

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÈRI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DES SCIENCES
Département de Chimie

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT LMD EN CHIMIE

Option : Chimie des Matériaux et de l'Environnement

Par

M^{lle} CHEBALLAH Karima

Sujet :

RÉCUPÉRATION DU CHROME HEXAVALENT PAR DE NOUVEAUX PROCÉDÉS CHIMIQUES

Soutenue devant le jury d'examen composé de :

M ^r	ADKHIS Ahmed	Professeur	UMMTO	Président
M ^r	SAHMOUNE Amar	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M ^{me}	KLALÉCHE Lynda	M. C. A.	UMMTO	Examinatrice
M ^r	CHAOUCHI Ahcene	Professeur	UMMTO	Examineur
M ^r	DJAIDJA Abdelhamid	M. C. A.	U. BOUIRA	Examineur
M ^r	LOUNICI Hakim	Professeur	U. BOUIRA	Invité

Le 19 / 10 / 2017

Je dédie ce manuscrit de thèse

À mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi.

À mes chers frères et sœurs.

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, Algérie, sous la direction de Monsieur Amar SAHMOUNE, Professeur à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, Algérie, que je remercie particulièrement pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, pour ses conseils et sa disponibilité, ainsi que son soutien et toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de cette thèse.

*J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Claudia FONTÀS**, Professeur à l'Université de Gérone, Espagne, de m'avoir accueillie pendant 01 mois dans son laboratoire pour réaliser certaines manipulations et de nous avoir fourni les extractants-transporteurs, le TOMAS et le CYPHOS IL101 utilisés dans ce travail. Je tiens aussi à lui exprimer ma gratitude pour sa gentillesse, ses judicieux conseils et sa constante disponibilité lors de mon séjour.*

*Ma gratitude et ma profonde considération s'adresse à Monsieur, **Ahmed ADKHIS** Professeur à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Que Madame **Lynda KLALECHE**, Maître de Conférences classe A à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, trouve mes vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur, **Ahcene CHAOUCHI** Professeur à l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Abdelhamid DJAIDJA**, Maître de Conférences classe A à l'Université Mohand OULHADJ de Bouira, qui nous a honoré d'examiner cette thèse.*

*Je suis très reconnaissante au Professeur **Hakim LOUNICI** de l'Université Mohand OULHADJ de Bouira, pour l'aide qu'il m'a apporté. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.*

Je remercie également l'ensemble des membres de notre équipe de recherche « Matériaux et Procédés pour l'Environnement » de Tizi-Ouzou, Algérie, pour leur sympathie, leur gentillesse, leur soutien et leurs encouragements.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES
SYMBOLES

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SYMBOLES

ADN : Acide désoxyribonucléique

Aliquat 336: Tri-octyl méthyl ammonium chloride

CTB : Tributyrat de cellulose

Cyanex 272 : Acide di (2, 4, 4-triméthylpentyl) phosphinique

Cyanex 301 : Acide bis (2, 4, 4-triméthylpentyl) dithiophosphinique

Cyanex 302 : Acide bis (2, 4, 4-triméthylpentyl) monothiophosphinique

Cyanex 471X : Triisobutylphosphine sulfide

CYPHOS IL101 : Trihexyl(tétradécyl)phosphonium chloride.

CYPHOS IL102 : Trihexyl(tétradécyl)phosphonium bromide

CYPHOS IL104 : Trihexyl(tétradécyl)phosphonium bis-2,4,4-(triméthylpentyl)phosphinate

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DC18C6: Dibenz-18-crown-6 éther

DB18C6: Dibenz- 18-crown-6 éther

DB30C10: Dibenz-30-crown-10

DNNS: Acide dinonylnaphtalène sulfonique

D2EHPA: Acide di-2-éthylhexyl phosphorique

EC : Électrocoagulation

ED : Électrodialyse

ENIEM : Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager, Algérie Tizi-Ouzou

