

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA- Bejaïa-
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

BENKERROU OURIDA

CHAIBAINOU AMINA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyse

Thème :

Electroflottation-électrocoagulation assisté par la photocatalyse pour l'élimination d'un colorant textile cas du Bleu d'indanthréne RS

Soutenu le : 15/06/2015 à 14h : 00

Devant le jury composé de :

DJERADA	FARIDA	Présidente
BOUKEHIL	GHOUZALA	Examinatrice
ISSAADI	HAMIDA	Encadreur

Remerciement

Dieu Merci

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Hydraulique de l'Université ABDARRAHMANE MIRA, Bejaia. Merci au responsable du laboratoire Monsieur **MERABET.S** vous nous avez appris plein de leçon pour notre travail mais aussi pour la vie futur.

Nos plus vifs et profonds remerciements s'adressent à notre promotrice Madame **H.ISSAADI**, pour avoir accepté de nous diriger tout le long de ce travail, pour son aide et ses conseils constructifs avec beaucoup de compétences.

Nous tenons à remercier sincèrement Monsieur **B. KADJI**, qui s'est toujours montré à l'écoute et disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer.

Aux membres de jury Mme **DJERDA.F** et Mme **BOUKEHIL.GH.**

Sans oublié nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Nos maris à qui l'on exprime toutes nos gratitude.

Nos vifs remerciements aux membres de nos familles en reconnaissance de leurs affections et de leurs soutiens.

A tous ce qui nous ont aidés de prêt ou de loin à élaborer ce travail

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et **AMIS**.
Merci à tous et à toutes.

Merci

A decorative floral arrangement featuring several grey and white flowers, possibly chrysanthemums, with green leaves and stems.

DÉDICACES



*Mes chers parents **SALIM** et **A.HAYAT***

A ma mère en particulier car c'est le

Jour de son anniversaire

*Mon mari **B.SOFIANE***

Toute ma famille

Toute ma promo

Mes amis

*« La vie est comme une bicyclette, pour garder
l'équilibre il faut avance ».*

A. Einstein



B.OURIDA



DÉDICACES



Mes parents ABDELKADER et ZAHRA

Mes sœurs SORIA, YASSMINA, FOUZIA et LILA

Mon frère AREZKI et sa femme FAIDA

Mon frère ELDJOUDI

Mes neveux et mes nièces

(HICHAM, MANEL, SARAH, ASSMA,

MAYA, YIDIR, AMINE, AMAR)

Toute ma famille

Mes amis (es) en particulier

SALEM



Liste des abréviations

- λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).
- A : Absorbance.
- e^- : Electron.
- h^+ : Trou.
- BC : Bande de Conduction.
- BV : Bande de Valence.
- C_0 : Concentration initiale en solution du colorant (mg/L).
- EF : Electroflottation.
- PH : Photocatalyse Hétérogène.
- EC : Electrocoagulation.
- UV : Ultraviolet.
- pH : potentiel d'Hydrogène.
- PH_{pzc} : potentiel d'Hydrogène de point zéro charge.
- m : masse de catalyseur.
- E_{av} : Energie d'activation vraie.
- E_a : Energie d'activation apparente.
- MES : Matières En Suspension.
- POA : Procédé d'Oxydation Avancé.

Liste des figures

Figure (I-1) : La fixation du colorant réactif sur du coton.....	15
Figure (II-1) : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur.....	18
Figure (II-2) : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO ₂	19
Figure (II-3) : Les formes cristallines principales de TiO ₂	26
Figure (III-1) : Schéma de la coagulation /floculation.....	35
Figure (III-2) : Principe du procédé de flottation.....	38
Figure (IV-1) : La structure chimique du Bleu d'indanthrène RS.....	47
Figure (IV-2) : La cellule de la combinaison.....	49
Figure (IV-3) : Schéma du principe d'un spectrophotomètre	51
Figure (V-1) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes(EF-EC)	53
Figure (V-2) : Effet de la distance inter-électrode sur l'élimination du colorant(EF-EC)....	54
Figure (V-3) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes intensités de courants(EF-EC)	55
Figure (V-4) : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du colorant(EF).....	55
Figure (V-5) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différents débits d'air(EF-EC)	56
Figure (V-6) : Effet du débit d'air sur l'élimination du colorant(EF-EC).....	57
Figure (V-7) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes concentration de NaCl(EF-EC).....	58
Figure (V-8) : Effet la concentration de NaCl sur l'élimination du colorant(EF-EC).....	58

Liste des figures

Figure (V-9) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes (EFEC-PH)	60
Figure (V-10) : Effet de la distance inter-électrode sur la dégradation du colorant (EFEC-PH).....	60
Figure (V-11) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes intensités de courants(EFEC-PH)	61
Figure (V-12) : Effet de l'intensité de courant sur la dégradation du colorant (EFEC-PH).....	61
Figure (V-13) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différents débits d'air(EFEC-PH)	62
Figure (V-14) : Effet du débit d'air sur la dégradation du colorant(EFEC-PH).....	62
Figure (V-15) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes concentration de NaCl(EFEC-PH).....	63
Figure (V-16) : Effet la concentration de NaCl sur l'élimination du colorant(EF-EC).....	63
Figure (V-17) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différents paramètres optimaux	64
Figure (V-18) : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.....	65
Figure (V-19) : Variation des rendements en fonction de l'intensité de courant pour l'EF-EC et la combinaison (EFEC-PH).....	66
Figure (V-20) : Variation des rendements en fonction du débit d'air pour l'EF-EC et la combinaison (EFEC-PH).....	66
Figure (V-21) : Variation des rendements en fonction de la concentration de NaCl pour EF et la combinaison (EFEC-PH).....	67
Figure (V-22) : Variation des rendements en fonction de la distance inter-électrodes pour EF et la combinaison (EFEC-PH).....	67

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : Classification des procédés d'oxydations avancées	8
Tableau (I-2) : Groupes chromophores et autochromes, classés par intensité croissante.....	10
Tableau (I-3) : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	11
Tableau (I-4) : Classification des colorants synthétiques	11-14
Tableau(I-5) : Taux de fixation pour les différentes classes de colorant aux fibres de textile.....	16
Tableau (II-1) : Caractéristiques électriques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse	23
Tableau (II-2) : Comparaison des caractéristiques de trois structures de TiO ₂	25
Tableau (IV-1) : Produits et matériels	44-47

SOMMAIRE

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1-3
Chapitre I : Généralités	
I.1. Pollution des eaux résiduaires.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Origine et nature des eaux usées.....	4
I.1.2.1. Les eaux usées domestiques.....	4
I.1.2.2. Les eaux usées urbain.....	4
I.1.2.3. Les eaux usées industrielles.....	5
I.1.3. Différents types de pollution industrielle.....	5
A. Pollution physique.....	5-6
B. Pollution chimique.....	6
C. Pollution microbiologique.....	6
I.1.4. Méthodes de traitement des eaux usées	7
I.1.4.1. Traitements physique.....	7
I.1.4.2. Traitements biologique.....	7
I.1.4.3. Traitements chimique.....	7
I.1.4.4. Traitements physico-chimique.....	7-8
I.2. L'industrie textile.....	8
I.2.1. Procédés de fabrication textile.....	8
I.2.1. Composition des effluents textiles.....	9
I.3. Les colorants.....	9
I.3.1. Définition.....	9-10
I.3.2. Origine de la couleur.....	10-11
I.3.3. Classification des colorants.....	11-14
I.3.4. Utilisation des colorants.....	14
I.3.5. Mécanise de fixation des colorants.....	15-16

SOMMAIRE

CHAPITRE II : La photocatalyse

II.1. Définition de la photocatalyse	17
II.2. Approche chimique de la photocatalyse	17-18
II.3. Définition de la photocatalyse hétérogène.....	18
II.3.1. Principes et mécanismes.....	19
A. Génération des paires électron-lacune positive.....	20
B. Séparation des électrons et des lacunes	20-21
C. Réaction d'oxydation et de réduction	21-22
II.4. Les photocatalyseurs.....	22
II.4.1. Choix du photocatalyseur.....	22-24
II.4.2. Le dioxyde de titane TiO_2	24
II.4.2.1. Caractéristiques de TiO_2	24-25
II.4.2.2. Formes cristallines de TiO_2	25-26
II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	26
II.5.1. Influence de la concentration initiale C_0 du polluant.....	26-27
II.5.2. Influence du semi-conducteur dans la solution.....	27
II.5.3. Influence d'oxygène dissous.....	27
II.5.4. Influence de l'intensité de rayonnement U.V.....	28
II.5.5. Influence du pH de la solution.....	28-29
II.5.6. Influence de la température	29
II.6. Application de la photocatalyse.....	29-30
II.7. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....	30

CHAPITRE III : Electroflottation

III.1. Electro-oxydation	31
A. Oxydation direct	31-32
B. Oxydation indirect.....	32
III.2. Electro-désinfection	33-34
III.3. Coagulation-floculation.....	34-35
III.4. Electrocoagulation.....	35

SOMMAIRE

III.4.1. Définition.....	35
III.4.2. Principe.....	36
III.5. Flottation	37
III.5.1. Définition.....	37
III.5.2. Principe.....	37-38
III.5.3. Domaine d'application.....	38
III.6. Electroflottation	39
III.6.1. Définition.....	39
III.6.2. Principe.....	39-40
III.6.3. Paramètres influençant le procédé de l'électroflottation.....	40
III.6.3.1. Influence de l'intensité de courant	40
III.6.3.2. Influence de la distance inter-électrode	41
III.6.3.3. Influence de temps de séjours.....	41
III.6.3.4. Influence de pH de la solution.....	41
III.6.3.5. Influence de la température	41
III.6.3.6. Influence de la salinité	41
III.6.4. Les avantages et les inconvénients	42
III.6.5. Domaines d'application	43
CHAPITRE IV : matériels et méthodes	
IV.1. Les polluants	46-47
IV.2. Les électrodes utilisées.....	47
IV.3. La source lumineuse	47
IV.4. Le photocatalyseur utilisé.....	48
IV.5. Dispositifs expérimentaux	48
IV.5.1. Le photoréacteur en recirculation.....	48
IV.5.2. La cellule d'électroflottation.....	48
IV.5.3. La cellule de la combinaison.....	49
IV.6. Les techniques analytiques.....	50
IV.6.1. La spectrophotométrie UV-visible.....	50-51
IV.7. Méthodologie	51-52

SOMMAIRE

CHAPITRE V : Résultats et discussions

V.1. Élimination du bleu d'indanthrène RS par électroflottation.....	53
V.1.1. Effet de distance inter-électrode sur l'élimination du colorant.....	53-54
V.1.2. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du colorant	55-56
V.1.3. Effet du débit d'air sur l'élimination du colorant.....	56-57
V.1.4. Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination du colorant.....	57-59
V.2. Dégradation du Bleu d'indanthrène RS par la combinaison EF-PH.....	59
V.2.1. Effet de la distance sur la dégradation du colorant	59-60
V.2.2. Effet de l'intensité de courant sur la dégradation du colorant.....	60-61
V.2.3. Effet du débit d'air sur la dégradation du colorant.....	61-62
V.2.4. Effet de la concentration de NaCl sur la dégradation du colorant.....	63-64
V.3. La comparaison entre l'électroflottation et la combinaison EF-PH.....	64-65
V.4. Conclusion.....	66-67
Conclusion générale	68

INTRODUCTION

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord, l'Inde, les pays du Golf Persique.

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [1]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA).

Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces

radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire OH^\bullet par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [2].

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau (la dégradation de **Bleu d'indanthrène RS** dans notre travail). La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse. Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400 \text{ nm}$) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction.

La séparation solide-liquide peut se faire par filtration, par décantation ou flottation, cette dernière peut être réalisée par air dissous ou par insufflation d'air. L'électroflottation est la version électrochimique de la flottation et se distingue par le mécanisme de formation des bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter. Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse à la surface des électrodes sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'électroflottation. Par la suite les matières en suspension et l'eau peuvent être utilisées ou recyclées séparément [3].

L'objectif de notre travail est d'améliorer la qualité de traitement en combinons ces deux procédés par étude de quelques paramètres influençant sur leurs efficacité à savoir : L'effet de la concentration en NaCl , l'effet de l'intensité du courant, l'effet du débit d'air et l'effet de la distance inter-électrodes.

Pour présenter le travail réalisé, nous l'avons scindé en trois parties :

① partie bibliographique :

- Le premier chapitre se porte sur la pollution ces différents types et les méthodes de traitement des eaux usées.
- Dans le deuxième chapitre on présente brièvement la photocatalyse son principe et mécanisme et les catalyseurs qui sont utilisés.
- Le troisième chapitre présentera les différentes méthodes de traitement des eaux usées.

② Partie matériels et méthodes on expose le matériel et la méthodologie suivis.

Introduction générale

③ Partie résultats et discussion, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus discutés et interprétés ;

Enfin on termine par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

I.1. Pollution des eaux résiduaires :

I.1.1. Définition :

La pollution est une dégradation du milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels.

On peut aussi la présenter ainsi : est une modification physico-chimique ou biologique d'un écosystème par l'introduction d'un élément extérieur qui créait des nuisances voir un danger pour le monde du vivant.

I.1.2. Origines et nature des eaux usées :

I.1.2.1. Les eaux usées domestiques :

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux de vannes (urines et matières fécales), dans le système dit «tout-à-l'égout» [4].

Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques. Les matières minérales (chlorures, phosphates, sulfates, etc.) et les matières organiques constituées de composés ternaires, tels que les sucres et les graisses (formés de carbone, oxygène et hydrogène, mais aussi d'azote et dans certains cas d'autres corps tels que soufre, phosphore, fer, etc.) [5].

I.1.2.2. Les eaux usées urbaines :

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours).

Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) Et toutes sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides venant des jardins, détergents utilisés pour le lavage des cours, des voies publiques, des automobiles, débris microscopique de caoutchouc venant de l'usure des pneumatiques des véhicules. Plomb venant du plomb tétra éthyle contenu dans l'essence, retombées diverses de l'atmosphère, provenant notamment des cheminées domestiques et des cheminées d'usines [6].

I.1.2.3. Les eaux usées industrielles :

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales : Blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc.

La variété des eaux usées industrielles est très grande. Certains de ces eaux sont toxiques pour la flore et la faune aquatiques, ou pour l'homme. Il faut bien distinguer les eaux résiduaires et les liquides résiduaires de certaines industries.

Les eaux résiduaires sont celles qui ont été utilisées dans des circuits de réfrigération, qui ont servi à nettoyer ou laver des appareils, des machines, des installations, des matières premières ou des produits d'une usine, ou qui ont servi à retenir des poussières de fumées ; Elles peuvent contenir des substances chimiques utilisées au cours des fabrications. Les liquides résiduaires sont des liquides résultant des fabrications ; C'est le cas des solutions de produits chimiques, des solutions de sous-produits, c'est le cas des liquides acides provenant de la vidange des cuves de décapage des métaux [7].

I.1.3. Différents types de pollution industrielle :

Les eaux résiduaires industrielles sont spécifiques par leur volume et leur composition. On distingue trois types de pollution :

A. Pollution physique :

C'est une pollution due à la présence de matières en suspension, parfois de colloïdes : Elle se traduit par un trouble ou une coloration plus ou moins prononcée [8]. On peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive :

- Pollution mécanique :

Elle provient essentiellement du lessivage des sols lors de pluies abondantes et des travaux réalisés par l'homme qui rendent le sol imperméable, provoquant des flux polluants importants entraînant avec eux des boues.

- **Pollution thermique :**

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, etc.) ont une température très élevée de l'ordre de (70 à 80°C). Elle diminue jusqu'à (40 à 45°C) lorsqu'elle est en contact avec les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène [9].

- **Pollution radioactive :**

C'est celle qui est occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets, qui trouve sa source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ses formes (installations et centrales nucléaires, exploitation de mines d'uranium, traitement des déchets radioactifs...) [10].

B. Pollution chimique :

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. Elle génère des nuisances souvent dramatiques pour les écosystèmes à cause de leur concentration dans le milieu naturel [11]. La pollution chimique des eaux résiduaires est répartie en deux catégories :

- **Pollution organique :**

C'est la matière qui est principalement issue de la matière vivante (végétaux, animaux...etc.) et de l'industrie chimique parfois. Sa composition est structurée autour du carbone «Hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols...etc.».

- **Pollution minérale :**

C'est la matière qui n'est pas organique c'est à dire qu'elle ne contient généralement pas de carbone. Cette matière minérale sont les sels, toutes les matières structurées autour du silicium, «métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...etc.».

C. Pollution microbiologique :

La pollution microbiologique est la présence en quantité excessive de germes, bactéries et virus, parmi lesquels certains sont pathogènes pour l'homme et les animaux. Elle est notamment la conséquence de mauvais raccordements d'habitations aux réseaux d'assainissement, de débordements des réseaux d'eaux usées, de rejets des stations d'épurations d'eaux résiduaires et du ruissellement sur les sols lors des pluies importantes. Elle provient également de sources diffuses générées par des rejets mal maîtrisés en zones d'élevage en particulier par temps de pluie [10].

I.1.4. Méthodes de traitement des eaux usées :

Différentes méthodes de traitement des eaux polluées sont à ce jour, disponibles. Cette partie présente ces méthodes de façon très générale. Selon la nature de chaque méthode, nous pouvons les regrouper en traitements physiques, biologiques, chimiques et physico-chimiques:

I.1.4.1. Le traitement physique :

Les méthodes les plus anciennes d'élimination des polluants de l'eau sont des méthodes physiques de transfert de masse, citons la simple décantation, la filtration ou encore l'osmose inverse ou même par changement de l'état physique du polluant ou de l'eau le contenant [12].

I.1.4.2. Le traitement biologique :

Son principe de fonctionnement est la digestion des composés organiques par des micro-organismes avec, pour conséquences, la production de CO₂, de CH₄ et /ou un accroissement de la population de micro-organismes. Ce procédé nécessite que les contaminants de l'eau soient biodégradables [13].

