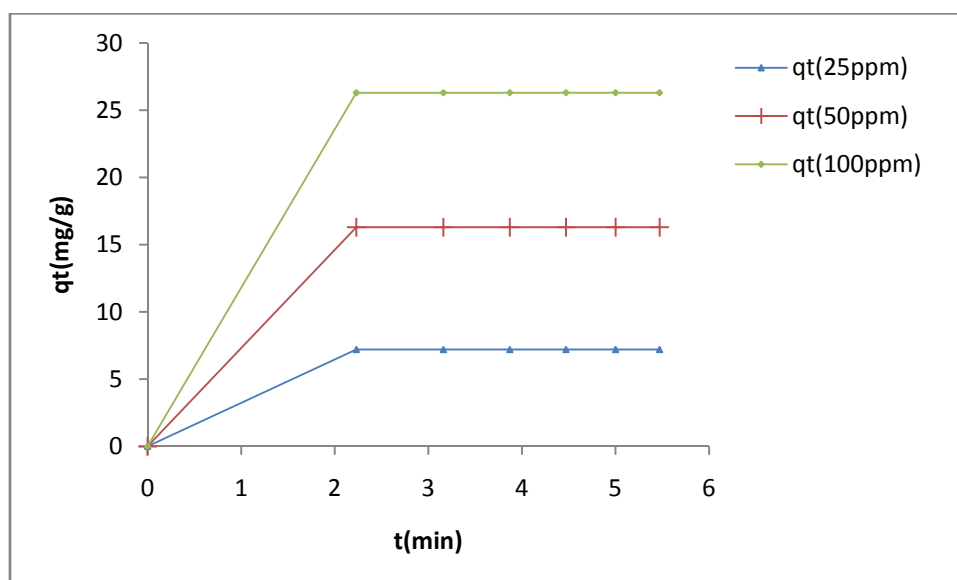


Figure III.18. Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différentes concentrations en Cr (VI) (pH= 2 ; T= 20°±2°C ; Vagt= 250 tr/min)

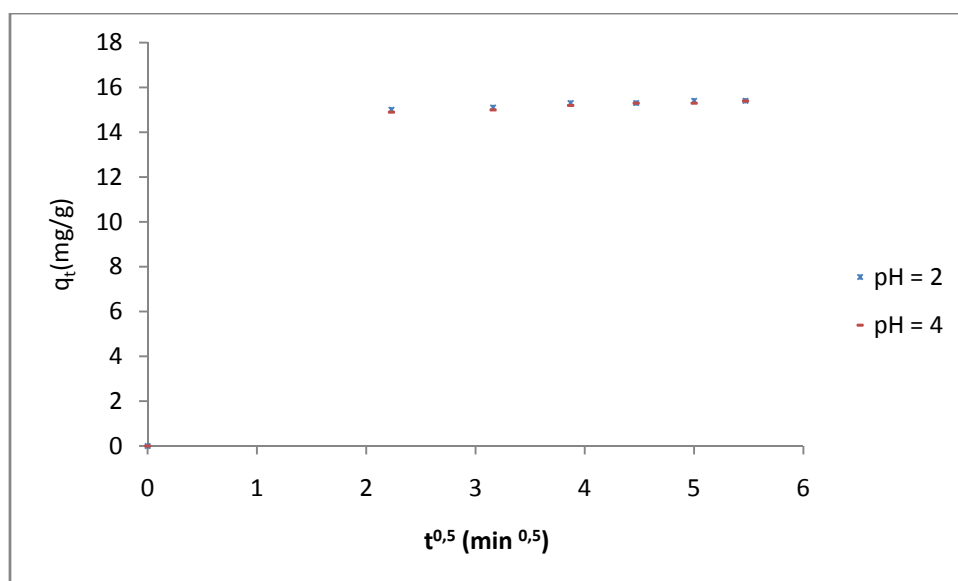


Figure III.19. Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différents pH (pH= 2 ; T= 20°±2°C ; Vagt= 250 tr/min)

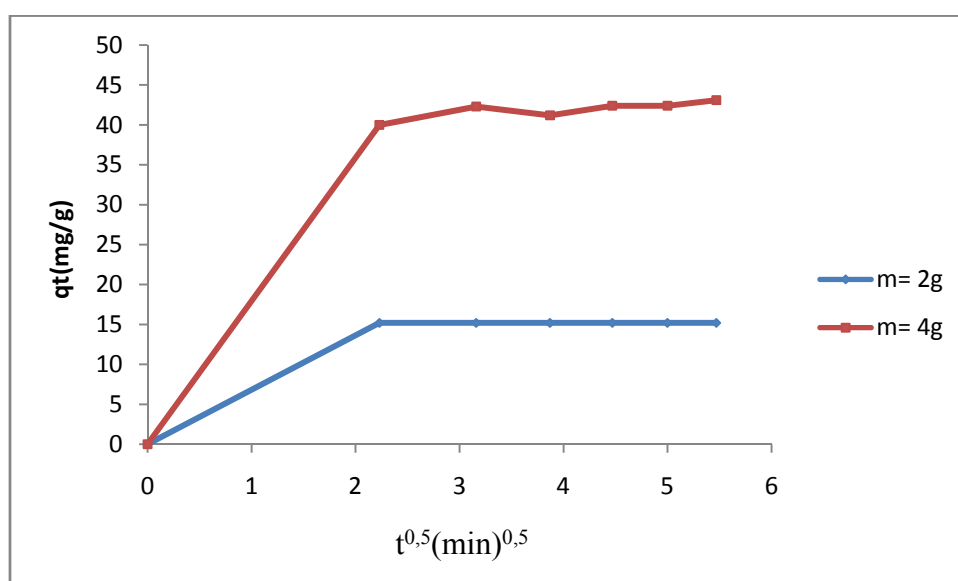


Figure III.20 : Evolution de la capacité d'adsorption du chrome (VI) en fonction de la racine carré du temps à différentes concentrations en adsorbant

(C0 = 100mg/l ; pH= 2 ; T=20°±C°)

D'après les figures III.18,19,20 on remarque l'apparition de deux phases : la première linéaire et la deuxième plateau. On remarque aussi l'absence de la partie concave du modèle appliqué, ceci est peut être due à la rapidité de l'adsorption à la surface du solide.

Ces deux phases indiquent que le processus d'adsorption se déroule en surface et à la diffusion intra particulaire. On peut dire que le Cr(VI) est lentement transporté par le phénomène de diffusion intra particule dans les pores du solide et enfin il est retenu à l'intérieur des pores.

III. 12.2.2. Modèle de transfert de masse externe

L'application de la théorie du modèle de transfert de matière externe (R.T.M.E) nous permet de calculer le coefficient de transfert de masse externe β_L par le tracé de C/C_0 en fonction du temps t .

$$\frac{C}{C_0} = - \beta_L S t \quad (\text{III. 32})$$

L'évolution de C/C_0 en fonction du temps est représentée sur les figures III.21, 22, 23 pour les différents paramètres. La pente de la droite obtenue permet de déterminer la valeur du coefficient global de diffusion externe $\beta_L S$.

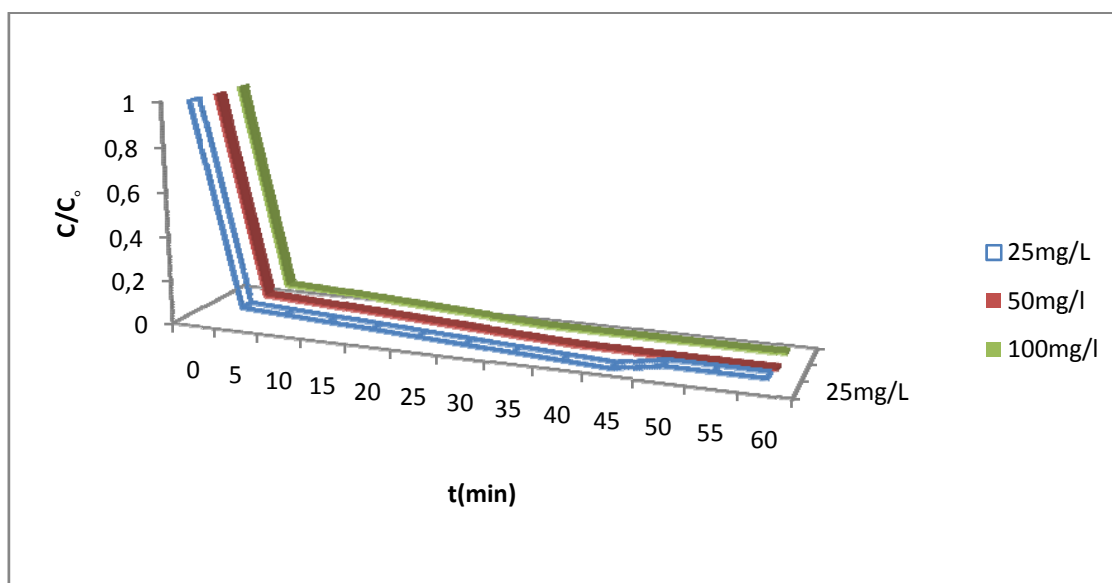


Figure III.21. Linéarisation du modèle de diffusion dans le film pour différentes concentrations initiales en chrome hexa valent ($\text{pH}=2$, $T=20^\circ\text{C}$, $V=250 \text{ trs. min}^{-1}$)

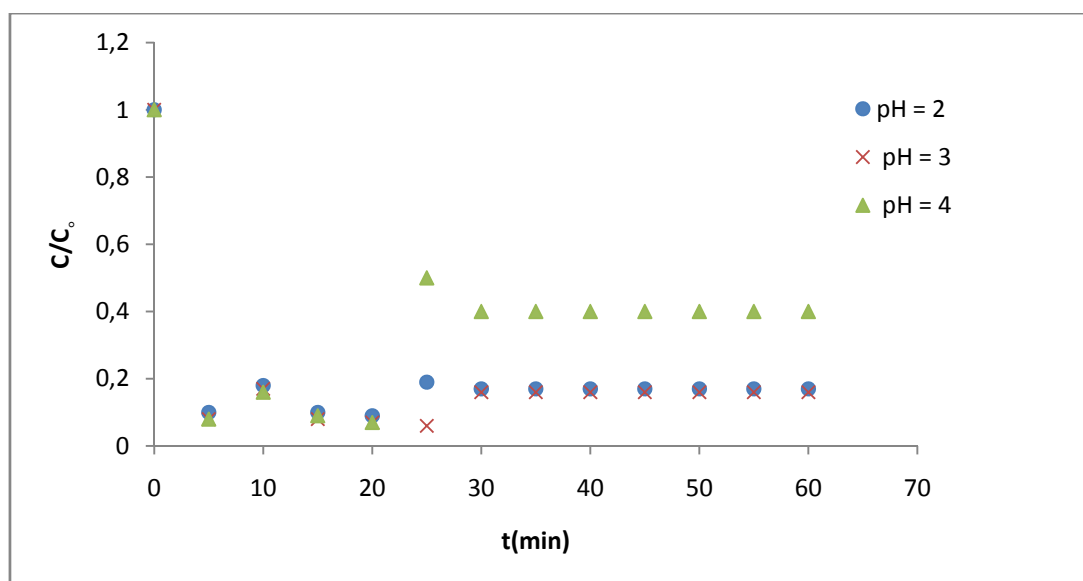


Figure III.22. Linéarisation du modèle de diffusion dans le film à différents pH
($C_0 = 100\text{mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $V = 250 \text{ trs. min}^{-1}$)

Les valeurs du coefficient de transfert de matière externe de diffusion externe pour les différents paramètres obtenues au cours de la phase initiale d'adsorption sont regroupées dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Valeurs du coefficient de diffusion global de transfert de masse externe :

Concentration (mg/l)	25	50	100
$\beta_L S \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$30,4 \cdot 10^{-4}$	$31,36 \cdot 10^{-4}$	$32,45 \cdot 10^{-4}$
pH	2	3	4
$\beta_L S \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$31,46 \cdot 10^{-4}$	$31,46 \cdot 10^{-4}$	$31,33 \cdot 10^{-4}$

Comme il est indiqué dans le tableau ci-dessus, à travers les valeurs du produit $\beta_L S$, la diffusion du polluant n'est pas influencée par la variation du pH contrairement à celle de la concentration initiale du polluant.