ETM : Éléments Traces Métalliques

HDL: High Density Lipoprotiène, Lipoprotéine de haute densité

HPBI: 3-phényl-4-benzoylisoxazol-5-one

HPMBP: 1-phényl-3-méthyl-4-benzoylpyrazol-5-one

Kelex100: 7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroxyquinoline

Lasalocid A: C₃₄H₅₄O₈

LDL: Low Density Lipoprotéine, Lipoprotéine de basse densité

LIX26: 8-hydroxyquinoline

LIX63: 5, 8-diéthyl-7-hydroxy-dodécane-6-oxime

LIX 860: 5-dodécylsalicylaldoxime

MEB: Microscope Electronique à Balayage

MES : Matières en suspension

MLE : Membrane liquide à émulsion

MLS : Membrane liquide supportée

MLV : Membrane liquide épaisse ou volumique

MPP : Membrane polymère plastifiée

NPOE : 2-nitro phényl octyl éther

TAC : Triacétate de cellulose

TBP : Tri-n-butyl phosphate

TOA: Tri-n-octylamine

TOMAS: Trioctylmethylammonium salicylate

TOMATS: Trioctylmethylammonium thiosalicylate

TOPO : Oxyde de tri-n-octyl phosphine

T2EHP : Le tris (2-éthylhexyl) phosphate

PVC : Chlorure de polyvinyle

SAA: Spectrophotométrie d’Absorption Atomique

18C6 :18-couronne-6

U : Tension de la cellule (v)

I : Intensité du courant (A)

t : Temps d’électrocoagulation (min)

ϵ : Constante diélectrique (sans unité)

η : Viscosité (mPa.s)

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Généralités sur le chrome et les procédés de traitement

I. 1. Généralités sur le chrome.....	6
I. 1. 1. Abondance du chrome dans la nature	6
I. 1. 2. Applications industrielles.....	7
I. 1. 3. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement.....	7
I. 1. 3. 1. Le chrome hexavalent, Cr(VI).....	8
I. 1. 3. 2. Le chrome trivalent, Cr(III)	9
I. 1. 4. Toxicité du chrome	9
I. 2. Les procédés de traitement	10
I. 2. 1. Précipitation chimique	10
I. 2. 2. Traitement biologique	11
I. 2. 3. Adsorption	11
I. 2. 4. Echange d'ions	12
I. 2. 5. Electrocoagulation	12
I. 2. 5. 1. Principe	13
I. 2. 5. 2. Mécanismes d'oxydoréduction	14
I. 2. 5. 3. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination du Cr(VI)	18
I. 2. 5. 4. Différents mode de connexion électrique	18
I. 2. 5. 5. Principales lois d'électrolyse.....	20
I. 2. 5. 5. a. Loi de Faraday	20
I. 2. 5. 5. b. La tension de cellule	20
I. 2. 6. Extraction liquide-liquide	21
I. 2. 6. 1. Principe	22
I. 2. 6. 2. Mécanismes d'extraction	22
I. 2. 6. 2. a. Constante de distribution	22
I. 2. 6. 2. b. Efficacité de l'extraction	24
I. 2. 6. 2. c. Facteur de séparation	24
I. 2. 6. 3. Types d'extraction liquide-liquide	25
I. 2. 6. 3. a. Extraction par échange de cations	25
I. 2. 6. 3. b. Extraction par chélation	26
I. 2. 6. 3. c. Extraction par solvatation.....	26
I. 2. 6. 3. d. Extraction par échange d'anions	26
I. 2. 7. Techniques membranaires	27
I. 2. 7. 1. Différents types de membranes liquides	28
I. 2. 7. 1. a. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV).....	28
I. 2. 7. 1. b. Les membranes liquides à émulsion (MLE).....	29

I. 2. 7. 1. c. Les membranes liquides supportées (MLS).....	30
I. 2. 7. 2. Transport facilité	31
I. 2. 7. 2. 1. Transport simple facilité	31
I. 2. 7. 2. 2. Transport couplé	31
I. 2. 7. 2. Membrane polymère plastifiée (MPP)	33
I. 2. 7. 2. 1. Mécanismes de transport dans les membranes polymères plastifiées.....	36
I. 3. Conclusion.....	37