I.1.4.3. Le traitement chimique :

Dans le cas des polluants non –biodégradables, il est indispensable de trouver d'autres méthodes de traitement comme le traitement chimique qui consiste à extraire les polluants par exemple les métaux lourds par complexation ou par adsorption sur des matériaux minéraux. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes chimiques de traitement [13].

I.1.4.4. Le traitement physico-chimique :

Il devient nécessaire de passer des méthodes physiques à des méthodes de destruction chimique des contaminants de l'eau. Ces méthodes vont toutes dans le sens d'une oxydation complète de la matière organique avec pour produit final le CO₂. Citons, entre autres, les méthodes d'oxydations purement chimiques, les procédés électrochimiques, ou les procédés photochimiques; l'utilisation de la lumière pour le traitement de l'eau est généralement combinée avec différents oxydants. En effet, l'utilisation de l'irradiation dans l'ultra –violet (UV) seule n'est jusqu'à maintenant pas considérée comme un moyen d'oxydation, de même que, un oxydant utilisé seul ne produit qu'une décontamination partielle, donc nous combinons ces deux méthodes pour une dépollution totale ce qui est un procédé d'oxydation nouveau et intéressant

parmi les procédés de traitement des eaux usées [12]. On présente sur le tableau (I-1), la classification des principaux procédés d'oxydations avancées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène).

Tableau (I-1): Classification des procédés d'oxydations avancées [14] :

Phase hétérogène	Phase homogène
<ul style="list-style-type: none"> • La photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV) • La radiolyse • Oxydation par voie humide 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxydation UV • Photochimie assisté : (H₂O₂/UV) • Photo Fenton : (H₂O₂ / Fe²⁺ (Fe³⁺) / UV) • Fenton : (H₂O₂/ (Fe³⁺)) • Photolyse de l'ozone : (O₃/UV), (O₃/H₂O₂) • Photo-peroxonation : (O₃ / H₂O₂ / UV) • Les procédés électrochimiques d'oxydation

I.2. Industrie textile :

L'industrie textile rejette dans l'environnement une quantité considérable d'eau, d'une composition chimique très complexe ; elle est considérée par conséquent, parmi les secteurs industriels contemporains les plus polluants [15]. En effet, la composition chimique des effluents issus d'une unité de fabrication textile change rapidement en fonction de la demande du consommateur et de ses préférences, et suivant les restrictions imposées par les législations concernant les effluents textiles et les biens du consommateur [16].

I.2.1. Procédés de fabrication textile :

Les étapes de fabrication sont résumées dans ce qui suit :

- Préparation des fibres.
- Filature et fabrication des fils et filés.
- Tissage, bonneterie et tricotage (maille).
- Ennoblement textile [17].

I.2.2. Composition des effluents textiles :

Les effluents textiles qui proviennent des diverses étapes du procédé de fabrication textile, renferment une quantité de polluants très diversifiée et d'une grande complexité chimique.

La plupart des matières dont sont chargées les eaux résiduelles sont biodégradables. Il est néanmoins possible que certains composés parvenant dans des cours d'eau entraînent lors de leur dégradation une baisse du taux d'oxygène en dessous du seuil requis et déclenchent un processus de putréfaction de l'eau. L'ennoblissement textile utilise aussi toute une série de composés qui ne sont pas directement biodégradables.

Les différents types de polluants des effluents textiles sont représentés par :

- Les matières décantables,
- Les métaux lourds,
- Les hydrocarbures,
- Les composés organo-halogénés,
- Les composés tensioactifs /détergents,
- Les colorants.

En plus des produits polluants, les effluents textiles peuvent être l'objet de deux types de nuisance : une élévation de la température de l'eau (la température maximum autorisée est de 35°C) et un pH entre 6 et 9 prescrit pour les eaux sortant des stations d'épuration correspondantes [18].

I.3. Les colorants :**I.3.1. Définition :**

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression.

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques,

anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phthalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application [19].

I.3.2. Origine de la couleur :

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le tableau (I-2) répertorie quelques chromophores identifiés par Witt, 1876. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome tableau (I-2). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le tableau (I-3) [20].

Tableau (I-2): Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante, [21] :

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

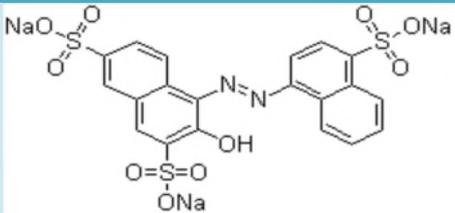
Tableau (I-3): Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [20] :

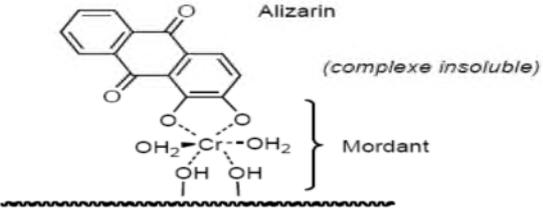
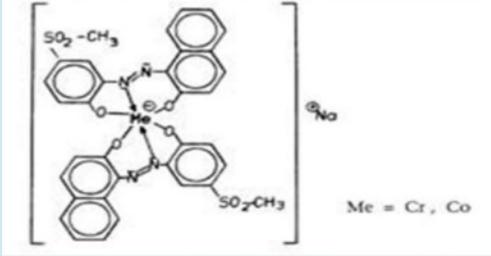
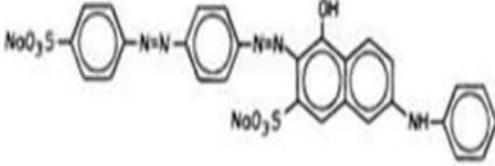
λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

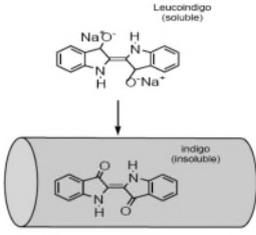
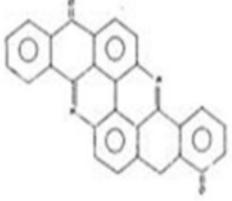
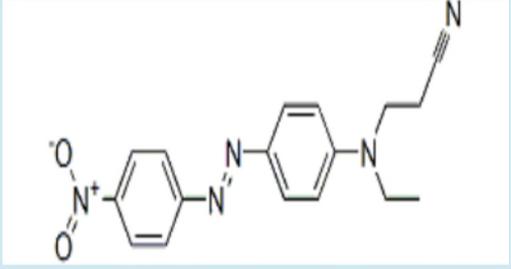
I.3.3. Classification des colorants :

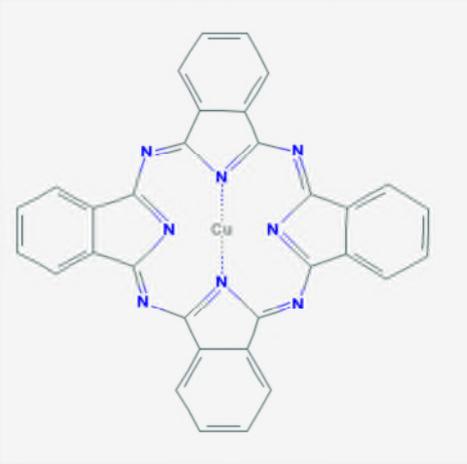
Les colorants d'origine synthétique sont des molécules complexes qui peuvent être de type anionique ou cationique. Ils appartiennent à une douzaine de familles chimiques différentes. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le tableau (I-4) suivant:

Tableau (I-4) : Classification des colorants synthétiques [22] :

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
acides	-polyamide (70 à 75 %) -laine (25 à 30 %) -soie, fibres acryliques	azoïques	

<p>mordant</p>	<p>-laine - soie</p>	<p>Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation</p>	
<p>métallifères</p>	<p>-fibres -polyamides</p>	<p>Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)</p>	
<p>directs</p>	<p>-viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres -polyamides et le coton</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose</p>	
<p>au Soufre</p>	<p>-coton et viscose les polyamides et polyester -rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	

<p>de Cuve et leurs Leuco-esters</p>	<p>-teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques -polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Leucoindigo (soluble)</p> <p>Indigo (insoluble)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Colorant de cuve</p> </div> </div> <p>Colorant leuco-esters</p>
<p>dispersés</p>	<p>-Polyester -fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	<p>Azoïques 50% Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone.</p> <p>Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	
<p>réactifs</p>		<p>Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile</p>	

pigments	-utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd, Cr.	
-----------------	--	--	--

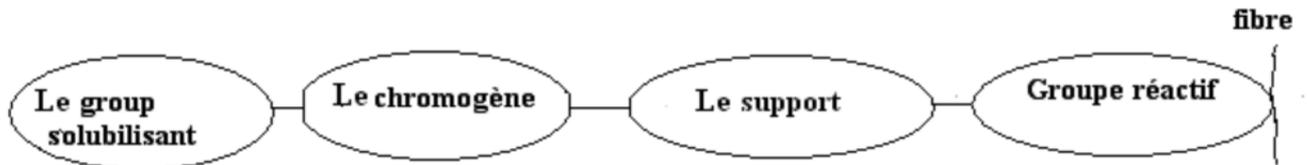
I.3.4. Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ pigments (industrie des matières plastiques),
- ✓ encre, papier (imprimerie),
- ✓ colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire),
- ✓ pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment),
- ✓ colorants capillaires (industrie des cosmétiques),
- ✓ colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique),
- ✓ carburants et huiles (industrie automobile etc.,...),
- ✓ colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [23].

I.3.5. Mécanisme de fixation des colorants :

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [24] :



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [25].

Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton. C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

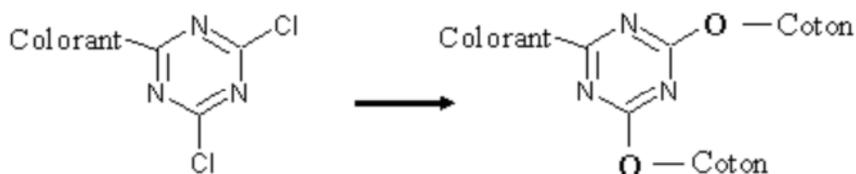


Figure (I-1): La fixation du colorant réactif sur du coton.

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [26].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose.

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

Tableau (I-5) : Taux de fixation pour les différentes classes de colorants aux fibres de textile [27] :

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 - 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 – 40
métallifère	laine	90 - 98	2– 10

D'après le tableau (I-5), nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la dégradation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

II.1. Définition de la photocatalyse :

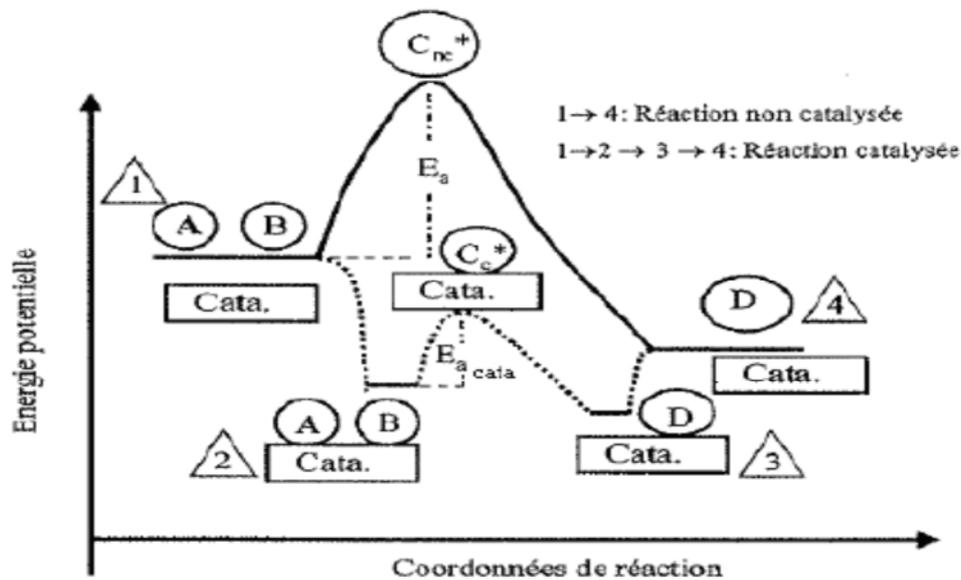
D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur [28]. La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise.

II.2. Approche chimique de la photocatalyse :

Le terme catalyse désigne l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance appelée catalyseur et l'utilisation de ce dernier favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation sans être transformé de manière définitive et se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction [29]. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation de la réaction chimique en l'abaissant et donc en réduisant le chemin qui mène à la fin de la réaction alors en diminuant le temps de réaction tout en garantissant le même résultat final, figure (II-1) [30].

Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive soit est une solution, ou bien un gaz.

La photocatalyse désigne une forme de catalyse hétérogène activée par un rayonnement photonique. La plus connue et la plus utilisée au traitement des eaux reste la photocatalyse hétérogène basée sur le principe de la photo-excitation d'un semi-conducteur (le dioxyde de titane "TiO₂") soumis au rayonnement UV artificiel ou solaire, permettant d'initier des réactions radicalaires [29].



On distingue :

1→2 : association réactif-catalyseur,

2→3 : formation du produit sur le catalyseur,

3→4 : séparation du produit.

En catalyse hétérogène :

1→2 : adsorption,

2→3 : réaction de surface,

3→4 : désorption.

Figure (II-1) : Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur [31].

II.3. Définition de la photocatalyse hétérogène :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 30 [12]. Il est encore sujet à beaucoup d'actualité. La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide, les photocatalyseurs engendrent la formation de réactifs, capables de décomposer par oxydoréduction des substances organiques ou inorganiques.

Pour certains, l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [14].

II.3.1. Principe et mécanisme :

Dans le cas du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les réactifs sont dissous dans la matrice aqueuse liquide et le photocatalyseur est un solide.

De même qu'en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles :

1. transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur,
2. adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur,
3. réactions de surface,
4. désorption,
5. transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

La grande différence entre catalyse hétérogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'étape 3 qui au lieu d'être activée thermiquement nécessite l'absorption d'un photon. Cette activation photo-induite permet la formation au sein du semi-conducteur de paires électrons-trous (un électron e^- de la bande de valence BV est promu dans la bande de conduction BC laissant alors un trou h^+ dans la BV) figure (II-2). Les espèces formées (e^-/h^+) à la surface du catalyseur peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface ou avec des groupes superficiels [32].

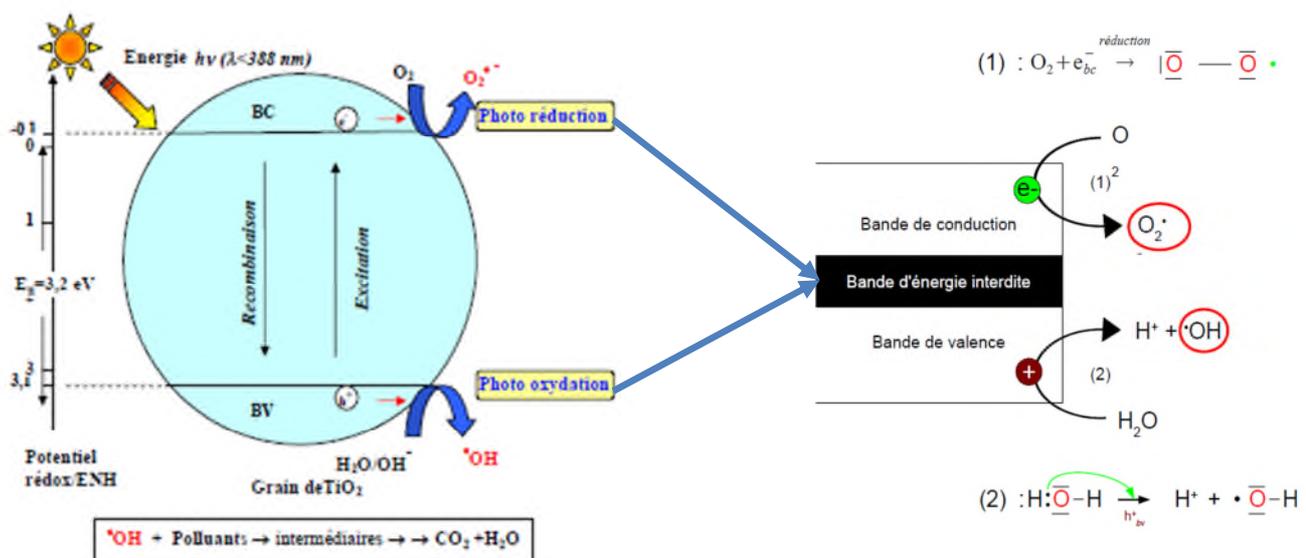


Figure (II-2) : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO₂.

Ce processus peut être schématisé, d'une manière succincte, en trois étapes successives :

A. Génération des paires électron-lacune positive :

La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (bande interdite), un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un trou positif (noté h^+_{VB}) au niveau de la bande de valence et libération d'un électron (noté e^-_{CB}) dans la bande de conduction :



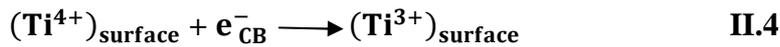
L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Dans le cas de la photocatalyse en présence de TiO_2 comme semi-conducteur, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,2 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ [33].

B. Séparation des électrons et des lacunes :

La durée de vie des paires (e^-_{CB} / h^+_{VB}) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne de dégagement de chaleur :



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que cette recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structure ou molécules adsorbées). Par exemple, le piégeage des électrons se fait au niveau des sites défectueux Ti^{3+} (au lieu de Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées, qui forment les radicaux superoxydes [34]:

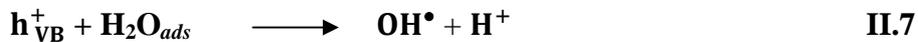


C. Réactions d'oxydation et de réduction :

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter des électrons (oxydants), ou de donner des électrons (réducteurs). Ce sont des réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.