Conclusion

L'adsorption du chrome VI sur le charbon actif de pin de cône a été étudiée son analyse par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphényl carbazide.

L'étude paramétrique menée en mode batch, a permis de révéler l'influence de certains paramètres opératoires tels que : le temps de contact, les concentrations du polluant et de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la température, sur le rendement d'élimination du métal sur du charbon actif. Il ressort de cette étude, quelques conclusions relatives à l'efficacité du procédé. En effet, l'étude de la cinétique d'adsorption a montré la rapidité du processus de sorption du chrome hexa valent sur le charbon actif. Un équilibre est atteint au bout des 30 premières minutes et un rendement d'élimination de 91% a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes : une concentration en polluant de 100 mg/L, une agitation modérée de 250 tr/min, un pH de 2 et une température ambiante égale à $(20^{\circ}\pm 2^{\circ})C$.

L'examen des isothermes d'adsorption du système étudié, indique que le modèle de Langmuir s'applique bien aux résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,963$. La capacité maximale d'adsorption est estimée à 35,5mg/g.

A travers l'étude cinétique, les résultats ont révélé que le modèle de réaction de surface de pseudo second ordre décrit convenablement la cinétique d'adsorption du chrome hexa valent sur le charbon actif. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les modèles de transfert de masse semble être intéressants mais nos concluants.

L'examen de la faisabilité thermodynamiquement, du processus d'adsorption a consisté en la détermination des grandeurs thermodynamiques (ΔH , ΔS , ΔG), ces dernières montrent que le processus de fixation du Cr(VI) sur le charbon actif est exothermique et spontané.

III.13. Comparaison des deux techniques de dépollution :

Compte tenu des conditions expérimentales considérées, nous comparons les résultats obtenus pour le traitement du chrome hexa valent par la méthode d'électrocoagulation (chapitre II) et ceux obtenus par adsorption sur du charbon actif de pin (chapitre III). Pour des conditions optimales en rendement d'élimination du chrome hexa valent, les traitements conduisent aux résultats reportés sur le tableau III.17.

Tableau III.17. Comparaison des résultats finaux des deux procédés de traitement expérimentés pour le chrome Cr(VI)

Procédés de traitement du Cr(VI)	Electrocoagulation (Fe / Al)	Adsorption sur charbon actif
Rendement(%)d'élimination du Cr(VI)	99	91
Durée (min)	60 min	60 min
pH	7	2

Il ressort des résultats ci-dessus que les deux traitements d'élimination du chrome hexavalent conduisent à d'importants rendements (> 90 %). Cependant malgré l'importance de ces réductions même si le facteur temps est le même pour les procédés de dépollution et le pH est conforme au norme de rejet pour le procédé de l'électrocoagulation, on peut conclure que le procédé d'adsorption sur du charbon actif même si il est peut couteux par rapport au procédé d'électrocoagulation il correspond pas au meilleur traitement. Cependant il est intéressant de poursuivre l'étude dans des travaux ultérieurs sur une combinaison des deux procédés l'électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif (procédé hybride).

CHAPITRE IV

Modélisation des résultats par le plan d'expériences

Introduction

Un plan d'expériences (Design of Experiments ou DOE), appelé aussi plan expérimental, est une stratégie optimale permettant de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais et en utilisant un modèle postulé.

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, mais dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux plans factoriels complets.

Cette méthode permet non seulement de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail dans le domaine d'expérimentation, mais aussi, de réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres considérés et enfin de modéliser et d'optimiser le phénomène étudié.

IV.1. Généralités sur la méthode des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres, consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions des essais à réaliser.

IV.1.1. Définitions

IV.1.1.1. Plans factoriels complets à K facteurs 2^K

Le plan d'expériences le plus utilisé est le plan factoriel complet à deux niveaux noté 2^K ; la lettre « K » représente le nombre de facteurs à étudier, le chiffre « 2 » signifie que chaque facteur prend deux niveaux. Un niveau bas désignant la borne inférieure (-1), retenue par l'expérimentateur et un niveau haut (+1), indiquant la borne supérieure. Cette stratégie de choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des effets principaux et des interactions des variables considérées.

IV.1.1.2. Le facteur

Les facteurs, parfois appelés variables indépendantes, sont les causes supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène.

Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable.

IV.2. Modélisation de l'élimination du chrome VI par le plan d'expériences :

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions optimales de l'électrocoagulation et l'adsorption sur du charbon actif du chrome hexa valent Cr (VI) par la mise au point d'une stratégie méthodologique utilisant la technique des plans d'expériences. Cette technique nous permettra d'évaluer les effets des paramètres et de leurs interactions, de modéliser le phénomène étudié et de définir pour le système considéré les zones où le rendement est maximal.

IV.2. 1. Electrocoagulation :

La modélisation de l'électrocoagulation du chrome hexa valent Cr (VI) par la méthode des plans d'expériences permet d'établir une relation entre les variables d'entrées (les paramètres opératoires) et la variable de sortie qui représente dans notre cas la quantité des chromates retenue par le procédé de l'électrocoagulation au cours de temps.

Les variables d'entrée sont :

- La densité de courant.
- Le pH.
- La conductivité.

Les essais expérimentaux sont planifiés selon un plan factoriel complet à deux niveaux. Les limites de variation de chaque facteur sont présentées dans le **tableau IV.2**.

La réponse étudiée

La quantité du chrome hexa valent retenue est la réponse qui nous intéresse. Nous allons donc réaliser un plan d'expériences dont la réponse est donnée par la relation suivante :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (IV.1)$$

IV.2.1.1. Construction de la matrice d'expérience

Pour un plan factoriel complet à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2^K . En présence de 3 facteurs, le nombre des essais à réaliser est égale à $2^3 = 8$. L'application d'un modèle avec interaction donne 8 réponses à déterminer.

Les valeurs des paramètres correspondant à chaque niveau sont résumées ci-dessous :
Les résultats des essais avec leurs réponses sont représentés **dans le tableau IV.1.**

Tableau IV.1. : Matrice d'expériences.

Essais	D_C (A/m ²) X_1	pH X_2	χ (mS/cm) X_3	Rendement d'élimination Y (%)
1	-1	-1	-1	75,5
2	+1	-1	-1	77
3	-1	+1	-1	80
4	+1	+1	-1	93
5	0	0	0	88
6	0	0	0	87
7	0	0	0	86,5
8	-1	-1	+1	87,5
9	+1	-1	+1	91
10	-1	+1	+1	92
11	+1	+1	+1	99

a) Tableau IV.2. : Domaine expérimental

Variables naturelles	Variables codées	Niveau(-1)	Niveau(0)	Niveau(1)
La densité de courant	X_1	25	50	75
Le pH du milieu	X_2	3	7	9
La conductivité	X_3	2	4	6

IV. 2.1. 2. Equation du modèle :

Elle permet, après réalisation du plan d'expériences et calcul des effets de chaque facteur et interaction, d'établir une expression analytique reliant chaque réponse étudiée aux facteurs et interactions influents [16].

Le traitement des données du plan d'expériences a été effectué par le biais du logiciel JMP, toutes les données sont introduites dans un seul tableau.

Le calcul des coefficients du modèle a été réalisé par ce même logiciel. Les résultats obtenus permettent d'écrire l'équation du modèle assimilé à un polynôme du premier degré, donnant le rendement en fonction des trois facteurs considérés.

$$Y = 86,95 + 3,125X_1 + 4,125X_2 + 5,5X_3 + 1,875X_1X_2 - 0,500X_1X_3 - 1,00X_2X_3 - 1,05X_1X_2X_3$$

Le principe de l'exploitation des résultats repose sur deux procédures statistiques ; étude de la signification et effet des facteurs, ainsi que l'analyse du modèle linéaire.

IV.1.3. Analyse statistique

Rappelons qu'un facteur est significatif à 5%, lorsque sa valeur estimée expérimentalement est supérieure ou égale à la valeur critique à un niveau de confiance égal à 95 %. A cet effet un test de Student est effectué. La règle du test est alors la suivante :

Si $t > t_{\text{crit}}(\alpha, n-p)$, on tient compte de l'effet.

Si $t < t_{\text{crit}}(\alpha, n-p)$, on tient pas compte de l'effet.

On choisit un risque le plus souvent $\alpha = 5\%$, et on lit dans une table de Student la valeur t critique d'un Student à (n-p) degrés de liberté avec : $n = 11$ et $p = 8$; (n= nombre d'essais et p= nombre de coefficients).

$$t_{\text{crit}} = (0,05 ; 3) = 3,18$$

Ainsi, les différentes valeurs sont considérées significatives quant le test de Student avait une valeur supérieure à la valeur seuil $t = 3,18$.

L'ensemble des résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Estimation des coefficients

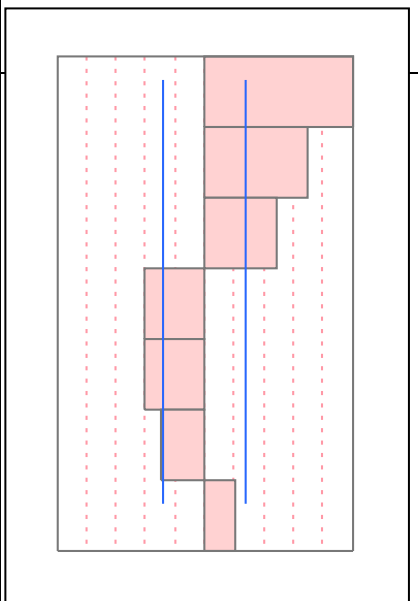
Coefficient	Estimation	Ecart- type	t- Student
Constante	86,954	0,202	429,55
X ₁	3,125	0,273	13,17
X ₂	4,125	0,337	17,38
X ₃	5,5	0,273	23,17
X ₁ *X ₂	1,875	0,237	7,90
X ₁ *X ₃	-0,5	0,237	-2,11
X ₂ *X ₃	-1	0,237	-4,23
X ₁ *X ₂ *X ₃	-1	0,237	-4,21

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que l'ensemble des paramètres sont influents les trois facteurs principaux à savoir la densité de courant, le pH et la conductivité ont un effet positif sur le rendement de l'élimination du chrome (VI).

Seules les interactions X₁*X₃, X₂*X₃ et X₁*X₂*X₃ semble être non influentes, leurs valeurs respectives sont -2,11, -4,23, -4,21 sont inférieure à t_{crit} = **3,18**.

Tableau IV.4 estimation des coefficients triés

Coefficient	Estimation	Ecart- type	t- Student
X ₁	5,5	0,237	23,17
X ₂	4,125	0,237	17,38
X ₃	3,1255	0,237	13,17
X ₁ *X ₂	1,875	0,237	7,90
X ₁ *X ₃	-1,005	0,237	-4,21
X ₂ *X ₃	-1,005	0,237	-4,23
X ₁ *X ₂ *X ₃	0,500	0,237	-2,11



Le modèle simplifié est donc représenté sur le tableau IV.4 Le logiciel JMP fournit les calculs.

IV.1.4. La validation du modèle linéaire

La validation du modèle se fait par analyse de la variance. Celle-ci consiste à comparer à l'aide d'un test F (test de Fisher) la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus. On définit alors trois types de variations.

- **Variation due au modèle linéaire**

SCEM : somme des carrés des écarts due au modèle ;

$$SCEM = \sum (y - \hat{y})^2$$

- **La variation résiduelle**

SCER : somme des carrés des écarts des résidus ;

$$SCER = \sum (y - \bar{y})^2$$

- **La variation totale**

STCE : la somme totale des carrés des écarts ;

$$STCE = SCEM + SCER$$

On définit de plus un carré moyen qui est le quotient d'une somme de carré par son ddl.