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

II. 1. Introduction	40
II. 2. Procédé d'extraction liquide-liquide et transport à travers une membrane d'affinité.....	40
II. 2. 1. Produits chimiques	40
II. 2. 1. 2. Transporteurs.....	40
✓ TOMAS	40
✓ CYPHOS IL 101.....	41
II. 2. 1. 3. Plastifiant et solvants	42
✓ Plastifiant	42
✓ Solvants organiques	42
II. 2. 1. 4. Support polymère (Triacétate de cellulose CTA)	43
II. 2. 1. 5. Composés inorganiques	43
II. 2. 2. Elaboration des membranes polymères plastifiées	44
II. 2. 3. Dispositifs expérimentaux	44
II. 3. Procédé de l'électrocoagulation.....	47
II. 3. 1. Dispositif expérimental	47
II. 3. 1. 1. Description du montage	47
II. 3. 2. Mesure du pH, de la conductivité et de la DCO.....	48
II. 3. 3. Moyens de calculs utilisés	49
II. 4. Techniques analytiques et méthodes de caractérisations	49
II. 4. 1. La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).....	49
II. 4. 2. Spectrophotométrie UV-Visible	51
II. 4. 3. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)	52

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : Elimination du chrome par électrocoagulation

III. 1. Introduction	55
III. 2. Conditions expérimentales	55
III. 3. Résultats expérimentaux	56
III. 3. 1. Etude des paramètres de l'EC : tension de cellule et pH.....	56
III. 3. 1. 1. Etude de pH	56
III. 3. 1. 2. Etude de la tension de la cellule	60
III. 3. 2. Différents paramètres influençant l'élimination du Cr(VI) par EC.....	62
III. 3. 2.1. Influence de la concentration initiale en chrome.....	62
III. 3. 2. 2. Influence du pH initial.....	63
III. 3. 2. 3. Influence de la densité de courant.....	64
III. 3. 2. 4. Influence du nombre d'électrodes.....	65
III. 3. 2.5. Influence de la distance inter-électrodes.....	65
III. 3. 2. 6. Influence des matériaux aux électrodes	66
III. 3. 2.7. Influence de la conductivité.....	68
III. 3. 3. Abattement de la DCO.....	68
III. 3. 3. 1. Densité de courant.....	69
III. 3. 3. 2. Variation du pH.....	69
III. 3. 4. Etude de l'énergie consommée en fonction des différents paramètres.....	70
III. 3. 4. 1. Effet de la densité du courant.....	70
III. 3. 4. 2. Nombre d'électrodes	71
III. 3. 4. 3. Effet de la teneur initial en Cr(VI)	72
III. 3. 4. 4. Effet du pH.....	73
III. 3. 4. 5. Effet de la distance inter-électrode.....	74
III. 3. 4. 6. Effet du matériau aux électrodes.....	74
III. 3. 4. 7. Effet de la conductivité de l'effluent.....	75
III. 3. 5. Caractérisation des floccs récupérés par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	76
III. 4. Conclusion.....	79

CHAPITRE IV : Extraction liquide-liquide et transport du chrome(VI) à travers une membrane polymère plastifiée(MPP)

IV. Extraction liquide-liquide et transport du chrome(VI) à travers une membrane polymère plastifiée.....	82
IV. 1. Extraction du chrome (III) et chrome(VI) par le TOMAS.....	82
IV.1 .1. Extraction liquide-liquide du chrome trivalent	83
IV. 1 .2. Effet du pH sur l'extraction liquide-liquide du Cr(III) et Cr(VI) par TOMAS	83
IV. 2. Extraction liquide-solide du Cr(III) et Cr(VI) par le TOMAS et le CYPHOS IL101.....	85
IV. 2. 1. Introduction.....	85
IV. 2. 2. Caractérisation des membranes	85

IV. 2. 3. Etude préliminaire du transport des cations métalliques Cr(VI) « Extraction liquide-solide».....	86
IV. 2. 3. 1. Etude de l'extraction liquide-solide de Cr(III) et Cr(VI) par TOMAS.....	87
IV. 2. 3. 2. Etude de l'extraction liquide-solide de Cr(VI) et Cr(III) par CYPHOS IL101.....	87
IV. 3. Transport de Cr(VI) par le TOMAS à travers une membrane polymère plastifiée (MPP)	89
IV. 3. 1. Transport passif	89
IV. 3. 2. Transport actif	90
IV. 3. 2. 1. Profil des concentrations en fonction de temps.....	90
IV. 3. 3. Influence de la concentration du transporteur	91
IV. 3. 4. Influence du pH de la phase d'alimentation	94
IV. 3. 5. Influence de la composition de la phase réceptrice	97
IV. 3. 6. Influence de la concentration en plastifiant	98
IV. 3. 7. Influence de l'acide utilisé	99
IV. 4. Conclusion.....	100
Conclusion générale.....	103
Référence bibliographiques.....	106
Annexes.....	115