Ainsi, en milieu aqueux, la réaction qui génère OH^\bullet à partir des groupes OH^- , présents à la surface du dioxyde de titane, est très importante. Des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes :

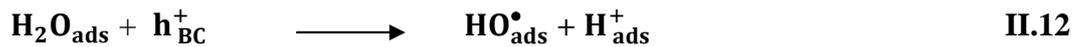


En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde d'hydrogène, décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $\text{O}_2^{\bullet-}$ [35] :



Les lacunes positives sont piégées au niveau des atomes d'oxygène proches de la surface et des molécules adsorbées à caractère nucléophile telles que l'eau moléculaire, les ions hydroxyles ou certains composés organiques [29] :





De l'explicitation du mécanisme réactionnel de la photocatalyse, il en résulte que la présence dans le milieu d'oxygène et d'eau est essentielle pour la dégradation photocatalytique et la minéralisation de polluants organiques, car cela favorise la génération de radicaux comme indiqué par les réactions précédentes. De plus, la présence dans la solution d'anions oxydants (ClO^{2-} , ClO^{3-} , IO^{4-} , BrO^{3-}) et de cations métalliques (Cu^{2+}) peut accélérer la dégradation comme cela a été observé par plusieurs auteurs [36 ;37]. Cet effet résulte certainement du piégeage par ces oxydants d'électrons de la bande de conduction, favorisant ainsi l'oxydation du polluant par les trous de la bande de valence.

II.4. Les photocatalyseurs :

II.4.1. Choix du photocatalyseur :

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau (II-1) représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés.

Tableau (II-1) : Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse :

Semi-conducteur	Bande de valence B.V (V)	Bande de conduction B.C (V)	Longueur de la bande interdite Gap (eV)	La longueur d'onde λ (nm)
TiO₂	+ 3,1	- 0,1	3,2	387
ZnO	+ 3,0	- 0,2	3,2	387
SnO₂	+ 4,1	+ 0,3	3,9	318
WO₃	+ 3,0	+ 0,2	2,8	443
CdS	+ 2,1	- 0,4	2,5	496
ZnS	+ 1,4	- 2,3	3,7	335
CdSe	+ 1,6	- 0,1	1,7	729
GaAs	+ 1,0	- 0,4	1,4	886
GaP	+ 1,3	- 1,0	2,3	539

Les semi-conducteurs TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ ont été testés dans la dégradation photocatalytique, parmi ces catalyseurs le TiO₂ a donné la meilleure activité photocatalytique, contrairement à d'autres études qui ont montré que le ZnO est plus actif que le TiO₂ lors de la dégradation de l'orthophenyl-phénol [38]. ZnO est photo corrosif en milieu acide contrairement au TiO₂ qui s'est montré plus stable.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement. Ces réactions suivantes sont des réactions de compétition et affaiblissent de l'activité photocatalytique :



Ces réactions diminuent la photo-activité car le catalyseur s'oxyde et de plus, il y a libération dans la solution des ions toxiques comme Cd^{2+} .

II.4.2. Le dioxyde de titane TiO_2 :

Le dioxyde de titane, TiO_2 , est un matériau de grand intérêt, dont l'utilisation actuelle concerne principalement la réalisation de pigments blancs dans l'industrie de la peinture, du plastique et du papier. C'est d'ailleurs le pigment blanc le plus performant grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89).

Le dioxyde de titane peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé [39;40]. Il joue véritablement le rôle de catalyseur puisque aucun changement significatif de son activité n'a pu être observé après une utilisation répétée, il est alors le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants.

II.4.2.1. Caractéristiques de TiO_2 :

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) tableau (II-2). De plus, TiO_2 existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO_2 . Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [41] 1,93Å dans l'anatase [42].

La brookite (Br.) [43] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures tableau (II-2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

Tableau (II-2) : Comparaison des caractéristiques de trois structures de TiO₂ [44] :

Nom	Dioxyde de Titane		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g/mol	79,890		
Masse volumique g/cm ³	3,9 à 4,3		
Apparence	Solide blanc, très lumineux		
Odeur	Inodore		
Solubilité	Insoluble dans l'eau		
T° de fusion	1855°C		
T° d'ébullition	2755°C		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)			5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	31,0	34,1	32,2

II.4.2.2. Formes cristallines de TiO₂ :

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales : rutile, anatase et brookite. La brookite, de structure orthorhombique, n'est pas utilisée en photocatalyse car elle est peu stable, l'anatase et le rutile, de structure quadratique, sont les formes les plus utilisées dans le traitement photocatalytique. Néanmoins, l'anatase fournit des échantillons en général plus actifs que ceux de la forme rutile [45; 46]. En effet le TiO₂ Degussa P-25 (70% anatase, 30% rutile) s'est montré comme le plus actif dans le processus photocatalytique. L'anatase a une bande interdite de 3,23 eV et le rutile de 3,02 eV [47]. De plus le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, ce qui favorise la réduction de dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons (e⁻/h⁺), rendant la forme anatase plus efficace [45]. Ces trois structures existent à l'état naturel, associées ou non à d'autres éléments comme le fer dans les minerais et peuvent être synthétisées.

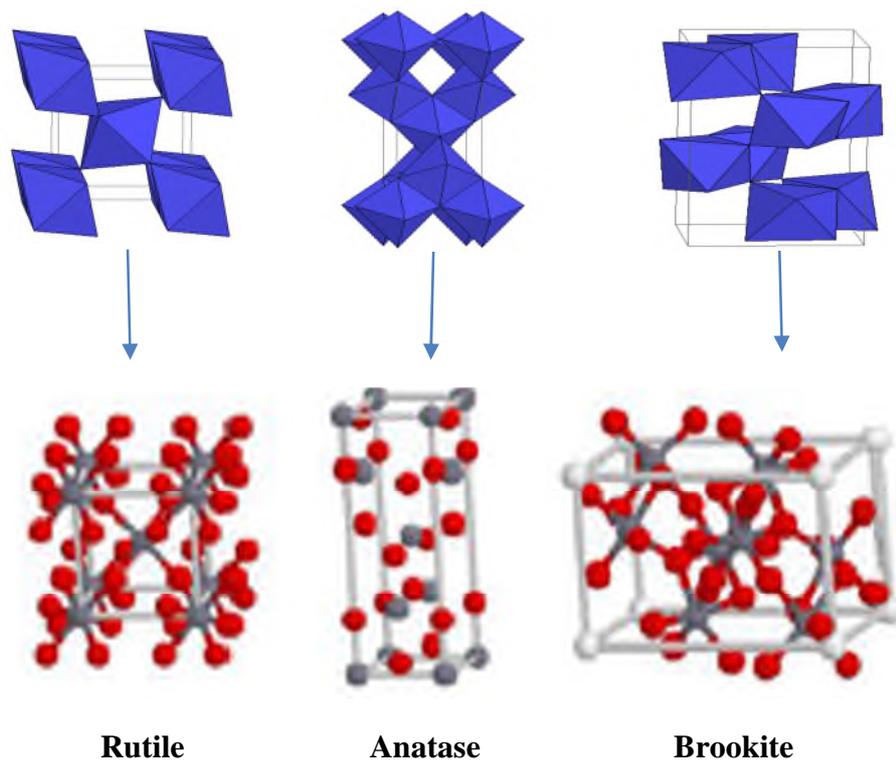


Figure (II-3) : Les formes cristallines principales de TiO₂
(Sphères rouges : O, Sphères grises : Ti).

II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Dans un procédé à la fois classique (catalyse hétérogène) et en même temps complexe (photocatalyse), un grand nombre de paramètres influencent la vitesse de dégradation des polluants. La performance photocatalytique est fortement liée aux paramètres suivants : la concentration initiale C_0 du polluant, la concentration du semi-conducteur dans la solution, la concentration d'oxygène dissous, l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution, et la température.

II.5.1. Influence de la concentration initiale C_0 du polluant :

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur.

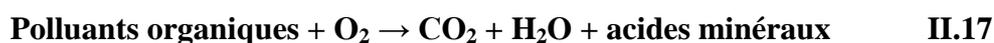
Pour les colorants, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux $\text{OH}\cdot$ à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO_2 ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces $\text{OH}\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$ diminuent, [48; 49].

II.5.2. Influence de la concentration du semi-conducteur dans la solution :

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible [19].

II.5.3. Influence de la concentration d'oxygène dissous :

Les polluants de l'eau sont généralement des composés organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition d'adsorption avec d'autres espèces réactives sur TiO_2 . L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2\cdot^-$ très réactives [44].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction. L'ajout d'accepteur d'électrons (H_2O_2) permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène.

II.5.4. Influence de l'intensité du rayonnement UV :

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires électrons trous (e^-/h^+) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière (équation II.18) tend à être du 1^{er} ordre. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photocatalytique, la vitesse de la dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, [50]. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire (e^-/h^+) au sein des particules du catalyseur. Notons ici que l'augmentation des processus de recombinaison est dominante par rapport aux processus de transfert de charges, [51].

$$r = kI^n \quad \text{II.18}$$

Où n varie de 0,5 à 1. A faible intensité, n est égal à 1, alors qu'à flux photonique élevé, n tend vers la valeur de 0,5, [33; 52]. Ceci est dû à l'augmentation de la recombinaison e^-/h^+ pour de fortes intensités lumineuses, [50]. En outre, à de hauts niveaux du flux photonique, la collision entre les photons et les sites actifs approche de sa limite, et une nouvelle augmentation du flux photonique n'aura pas d'effet sur la vitesse de réaction. La vitesse dépendra donc seulement du transfert de masse.

II.5.5. Influence du pH de la solution :

L'efficacité du processus photocatalytique de dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par TiO_2 , à l'état ionique des molécules de colorants, à l'adsorption du colorant et à la concentration en radicaux hydroxyles produit. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point zéro charge pH_{pzc} . C'est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OH^- s'annule. Cette grandeur indique également que lorsque :

- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, c'est la forme anionique TiO^- qui domine sur les autres,



- $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, c'est la forme cationique TiOH_2^+ qui domine sur les autres,



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. Une solution très acide semble être préjudiciable et une solution très basique semble être favorable. La variation est très faible ou inexistante pour une solution à pH neutre [48].

II.5.6. Influence de la température :

En photocatalyse, l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique n'a pas besoin de chaleur car il s'agit d'une activation photonique. La diminution de la température favorise aussi bien l'adsorption des polluants que celle des produits de la réaction. L'énergie d'activation vraie (E_{av}) dans ce cas est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente (E_{a}) soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 10-68°C [53]. Pour les températures élevées de l'eau (>68°C), l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [53; 54].

II.6.Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [55].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place. Ces études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les colorants, les pesticides et les

hydrocarbures saturés ou insaturés et les phénols. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées [56].

II.7. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse [57;58; 59;21] :**➤ Les avantages de la photocatalyse :**

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- TiO₂ synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- Destruction par minéralisation complète des polluants à température ambiante.
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

➤ Les inconvénients de la photocatalyse :

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

Les eaux usées sont toutes les eaux chargées de différents éléments provenant de la population mais aussi des activités commerciales et industrielles du fait qu'elles ont été utilisées pour le lavage ou les toilettes, qui sont de nature à polluer les milieux dans lesquelles elles seront déversées. C'est pourquoi, dans un souci de respect de ces différents milieux, des traitements sont réalisés sur ces effluents. L'objectif des traitements n'est pas toujours de rendre l'eau potable : certains usages ne nécessitent pas d'eau propre à la consommation.

III.1. Electro-oxydation :

L'électro-oxydation, basée sur le transfert d'électrons, est susceptible de s'appliquer à un nombre important de polluants dans un contexte de respect total de l'environnement [60]. L'électro-oxydation a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques.

L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.

A. Oxydation direct :

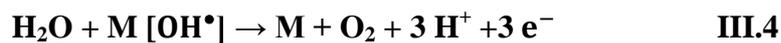
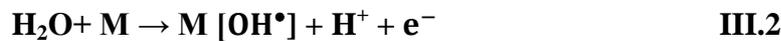
C'est lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées [61; 62]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [63]. Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables [64].

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants. Cette méthode est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé (OH^{*})

sur la surface de l'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène selon la réaction :



L'oxydation se déroule en deux étapes : les radicaux hydroxyles sont générés par décharge anodique de l'eau sur des sites actifs de l'électrode (M) (Eq. III.2) et réagissent ensuite sur les produits organiques R adsorbés (Eq. III.3 ou III.4). La matière organique oxydée RO obtenue peut être oxydée davantage par les radicaux hydroxyles continuellement renouvelés dans le milieu [65].



B. Oxydation indirect:

L'électro-oxydation des polluants organiques via des mécanismes cathodiques indirects se base sur la production de peroxyde d'hydrogène à la cathode. Ce procédé possède en effet un certain nombre d'avantages tel que : l'eau oxygéné est un oxydant puissant pouvant être produit à la cathode dans des conditions douces par réduction de l'oxygène, injecté dans le compartiment cathodique sous forme d'air. Par ailleurs, la réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène conduit à la production d'eau, ce qui n'entraîne aucune pollution de l'effluent. L'équilibre de la dissociation du peroxyde est exprimé par la relation [66]:



III.2. Electro-désinfection :

D'une manière générale, le chlore est l'un des désinfectants les plus utilisés pour la désinfection de l'eau. Il peut être appliqué pour la désactivation de la plupart des organismes et micro-organismes vivants.

Dans les processus industriels qui utilisent de l'eau de mer, le chlore (sous la forme d'hypochlorite) est injecté dans les circuits, afin de limiter la prolifération de ces organismes et micro-organismes [67].

➤ **Le principe de l'électro chloration :**

Le principe de l'électro chloration fait appel aux lois classiques de l'électrolyse de solutions salines diluées. En effet, lorsqu'on fait passer un courant continu aux deux bornes des électrodes plongées dans une solution salée (eau de mer), on observe une réaction chimique au niveau de chaque électrode.

Ce procédé se déroule dans un électrolyseur industriel en solution aqueuse ou possédant des sels dissous qui donnent aux ions la possibilité d'un échange entre les deux électrodes.

Les réactions chimiques correspondant sont :



La réaction précédente se décompose de la manière suivante au sein de l'électrolyseur :

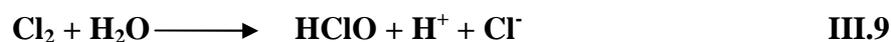
- Une réduction cathodique :



- Une oxydation anodique :



L'hydrogène se dégage à la cathode et le chlore formé à l'anode réagit immédiatement sur l'eau suivant la réaction :



Suivant le pH de l'eau, l'acide hypochloreux (HClO) formé est partiellement dissous en ions hypochlorite (OCl⁻) et ions hydrogène, suivant la réaction :

**III.10**

La combinaison d'acide hypochloreux et d'ions hypochlorite est connue sous l'appellation de chlore résiduel et c'est ce dernier qui est mesuré en termes de concentration lors du rejet des eaux dans le milieu naturel [67].

III.3. Coagulation-floculation :

Le procédé de coagulation-floculation est un traitement primaire qui permet de débarrasser les eaux usées des impuretés qu'elles contiennent [68].

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

La Coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases [69].

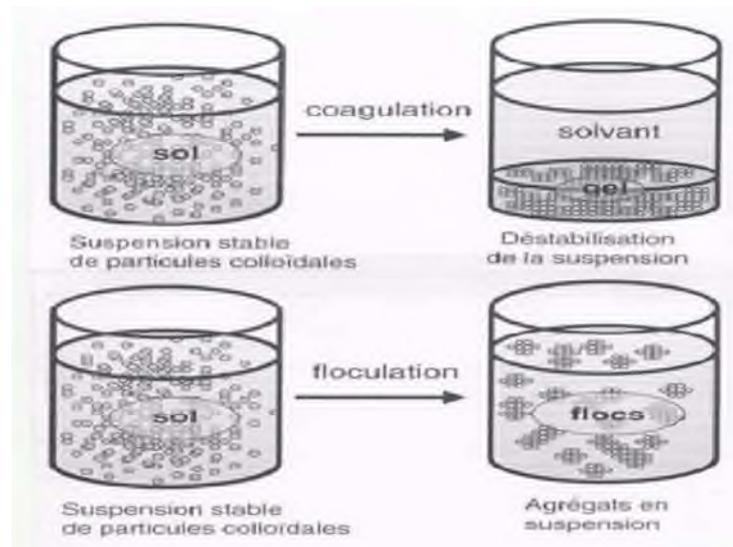


Figure (III-1) : Schéma de la coagulation/floculation.

III.4. Electrocoagulation :

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster [70] qui utilisait des électrodes en fer.

III.4.1. Définition :

L'électrocoagulation est une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques *in situ* par électro-dissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant [71]. En outre, l'électrocoagulation requiert moins de réactifs et permet de réduire le volume de boues générées comparativement à la coagulation chimique qui nécessite des concentrations très élevées de réactifs, entraînant ainsi une augmentation du volume de boues [72]. Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. L'électrocoagulation est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques [73].

III.4.2. Principe :

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

L'application du procédé est rendue possible par l'utilisation d'anodes dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. De plus, la floculation est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique. L'avantage réside dans l'absence d'agitation mécanique susceptible de briser les floes formés [72].

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

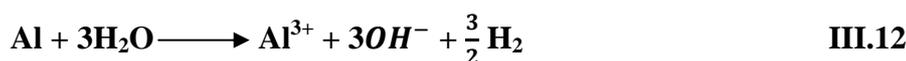
- Par décantation [74].
- Par flottation [75;76].