SCEM : aura (p-1) degrés de liberté (p nombre de coefficient estimé à partir du modèle).

SCER : aura (n-p) degrés de liberté (n est le nombre d'expériences réalisées).

STCE : aura (n-1) degrés de liberté.

En outre, on note CML le carré moyen associé à SCEM, et CMR le carré moyen associé à SCER. Le tableau de l'analyse de la variance, se présente alors de la façon suivante, tous les calculs sont faits au moyen du même logiciel JMP.

Tableau IV.5. Analyse de la variance

Source	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Rapport F (Fisher)
Modèle	SCEM= 412,138	8-1	$\frac{SCEM}{8-1} = 58,8777$	$F_{OBS} = 20,7283$
Résidus	SCER = 8,52125	11-8	$\frac{SCER}{11-8} = 2,8404$	
Total	SCET= 420,660	10		

Le test F permet alors de comparer le F_{obs} que l'on a calculé dans le tableau ... précédent avec un F_{crit} lu dans une table de Fisher-Snedecor avec $(p - 1)$; $(n-p)$ degrés de liberté.

On teste alors l'hypothèse suivante :

Si $F_{obs} > F_{crit}$ le modèle est valide.

La table de fischer- Snédecor donne pour un risque $\alpha = 5\%$, et $(p-1= 8-1 ; n-p = 11- 8)$,

$$F_{crit} (7,3) = 8,89$$

La valeur du coefficient F_{obs} est de 20,7283 donc bien supérieur à 8,89 valeur minimale au seuil de confiance de 5 %, de plus la somme des carrés des écarts du modèle est bien supérieure à celle des carrés des écarts des résidus, notre modèle est bien valide tous les coefficients sont donc significatifs.

Le coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination (R^2) fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. Il varie entre 0 et 1. S'il est proche de 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène étudié.

$$(R^2) = \frac{\text{Somme des carrés des rendements calculés corrigés de la moyenne}}{\text{Somme des carrés des rendements expérimentaux corrigés de la moyenne}}$$

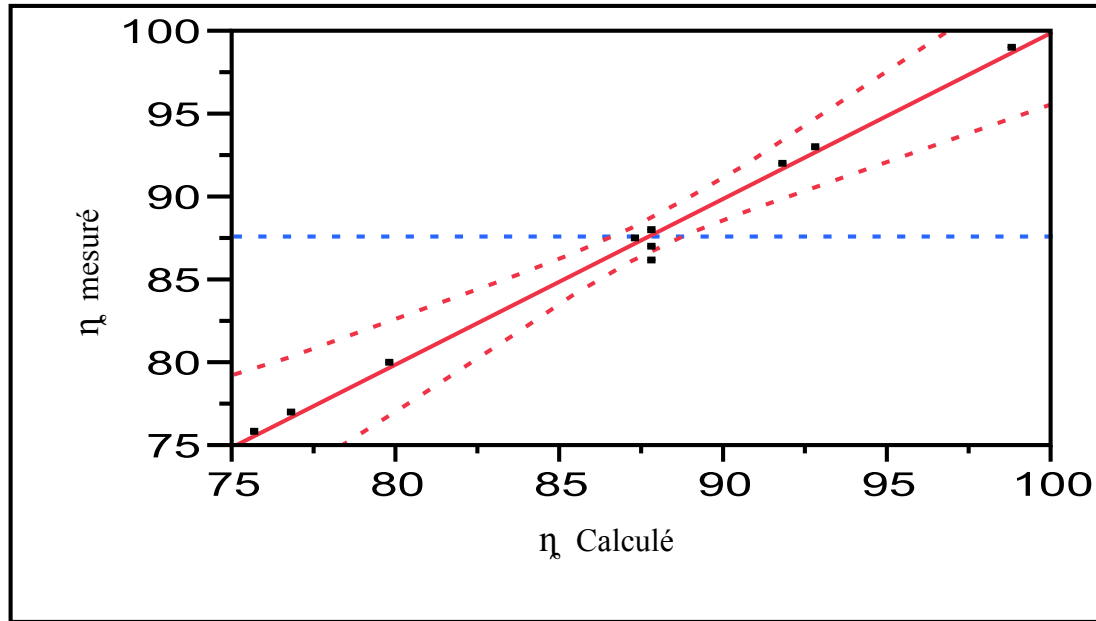


Figure IV.1. : Rendement mesuré par le modèle réduit établi en fonction du rendement calculé

La figure IV.1 révèle que le modèle proposé représente d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux avec un coefficient de détermination ($R^2 = 0,99$) proche de 1. Ainsi le modèle est bien valide.

IV. 1.5. Recherche d'un domaine optimal

La recherche du point optimum à partir du modèle établi, peut se faire de différentes manières ; soit par le tracé des courbes d'isoreponses, ou par la méthode de la plus grande pente.

Lors de notre étude, nous avons fait appel à la méthode des courbes d'isoreponses dans le but de localiser la zone d'obtention du meilleur rendement. Les courbes isoreponses présentent un double avantage : généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calculs sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent de plus, de repérer visuellement la région du domaine expérimental où la réponse est optimale.

Les autres méthodes, basées sur le calcul mathématique demandent l'utilisation d'un outil informatique d'autant plus performant que le problème a de variables. De plus la convergence vers l'optimum est parfois longue, voire impossible à atteindre.

Nous avons utilisé le tracé des courbes d'isoreponses pour visualiser l'optimum. Les courbes établies sont présentées sur les figures (IV.2 ,3 ,4.,5,6,7). Elles permettent de confirmer que

les rendements maximaux sont obtenus en fixant les facteurs influents suivant les niveaux indiqués. En fixant Y , il est possible de tracer $X_j = f(X_i)$ c'est-à-dire ; une courbe d'isoreponses.

IV.2.6. Optimisation de la conductivité

Afin d'optimiser ce paramètre nous allons tracer les courbes isoreponses $X_1 = f(X_2)$ en considérant deux combinaisons possibles pour les valeurs de la conductivité X_3 .

1^{er} cas $X_3 = - 1$

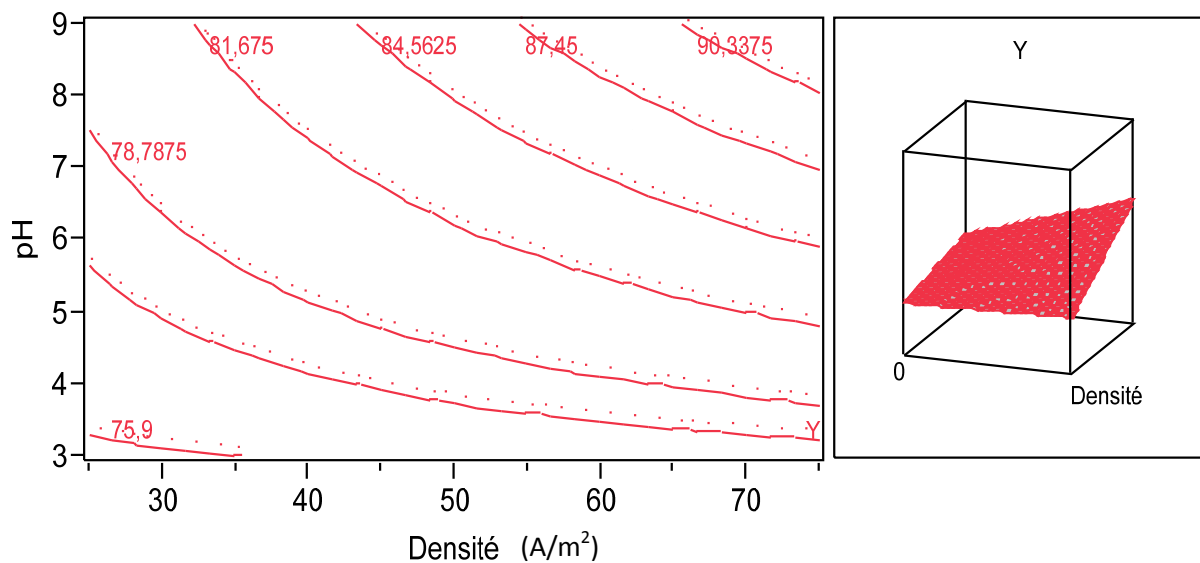


Figure IV.2. Courbes isoreponses de l'évolution du pH en fonction de la densité de courant avec une conductivité minimale

L'examen de cette figure montre que le rendement d'élimination du chrome (VI) croit avec l'augmentation du ph. Dans le domaine étudié, un rendement de 90,33% est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : une conductivité = 2 mS/cm ; un pH= 9 et densité de courant = 70 A/m²

2^{er} cas : $X_3 = + 1$

L'évolution du rendement en fonction de la conductivité est décrite par les courbes isoreponses portés sur la figure IV.3

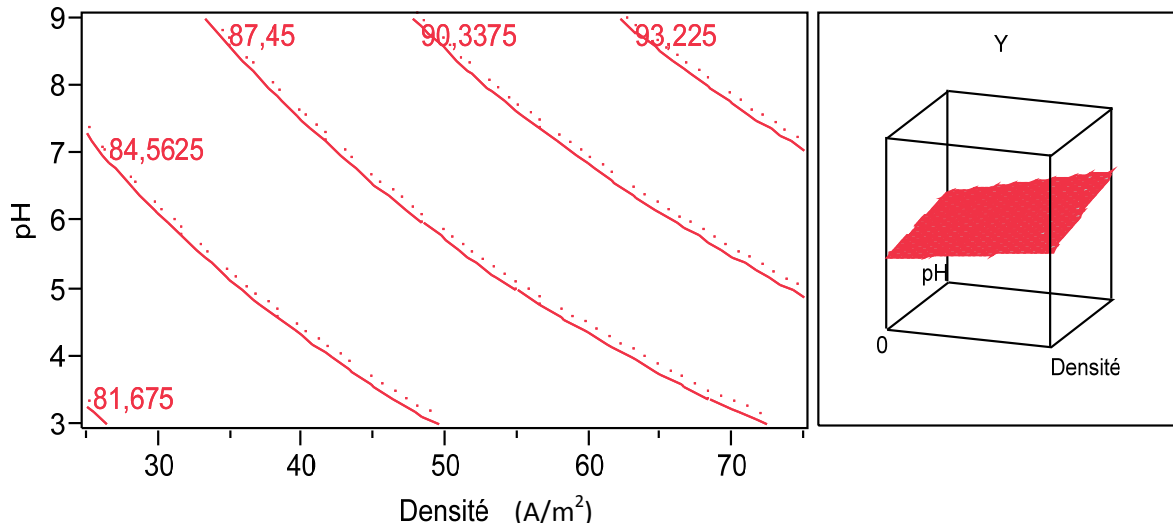


Figure IV.3 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la densité de courant pour une conductivité maximal

Dans ce cas aussi nous remarquons une évolution du rendement plus importante que précédemment (93,22%) est obtenue dans les conditions : $\text{pH} = 9$; $\chi = 6 \text{ ms/cm}$; densité de courant = 75 A/m^2 .

IV.2.7 Optimisation du pH

Nous allons tracer les courbes d'isoréponses $X_1 = f(X_3)$ en considérons deux combinaisons possible les valeurs du ph correspond à X_2 .

1^{er} cas $X_2 = -1$

Figure IV.4 Courbes isoréponses de l'évolution de la densité de courant e fonction de la conductivité pour un pH minimale

L'examen de la figure IV.4 montre que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation de la conductivité.