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie fait partie des principales sources de pollution des milieux aquatiques par les composés chimiques toxiques tels que les polluants organiques (dérivés aromatiques, pesticides, hydrocarbures, etc.), les nitrates ou encore les métaux lourds (Cr, Pb, Cd, Hg, etc.). Le chrome est l'un des métaux les plus exploités dans l'industrie. Il est principalement utilisé en galvanoplastie, dans la production d'aciers inoxydables, la fabrication des textiles, le tannage du cuir et la préservation du bois ainsi que dans l'élaboration de produits réfractaires etc. [1, 2]. En raison de ces diverses applications, le chrome est le polluant métallique le plus courant dans l'environnement et les effluents industriels constituent la source principale de contamination [3]. Étant donné que des oxydants et des désinfectants peuvent être présents dans les effluents, il est aussi probable que le Cr(III) non toxique s'oxyde en Cr(VI) très toxique. Pour cette raison, et afin de protéger le plus possible la santé humaine, plusieurs méthodes de récupération des deux espèces de chrome ont été développées. Pour l'élimination du chrome total, les meilleures techniques offertes sont la coagulation/filtration, l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'adoucissement à la chaux. En ce qui concerne le chrome (VI), la réduction / coagulation / filtration, l'échange d'ions et les techniques membranaires sont les technologies les plus efficaces.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la possibilité d'élimination du chrome total présent dans les effluents de l'unité de galvanoplastie ENIEM de Tizi-Ouzou par le procédé d'électrocoagulation (EC) et à l'investigation des propriétés extractives des deux ligands TOMAS et CYPHOS IL101 et de transport de TOMAS vis à vis du chrome hexavalent par les membranes polymères plastifiées (MPP).

L'électrocoagulation a été découverte au XIX^{ème} siècle. C'est une technique d'élimination de métaux des effluents industriels sous forme d'hydroxydes métalliques par électrodissolution anodique (fer ou aluminium) avec production du coagulant. Elle présente donc l'avantage de générer in situ le coagulant, le flocculant, les acides et bases etc. c'est une méthode de traitement des effluents liquides concurrentielle en terme d'efficacité puisque la quantité de réactifs utilisée est plus faible par rapport à la coagulation-floculation.

L'extraction liquide-liquide et l'extraction par membranes ont connu également une évolution dans le même domaine d'applications. L'extraction liquide-liquide est appliquée notamment au traitement de minerais radioactifs, puis à la récupération et à la concentration de traces de métaux précieux et/ou toxiques à partir d'effluents industriels.

Les techniques à membranes et les membranes liquides supportées MLS et polymères plastifiées (MPP) en particulier, ont constitué une alternative très attractive à l'extraction liquide-liquide du fait qu'elles incorporent des complexants spécifiques dans leur structure ne nécessitant pas de volume de phase organique et réalisent l'extraction et la réextraction du métal en une seule étape. Les membranes polymères plastifiées présentent aussi l'avantage d'être stables et d'utiliser des extractant-transporteurs très sélectifs qui jouent le rôle de catalyseurs de transfert de matière puisqu'ils sont exclusivement immobilisés dans leurs matrices polymères. Plusieurs types d'extractant-transporteurs ont été utilisés dans ces membranes. Parmi eux, nous citerons les liquides ioniques tels que le trioctylméthylammonium salicylate (TOMAS) et le chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (CYPHOS IL101) que nous avons choisis dans cette étude et qui sont très sélectifs dans l'extraction liquide-liquide de divers métaux divalents [4-6]. Cependant, leur application dans les membranes polymériques pour le transport du chrome hexavalent est encore moins développée. D'après la littérature, quelques études seulement décrivent l'application du CYPHOS IL101 dans les membranes pour le transport du chrome hexavalent [7]. Ce travail présente donc la première étude de l'application de l'extractant-transporteur TOMAS pour le transport du chrome hexavalent à travers les membranes polymères plastifiées.