Les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont l'oxydation du métal et leur passage de l'état solide à l'état ionique à l'anode, et la réduction de l'eau à la cathode, Les principales réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:

A l'anode se produit l'oxydation du métal :



Du fait du potentiel standard très négatif du couple Al/Al³⁺, l'aluminium réagit avec l'eau en présence d'anions catalyseurs tels que les chlorures [77] :



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



III.5. Flottation :**III.5.1. Définition :**

La flottation est un procédé de séparation liquide-solide basé sur la formation de bulles d'air et des réactifs plus léger que l'eau. Elle sépare les substances solides en suspension (généralement finement dispersées dans l'eau) collectées à la surface libre de l'appareillage

Le procédé de flottation est parmi les procédés les plus utilisés pour la concentration des minerais. Une des problématiques majeures de ce procédé est le faible taux de flottation des particules dont le diamètre est inférieur à 10 μm . Cette problématique, connue depuis plus d'une soixantaine d'années, demeure un défi d'intérêt pour l'industrie puisqu'elle engendre des pertes économiques importantes [78].

III.5.2. Principe :

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue). Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans une pulpe à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage. La séparation peut être sélective. Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases en présence [79].

Plusieurs cas peuvent être distingués :

- Si la masse volumique de la phase dispersée est nettement inférieure à celle de la phase continue, la séparation, qui s'effectue automatiquement, est dite naturelle. Dans le domaine du traitement de l'eau, la flottation naturelle est surtout utilisée pour les prédéshuilages ou en addition d'un fermenteur [80].
- Si la masse volumique de la phase dispersée est légèrement inférieure à celle de la phase continue, la flottation est dite assistée, puisque des moyens extérieurs doivent être mis en œuvre pour améliorer la séparation. Celle-ci est utilisée pour le dégraissage des eaux résiduaires [80].

- Si la masse volumique de la phase dispersée, à l'origine supérieure à celle de la phase continue, est artificiellement réduite, la flottation est dite provoquée. La qualité de la flottation provoquée dépend surtout des interactions physico-chimiques et hydrodynamiques entre les trois phases solides, liquide, gaz. Ce type de flottation est utilisé pour le traitement des eaux résiduaires industrielles, puis dans les années soixante pour la potabilisation de l'eau. Finalement, la flottation s'est étendue aux eaux résiduaires urbaines et à l'épaississement des boues.

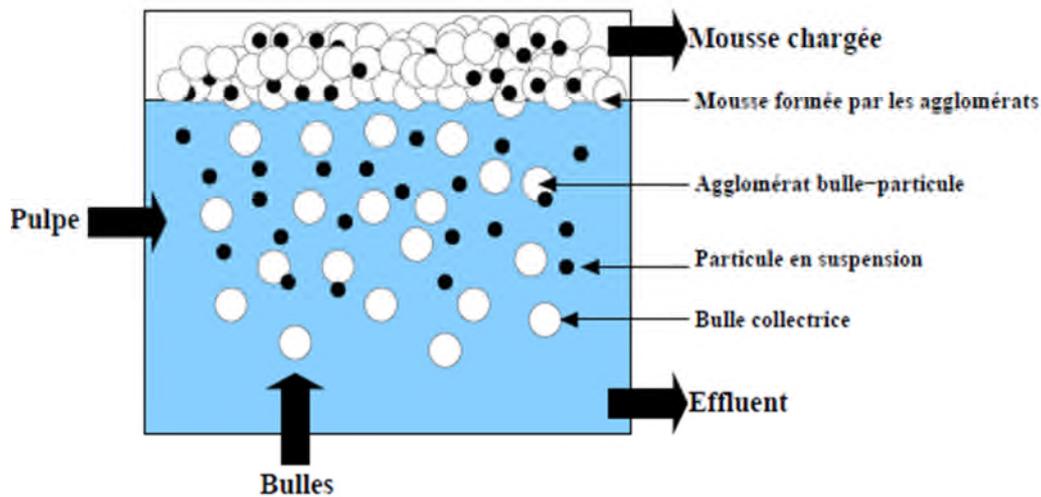


Figure (III-2) : Principe du procédé de flottation [81].

III.5.3. Domaines d'application :

- La récupération de minerai d'or pour une compagnie minière brésilienne [82].
- Élimination des sédiments dans l'eau à potabiliser ou de boues dans les eaux usées [83].
- Élimination des impuretés dans l'acier en fusion.
- La récupération d'hydrocarbures émulsionnés dans l'eau en sortie de raffinerie [84].
- S'applique également, dans les procédés de recyclage pour l'élimination de l'encre dans le retraitement du papier [85 ; 86].

La diversité des domaines d'application entraîne la diversité des matériaux en suspension pour lesquels le procédé de flottation est mis en œuvre.

III.6. Electroflotation :**III.6.1. Définition :**

L'électroflotation est une technique de séparation des matières colloïdales en suspensions, destinées à produire une eau suffisamment pure pour être recyclée et des résidus suffisamment concentrés pour être conditionnées ultérieurement.

L'électroflotation est la version électrochimique de la flottation et se distingue par le mécanisme de formation des bulles, qui sont générées en électrolysant habituellement l'effluent à traiter. Les bulles formées au niveau des électrodes, entraînent les flocs que les fines particules de pollution, en suspension dans l'eau, vers le haut du réacteur. Cette montée des flocs à la surface de l'eau forme une écume contenant de 9 à 12% de solides, faciles à séparer de l'eau.

III.6.2. Principe :

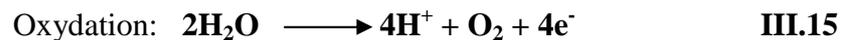
L'électroflotation(EF) est une technique de séparation solide/liquide basée sur la suspension des particules par les bulles générées lors de l'électrolyse de l'eau. Dans un milieu liquide le courant permet l'électrolyse de l'eau et donc la génération de microbulles de gaz (hydrogène et oxygène). Les bulles d'hydrogène et d'oxygène produites par électrolyse à la surface des électrodes appropriées sont très fines, uniformes et s'élèvent très doucement en se fixant sur les particules en suspension qui sont ainsi entraînées vers la partie supérieure de l'unité d'électroflotation. Par la suite les matières en suspension et l'eau peuvent être utilisées ou recyclées séparément.

L'EF a l'avantage de générer des bulles plus fines et plus nombreuses que la flottation, ce qui améliore l'efficacité du procédé. Plus de 90% des combinaisons entre les microbulles et les particules en suspension se produisent pendant les premières minutes dans la cellule d'électroflotation.

L'électroflotation est efficace quand la surface totale des bulles de gaz et la surface de contact avec les particules à flotter sont grandes. Les bulles d'hydrogène qui se dégagent au niveau de la cathode jouent le rôle principal dans le phénomène de séparation.

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

- Réaction à l'anode :



- Réaction à la cathode :



- Réaction totale :



A partir de ces réactions, on peut constater que pour 4 électrons de courant-qui passent entre les électrodes, une molécule d'oxygène et deux molécules d'hydrogène sont formées.

Les bulles se forment à la surface des électrodes à partir des solutions hautement sursaturées en gaz. Elles croissent ensuite par diffusion des gaz dissous vers la surface des bulles ou par coalescence à l'électrode avec d'autres bulles. Elles se détachent de l'électrode lorsque les forces de flottation dépassent celles les liants à l'électrode [87].

III.6.3. Paramètres influençant le procédé de l'électroflotation :

Plusieurs facteurs peuvent influencer la performance de l'EF tel que la densité de courant, la température, la distance inter-électrode, le pH du milieu, le temps de séjour, la salinité, débit d'air.

III.6.3.1. Influence de l'intensité de courant :

La densité de courant joue un rôle très important, dans la production de bulles de gaz. En général, plusieurs millions de bulles par seconde et par dm^2 sont entraînées.

La quantité de gaz produite est proportionnelle à la densité de courant. Si la densité de courant est faible, la vitesse de formation de bulles est petite et dans ce cas, l'efficacité de processus est peu importante. Pour des grandes valeurs de densité de courant, la quantité de gaz dégagée est énorme, ce qui provoque l'encrassement de la solution à traiter. La taille des bulles formées est directement dépendante de la densité du courant appliquée aux électrodes [88].

III.6.3.2. Influence de la distance inter-électrode :

Les valeurs de la distance inter-électrode ont été choisies pour des raisons pratiques, en effet des distances inférieures à 1 cm sont difficiles à réaliser à l'échelle industrielle et aussi pour éviter les courts circuits.

Plus la distance inter-électrode est grande plus le temps nécessaire pour atteindre la norme devient important. Avec l'augmentation de la distance inter-électrode, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes [89].

III.6.3.3. Influence de temps de séjours :

Au niveau du temps de séjour, l'électroflotation en elle-même peut être courte, le temps de contact doit être compris entre 5 et 40 minutes afin que la séparation soit effective [88].

III.6.3.4. Influence de pH de la solution :

Dans le cas de l'électroflotation avec des anodes solubles, le pH est considéré comme un facteur critique pour la formation d'hydroxyde amphotère : $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est responsable de la formation des floes [89]. Le pH doit généralement se situer au minimum de solubilité des hydroxydes pour améliorer l'efficacité du procédé. Habituellement, le pH est ajusté à des valeurs voisines de 6.5 à 8.5. Pour une électroflotation avec des anodes inertes (insolubles), au contraire, un pH acide est préconisé (pH = 3 à 4), la formation de H_2 étant favorisée dans cette gamme de pH [88].

III.6.3.5. Influence de la température :

Une augmentation de la température favorise la diminution de la surtension de dégagement d'hydrogène, la viscosité et la tension inter-faciale, ce qui intensifie le processus de séparation [89].

III.6.3.6. Influence de la salinité :

Afin de diminuer la résistivité de l'effluent à traiter et ainsi diminuer la consommation énergétique pour une même production d'agent de coagulation, il peut être souhaitable d'ajouter un électrolyte type NaCl. La quantité de sel ajoutée varie selon les publications entre 5 et 30 g/L. Cependant, l'amélioration des résultats dépendant peu de la quantité ajoutée, un ajout de 5 g/L semble suffisant pour avoir un traitement de bonne qualité [88].

III.6.4. Les avantages et les inconvénients :**➤ Les avantages :**

En général, l'EF à trois avantages principaux qui la différencient des autres techniques de flottation:

- Des bulles très fines et dispersées avec un diamètre moyen de 20 µm. Cela augmente la surface de contact entre les particules en suspension et les bulles. De plus, les bulles formées sont uniforme.
- En variant la densité de courant, il est possible de créer n'importe quelle concentration des bulles dans le milieu de flottation, augmentant ainsi la probabilité de collision entre les bulles et les particules.
- Le choix de conditions de solution et d'une surface d'électrode appropriée permet d'obtenir des résultats de séparation optimaux pour un procédé spécifique [87 ; 90].

Les autres avantages inclus :

- Simplicité de l'installation et moindre encombrement.
- Réduction des installations en amont (coagulation-floculation).
- La technique demande une automatisation poussée, donc économe en personnel.
- Fonctionnement silencieux.
- Possibilité de traiter les effluents à haute température (jusqu'à 100°C) sans perte sensible d'efficacité.

➤ Les inconvénients :

- Corrosion anodique fréquente, surtout en présence de certains polluants comme les acides gras.
- L'oxydation des boues peut être gênante quand le recyclage des boues est important.
- Carbonatation des cathodes, impose un détartrage périodique.
- Corrosion des cuves métalliques par les courants vagabonds dans les petites installations, nécessite de les protéger.

III.6.5. Domaines d'application :

- Récupération des métaux lourds présents dans les effluents de rinçage de pièce.
- Industrie des transports (automobile, véhicules industriels...etc.).
- Traitement des effluents des ateliers d'assemblage et des unités de réparation/maintenance [91].
- Industrie minière pour la séparation de fines particules dans une solution [92 ; 93].
- La séparation des émulsions huile /eau [90].
- Pour le traitement de la boue activée [94].
- Le traitement des eaux usées et récupération des huiles et des protéines dans l'industrie alimentaire.
- Traitement des effluents de l'industrie de transformation du poisson [95].
- Épuration des effluents de l'industrie laitière [96].
- Remédiation de l'eau usagée de l'industrie d'extraction de l'huile [97].
- Réduction des concentrations du cuivre et du nickel dans un effluent de l'industrie de galvanoplastie [98].
- Dans le domaine d'agro-alimentaire : Le traitement des effluents de l'industrie du vin [99], l'extraction de protéines du jus de luzerne et la clarification du jus de pomme [100].

Le chapitre suivant présente les matériels et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude de deux procédés l'électroflottation et la combinaison EF-PH. Nous rappelons dans ce contexte que l'analyse du procédé s'est déroulée selon deux axes. Le premier axe de recherche s'est intéressé à la mise au point de protocole. Le second s'est orienté vers l'étude détaillée des phénomènes ayant lieu lors de ces procédés.

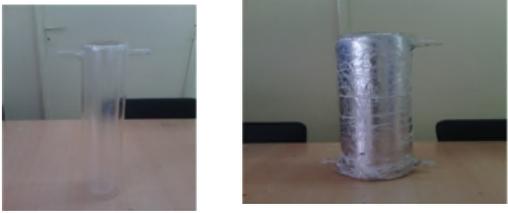
Le chapitre présentera aussi une description des méthodes d'analyses et des outils utilisés pour l'évaluation des performances des procédés.

Les produits et matériels utilisés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau (IV-1) : Produits et matériels :

<p>- Une balance électronique</p>	
<p>- Générateur de courant continu (Voltmètre et ampèremètre)</p>	
<p>- Agitateur magnétique</p>	
<p>- Spectrophotomètre</p>	
<p>- Pompe</p>	

<ul style="list-style-type: none"> - Des électrodes en aluminium 	
<ul style="list-style-type: none"> - Poire+pipete - Spatule - Seringue en verre - Tube 	
<ul style="list-style-type: none"> - Bleu d'indanthrène RS - NaCl 	
<ul style="list-style-type: none"> - Support des électrodes en téflon 	
<ul style="list-style-type: none"> - Aérateur 	
<ul style="list-style-type: none"> - Réservoir contenant des filtres à oxygène 	
<ul style="list-style-type: none"> - Cellule électrochimique 	

<ul style="list-style-type: none"> - Cellule photochimique . - Une enveloppe de verre refroidie par la recirculation d'eau. 	
<ul style="list-style-type: none"> - Régulateur de la température 	
<ul style="list-style-type: none"> - Lampe UV 	

IV.1.Les polluants :

Dans notre travail on a utilisés un colorant industriel utilisé dans le domaine du textile dénommé Bleu d'indanthrène RS. Ce polluant, connus par leur résistance vis-à-vis de la biodégradabilité naturelle, il est souvent présent dans les effluents issus des unités de fabrication textile et précisément à la sortie des unités d'ennoblissement.

❖ Le colorant Bleu d'indanthrène RS :

Le Bleu d'indanthrène ou bleu d'indanthrone est un pigment anthraquinoniques de teinte bleue vive à tendance rougeâtre.

Le bleu d'indanthrène est un colorant interdit en France, en Suisse et dans plusieurs pays parce que ce colorant est cancérigène. Mais il reste néanmoins utilisé dans le domaine des cosmétiques et dans certains dentifrices [101].

Il est caractérisé par [102] :

- Sa formule brute : $C_{28}H_{14}N_2O_4$,
- Sa masse molaire : 442,43g/mol,
- Sa transparence et son fort pouvoir colorant,
- Beaucoup plus cher (10 fois) qu'un bleu phtalo, dont le pouvoir colorant est supérieur ; son utilisation est en baisse,
- Très résistant à la lumière et solide aux intempéries, et résistent bien à la chaleur jusqu'à 150°C,
- Ils servent, grâce à ces qualités, dans la peinture d'automobiles,
- Chauffés à 180°C, ils deviennent plus verts,
- Sa solubilité dans l'eau : \square a 0,1g/100ml a 21°C [103],
- Sa formule développée est:

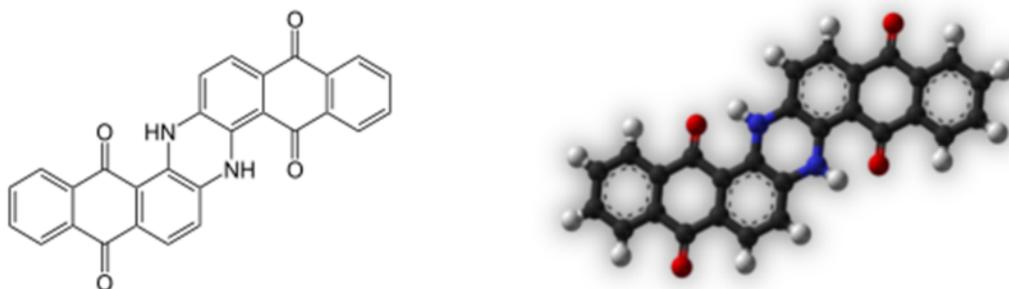


Figure (IV-1) : La structure chimique du Bleu d'indanthrène RS.

IV.2. Les électrodes utilisées :

Les électrodes utilisées dans notre travail sont en aluminium. Leur surface totale est de 73,5 cm² et qui sont placée verticalement au fond ou près du fond dans la cellule électrochimique.

IV.3. La source lumineuse :

La lampe utilisé au cours de ce travail, afin d'assurer une illumination adéquate du milieu réactionnel est une lampe fluorescente produite par Philips sous la référence PL-L 24W/10/4P. Le spectre d'émission est compris entre 350 et 370 nm.

IV.4. Le photocatalyseur utilisé :**❖ Le dioxyde de titane :**

L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature grâce aux avantages considérables que présente ce composé : il est stable, peu onéreux, non toxique, plus efficace, il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire, il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques.

IV.5. Dispositifs expérimentaux :**IV.5.1. Le photoréacteur en recirculation :**

Le photoréacteur est en verre pyrex. La transmittance de ce matériau est supérieure à 70% dès 330nm et atteint un palier à 80% à partir de 370nm.

Ce photoréacteur est cylindrique à double paroi de 1,5L de volume qui permet de thermostatier l'enceinte du réacteur par la circulation d'un fluide fixé à une température bien définie, avec un diamètre interne de 4cm, recouvert de l'extérieur par un papier aluminium empêchant la propagation et la diffusion des UV vers l'extérieur d'une part et de refléter les rayonnements à l'intérieur de la solution à dégrader d'autre part. Il est équipé d'une lampe plongeante centrale qui est placée dans une enveloppe de verre refroidie par la recirculation d'eau.