2^{er} cas : $X_2 = +1$

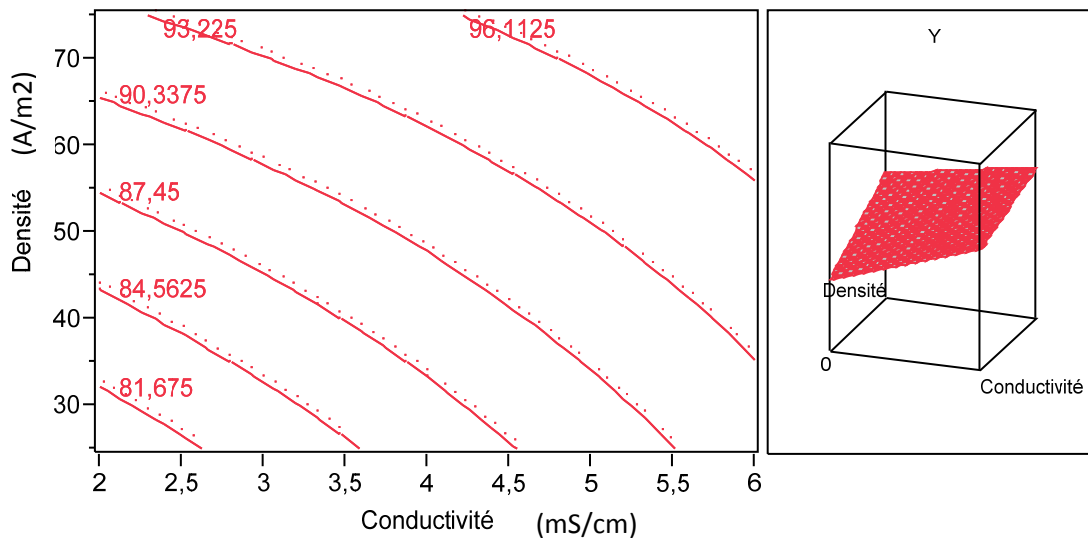


Figure IV.5 courbes isoréponses de l'évolution de la densité en fonction de la conductivité pour un pH maximale

Comme le montre la figure IV.5. un rendement maximale de 96,11% est obtenu dans les condition suivantes : Densité de courant $75A/m^2$, $4,2 < \text{conductivité} < 6$ mS/cm.

IV.2.8 Optimisation de la densité de courant

1^{er} cas $X_1 = -1$

L'évolution du pH en fonction de la conductivité est illustré par la figure IV.6.

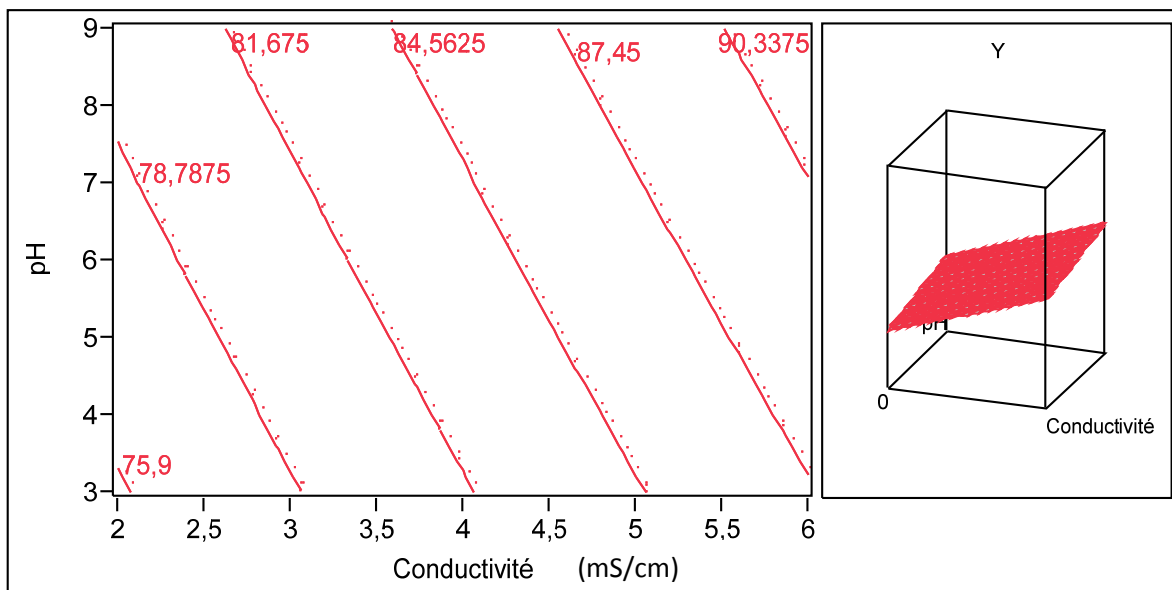


Figure IV.6 Courbes isoréponses de l'évolution du pH en fonction de la conductivité pour une densité de courant minimale

Ces courbes montrent qu'une augmentation de la conductivité ainsi que le pH favorise l'électrocoagulation.

2^{er} cas : $X_1 = +1$

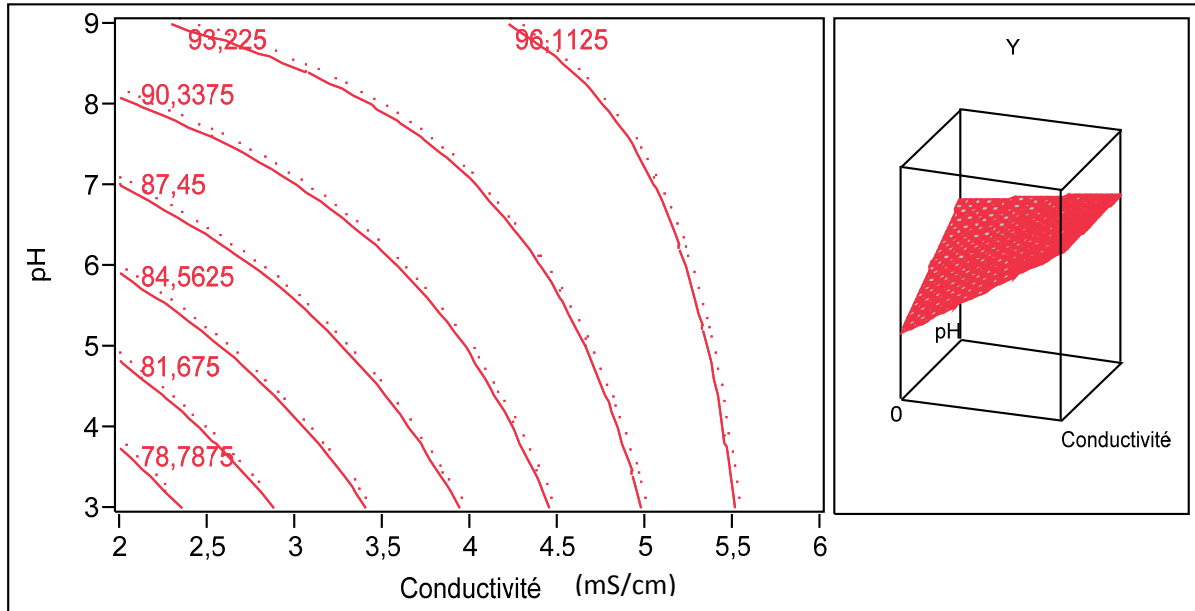


Figure IV.7 Courbes isoréponses de l'évolution du pH en fonction de la conductivité pour une densité de courant maximale

2.2. Le procédé d'adsorption sur charbon actif:

La modélisation de l'adsorption du chrome hexa valent Cr (VI) par la méthode des plan d'expérience permet d'établir une relation entre les variables d'entrées les paramètres opératoires.

Les variables d'entrée sont :

- La masse
- Le pH.
- La concentration initiale.

IV.2.1.1. Construction de la matrice d'expérience

Pour un plan factoriel complet à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser est égal à 2^K . En présence de 3 facteurs, le nombre des essais à réaliser est égale à $2^3 = 8$. L'application d'un modèle avec interaction donne 8 réponses à déterminer. Les valeurs des paramètres correspondant à chaque niveau sont résumées ci-dessous :

Les résultats des essais avec leurs réponses sont représentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. : Matrice d'expériences.

Essais	Masse(g) X ₁	pH X ₂	Concentration (mg/l) X ₃	Rendement d'élimination Y (%)
1	-1	-1	-1	79,5
2	+1	-1	-1	90
3	-1	+1	-1	85
4	+1	+1	-1	90
5	0	0	0	89
6	0	0	0	88
7	0	0	0	87,5
8	-1	-1	+1	88,5
9	+1	-1	+1	91
10	-1	+1	+1	86
11	+1	+1	+1	89

Tableau IV.7. : Domaine expérimental

Variables naturelles	Variables codées	Niveau(-1)	Niveau(0)	Niveau(1)
La masse (g)	X ₁	0,1	1	2
Le pH du milieu	X ₂	2	3	4
La concentration initiale (mg/L)	X ₃	25	50	100

IV. 2.1. 3. Equation du modèle :

$$Y = 87,590 + X_1 + 0,357X_2 + 2,625X_3 - 0,125X_1X_2 - 1,500X_1X_3 - 0,357X_2X_3 + 0,75X_1X_2X_3$$

Analyse statistique

$$F_{\text{crit}} (7,3) = 8,89$$

La valeur du coefficient F_{obs} est de 20,72 donc bien supérieure à 8,89 valeur minimale au seuil de confiance de 5 %, de plus la somme des carrés des écarts du modèle est bien

supérieure à celle des carrés des écarts des résidus, notre modèle est bien valide tous les coefficients sont donc significatifs.

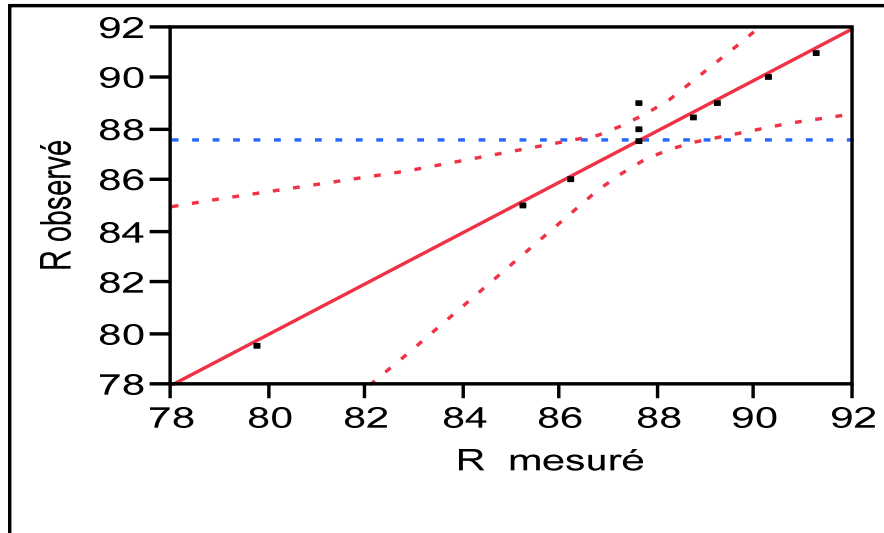


Figure IV.8. : Rendement mesuré par le modèle réduit établi en fonction du rendement calculé

Tableau IV.8 : Estimation des coefficients

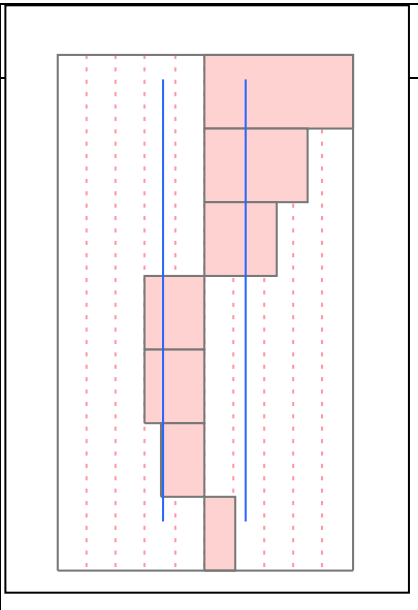
Coefficient	Estimation	Ecart- type	t- Student
Constante	87,590	0,277	319,09
X ₁	1,25	0,32	3,85
X ₂	0,357	0,32	0,38
X ₃	2,625	0,32	8,08
X ₁ *X ₂	-0,125	0,32	-3,85
X ₁ *X ₃	-1,55	0,32	-3,87
X ₂ *X ₃	-0,317	0,32	-1,92
X ₁ *X ₂ *X ₃	0,75	0,32	2,13

Au vu de ces résultats, nous pouvons dire que l'ensemble des paramètres sont influents les trois facteurs principaux à savoir la masse, le pH et la concentration ont un effet positif sur le rendement de l'élimination du chrome (VI).