Ce manuscrit expose ce travail en quatre chapitres :

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique exhaustive sur la chimie du chrome et les différents états d'oxydation du chrome. Ensuite, nous décrivons les différents procédés chimiques appliqués à la récupération et à l'élimination du chrome.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des moyens matériels mis en œuvre et à la description des méthodes expérimentales d'analyse et de caractérisation exploitées dans ce travail.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus par le procédé de l'électrocoagulation en décrivant l'influence des différents paramètres : densité de courant, la concentration initiale en chrome, le nombre d'électrode, la nature des électrodes, le pH initial des solutions, la conductivité et la distance inter-électrodes sur l'efficacité du procédé.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'extraction liquide-liquide du chrome trivalent et hexavalent par les extractants CYPHOS IL101 et TOMAS et les conditions

optimales de leurs extractions. Nous exposons également les résultats des expériences du transport du chrome hexavalent par membranes polymères plastifiées ainsi que les conditions optimales du transport. L'influence des différents paramètres tels que le pH, la nature, la concentration de l'extractant, la concentration du métal dans la phase source et la composition de la phase réceptrice sur le taux d'extraction et le transport a été également étudiée.

Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LE CHROME ET LES

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT

I. 1. GENERALITES SUR LE CHROME

Le chrome est un métal d'origine naturelle très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes (CrO_3 , FeO), PbCrO_4 et FeCr_2O_4 . Il a été découvert à la fin du XVIIIème siècle par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin dans le minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb PbCrO_4 en Sibérie (Russie) [8]. Il existe sous deux formes : trivalent ou Cr(III) et hexavalent ou Cr(VI). La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 où il se trouve sous la forme trivalente. La dénomination du nom chrome vient du mot grec « chroma » qui signifie couleur et qui lui a été alors attribué pour la grande diversité des couleurs éclatantes de ses composés [9,10]. Il fait parti du groupe chimique VI_B comprenant également le molybdène et le tungstène qui se caractérisent par des corps simples métalliques qui ont des points de fusion élevés, des pressions de vapeur parmi les plus basses, des faibles coefficients de dilatation thermique. Il se forme sur leur surface, à température ambiante, une couche d'oxyde protectrice entravant souvent les réactions chimiques destructrices. Toutes ces propriétés physiques et chimiques font du chrome l'un des métaux le plus utilisé dans l'industrie [11]. Les gisements de chromite se trouvent principalement en Afrique du Sud, en Russie, au Zimbabwe, en Turquie, aux philippines et en Inde.

I. 1. 1. Abondance du chrome dans la nature

Le chrome se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM (Éléments Traces Métalliques), mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur) et l'industrie (tannerie, chromage) [12]. La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.kg^{-1} avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.kg^{-1} (mg de chrome/kg de sol) [10]. Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ le Cr(III) [13, 14]. En revanche, le Cr(VI) est peu présent dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés du chrome(VI) sont produits soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits par les activités humaines. Au sein des sols, il est

faiblement adsorbé à la surface des phases secondaires formant des complexes très labiles [15]. Le Cr(VI) ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates [16], et par conséquent considéré comme disponible au sein des sols.

I. 1. 2. Applications industrielles

Les composés du chrome VI ont un large champ d'application dans divers secteurs industriels. Les plus importants sont : le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires. Le chrome pur est peu employé dans l'industrie, il est surtout employé dans les industries de l'acier inoxydable et dans la production d'autres alliages. Les alliages à base de chrome tels que les superalliages (fer, zinc, nickel, molybdène) sont très utilisés dans l'aéronautique pour leur grande capacité à conserver des propriétés mécaniques très élevées. Le minerai de chromite est employé dans la synthèse du chromate de sodium et du dichromate de sodium, à partir desquels la plupart des autres produits chimiques de chrome sont préparés.

Les sels de chrome hexavalent sont très solubles dans l'eau et sont utilisés en galvanoplastie pour le traitement de surface sous forme d'acide chromique et de chromate, dans la tannerie, comme fongicide, dans le traitement du bois et comme pigments de peintures très employés dans les peintures spéciales anticorrosion dans l'aéronautique.

I. 1. 3. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (le potentiel E et pH). Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome.