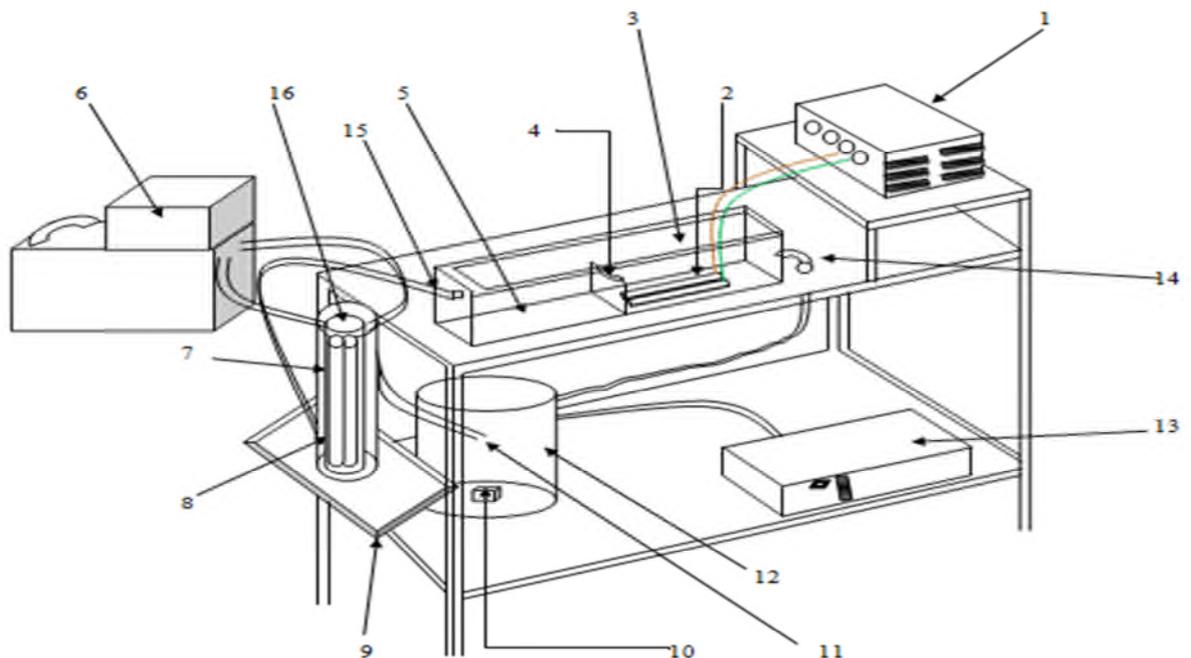
IV.5.2. La cellule d'électroflottation :

La forme de cellule électrochimique utilisée dans notre étude est de conception parallélépipédique rectangulaire d'un volume utile de 6,5L. Les deux électrodes sont des plaques métalliques parallèles en aluminium, disposées verticalement et espacées par des supports amovibles en téflon ce qui permet d'utiliser les électrodes à différentes distances inter-électrodes.

Un voltmètre reliant les 2 électrodes permet de mesurer la différence de potentiel.

IV.5.3. La cellule de la combinaison :

La combinaison se fait avec un colorant Bleu d'indanthrène RS de concentration 100mg/L, dissous dans 10L d'eau en présence de NaCl. La solution est traitée dans le dispositif ci-dessous. Ce dernier comporte une cellule d'électroflottation d'un volume de 6,5L dans laquelle on plonge deux électrodes en aluminium de surface de 73,5cm², reliée à une cellule photocatalytique d'un volume de 1,5L comportant une lampe UV et un catalyseur TiO₂ sur support de concentration de 0,5g/L.



- | | |
|--|--------------------------------|
| ①Alimentation à courant continue, | ②Électrodes en aluminium, |
| ③1 ^{er} Compartiment, | ④Déversoir, |
| ⑤2 ^{ème} Compartiment, | ⑥Régulateur de la température, |
| ⑦Lampe UV, | ⑧Cellule photocatalytique, |
| ⑨Support, | ⑩Pompe, |
| ⑪Sortie d'eau après combinaison, | ⑫ Réservoir, |
| ⑬Aérateur, | ⑭Entrée d'eau du réservoir, |
| ⑮Sortie d'eau après électroflottation, | ⑯Une enveloppe en verre |

Figure (IV-2) : La cellule de la combinaison.

IV.6. Les techniques analytiques :

La technique d'analyse utilisée tout le long de ce travail, est:

- La spectrophotométrie UV-Visible : pour le suivi de la décoloration et la dégradation de la solution aqueuse du colorant Bleu d'indanthréne RS.

Le principe et la théorie de cette méthodes sera explicité dans les paragraphes suivants :

IV.6.1. La spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparait colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon l C$$

IV.1

Avec:

A : Absorbance à une longueur d'onde λ ,

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté,

l : Longueur du trajet optique qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure en cm,

C : Concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution en mol/L,

I : Intensité du faisceau lumineux transmis,

I_0 : Intensité du faisceau lumineux monochromatique incident.

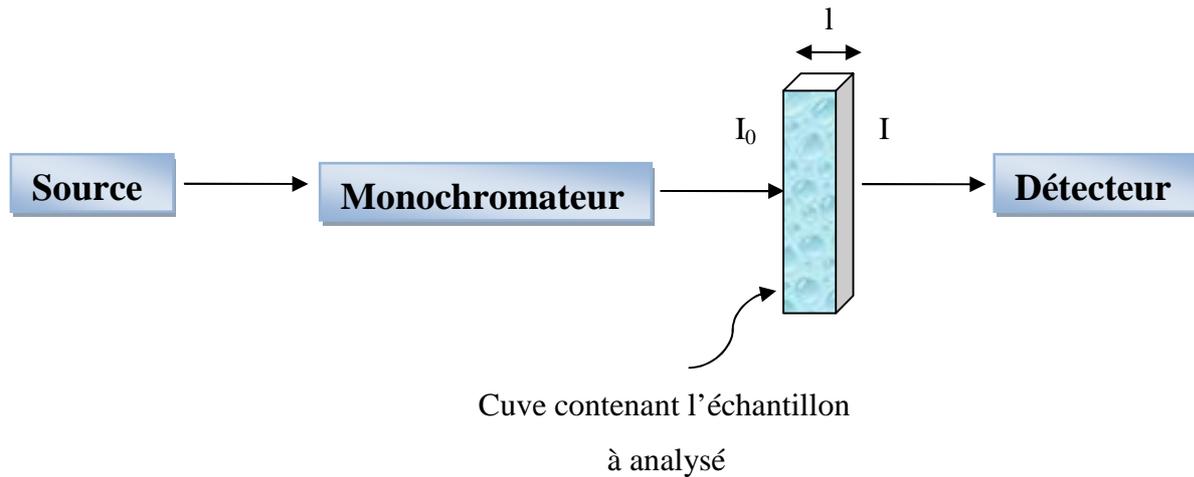


Figure (IV-3) : Schéma du principe d'un spectrophotomètre.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique,
- Solutions très diluées,
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (UV mini 1240, UV-Vis Spectrophotometer Shimadzu). Une cellule en QUARTZ de 10mm a été employée. La longueur d'onde de l'absorbance maximale à la longueur d'onde spécifique de colorant Bleu d'indanthrène RS est 631nm [104].

IV.7. Méthodologie :

Notre but consiste en la dégradation d'un colorant textile (Bleu d'indanthrène RS) contenu dans un effluents .Cela nécessitent des traitements intensifs.

De nos jours, la combinaison de deux ou plusieurs techniques opératoires est devenue une alternative intéressante.

Dans cette étude on a traitée par un procédé combiné une eau colorée de Bleu d'indanthrène RS .le traitement comporte deux étapes :

- La première est une électroflottation, elle a été utilisée pour séparé le liquide du solide et aussi pour amélioré l'efficacité de traitement.
- Dans la deuxième étape qui suie la première, la photocatalyse hétérogène, qui contiens un catalyseur (TiO_2) et une lampe UV (24W).

Pour se faire nous avons procéder comme suit :

- Les solutions on été préparer par dissolution d'un colorant bleu d'indanthréne RS (100mg/L) dans 10L d'eau à laquelle on rajoute une certaine concentration de NaCl.
- Les solutions préparées sont alors agitées magnétiquement pendant 30min à une vitesse $V=600$ tours/min a l'obscurité.
- La solution est ensuite versée dans un réservoir à qui l'on soumet une pression à l'aide d'une pompe pour la faire passée à la cellule électrochimique (électroflottation).
- Un courant est applique à des électrodes en aluminium plongé dans la cellule électrochimique contenant notre solution.
- Les prélèvements se font chaque 5 min pour l'électroflotation et pour la combinaison.
- La solution prélevée est ensuite passée dans le spectrophotomètre pour lire l'absorbance ($\lambda=631$ nm).
- Pour calculer le rendement on a la relation suivante :

$$R\% = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100 \quad \text{IV.1}$$

A_0 : Absorbance à t_0 ,

A : Absorbance à t quelconque.

Dans le but de traiter et de dépolluer une eau contenant des colorant de l'industrie textile (Bleu d'indanthrène RS), plusieurs procédés en été mis en évidence .Dans ce chapitre on s'est consacré à l'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur deux procédés a savoir l'électroflottation-électrocoagulation et la combinaison photocatalyse-EF-EC. Tous les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbe et toutes les courbes seront interprétées.

V.1. Élimination du Bleu d'indanthrène RS par EF-EC :

Pour l'électroflottation-électrocoagulation on étudie l'effet de l'intensité de courant, de la distance inter électrodes, du débit d'air et l'effet de la concentration de NaCl sur la dégradation du Bleu d'indanthrène RS cela se fait en variant l'intensité de courant (1A, 1,5A, 2A), le débit d'air (1L/min ,2L /min ,3L/min), les distance inter électrodes (1cm, 2cm) et la concentration de NaCl(1g/L, 1,5g/L, 2g/L) avec une concentration constante du colorant (100mg/L).

V.1.1. Effet de la distance inter-électrodes sur l'élimination du colorant :

L'électroflottation est une technique qui nécessite une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées deux électrodes en aluminium séparées d'une distance "d".Pour savoir l'effet de la distance inter-électrodes sur le procédé et sur la dégradation du Bleu d'indanthrène RS on l'a variée pour d=1cm et d=2cm.

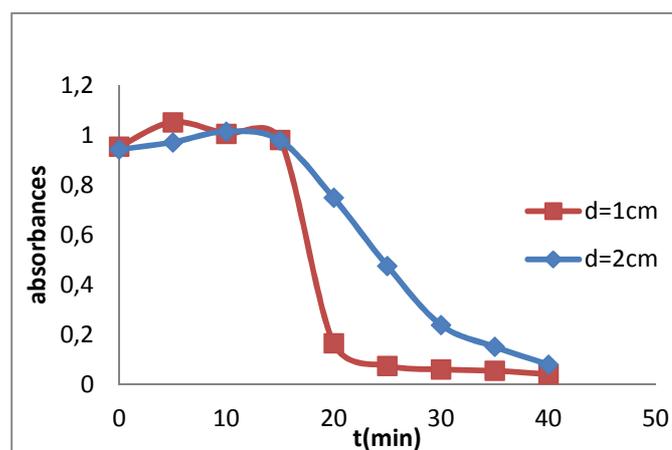


Figure (V-1) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes distance inter-électrodes (EF-EC).

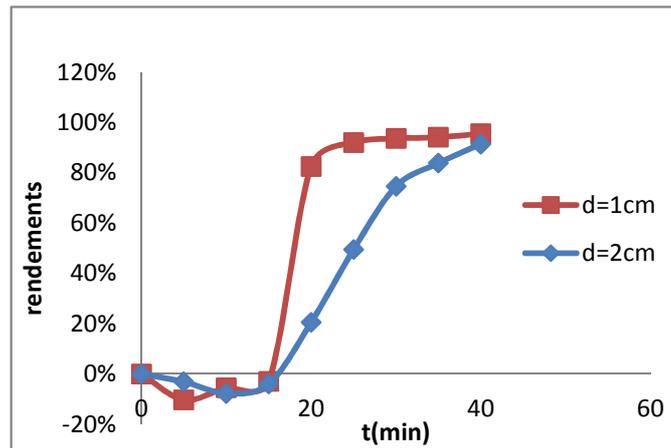


Figure (V-2) : Effet de la distance inter-électrode sur la l'élimination du colorant (EF).

La figure (V-1) résume les variations des absorbances en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes. On remarque une légère augmentation pendant les 15 premières minutes dû à la forte concentration en colorant. Celle-ci est le résultat de l'accumulation des particules de colorant poussées par les bulles de gaz (H_2 , O_2) vers le haut par le phénomène de convection [105]. L'allure des courbes montre deux grandes parties, une forte diminution au-delà de 15 minutes qui correspond à une forte accélération de la dégradation suivie d'une stabilisation dans la vitesse de dégradation.

La figure (V-2) résume l'effet de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de traitement. On remarque une proportionnalité inverse entre la distance et le rendement, du fait que ce dernier augmente avec la diminution de la distance.

Ainsi d'après les courbes de la figure (V-2), on conclut que la distance optimale entre les électrodes est de 1cm, cela pour différentes intensités de courant et différents débits d'air. Lorsque la distance est grande, les ions en solution mettent plus de temps dans leurs déplacements, ce qui diminue la production d'hydroxydes d'aluminium responsables de la formation des floes.



Toutes les courbes tracées représentent l'absorbance au lieu de la concentration en fonction du temps car le coefficient d'extinction spécifique du Bleu d'indanthrène RS est inconnu.

V.1.2. Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du colorant:

Les électrodes de la cellule électrochimique dans l'électroflotation sont reliées à un courant électrique pour dégrader le Bleu d'indanthrène RS par flottation et coagulation. Une série d'expériences ont été effectuées à des intensités égales à : (1A ,1.5A, 2A).

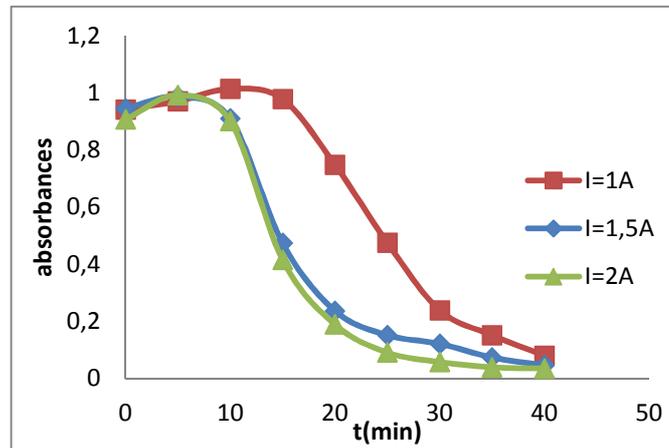


Figure (V-3) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes intensités de courant (EF-EC).

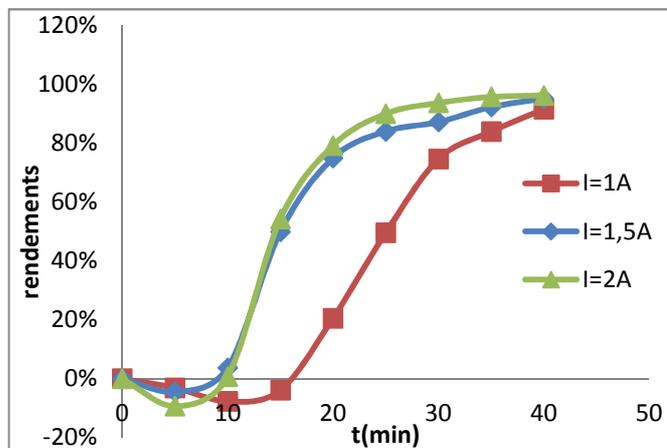


Figure (V-4) : Effet de l'intensité de courant sur l'élimination du colorant (EF-EC).

Les figures (V-3), (V-4) montre l'effet de l'intensité de courant sur l'évolution de la dégradation du colorant au cours du temps. L'élimination n'est pas très importante pour les faibles intensités de courant. Toutefois, lorsque l'intensité de courant augmente, l'élimination devient très importante. L'efficacité de cette opération croît avec l'intensité de courant. Ceci

est normal, car le nombre de bulles qui correspond à la quantité de gaz dégagée aux électrodes est proportionnel à l'intensité de courant. L'augmentation du nombre de bulles accroît leurs probabilités de rencontre avec les molécules de bleu d'indanthréne RS.

L'intensité de courant est un paramètre important dans l'électroflotation, lorsqu'elle augmente le temps de dégradation des colorants diminue et le taux de production des bulles de gaz (O_2 et H_2) augmente et leur taille diminue tous cela est bénéfique pour l'élimination du polluant par flottation [106; 107; 87; 108] et la formation d'une espèce de mousse à la surface libre de la cellule électrochimique.

A cet effet la valeur optimale de la densité est de $27,21 \text{ mA/cm}^2$ ce qui correspond à une intensité appliquée de 2 A pour une surface d'électrode égale à $73,5 \text{ cm}^2$.

L'augmentation de l'intensité de courant est accompagnée par une augmentation de la conductivité électrique finale de la solution qui serait due aux ions hydroxydes (OH^-) libérés pendant le processus d'électroflotation.

V.1.3.Effet du débit d'air sur l'élimination du colorant :

Le processus d'électroflotation commence par verser la solution à étudier dans un réservoir contenant des filtres afin d'enrichir le milieu réactionnel en air un apport externe de ce dernier est assuré. Le débit d'air injecté est varié de 1 à 3 L/min .