Seules les interactions X₁*X₂, X₁*X₃ et X₂*X₃ semblent être non influentes, leurs valeurs respectives sont -3,85, -3,87, -1,92 sont inférieures à t_{crit} = 3,18.

Tableau IV.9 estimation des coefficients triés

Coefficient	Estimation	Ecart- type	t- Student
X ₁	1,25	0,324	3,85
X ₂	0,125	0,324	0,38
X ₃	2,625	0,324	8,08
X ₁ *X ₂	-1,25	0,324	-3,85
X ₁ *X ₃	-1,25	0,324	-3,85
X ₂ *X ₃	-1,625	0,3247	-1,92
X ₁ *X ₂ *X ₃	0,75	0,324	2,13



Le modèle simplifié est donc représenté sur le tableau IV.4 Le logiciel JMP fournit les calculs.

Tableau IV.10. Analyse de la variance

Source	Somme des carrés	ddl	Carré moyen	Rapport F (Fisher)
Modèle	SCEM= 100,37	8-1	$\frac{SCEM}{8-1} = 14,33$	F _{OBS} = 16,97
Résidus	SCER = 2,53	11-8	$\frac{SCER}{11-8} = 0,84$	
Total	SCET= 102,90	10		

IV.2.1.4 Optimisation de la concentration :

Afin d'optimiser ce paramètre nous allons tracer les courbes isoréponses $X_1 = f(X_2)$ en considérant deux combinaisons possibles pour les valeurs de la concentration initiale.

1^{er} cas X₃ = - 1

L'évolution du pH en fonction de la conductivité est illustrée par la figure IV.9.

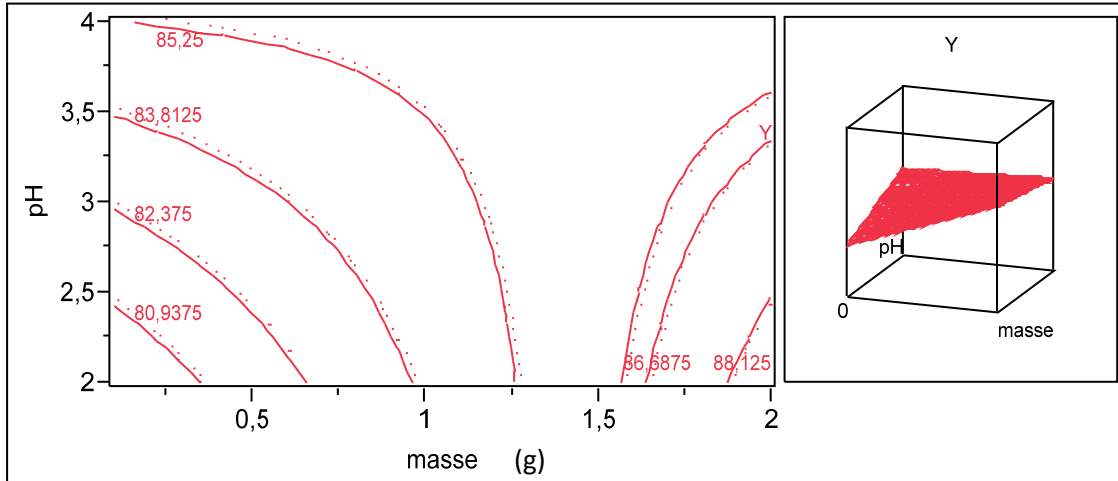


Figure IV.9 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour une concentration initiale minimal

L'examen de cette figure montrent que le rendement d'élimination du chrome VI croit avec l'augmentation du pH. Un rendement de 88,12% est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : masse = 2g, pH= 4 , pour une concentration initiale $C_0= 25\text{mg/L}$.

2^{er} cas $X_3= +1$:

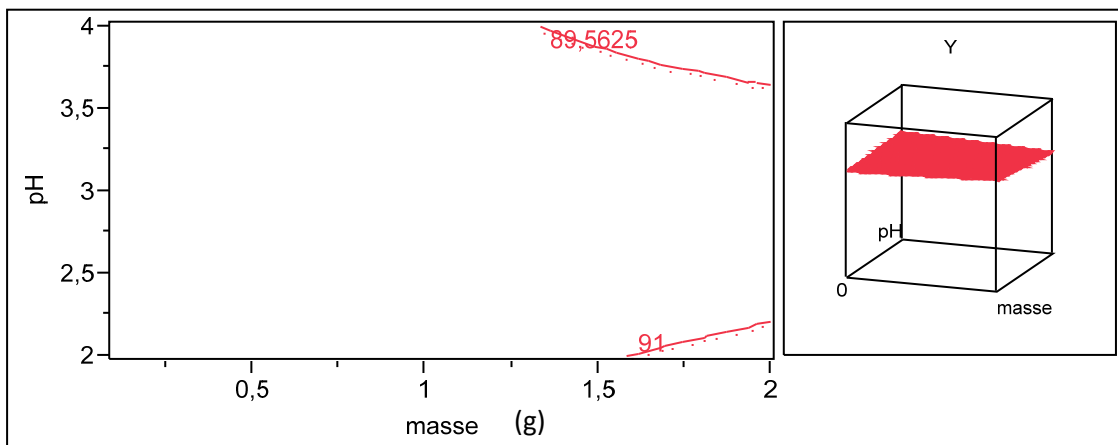


Figure IV.10 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour une concentration initiale maximale

L'évolution du pH en fonction de la masse est décrite par les courbes isoréponses portés sur la figure IV.10. Dans ce cas aussi nous remarquons une évolution plus importante que

précédemment 91% est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : pH= 4, masse = 2, $C_0 = 100\text{mg/L}$.

IV.2.1.5. Optimisation du pH :

Nous allons tracer les courbes d'isoréponses $X_1=f(X_3)$ en considérons deux combinaisons possible les valeurs du pH correspond à X_2 .

1^{er} cas $X_2=-1$

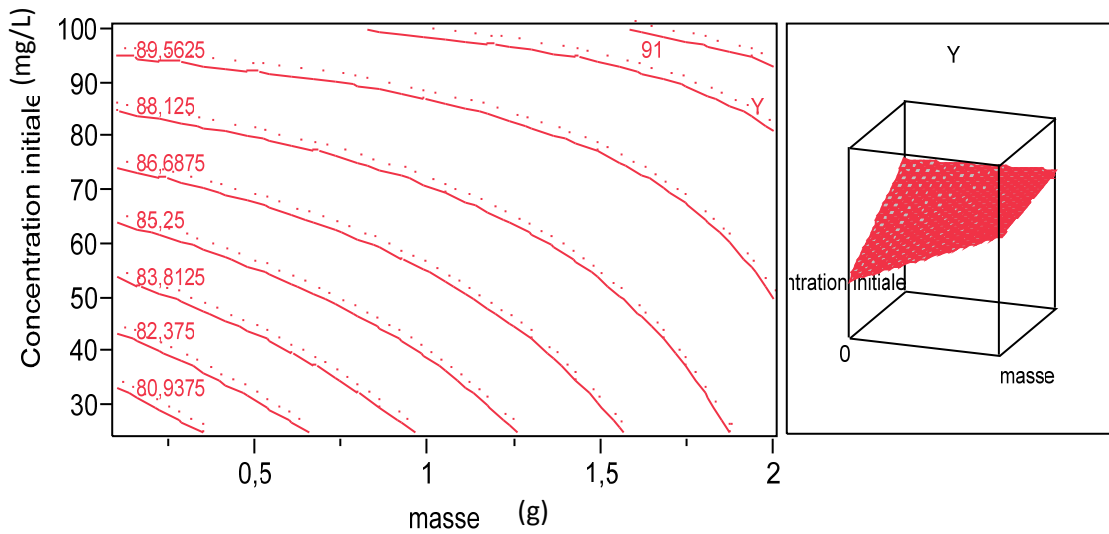


Figure IV.11 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse minimale

L'examen de la figure IV.11 montre que le rendement d'élimination du Cr(VI) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant.

2^{er} cas : $X_2=+1$

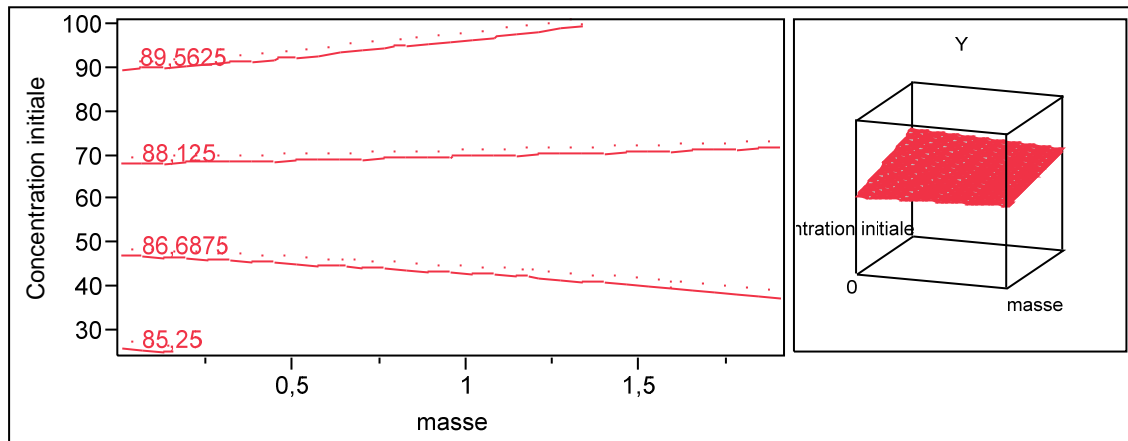


Figure IV.12 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction de la masse pour un pH maximal

Comme le montre la figure IV.12 un rendement maximale de 89,12% est obtenu dans les conditions suivantes : pH= 4, $1 < \text{masse} < 1,5$, concentration initiale de $C_0 = 100\text{mg/l}$.

IV.2.1.6.Optimisation de la masse

Nous allons tracer les courbes d'isoréponses $X_3=f(X_2)$ en considérons deux combinaisons possible les valeurs de la masse correspond à X_1 .

1^{er} cas : $X_1=-1$

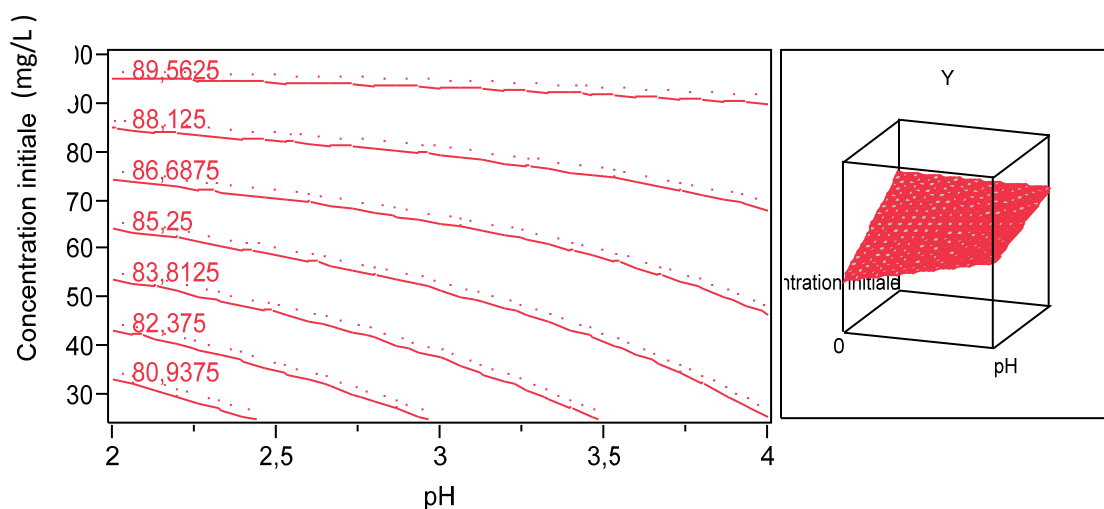


Figure IV.13 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse minimale

Ces courbes montrent qu'une augmentation du pH ainsi que la concentration initiale favorise l'adsorption du Cr (VI).