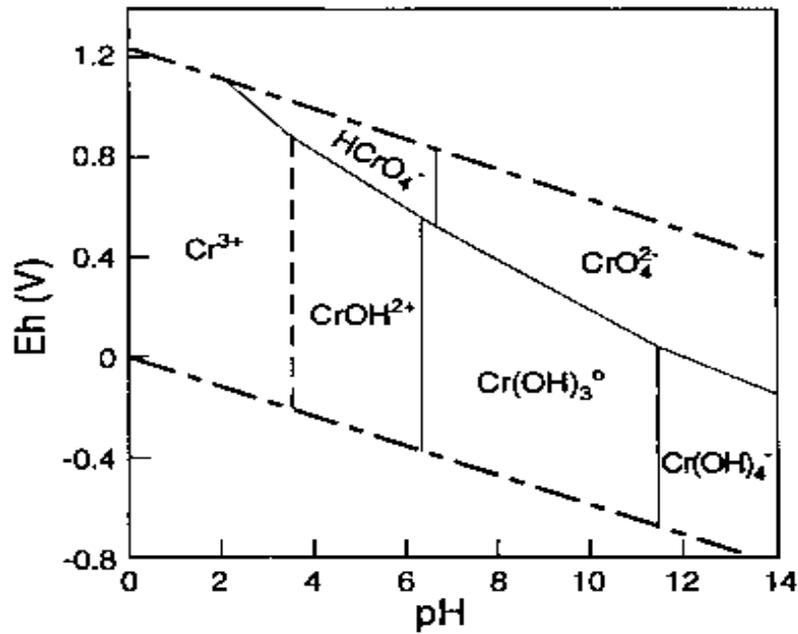


Figure I. 1. Diagramme potentiel-pH du chrome

La figure I. 1 représente le diagramme de spéciation E-pH généralisé pour le chrome en milieu aqueux. Le chrome peut exister sous les degrés d'oxydation allant de 0 à +VI. Cependant, dans les systèmes environnementaux le Cr³⁺ est considéré comme la forme la plus stable.

I. 1. 3. 1. Le chrome hexavalent, Cr(VI)

Le chrome hexavalent est un oxydant très puissant. On le retrouve sous des formes d'oxy-anions qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH [17].



La figure I. 1 montre qu'à faibles valeurs de pH, proche de 0, H₂CrO₄ est l'espèce dominante alors qu'entre 0 et 5,9 environ, c'est l'espèce anionique HCrO₄⁻ qui est majoritaire. Pour des pH > 6, l'ion chromate CrO₄²⁻ est le prédominant. Étant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les espèces

anioniques HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présentes dans les systèmes naturels. Au-dessus d'une concentration de 0,01M environ (520 mg.L^{-1}), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} [18] en bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH [19,20] (éq. I-3 et I-4):



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 10^{14,6} \quad \text{I-4}$$

Dans les eaux polluées par le chrome, l'ion chromate est prédominant, pour une concentration en ions CrO_4^{2-} de l'ordre de 5 mg.L^{-1} à pH égal à 7, l'équation I-4 donne un rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ de 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt qu'à celle de l'ion dichromate.

La solubilité des sels du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante, elle dépend de plusieurs paramètres tel que : le cation auquel il est associé, la concentration et le pH. Ainsi, le chromate de potassium K_2CrO_4 présente une solubilité de $38,96 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C alors que les composés PbCrO_4 , CaCrO_4 et BaCrO_4 présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de $0,005 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$, $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ à 18°C et de $50 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C respectivement [19].

I. 1. 3. 2. Le chrome trivalent, Cr(III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable [10,20] mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former de nombreux complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul l'anion hydroxyde OH^- se complexe de façon significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement [21].

I. 1. 4. Toxicité du chrome

Les formes trivalente (Cr(III)) et hexavalente (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour

l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore [22-24].

Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons [25-28]. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel.

Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [29].

I. 2. LES PROCEDES DE TRAITEMENT

Il existe plusieurs procédés de traitement des effluents chargés en métaux polluants, parmi eux nous citons : la précipitation chimique, le traitement biologique, l'adsorption, l'échange d'ion, l'électrocoagulation, l'extraction liquide-liquide, les procédés membranaires, etc.

Dans cette thèse, nous décrirons de façon détaillée que les techniques d'extraction liquide-liquide, membranaires et l'électrocoagulation qui sont les procédés utilisés dans ce travail pour la récupération et l'élimination du chrome(VI).

I. 2. 1. Précipitation chimique

La précipitation chimique est le procédé le plus communément utilisé pour réduire la teneur en métaux lourds des effluents. Bien que la plupart des métaux lourds précipitent complètement après ajustement du pH autour de la neutralité, le chrome(VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en chrome(III) est donc nécessaire et est en général effectuée par addition du dioxyde de soufre gazeux (SO_2) à pH bas ou par ajout de bisulfite de sodium (NaHSO_3) ou métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés au traitement des effluents provenant de l'entreprise nationale des industries électroménagères (ENIEM) que nous présentons ici sommairement [30]. L'unité est constituée d'une station d'épuration et des unités suivantes : unité réfrigérateur, congélateur, cuisinière, climatiseur et plastique.