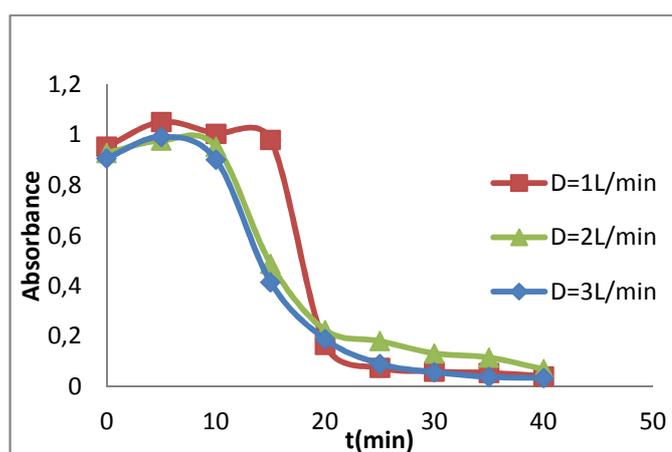


Figure (V-5) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différents débits d'air (EF-EC).

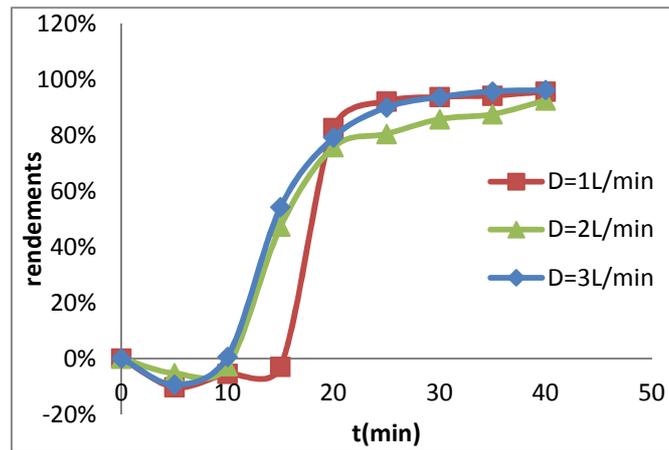


Figure (V-6) : Effet du débit d'air sur l'élimination du colorant (EF-EC).

Les figures (V-5), (V-6) représentent l'influence de l'aération sur l'efficacité d'élimination du colorant. D'après ces dernières on constate que le rendement augmente avec l'augmentation du débit d'air injecté dans la solution. Au bout de 20min le rendement augmente avec l'augmentation du débit et au delà de cette période il se superpose quelque soit la valeur du débit.

On conclut que le débit d'air influe sur la cinétique de la dégradation et surtout sur le déclenchement du phénomène d'électroflottation. L'air n'intervient pas dans les réactions électrochimiques, il a juste un effet sur la flottation des bulles et une fois la mousse formée le débit n'a plus d'influence.

Mais aussi l'aération augmente le taux d'oxygène ceux qui contribue à la formation de H_2O_2 , par ailleurs, la réaction d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène conduit à la production d'eau, ce qui n'entraîne aucune pollution de l'effluent.



V.1.4. Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination du colorant :

Lors de la préparation de la solution à étudiée on a rajouté du NaCl pour la rendre conductrice. Afin de savoir son effet sur l'électroflottation plusieurs concentrations ont été prises à savoir (1, 1.5, et 2g/L).

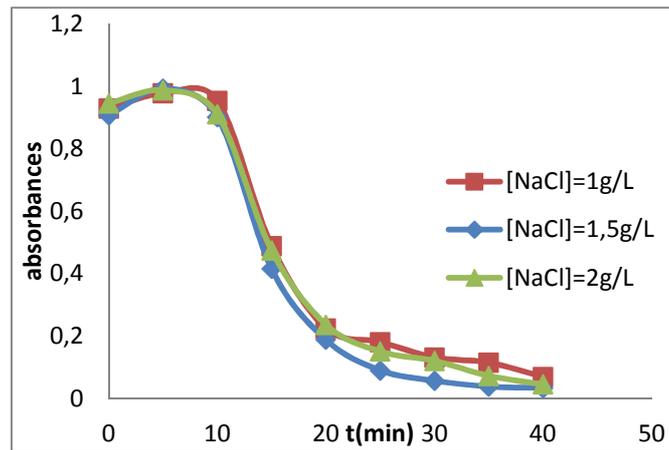


Figure (V-7) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes concentration de NaCl (EF-EC).

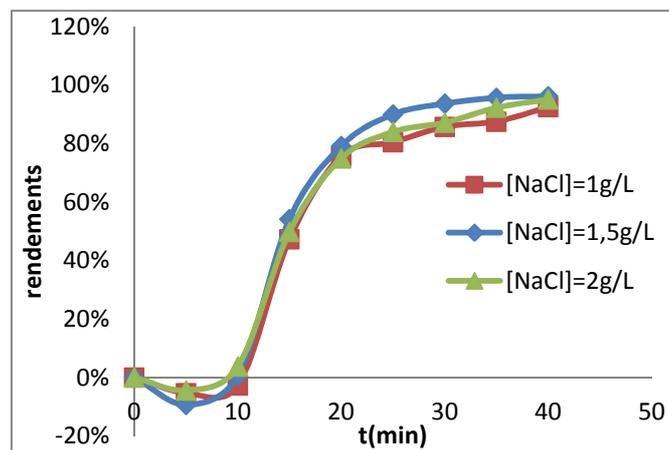


Figure (V-8) : Effet de la concentration de NaCl sur l'élimination du colorant (EF-EC).

L'évolution de l'efficacité du procédé d'électroflottation en fonction de la concentration de NaCl est représentée sur les figures (V-7), (V-8). Celles-ci montrent, que les courbes se superposent et qu'il y a un dégagement de la courbe de la $[NaCl]=1.5g/L$ d'où le choix de cette valeur.

Des études [109; 110] montrent que la présence de NaCl diminue la taille des bulles de gaz, spécialement l'hydrogène. En effet, le chlorure de sodium augmente la tension superficielle, ce qui rigidifie l'interface gaz liquide, par conséquent, limite la coalescence des bulles de gaz [111; 112; 113; 114]. La vitesse ascensionnelle des petites bulles est plus faible que celle des bulles plus larges [115].

La vitesse ascensionnelle de la bulle de gaz est donc d'autant plus faible que le diamètre des bulles de gaz diminue. De ce fait, elles s'élèvent lentement vers la surface, ce qui augmente leur probabilité de collision avec le colorant, ce qui conduit à une amélioration du procédé d'élimination des polluants. Ces auteurs indiquent que les microbulles d'hydrogène sont chargées positivement et elles peuvent neutraliser les polluants. Par contre, l'ajout de NaCl n'influence pas la taille des gouttelettes figure (V-8) : Cette stabilité de la taille des gouttelettes est due à la faible concentration en NaCl (1g/L, 1,5g/L, 2 g/L dans notre étude), en effet, il faut atteindre des concentrations en NaCl de l'ordre de 20 g/L pour provoquer la déstabilisation de ces gouttelettes [116].

V.2. Dégradation de bleu d'indanthrène RS par la combinaison EFEC-PH :

Après étude de l'influence de certains paramètres sur l'efficacité de dégradation du bleu d'indanthrène RS par le procédé d'électroflotation, ces mêmes paramètres à savoir la distance inter-électrodes, le débit d'air, l'intensité de courants, la concentration de NaCl sont étudiés pour voir leur influence sur la combinaison électroflotation-photocatalyse.

L'efficacité de dégradation du colorant s'achèvera par une comparaison entre les deux techniques.

V.2.1.Effet de la distance inter électrodes sur la dégradation du colorant :

Une série d'expériences a été réalisée afin d'évaluer l'effet de la distance inter-électrode sur le taux de décoloration de Bleu d'indanthrène RS. Le suivi de la variation de la concentration résiduelle du colorant au cours du temps à partir des distances égales à 1cm et 2cm est réalisé grâce à la spectrophotométrie UV-visible.

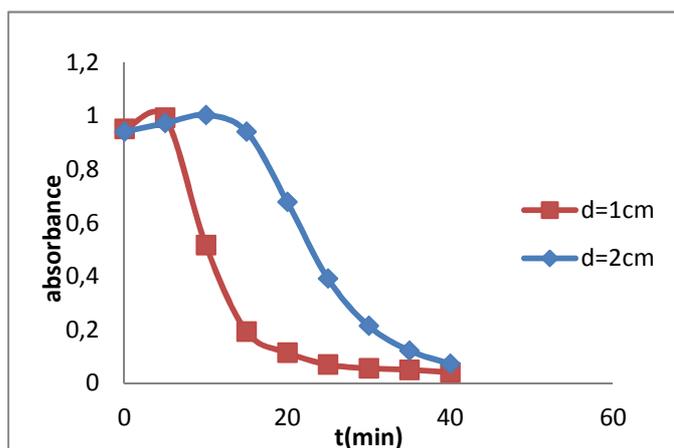


Figure (V-9) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes (EFEC-PH).

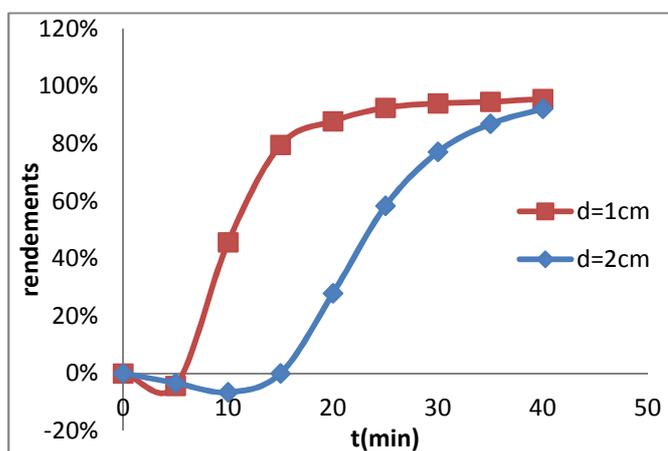


Figure (V-10) : Effet de la distance inter-électrodes sur la dégradation du colorant (EFEC-PH).

Les figures (V-9), (V-10) résument la variation de l'absorbance et de rendement en fonction de temps pour des distances de 1cm et 2cm. On constate d'après ces figures que la décoloration du Bleu d'indanthrène RS augmente avec la diminution de la distance.

L'effet de la distance inter-électrode sur la combinaison photocatalyse-électroflottation est le même que dans l'électroflottation seule.

V.2.2.Effet de l'intensité de courant sur la dégradation du colorant :

L'effet de l'intensité de courant sur la combinaison photocatalyse-électroflottation est résumé dans les figures (V-11), (V- 12), pour des valeurs d'intensités allant de 1A à 3A.

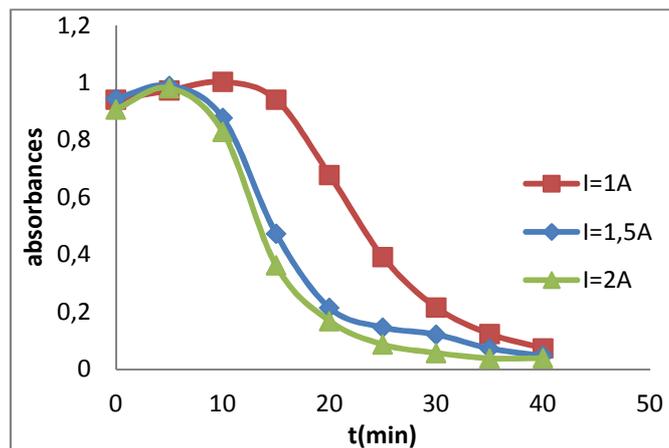


Figure (V-11) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes intensités de Courant (EFEC-PH).

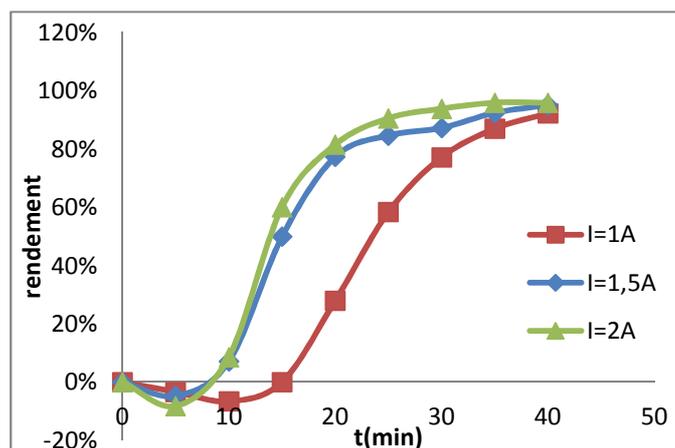


Figure (V-12) : Effet de l'intensité de courant sur la dégradation du colorant (EFEC-PH).

Nous constatons d'après ces résultats que la dégradation de colorant augmente avec l'augmentation de l'intensité.

L'effet de ce paramètre sur la combinaison EFEC-photocatalyse est le même que dans EF-EC seule.

V.2.3.Effet du débit d'air sur la dégradation du colorant :

Afin d'étudier l'effet du débit d'air sur la dégradation de bleu d'indanthrène RS dans la combinaison électroflottation-photocatalyse et de pouvoir constater le débit optimal une série d'expériences a été faite pour différents débits (1, 2 et 3 L/min).

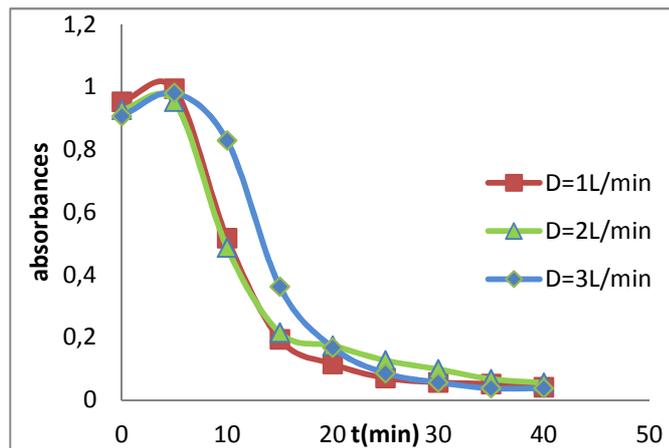


Figure (V-13) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différents débits d'air (EFEC-PH).

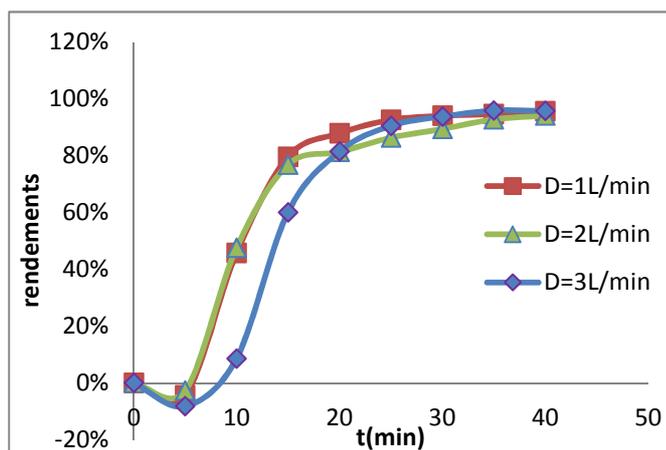


Figure (V-14) : Effet du débit d'air sur la dégradation du colorant (EFEC-PH).

Les figures (V-13), (V-14) nous renseignent sur l'efficacité de la dégradation du bleu d'indanthrène RS. D'après ces figures on constate pour $D=1\text{L/min}$ et $D=2\text{L/min}$ une réduction dans le temps de décoloration des eaux des effluents (superposition entre les deux graphes) par contre on remarque un léger décalage pour le débit à $D=3\text{L/min}$ entre 5 à 20min, au delà de cette durée le taux de décoloration est le même quelque soit le débit d'air.

Le débit d'air joue un rôle dans la cinétique de dégradation du colorant et surtout au début. Cette dégradation est favorisée pour 1L/min et 2L/min .

V.2.4. Effet de la concentration de NaCl sur la dégradation du colorant :

L'ajout de NaCl se fait dans les deux méthodes pour savoir son effet sur la combinaison et pour pouvoir comparer ensuite avec l'électroflottation. On a pris les mêmes valeurs de la concentration de NaCl (1, 1.5 et 2g/L).

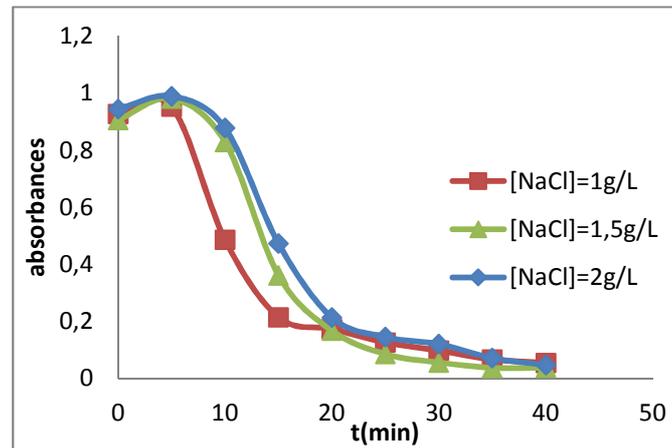


Figure (V-15) : Variation des absorbances en fonction du temps pour différentes concentrations de NaCl (EFEC-PH).

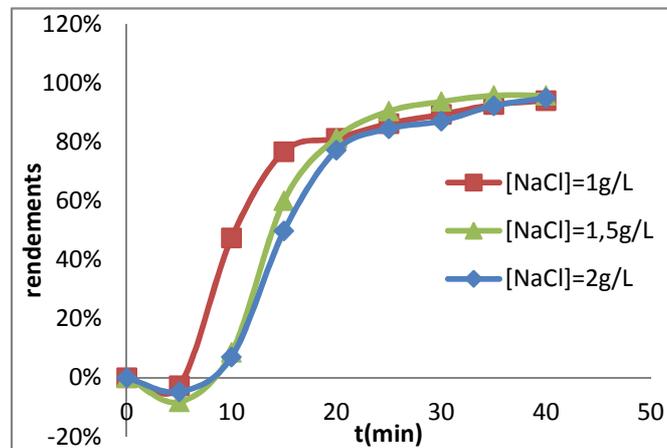


Figure (V-16) : Effet de la concentration de NaCl sur la dégradation du colorant (EF-PH).