2^{er} cas : $X_1 = +1$

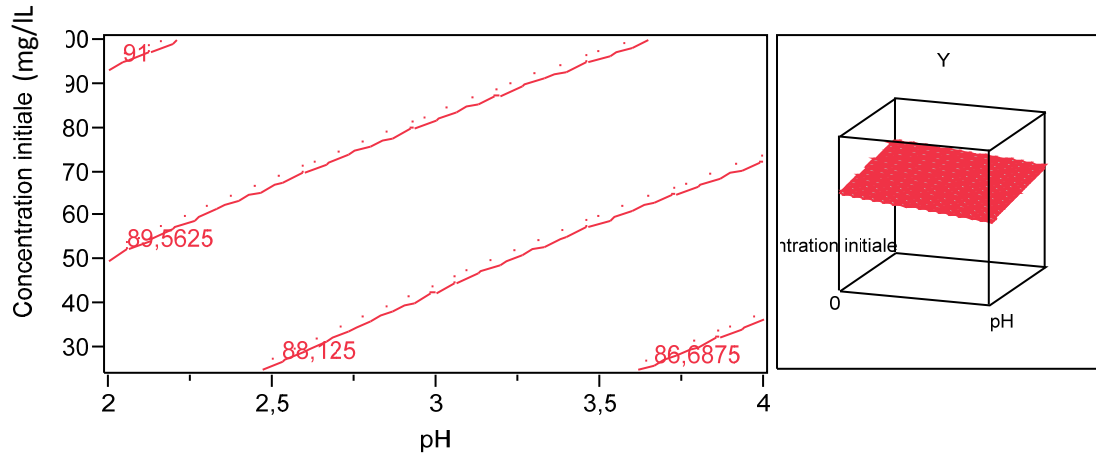


Figure IV.14 Courbes isoréponses de l'évolution du rendement en fonction du pH pour une quantité de masse maximale

la figure IV.14 donne un rendement maximale de 91 % est obtenu dans les conditions suivantes : pH= 3, masse =2, concentration initiale de $C_0 = 90\text{mg/L}$.

Conclusion

L'application de la méthode des plans d'expérience a permis d'une part de modéliser le rendement d'élimination du chrome hexa valent Cr(VI) par électrocoagulation en fonction des paramètres opératoires considérés selon un modèle polynomial du premier degré, et de mettre en évidence l'influence des paramètres étudiés et de leurs interactions.

Les tests statistiques basés sur l'analyse de la variance ont permis de confirmer la validité du modèle. De même, les différentes combinaisons entre les paramètres conduisant aux courbes d'iso réponses, nous ont permis de localiser la zone d'obtention du rendement maximal. Pour une concentration initiale en chrome hexa valent de 100mg/L ; un pH de 2 un taux d'élimination de 91% est obtenu. Cependant, l'optimisation des paramètres par les courbes iso réponses n'a pas amélioré les résultats déjà obtenus auparavant elle n'a fait que les confirmer.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVE

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'étudier l'applicabilité de deux techniques au traitement d'eaux usées contenant le chrome hexa valent. Les procédés considérés à cet effet sont, l'électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif de pin.

En première partie, nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique. Ensuite, nous avons cité les différents procédés d'élimination tels que les procédés membranaires, procédés chimiques, procédés biologiques et procédés physiques. Après, nous avons présenté le procédé de l'électrocoagulation et le procédé d'adsorption sur charbon actif, en rappelant brièvement les différents adsorbants utilisés ainsi que les modèles thermodynamiques (Freundlich, Langmuir, Temkin) et cinétiques (Lagergren, pseudo second ordre) utilisés pour décrire ce phénomène.

Les essais d'électrocoagulation du chrome hexa valent en mode batch nous ont permis de constater que l'électrocoagulation est influencée par la nature du matériau d'électrode utilisé, de la conductivité, du pH initial, et de la densité de courant. Les résultats obtenus donnent une efficacité 99% pour la combinaison fer (anode)-Al (cathode) pour une consommation d'énergie de 50Kwh/m³.

En seconde partie l'adsorption du chrome hexa valent sur du charbon actif a permis de montrer que l'adsorption dépend du pH et de la quantité de l'adsorbant et de la concentration initial du polluant. Le pH optimum pour lequel nous avons un maximum d'élimination est fixé à 2. Dans ces conditions, on atteint les 91 % d'élimination du chrome pour des concentrations initiales en chrome de 100 mg. L⁻¹. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir, Tempkin indiquent que l'adsorption du chrome (VI) sur le charbon actif est de réaction de physisorption la réaction d'adsorption est exothermique.

L'étude de la cinétique d'adsorption du chrome sur le charbon actif de pin a permis de préciser l'ordre de la réaction.

En effet on a appliqué trois modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du 1er, le modèle du 2ème ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes on

peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du chrome sur le charbon actif est fort probablement du second ordre.

A l'issue des résultats obtenus, on peut émettre quelques suggestions pour la poursuite de l'étude :

- ✚ Dans le cas de l'électrocoagulation, le cout de l'énergie et du matériau constituant l'anode constituent les principaux facteurs limitant. L'utilisation d'autres types d'alliages est également envisageable, afin de trouver un matériau plus efficace et mois couteux.
- ✚ Le courant électrique continu est généralement utilisé pour ce procédé, mais le courant sinusoïdal (alternatif) économiquement avantageux, pourrait être testé.
- ✚ L'extrapolation du procédé de traitement à l'échelle industrielle par la réalisation des essais en mode continu.
- ✚ Enfin, l'étude du couplage de l'électrocoagulation à l'adsorption procédé hybride serait également intéressante.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Shupak. S.I, Environ. Health Perspect. 92 (1991).
- [2] Williams. J.H, Office of Official Publications for the Commission of the European ACommunities, Bruxelles (1988).
- [3] Stellman. J.M, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 2 (63) (2000).
- [4] Nriagu. J.O, Nieboer. E., éd. John Wiley and Sons, Toronto, (1988).
- [5] I.Heidmann, W.Calmano, 2010, Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al electrodes, *Separation and Purification Technology*, 71,308-314.
- [6] P.K.Holt,G.W.Barton, C.A.Mitchell, 2005, The future of electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere* 59, 355-367.
- [7] Alloway B.J. Heavy letals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [8] Otabbong. E, Soil Sci. Plant Anal., 21 (1990) 687- 703.
- [9]Haguenoer. J. M., Dubois. G., Frimat. P., Cantineau. A, Lefrancois. H., Furon. D., Colloque International sur la prévention du cancer professionnel. (1981) Helsinki, Finland.
- [10] Schubert G.E., Sinner E.,Otten.G., Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353 (1997) 207- 220.
- [11] Richard. F.C, Bourg A.C.M, Wat. Res., 25(7) (1991) 807-816.
- [12] Mohanty. K., Jha. M., Meikap. B.C., Biswas. M.N., Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 3049–3059.
- [13] Leonard. L., Mut. Res., 76 (1980) 227-239.
- [14] Adamson I.Y.R., Bowden D.H. Lad. Invest., 30 (1978) 35-42.
- [15] Alloway B.J. Heavy letals in soils. Second edition. Blackis Academic and Professional, London, 368 (1995).
- [16] Gao, H.; Liu, Y.; Zeng, G.; Xu, W.; Li, T.; Xia, W., J. Hazard. Mater., 150 (2007) 446-452.

- [17] Mohanty. K., Jha. M., Meikap. B.C., Biswas. M.N., Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 3049–7659.
- [18] Schubert G.E., Sinner E., Otten.G., Virch. Arch. Abt. Path. Anat., 353 (1997) 207- 220.
- [19] Mousavi. S. A. Rad, Mirbagheri. S. A., and Mohammadi. T., Wor. Aca. Sci. Eng. Tech., 57 (2009) 348 –352.
- [20] Yoon. J., Amy. G., Chung. J., Sohn. J, Yoon. Y., Chemosph., 77 (2009) 228-235.
- [21] Manpreet S. B, Akepati S. R, Ashwani K. T. J. Hazard. Mater., 172 (2–3) (2009) 839–846
- [22] Chena. S-S., Lib, C-W., Hsua. H-D, Leeb. P-C, Changa. Y-M, Chia-Hao Yanga, J. Hazard. Mater., 161(2– 3)(2009) 1075–1080.
- [23] Bouzaiane. S., Thèse de doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis, 2005.
- [24] San Roman. M. F., Bringas. E., Ibanez. R., Ortiz. I. J. Chem. Technol. Biotechnol. 85 (2010) 2-10.
- [25] Lopez-Lopez. J. A., Mendiguchia. C., Pinto. J. J., Moreno. C. Trend. Anal. Chem., 29 (2010) 645–653.
- [26] Sahmoune. A., Mitiche. L., Ann. Chim., 94 (2004) 1-10.
- [27] Kozłowski. CA, Walkowiak. W., Wat. Res., 36 (2002) 4870-4876.
- [28] Koller. E., Génie chimique, 2ème édition, Edition Dunod, Paris, (2005).
- [29] Edebali. S., Pehlivan. E, Chem. Eng. J., 161 (2010) 161-166.
- [30] Tenório. J.A.S, Espinosa. D.C.R, Was. Mana., Vol 21 (2001) 637-642.
- [31] Ölmez. T., J. Hazard. Mater., 162 (2–3) (2009) 1371–1378.
- [32] Eary. L. E., Davis. A., App. Geochem., 22 (2007) 357-369.
- [33] Chowdhury. P., J. Macromol. Sc. Part., A 46 (2009) 1030-1038.
- [34] R.Malik, D.SRamteke, S.R.Wate, 2007, adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *waste management* 27, 1129-1138.
- [35] M. BENNAJAH, 2007, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur air lift ; thèse de Doctorat , université de Toulouse, France.
- [36] G.W. Barton, C.A. Mitchell, The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology Chemosphere 59, 2005, pp355–367 .

- [37] Picard, T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat (2000), Université de Limoges.
- [38] Chen, X. Chen, G. Yue, P.L, 2000, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation Purification Technology* 19 ,65-76.
- [39] Zongo, H.A. Maiga, J. Wethe, G. valentine, J.P. Leclerc, G. Paternotte, F. Lopicque, Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: compared variations of COD levels, turbidity and absorbance, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 70-76.
- [40] Yilmaz, A. Boncukcuoglu, R. Kocakerim, M. Keskinler, B. The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method. *Journal of Hazardous Materials* B125 (2005) 160-165.
- [41] Can, O.T. Kobya, M. Demiebas, E. Bayramoglu, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere* 62 (2006) 181-187.
- [42] Solak, M. Kihç, M. Yazici, H. Sencan, A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 345- 352.
- [43] Essadki, A.H. Bennajah, M. Gourich, B. Vial, C. Azzi, M. Delmas, H. Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 1211-1223.
- [44] Kilonzo, P.M. Margaritis, A. Bergougnou, M.A. Yu, J. Qin, Y. Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two riser rectangular airlift reactor with inverseinternal loop and expanded gas-liquid separator. *Chemical Engineering Journal* 121 (2006)17-26.
- [45] Bensadok, K. Procédé de traitement d'émulsions huile/eau et eau/huile ; cas particulier d'émulsion d'huile de coupe. Thèse de doctorat (2007). Université d'Alger.
- [46] Moreno, H.A. Coke, D.L. Gomes, J.A.G. Morkovsky, P. Parga, J.R. Peterson, E. Garcia, C. Electrochemistry behind electrocoagulation using iron electrodes. *ECS Transactions* 6(2007, b) 1-15.
- [47] Cookson J.T ,Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Handbook. Edited by CHEREMISINOFF P.N. and ELLERBUSH F, Ann Arbor Science-USA, 7, 241-279(1978).