Les figures (V-15), (V-16) résument la variation des absorbances et des rendements en fonction du temps pour des différentes concentrations de NaCl. D'après les graphes on remarque qu'au début du procédé il y a superposition des graphes à une [NaCl]=1.5g/L et [NaCl]=2g/L et un léger décalage de [NaCl]=1g/L. Mais après 20 min le rendement pour [NaCl]=1.5g/L est meilleur c'est pour cela qu'on choisit cette valeur.

V.3.La comparaison entre l'électroflottation et la combinaison EF-PH :

Électroflottation (EF) est une technique de traitement de l'eau usée qui a montré son efficacité pour le traitement de certains polluants insoluble ou colloïdaux. La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). Pour savoir si l'électroflottation est meilleur séparée ou combiné on a réalisé une expérience pour les différents paramètres optimaux dans les études ci-dessus.

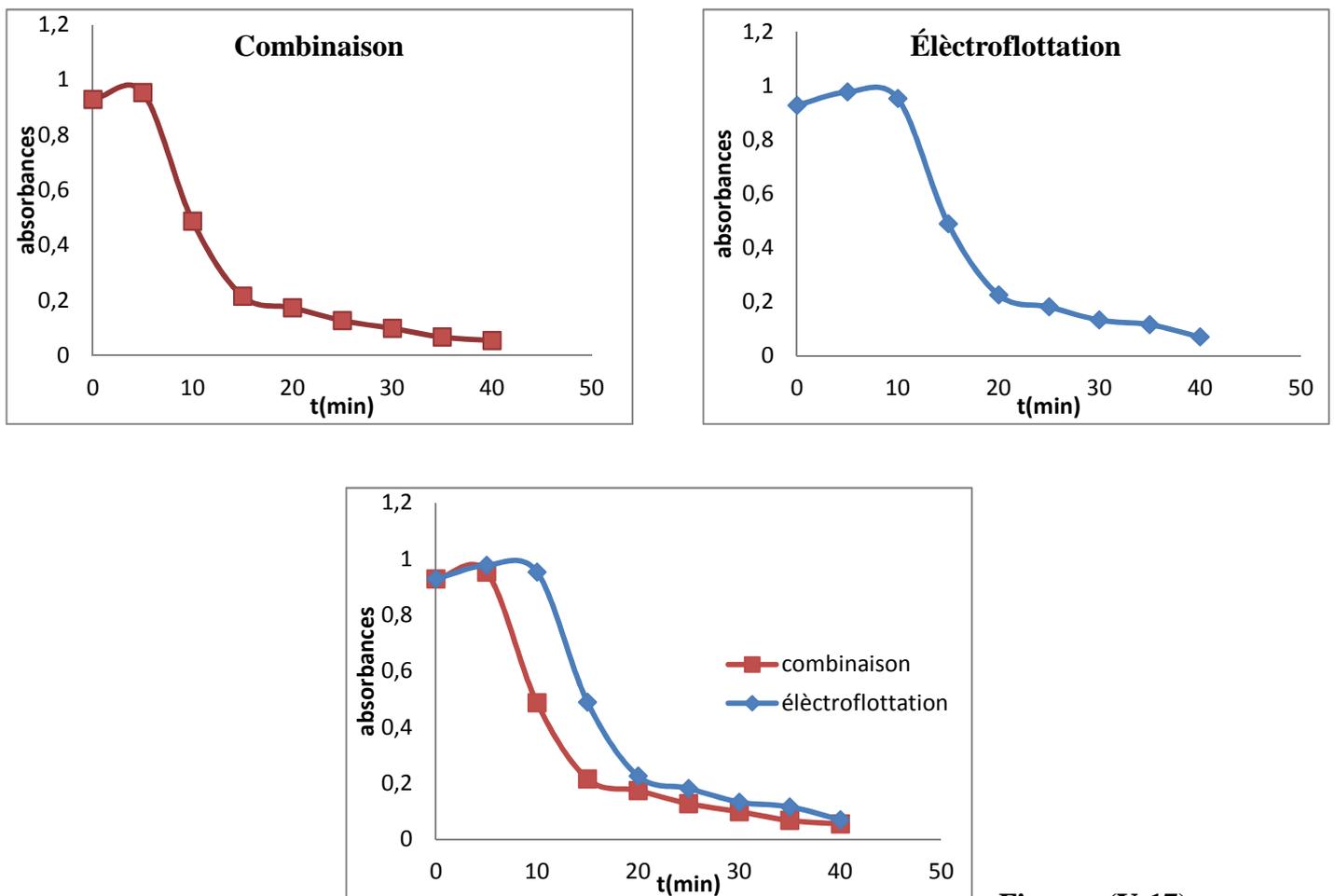


Figure (V-17) :

Variations des absorbances en fonction du temps
pour différents paramètres optimaux.

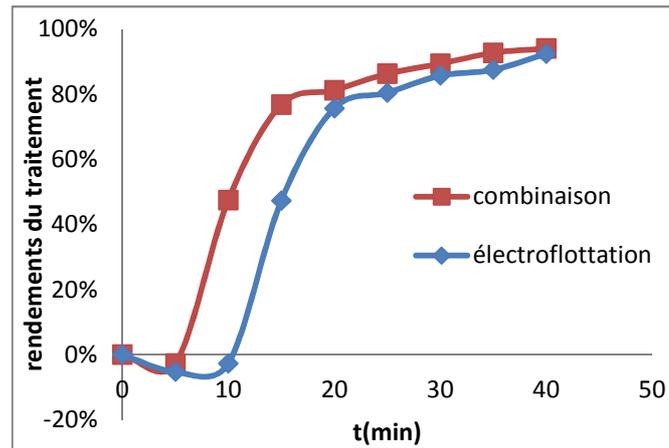


Figure (V-18) : Effet de différents paramètres optimaux sur l'efficacité de traitement.

Une comparaison est établie entre les deux procédés (l'électroflottation et la combinaison EF-PH) pour mettre en évidence leurs efficacités.

D'après les résultats obtenus des figures (V-17), (V-18) la combinaison photocatalyse hétérogène-électroflottation est plus efficace que l'électroflottation seule pour le traitement des effluents de l'industrie textile.

L'électroflottation permet l'élimination de la majeure partie de colorant sous forme de précipités (décantation des hydroxydes) et de mousses (flottation des particules hydrophobes) avec des rendements de l'ordre de 92.49% pour un temps de 40mn. La combinaison EF-PH complète et améliore la qualité de traitement en donnant un taux d'abattements de la couleur de l'ordre de 94.10% au bout de la même période.

La dégradation du colorant (Bleu d'indanthrène RS) est nettement meilleure par le procédé de combinaison, les rendements sont plus importants et la cinétique de dépollution est plus rapide.

V.4.Conclusion :

En étudiant l'effet des quatre paramètres à savoir l'intensité de courant, la distance inter-électrodes, le débit d'air et la concentration de NaCl en solution. On constate que le rendement optimale pour l'efficacité d'élimination du polluant est proportionnelle a l'augmentation des trois paramètres (intensité de courant, débit d'air et [NaCl]) et les résultats sont résumée dans les figures ci dessous :

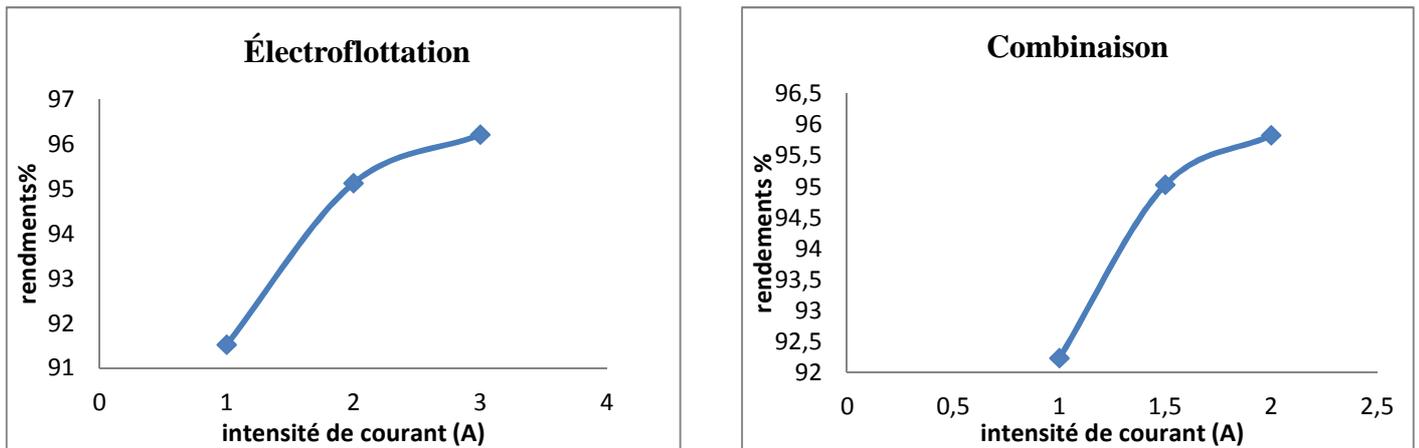


Figure (V-19) : Variation des rendements en fonction de l'intensité de courant pour l'EF-EC et la combinaison (EFEC-PH).

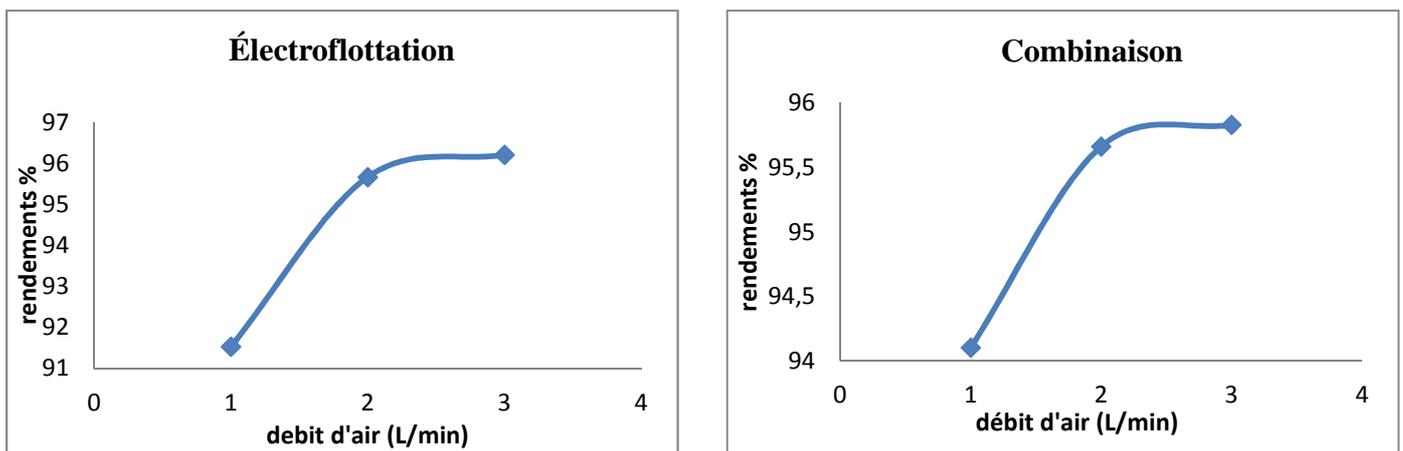


Figure (V-20) : Variation des rendements en fonction du débit d'air pour l'EF-EC et la combinaison (EFC-PH).

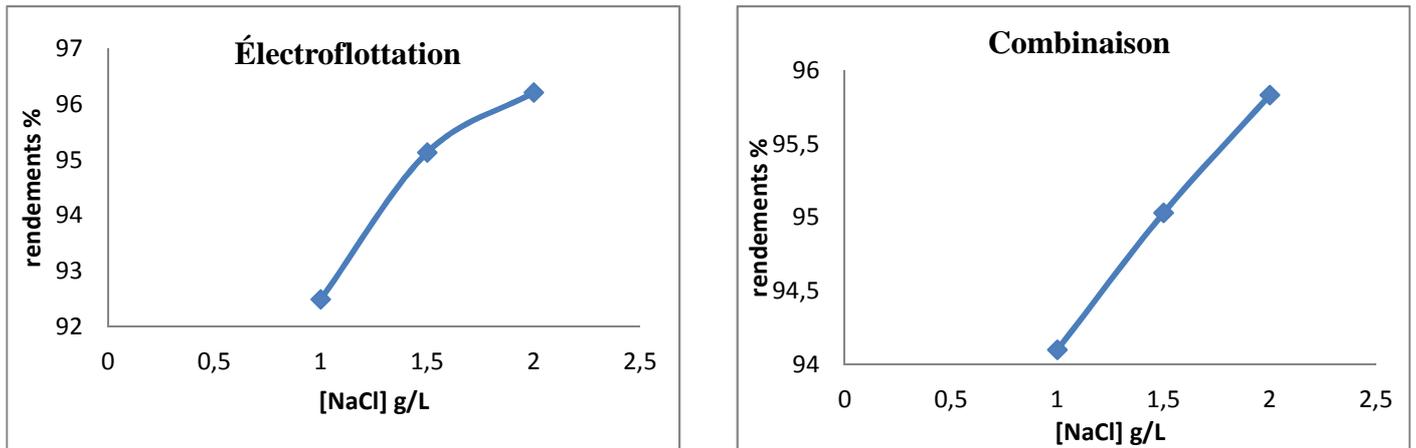


Figure (V-21) : Variation des rendements en fonction de la concentration de NaCl pour l'EF-EC et la combinaison (EFEC-PH).

Par contre les rendements d'élimination du polluant est proportionnelle a la diminution de la distance inter-électrodes comme en le résumé dans les figures suivantes :

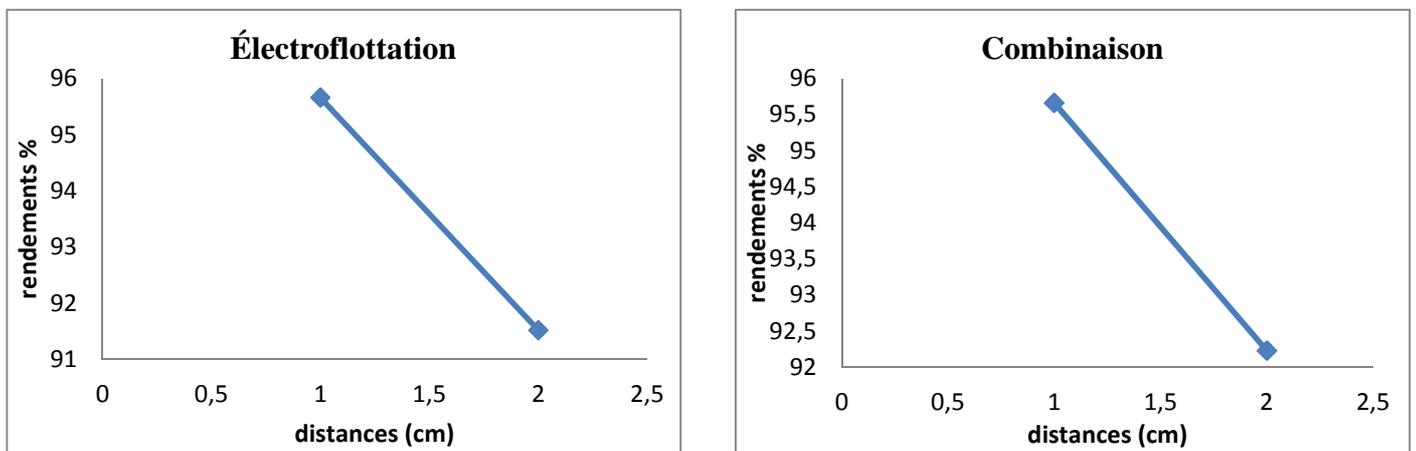


Figure (V-22) : Variation des rendements en fonction de la distance inter-électrode pour l'EF-EC et la combinaison (EFEC-PH).

Le choix de la valeur optimale d'un paramètre étudié se base sur la comparaison des rendements obtenus pour chaque niveau appliqué sur l'efficacité de traitement, sur le coût et en se référant aux travaux faits.

CONCLUSION

Ce travail a porté sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse par photocatalyse en présence de particules de dioxyde de titane (TiO_2), sous irradiation artificielle émise à partir d'une lampe UV et par électroflottation-électrocoagulation.

L'étude de l'influence des paramètres distance inter-électrode, intensité de courant, débit d'air et la concentration de NaCl en solution sur ces deux procédés de traitement des effluents textile (colorant Bleu d'indanthrène RS) a montré que :

- L'augmentation de l'intensité de courant accélère le phénomène de la flottation et réduit le temps de traitement.
- L'augmentation de la concentration de l'oxygène dissout favorise le déclenchement du phénomène de dégradation.
- La distance inter-électrode joue un rôle déterminant et remarquable sur l'efficacité de traitement.

Cette étude a démontré l'intérêt du couplage de la photocatalyse hétérogène et l'électroflottation dans le traitement des eaux contenant des colorants de l'industrie textile, cas de bleu d'indanthrène RS.

La combinaison offre des performances satisfaisantes. De nouvelles perspectives de couplage de ces procédés (chimique, électrochimique, biologique) sont en vue pour avoir de meilleurs résultats dans le domaine de traitement des eaux.