- [48] D. Mohan, C.U. Pittman Jr., 2006, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexa valent chromium from water, *Journal Hazardous Materials B* 1,37, 762-811.
- [49] Moreno-Castilla V., López-Ramón, C., Rivera-Utrilla, J. and Radovic, L.R., "Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons," *Carbon* 41, 2020 (2003).
- [50] Edward L.K., Mui, W.H. Cheung, Marjorie Valix, Gordon McKay., Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 287–294.
- [51] Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, *Colloid Interface Science*, 47, 755–765
- [52] Hinze C. (2001), Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, 225-243.
- [53] Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. (2007), Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.
- [54] H.M.F. Freundlich, 1906, over the adsorption in solution, *Journal Physical chemical*, 57, 385-471.
- [55] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society*, 40, 1361–1403.
- [56] Vermeulen T., (1953), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 45, 1664.
- [57] Kennedy L. J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. (2007), Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132, 279-287.
- [58] O. Redlich, D.L. Peterson, 1959, a useful adsorption isotherm, *Journal physical Chemical* 63, 1024-1026.
- [59] J. De Laat, 1988, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. *Thèse de doctorat du 3^{ème} cycle, Université de Poitiers, France*.
- [60] B. Perla Balbuena, E. Keith Gubbins, 1993, Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores, *Langmuir*, 9, 1801-1814.
- [61] Furusawa T., Smith J. M. (1973), Fluid-Particle and Intraparticle Mass transport Rates in Slurries, *Industrial Engineering Chemical Fundamental*, 12 (2), 197-203.

[62] Weber W.J., Morris J.C. Kinetics of adsorption on carbon solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 1963, vol. 89, pp. 31-59.

[63] W.J. Weber and J.C. Morris, 1962, Advance in water pollution research: removal of biological resistant pollution from wastewater by adsorption, *in proceedings of the international conference on water pollution symposium*, 2, 231-266.

[64] Rudzinski W., PLAZINSKI W. (2007), Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, *Journal of Applied Surface Science*, 253, 5827-5840.

[65] Kumar K.V. (2007), Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods, *Hazardous Materials*, 142, 564-567.

[66] Hameed B.H. (2007), Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.010.

[67] Lagergren, S., 1898. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloster Stoffe, vol. 24. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, pp. 1-39.

[68] Srivastava V.C., Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M. (2006), Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104.

[69] Rudzinski W., PLAZINSKI W. (2007), Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models, *Journal of Applied Surface Science*, 253, 5827-5840.

[70] Ho, Y.S. and MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 2000, vol. 34, no. 3, p. 735-742.

[71] M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes, *Journal of Hazardous Materials B100* (2003) 163-178.

[72] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, Ch. Vial, M. Barkaoui, Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process, *Chem. Eng. J.* 149 (2009) 207–214.

[73] N. Adhoum, L. Monser, N. Bellakhal, J.-E. Belgaied, Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr (VI) by electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 207–213.

[74] ANBALAGAN K. et J.C. JULIET (2004). Adsorption of Cr (VI) ion into activated alumina, adsorption isotherms and kinetics. *India. J. Chim.*, 43A(1), 45-50.

[75] BRITO F., J. ASCENO et S. MATEO (1997). Equilibrium of Cr (VI) species in acid medium and adsorption studies of these species. *Polyhedron*, 16, 3835-3846.

[76] DAKIKI M., M. KHAMIS, A. MENASSERA et M. MERAB (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.*, 6 533-540.

[78] Z.A.AL-Othman,R.Ali, Mu. Naushad, 2012, Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon from peanut shell: Adsorption Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal*184,238-247.

[79] Albadrin J.P. ZHANG, G. YANG et Z.H. LI (2012). Removal of pollutants with activated carbon produced from K_2CO_3 activated of lignin from reed black liquors. *Chem. Biochem. Eng.*, 20, 429-435.

[80] Albadrin E. SINTURK et T. OZKAN (2011). Adsorption kinetics for removal of Cr (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from wood. *Water SA*, 3, 533 - 539.

[81] Muthukumar M.A., Y.S. AL-DEGS, S. J ALLEN et N.M. AHMED (2011). Adsorption kinetics for removal of Cr (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from coconut shell. *E-J. Chem.*, 5,820-831.

[82] SRIVASTALA S.K., A.K. SINGH et S. ASHUTOSH (1994). Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor - paper industry waste material. *Environ. Technol.*, 15, 353-360.

[83] Hong J.S. SOLOMON et B.V. THOMAS (2010). Removal of Cr (VI) from aqueous solution using natural plant material. *J. Appl. Sci. Environ. Sanita.*, 2, 77-83.

[84] Palvannan N. S. et D. SINGH (2012). Removal of chromium (VI) on bituminous coal. *Asian Environ.*, 14, 30-41.

- [85] Tazarouti M. CARROTT et C. RIBEIRO (2011). Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Technol.*, 98, 2301-2312.
- [86] GOUPY Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages.
- [87] BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).
- [88] Humphrey. J., Keller. G. E., Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, (2001).
- [89] M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. senturk, Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 404-408.
- [90] Balla, W. Essadki, A. Gourich, B. Dassaa, A. Chenik, H. Azzi, M. Electrocoagulation/electroflotation of reactive, disperse and mixture dyes in an externalloop airlift reactor. *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 710-716.
- [91] Meas, Y. Ramirez, J. Villalon, M. Chapman, T. Industrial wastewaters treated by electrocoagulation. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 8165-8171.
- [92] Phalakornkule, C. Sukkasem, P. Mutchimsattha, C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 934-943.
- [93] Moisés, T. Patricia, B. Barrera-Diaz, C. Gabriela, R. Natividad-Rangel, R. Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation – Activated sludge. *Bioresource Technology* 101 (2010) 7761-7766.
- [94] Labanowski, J. Pallier, V. Feuillade-Cathalifaud, G. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 166-172.
- [95] Petsriprasit, C. Namboonmee, J. Hunsom, M. Application of the electrocoagulation technique for treating heavy metals containing wastewater from the pickling process of a billet plant. *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 854-861.
- [96] Kumar, N.S. Goel, S. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of Hazardous Materials* 173(2010) 528-533.
- [97] Emamjomeh, M. Sivakumar, M. Fluoride removal by a continuous flow electrocoagulation reactor. *Journal of Environmental Management* 90 (2009, c) 1204- 1212.

- [98] Hu, C. Lo, S. Kuan, W. Lee, Y. Treatment of high fluoride-content wastewater by continuous electrocoagulation-flotation system with bipolar aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology* 60 (2008) 1-5.
- [99] Sayiner, G. Kandemirili, A. Dimoglo, A. Evaluation of boron removal by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Desalination* 230 (2008) 205- 212. Seyam, R. Mise au point validation d'un modèle à une dimension d'un clarificateur Secondaire dans un procédé par boues activées. Rapport de stage (2005), Université de Strasbourg.
- [100] Feng, J. Sun, Y. Zheng, Z. Zhang, J. Li, S. Tian, Y. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 1409-1415.
- [101] Yang, G. Tsai, C. Performance evaluation of a simultaneous electrocoagulation and electrofiltration module for the treatment of Cu-CMP and oxide-CMP wastewaters. *Journal of Membrane Science* 286 (2006) 36-44.
- [102] Gao, P. Chen, X. Shen, F. Chen, G. Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology* 43 (2005) 117-123.
- [103] Shin, S. Kim, Y. Jung, S. Suh, K. Kang, S. Jeong, S. Kim, H. Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 806-810.
- [104] Fan, L. Yang, F. Yang, W. Performance of the decolorization of an azo dye with bipolar packed bed cell. *Separation and Purification Technology* 34 (2004) 89-96.
- [105] Bennajah, M. Maalmi, M. Darmane, Y. Touhami, M. Defluoridation of drinking water by electrocoagulation/electroflotation: Kinetic study. *Journal of Urban and Environmental Engineering* 4 (2010) 37-45.
- [106] I.A.Alaton, I. Kabdasli, D.Hanbaba, E.Kuybu, 2008, Electro coagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminium and stainless electrodes, *Journal of Hazardous Materials* 150,166-173.

Annexes

Annexe I

Spectrométrie d'absorption atomique

2.1. Principe

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont fonctions de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et ou de doser (analyse quantitative) les éléments

Absorption = Atome fondamental + $h\nu$ absorbé \rightarrow Atome excité

$A = \log (I_0/I)$ / A étant égal à l'absorbance.

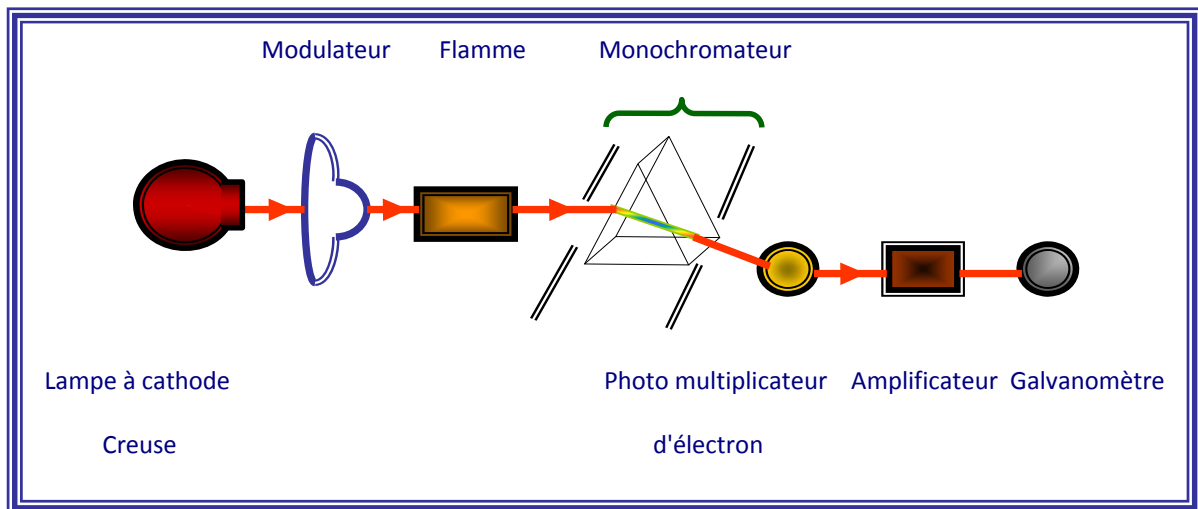
2.2. Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique « Perkin Elmer » est constitué :

- **D'un atomiseur** : il est constitué d'un nébuliseur pneumatique dont le rôle est de transformer l'échantillon liquide en un brouillard : aérosol. L'aspiration de l'échantillon se fait par le capillaire. L'aérosol, le carburant et le comburant pénètrent dans le brûleur à fente pour être brûlés dans une flamme. La flamme est traversée par le faisceau optique polychromatique comportant les longueurs d'ondes absorbables par l'élément à analyser. L'extinction lumineuse du faisceau est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans la flamme. Cet aspect permet une utilisation quantitative de cette méthode d'analyse.
- **D'un four en graphite** dont l'élément chauffant est constitué d'un barreau (ou tube) en graphite pur de 3-4 mm de diamètre, orienté parallèlement à l'axe optique, avec une cuvette centrale destinée à recevoir quelques mg ou ml d'échantillon.
- **D'une source lumineuse**, soit une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser dont on isole la raie de résonance. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. L'application d'un potentiel d'environ 300 V entre les électrodes provoque l'ionisation de l'argon et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement

des cations d'argon vers la cathode et des électrons vers l'anode. Si le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique ; ce procédé s'appelle la pulvérisation cathodique. Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leur longueur d'onde caractéristique en revenant à l'état fondamental. Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyse dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme.

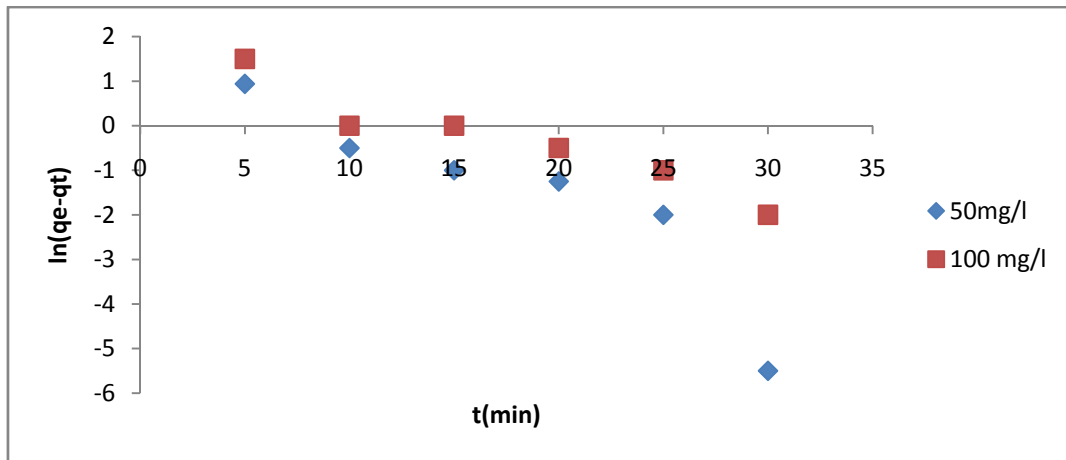
Les photons en provenance de la lampe doivent être absorbés par les atomes à l'état fondamental. Le système le plus simple pour les obtenir consiste à pulvériser l'échantillon liquide dans une flamme pas trop chaude qui permet d'obtenir une population d'atomes excitables par dé solvation et vaporisation. Il faut signaler que la flamme n'a pas besoin d'être très chaude. On utilise généralement une flamme d'énergie moyenne air/ acétylène par exemple, suffisante pour donner des atomes neutres et pas trop d'atome excités. La flamme doit évidemment être stable.



spectromètre d'absorption atomique.

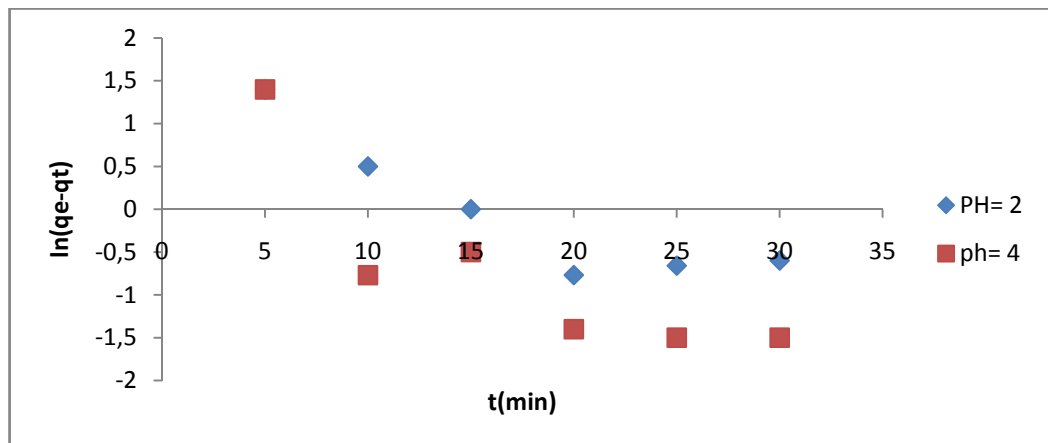
Annexe II

Validation de l'équation de Lagergren : Tracés de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps



Cinétique de pseudo premier ordre pour différentes concentrations initiales du Cr(VI).

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$ pH= 2, $T = 20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$; $V_{\text{agt}} = 250 \text{ tr/min}$)



Cinétique de pseudo premier ordre pour différents pH

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$ pH= 2, $T = 20^\circ \pm 2^\circ \text{C}$; $V_{\text{agt}} = 250 \text{ tr/min}$)

Annexe III

a) Mesure de la DCO :

La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée en utilisant la méthode standard colorimétrique du chauffage à reflux (dosage en retour des permanganates de potassium). La DCO est la quantité nécessaire à la dégradation par voie chimique des matières organiques et minérales oxydables contenues dans l'échantillon considéré et s'exprime en milligrammes d'oxygène par litre de solution.

L'étalonnage du DCO-mètre a été réalisé avec une solution acide de phtalate de potassium (KHP). Le DCO-mètre utilisé est de type HACH DR2400.

La DCO permet d'obtenir des informations sur la charge globale de pollution. La valeur initiale de la DCO est d'environ 2500 mg/L.

b) Mesure de la turbidité :

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières en suspension finement divisées telles que des particules de matières organiques ou minérales. Ces particules ont une taille variant entre 10 nm et 100 µm. Les unités utilisées pour la turbidité sont les Unités Jackson (JTU), la Nephelometric Turbidity Unit (NTU) et la Formazine Turbidity Unit (FTU) ou SiO₂ (mg/l).

Nous avons utilisé un appareil de type Hanna instruments LP 2000 comportant une diode infrarouge de longueur d'onde 890 nm et un détecteur de lumière réfléchi qui est un appareil à lecture directe. La mesure est basée sur l'absorption ou la diffusion des rayons lumineux par les particules en suspension. Cette mesure permet de suivre la cinétique de la décantation des échantillons après le traitement. Lorsque nous trouvons des valeurs hors étalons, nous procédons à la dilution à l'eau distillée de cet échantillon avant analyse.

Annexe IV Protocole analytique

Dosage du chrome hexa valent

- a) Principe
- b)

Calculs statistiques

2. Analyse statistique des résultats

2.1. Test de Fisher

$$SCT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

Cette somme peut être décomposée en deux sommes, SCM, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCE, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCE + SCM$$

SCM est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCM = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

SCE est la somme du carré des écarts entre les réponses mesurées et estimées :

$$SCE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

On effectue alors le test de Fisher. F_{cal} est une valeur calculée d'une valeur F de Fisher, à (p-1) et (n - p) degrés de liberté. On calcule le ratio :

$$F_{cal} = \frac{SCM}{SCE}$$

En pratique, le modèle utilisé contient un terme constant a_0 , correspondant à la moyenne des réponses mesurées. Cette composante n'étant d'aucun intérêt dans l'analyse de la variance, elle est supprimée et donc on prend (p-1) degré de liberté pour le modèle de régression.

Pour réunir ces informations, on utilise le tableau de la variance suivant :

Tableau: Analyse de la variance (ANOVA).

Source de variation	ddl	Variation	Carré moyen	Fisher
Régression	p-1	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p-1$	$\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / p-1}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n-p}$
Résiduelle	n-p	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / n-p$	
Totale	n-1	$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

On note $F_{crit}(p-1, n-p)$ la valeur critique au seuil α d'une loi de Fisher à $(p-1)$ et $(n-p)$ degrés de liberté avec une probabilité α si : $F_{cal} > F_{crit}(p-1 ; n-p)$

2.2. Analyse statistique des coefficients (Test de Student)

$$t_{cal} = \frac{a_i}{\sigma(a_i)} \quad (9)$$

$\sigma(a_i)$: Ecart type des coefficients

$$\sigma(a_i) = \sqrt{\frac{1}{n} \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p} \right)} \quad (10)$$

Pour réaliser ce test au seuil α , il faut comparer la valeur de t de Student avec la valeur critique d'un Student à $(n-p)$ degrés de liberté.

On utilise une table de Student à $(n-p)$ degrés de liberté, α étant choisi, on lit dans cette table de Student la valeur t critique ($\alpha, n-p$). On rejette H_0 lorsque $t_{cal} > t_{crit}$.

2.3. Coefficient de détermination (R^2)

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT}$$

$R^2 = 1$, indique un ajustement parfait, par contre un R^2 qui vaut 0 indique l'absence de relation entre la variable dépendante et la variable explicative.

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SCE}{n-p}}{\frac{SCT}{n-1}}$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R^2_{ajusté}$ sera proche de 1.

-

ELIMINATION DU CHROME (VI) PAR ELECTROCOAGULATION ET ADSORPTION SUR DU CHARBON ACTIF

RESUME

L'objectif de ce travail est l'étude de l'application de différents procédés (électrocoagulation, adsorption sur charbon actif) pour le traitement d'effluents en particulier ceux des tanneries pour l'élimination du chrome hexa valent.

L'électrocoagulation est basée sur la dissolution d'anode sacrificielle de fer et d'aluminium. Le réacteur que nous avons utilisé est constitué de deux électrodes métalliques. Le traitement le plus appropriée est un réacteur muni d'une anode de fer et d'une cathode d'aluminium (Fe/Al). Le rendement est de 99% et obtenu après 60 min pour une densité de courant de $75A/m^2$ et une consommation d'énergie de $50kwh/m^3$.

L'adsorption sur charbon actif a été réalisée. A cet effet une étude paramétrique à été effectuée pour examiner l'influence de certain paramètres sur le rendement. Ce dernier est de 91 % atteint dans les conditions suivantes : concentration en métal = 100mg/l, pH = 2, masse de l'adsorbant $m=2g$.

Par ailleurs, l'étude cinétique montre que l'équilibre est atteint au bout 1heure de contact. L'isotherme d'adsorption du chrome VI est décrite par le modèle de Langmuir. La détermination des paramètres thermodynamiques à permis de conclure que le processus est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ < 0$). La cinétique d'adsorption du Cr VI est du second ordre.

Enfin la méthode des plans d'expériences a permis d'établir un modèle mathématique qui exprime le rendement d'élimination du polluant métallique en fonction des facteurs influents. Le modèle établi est valide dans le domaine d'étude.

Mots clés : Electrocoagulation, chrome (VI), adsorption, charbon actif, métaux lourds, eaux usées.

ELIMINATION OF CHROME (VI) ELECTROCOAGULATION AND ADSORPTION ON ACTIVE CARBON

SUMMARY

The objective of this work is to study the application of different processes (electrocoagulation, adsorption) treatment of effluents from tanneries especially for the removal of hexavalent chromium.

Electrocoagulation is based on the dissolution of sacrificial anode of iron and aluminum. The reactor that was used is constituted by two metal electrodes. The most appropriate treatment is an iron anode and an aluminum cathode (Fe / Al). The yield was 99% and obtained after 20 min at a current density of $75 \text{ A} / \text{m}^2$ and a power consumption of $0,50 \text{ kWh} / \text{m}^3$.

The activated carbon adsorption of biomass was performed. For this purpose a parametric study was conducted to examine the influence of some parameters on performance. The latter is of 91.7% achieved in the following conditions: metal concentration = $100 \text{ mg} / \text{l}$, $\text{pH} = 2$, the adsorbent mass $m = 2 \text{ g}$.

Furthermore, the kinetic study shows that the equilibrium is reached after 1 hour of contact. The isotherm adsorption of chromium VI is described by the Langmuir model. The determination of thermodynamic parameters concluded that the process is spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$) and exothermic ($\Delta h^\circ > 0$). The kinetics of Cr VI adsorption is second order.

Finally, the experimental design method has established a mathematical model that expresses the removal efficiency of the metal pollutant according to the influential factors. The model established is perfectly valid in the field of study.

Keywords: Electrocoagulation, Aluminium, Iron, chromium VI, adsorption, activated carbon (PAC), heavy metals, wastewater.