Références bibliographiques

- [1] **GOLICH.R and BAHNEMANN.D**, ‘*Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Inter calibration of Radical Sources and Water Quality Parameters*’, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG, Switzerland, pp 137- 148, (1997).
- [2] **ANDREOZZI. R, CAPRIO. V, INSOLA. A and MAROTTA. R**, ‘*Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery*’, Catal. Today, Vol. 53, pp. 51-59, (1999).
- [3] **BEN MANSOUR.L, GABSI. S**. Optimisation des paramètres de traitement des émulsions hydrocarbures/eau par électroflottation, Université de Sfax – Tunisie, p.672-682, (2002).
- [4] **BAUMONT. S, CAMARD .J-P, LEFRANC .A, FRANCONI. A**. Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p, (2004).
- [5] **VAILLANT. J.R**. Perfectionnement et nouveautés pour l’épuration des eaux résiduaires : eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles. Ed. Eyrolles. Paris, 413p, (1974).
- [6] **DESJARDINS. R**. Le traitement des eaux. 2^{ème} édition. Ed. Ecole polytechnique de Montréal, Canada, 303p, (1997).
- [7] **EDLINE. F**. L’épuration biologique des eaux résiduaires. Ed. CEBEDOC, Paris, 306p, (1979).
- [8] **LEROY. J-B**. La pollution des eaux. 4^{ème} édition que sais-je ?, Parie, France, (1999).
- [9] **MEKHALIF. F**, Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d’appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de magister, Université de Skikda, Algérie, (2009).
- [10] **ELSKENS. M**. Analyse des eaux résiduaires-Mesure de la pollution. Technique de l’ingénieur 200V2, P.1-4, (2010).
- [11] **GARCIA. A-R**. Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux : application spécifiques. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2004).
- [12] **LAURENT. J.**, traitement des eaux par photocatalyse et photolyse VUV : dégradation oxydative de polluants organiques, *Thèse de doctorat, lausanne, EPFL*, (1992).
- [13] **KROU N. J.**, Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques, *Thèse de doctorat, Toulouse*, (2010).

Références bibliographiques

[14] **CHERGUI. S., BOUAFIA et ALLOUNE. R.**, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen pp.163 – 170*, (2007).

[15] **REID. R.** Go-green-a sound decision (part I), *J. Soc. Dyers Color.*, 112 103. (1996).

[16] **COOPER, P.** Overview of the effect of environmental legislation on the UK textile wet processing industry, *J. Soc. Dyers Colors.*, 108, 176-82, (1992).

[17] **BENBEKHMA. A**Influence de l'ennoblissement des articles de coton sur le dégagement du formaldéhyde. Mémoire de magister. Université de Boumerdes, Algérie, (2008).

[18] **CHRÉTIEN. M.** Récupération de la chaleur et filtrage d'air d'échappement lors du perfectionnement textile, *Pratique textile au niveau international*, 46, (1991).

[19] **DERRADJI. C.** Thèse sur le Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Université Ferhat Abbas, (2012).

[20] **JUSTER. N. J.**, Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, *Journal of Chemical Education*, 39 (11), pp. 596-601, (1962).

[21] **GUIVARCH. E. Z.**, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).

[22] **REDOUANE. S. Z.** Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire en Magister en chimie analytique et physique, Université MENTOURI de Constantine, (2010).

[23] **BELEGALD.J.** Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques; pp 5. (1987).

[24] **WALACE.T.R.** Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. Thèse MASTER de génie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).

[25] **VANDESEE.F.P**, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).

Références bibliographiques

- [26] **PERRIN.R, J.P. SCHAREF.** *Chimie industrielle*. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995).
- [27] **DOS SANTOS.A.B.** Reactive decolourisation of deys by thermophilic anaerobic granular sludge. Thèse Doctorat, Wageningen University (Pay-Bas), (2005).
- [28] **CAZOIR. D. A.** Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application a la dépollution des eaux de cales. Thèse Doctorat, Université Claude Bernard Lyon, (2011).
- [29] **MERABET. S.** Traitement par voie catalytique des effluents aqueux issus de l'industrie agroalimentaire (avicole). Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, (2008).
- [30] **MOKHBI .Y.** Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution. Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, (2011).
- [31] **QUEFFEULOU .A,** Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatile (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, *Thèse de doctorat d'université Nancy*, (2009).
- [32] **PICHAT. P. et FOX M. A.** Photoinduced electron transfer, part D, Fox M. A., Chanon M., Eds.; Elsevier, Amesterdam, ch. 6, 241, (1988).
- [33] **HERRMANN .J.M., GUILLARD. C., ARGUELLO. M., AGUERA. A., TEJEDOR. A., PIEDRA. L. and FERNANDEZ –ALBA. A.** Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today*, 54, 353-367, (1999).
- [34] **HOFFMANN .M.R., MARTIN. S.T., CHOI. W. and BAHNEMANN. D.W.** Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69, (1995).
- [35] **LAPLANCHE. A.** La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence. Ecole supérieure de chimie de Rennes. La revue trimestrielle du réseau Ecrin N°60, (2005).
- [36] **BRUN, C., Dijkwel, P.A., Little, R.D., Hamlin, J.L., Schildkraut, C.L., and Huberman, J.A.** east and mammalian replication intermediates migrate similarly in two-dimensional gels, *Chromosoma*, 104:92-102, (1995).
- [37] **HUA. Z., MANPING. Z., ZONGFLENG. X. and GARY. K-C.** Titanium Dioxide Mediated photocatalytic degradation of monocrotophos, *Wat. Res.* 29 (12), 2681-2688, (1995).

Références bibliographiques

- [38] **AMINE-KHODJA. A., SEHILI. T., PILICHOWSKI. J-F and BOULE. P.** Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 141, 231-239, (2001).
- [39] **PELIZZETTI. E. and SCHIAVELLO. M (Eds).** Photochemical Conversion and storage of solar Energy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991).
- [40] **OLLIS. D.F., PELIZZETTI. E. and SERPONE. N.** Destruction of water contaminants, *Envir. Sci. Technol.*, 25, 1522, (1991).
- [41] **ANDERSON.S, A. D. WADSLEY,** *Nature (London)* 211, 581, (1966).
- [42] **CROMER.D.T, K. HERRINGTON,** *J. Am. CHEM. Soc.* 77, 4708, (1955).
- [43] **MEAGHER.E.P, G. A. LAGER,** *Can. Miner.* 17, 77, (1979).
- [44] **DIEBOLD.U,** *Surface Science Reports* 48, 53, (2003).
- [45] **TANAKA. K., CAPULE. M. F. V., HISANAGA. T.** Effect of Crystallinity of TiO₂ on Its Photocatalytic Action. *Chem. Phys. Letters*, 187 (1-2), 73-76, (1991).
- [46] **SCLAFANI. A., PALMISANO. L., SCHIAVELLO. M.** Influence of the Preparation Methods of TiO₂, on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion. *J. Phys. Chem.*, 94, 829-832(1990).
- [47] **RAJESHWAR. K.** Photo electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), 1067-1082, (1995).
- [48] **GRZECHULSKA J., MORAWSKI A.W.,** Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxid, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36, pp. 45-51, (2002).
- [49] **DANESHVAR. N., SALARI. D., KHATAEE. A.R.,** Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 160 pp.195-201, (2003).
- [50] **CARP. O., HUISMAN. C.L., RELLER. A.,** Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 pp. 33-177, (2004).
- [51] **KORMANN. C., BAHNEMANN. D., HOFFMANN. M.,** Photolysis of Chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science and Technology*, 25 pp. 494-500? (1991).

Références bibliographiques

[52] **ZANG. Y., FARNOOD. R.**, Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.*, 57(4) pp.275-282 , (2005).

[53] **PALMER.F.L, B.R. EGGINS, H.M. COLEMAN**, *J. Photochem. Photobiol. AChem. Issues* 148 (1-3), pp137-143, (2002).

[54] **TRILLAS, J. PERAL, X. DOMÈNECH**, *Appl. Catal. B Environ*, Issue 5(4), pp. 377-387, (1995).

[55] **PICHAT. P.**, Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., *Catal. Today*, Vol. 63, pp 363, (2000).

[56] **HUCHON. R.**, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports«médias»: application à la conception d'un photoréacteur pilote, *Thèse de Doctorat, Université de Lyon I*, pp 235, (2006).

[57] **YONG. T, CHANG-YU. W, DAVID. W.** "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).

[58] **BIZANIE. FYTIANOS. K., POULIOS. I, TSIRIDIS. V.**, "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).

[59] **MAHMOODI. N.M, ARAMI MOKHTAR; NARGESS. Y.L, NOOSHIN. S.T**, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", *Chemical Engineering Journal* 112, 191–196, (2005) .

[60] **MOHAMED ERRAMI**: « Devenir atmosphérique et dégradation électrochimique de bupirimate, transfert de ses métabolites dans l'atmosphère », *Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Université de Reims Champagne-Ardenne, Centre des Etudes Doctorales Ibn Zohr et Centre des Etudes Doctorales de Reims*, (2012).

[61] **GANDINI. D., C. COMNINELLIS, N.B. TAHAR et A. SAVALL.** *Électrodépollution: traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. Actualité Chimique*, 10, 68-73, (1998).

[62] **RAJESHWAR. K. and J. IBANEZ.** *Environmental electrochemistry – fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press, San Diego, CA, USA, (1997).

[63] **COMNINELLIS, C.** *Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 70(4), 219-224, (1992).

Références bibliographiques

- [64] **PULGARIN. C., N. ADLER, P. PERINGER et C. COMNINELLIS.** Electrochemical detoxification of a 1.4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.*, 28(4), 887-893, (1994).
- [65] **SCOTT.K.** The IchemE Research Event, 344, (1994).
- [66] **RAJESHWAR.K, IBANEZ J. G., SWAIN G. M.,** Electrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1077, (1994).
- [67] **FOS FASTER.** Projet de terminal méthanier à Fos - sur - Mer sur l'utilisation du chlore (hypochlorite) dans les circuits d'eau industrielle, (2010).
- [68] **SODIM** (société de développement de l'industrie maricole Inc.), Évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles, Université Québec, (2008).
- [69] **ASSIA.B ; M. FATIMA ZOHRA,** mémoire de Master sur les traitements des eaux usées urbaines par coagulation-floculation et décantation, Université des sciences et de la technologie d'Oran 'MOHAMED BOUDIAF'', (2014).
- [70] **PICARD. T.** Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2000).
- [71] **VIRGINIE PALLIER.** Thèse de doctorat sur l'élimination de l'Arsenic par Coagulation Floculation et Electrocoagulation d'Eaux Faiblement Minéralisées, Université de Limoges, (2008).
- [72] **PERSIN. F. et M. RUMEAU.** Le traitement électrochimique des eaux et effluents. *Tribune de l'Eau* 42.45-56, (1989).
- [73] **SALIM ZODI.** Thèse de doctorat sur l'étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, Université de Lorraine, (2012).
- [74] **YLDIZ.Y.S, A. S. KOPORAL, B. KESKINLER,** Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, *Chemical Engineering Journal*, in press, (2007).
- [75] **HECTOR.A, M. CASTILLAS, L. DAVID, A. JEWEL, A. G. GOMES, P. MORKOVSKY, J. R. PARGA, ERIC PETERSON,** Electrocoagulation mechanism for COD removal, *Sep. Purif. Technol.*, 204- 211, (2007).

Références bibliographiques

- [76] **ESSADKIA.H, M. BENNAJAH, B. GOURICH, CH. VIAL, M. AZZI, H. DELMAS**, Electrocoagulation/électroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, Chem. Eng. Proc. In press April (2007).
- [77] **ZONGO. I.** Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat Université de Nancy, (2009).
- [78] **DANY PELLETIER** Étude de la problématique de flottation des fines particules. Mémoire présenté À la Faculté des études supérieures de l' Université Laval pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.), (1999).
- [79] **HUANG ZHUN.** Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation, Université de Toulouse, (2009).
- [80] **DEGRÉMONT.** Mémento technique de l'eau, volume 1. Degremont SA, 10^{ème} édition, (2005).
- [81] **VINCENT SARROT.** Capture de fines particules par des inclusions fluides, Université de Toulouse, (2006).
- [82] **BRAVO.S.V.C, M.L. TOREM, M.B.M. MONTE, A.J.B. DUTRA, and L.A. TONDO.** The influence of particle size and collector on the flotation of a very low grade auriferous ore. Minerals Engineering, 18(4):459–461, April (2005).
- [83] **RUBIO.J, M.L. SOUZA, and R.W. SMITH.** Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering, 15:139–155, (2002).
- [84] **SIEM.N.** Contribution a l'étude des séparations hydrocarbures-eau par flottation. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France, (1983).
- [85] **BENVENENTI.D, L. MANERA, B. CARRÉ, and A. GANDINI.** Dynamic surface tension of flotation deinking systems: from model surfactant mixtures to process waters. Colloids and Surfaces A, 219:201–213, 2003.
- [86] **SAINT-AMAND.F.J.** Hydrodynamics of deinking flotation. International Journal of Mineral Processing, 56:277–316, (1999).
- [87] **KHOSLA, N. K., VENKATACHALAM, S. and SOMASUNDARAQ P.** Pulsed electrogeneration of bubbles for électroflotation *J. A@. Electtochern. 21: 986-990, (1991).*

Références bibliographiques

- [88] **MERZOUK. B.** Étude expérimentale pour la clarification des eaux usées par électroflotation. Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie, (2003).
- [89] **OUERDIA.A.** Amélioration de la technique de fluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).
- [90] **HOSNY, A. Y.** Separation oil from oil-water emulsions using an electroflotation cell with insoluble electrodes. *Filtr. Sep.* 29(5): 419-423, (1992).
- [91] **GARDAIS.D,** Les procédés électriques de traitement des rejets industriels. Dans : environnement et électricité. Electra, double diffusion, Avoa. France : 300-320, (1990).
- [92] **KETKAR.D.R, R. MALLIKARJUNAN, S. VENKATACHALAM,** Electroflotation of quartz fines. *Int J Miner. Process,* (31), 127-138, (1991).
- [93] **AHMED.N and G. J JAMSON,** The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. *Int. J. Miner. Process,* 14, 195-215, (1985).
- [94] **CHOI.Y.G, H. S KIM, Y. H PARK, S. H JEONG, D. H SON, Y. K OH & I. T YEOM,** Improvement of the thickening and dewatering characteristics of activated sludge by electroflotation (EF). *Water sci. technol,* 52(10/11), 219-226, (2005).
- [95] **HABA.A and D. SZOPLIK,** Research on a possibility of using an electroflotation process for waste treatment from fish processing. *Environ. Prot. Eng.* 18 19-27, (1992).
- [96] **PASTERNAK.T, and J. PIOTROWSKI,** Possibilities of partial purification of dairy effluents. *Abstract of PrzegZad-Meczarski.* 31, 26-28, (1982).
- [97] **MARCOS.R.G, M. O. F SANTOS, G. T GOULART, L. P. S. Z CARMEN,** The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater, *Chemosphere* 64 (3), 393-399, (2005).
- [98] **KHELIFA.A, S. MOULAY, A. W. NACEUR,** Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination* 181, 27-33, (2005).
- [99] **BAKHCHIVANZH.Z.D and L. L. SAFKONOV,** Purification of effluents from wine industry plants using an electroflotation method. *Abstract of Sadovstvo i Vinogradstvo-i-Vinodielenie –Mofuhii* 33, 31-33, (1978).

Références bibliographiques

[100] **KUBRITSKAYA.T.D, G. N. SOROKINA, V. N. MARTA, L. F. and V. BUZULYAK.** Electro-notation equipment EFA-2 for clarification of apple juice. Abstract of Pishchevaya-Promyshlennost 20-21, (1988).

[101] <http://www.avenir-bio.fr/additif,E130,bleu-anthraquinonique-manascorubine.html>

[102] **JEAN PETIT, JACQUES ROIRE et HENRI VALOT,** Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer, t. 1, Puteaux, EREC, p. 381-382, (1999).

[103] **ISLEM CHAARI, MONGI FEKI, MOUNIR MEDHIOUB, JALEL BOUZID, EMNA FAKHFAKH, FAKHER JAMOSSI,** Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, Journal of Hazardous Materials 172, 1623–1628, (2009).

[104] **NOURA. O.** Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, (2011).

[105] **Merzouk. B, Madani. K, Abdelkrim. S.** Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, Algeria, (2008).

[106] **MOLLAH.M.Y.A, MOKROVSKIM, GOMES.J.A.G, KESMEZ.M, PAGA.J, KOCKED.L.** Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, J.Hazard. Mater. B 114, 199-201, (2004).

[107] **KETBAR D.R., R. MALLIKARJUNAN et S. VENKATACHALAM.** Size determination of electro generated gas bubbles. J. Electrochem. Soc. India, 37, 313, (1988).

[108] **SHEN. F. X. CHEN, P. GAO et G.CHEN.** Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. Chem. Eng. Sci., 58, 987-993, (2003).

[109] **SAUR I.F., S. RUBACH, J.S. FORDE, G. KJAERHEIM et U. SYVERSEN.** Electroflocculation: removal of oil, heavy metal and organic compounds from oil-in-water emulsion. Filt. Sep., 33, 295-303, (1996).

[110] **HOSNY A.Y.** Separation oil from oil-water emulsion by electroflotation. Sep. Technol., 6, 9-17, (1996).

[111] **KOIDE K., S. KATOS, Y. TANAKA et H. KUBOTA.** Bubble generated from porous plate. Chem. Eng. Sci., 1, 51-56, (1968).

Références bibliographiques

[112] **MARRUCCI G. et L. NICODEMO.** Coalescence of gaz bubbles in aqueous solutions of inorganics electrolytes. Chem. Eng.Sci., 22, 1257-1265, (1967).

[113] **OLIVEIRA R.C.G., G.GONZALEZ et J.F. OLIVEIRA.** Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification. Colloids. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 154, 127-135, (1999).

[114] **STRICKLAND J.R.** Laboratory results of cleaning produced water by gaz flotation. Soc. Petrol. Eng. J., June 1980, 175-190, (1980).

[115] **BRANDON N.P., G.H. KELSALL, S. LEVINE et A.L. SMITH** Interfacial electrical properties of electrogenerated bubbles. J. Appl. Electrochem., 15, 485-493, (1985).

[116] **SHUCAI Z.** Étude des traitements physico-chimiques d'épuration des émulsions d'huile de coupe. Influence de leur formulation. Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 195 p, (1990).