Ces ateliers génèrent des effluents liquides, eaux chargées en polluants acides et basiques d'une part, métaux et éléments toxiques dissous d'autre part. Ces rejets sont évacués vers la station de détoxification, celle-ci est constituée des groupes de traitement suivants:

L'entreprise nationale des industries électroménagères l'ENIEM est équipée d'une station de neutralisation des effluents, elle adopte un procédé de traitement qui consiste à la réduction des chromates en chrome(III) moins toxique en utilisant le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et le H_2SO_4 . La réaction correspondante est la suivante:



La déchromatation s'effectue par un dosage automatique jusqu'à l'indication de la réduction totale du chrome qui est atteinte à une valeur du potentiel redox $E = 280 \text{ mv}$.

- La neutralisation et la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes se font par un ajustement du pH.



- La séparation liquide-solide qui comprend essentiellement la floculation-décantation et la filtration après décantation, les eaux traitées sont rejetées dans l'Oued et les boues sont acheminées vers l'exutoire et pompées dans les lits de séchage, situés à l'extérieur de la station. Une fois séchées, celles-ci sont récupérées et stockées dans des fûts métalliques.

I. 2. 2. Traitement biologique

Plusieurs matériaux biologiques comme les algues, les moisissures, les micro-algues, les champignons, les bactéries, les coquilles, la canne à sucre et divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités à adsorber le chrome [31-33].

I. 2. 3. Adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) à fixer sur leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées. Le chitosane, a été également utilisé pour l'élimination du chrome(VI) à partir des eaux usées [34,35], il est montré que le chrome(VI) est adsorbé sur la surface du chitosane à 92,9% à un pH de 3 avec 13 g. L^{-1} flocons chitosane à partir d'une solution de concentration initiale de 30 mg.L^{-1} en chrome (VI). D'autre part, des chercheurs ont utilisé la bauxite traitée pour retirer le chrome (VI) des solutions aqueuses, ils ont trouvé que pour (1 g / 25 ml) de bauxite traitée, la capacité d'élimination peut atteindre jusqu'à 98% à partir d'une solution ayant une concentration initiale en chrome (VI) de 10 mg/L [36].

I. 2. 4. Echange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles échangeables avec d'autres ions provenant de la solution à traiter. Les résines cationiques sont les plus utilisées pour récupérer le Cr(III) et les résines anioniques pour récupérer le Cr(VI). Dans cette technique, le chrome est récupérable par régénération des résines.

Wang Jianlong et coll. [37] ont étudié l'adsorption du chrome(VI) par une résine microporeuse échangeuse d'ions. Les études montrent que la résine a une capacité d'adsorption très importante de Cr(VI) et le taux d'adsorption est de 53,03 mg/g de résine.

Les chercheurs, Maria J. Rivero et coll. [38] ont étudié l'élimination de Cr(VI) des eaux souterraines par échange d'ions à l'aide de la résine Lewatit MP-64, l'équilibre de la réaction d'échange d'ions a été modélisé avec succès en obtenant une constante d'équilibre ($K_{eq} = 44,90$). S.K. Nataraj [39] a étudié l'adsorption du chrome par une résine d'échange ionique. Les résines échangeuses d'ions 1200H, 1500H et d'IRN97H montrent une grande capacité d'adsorption pour le chrome, comparé aux autres adsorbants.

I. 2. 5. ELECTROCOAGULATION

L'utilisation de l'électricité au traitement des eaux a été proposée au Royaume-Uni en 1889. L'application de l'électrolyse dans la valorisation des minerais a été brevetée par Elmore en 1904. En 1909 JT Harries aux États-Unis (cité par P. Debillemont, 1996) [40] reçut une licence pour le traitement des eaux usées par des électrodes d'aluminium et de fer. La première application de l'électrocoagulation (EC) sur l'eau de consommation a été réalisée à grande échelle aux États-Unis en 1946 [41].

Au 20^{ème} siècle, ce procédé a connu des succès limités. Ceci est dû au manque d'études de génie chimique destinées à son application, à la conception des équipements aux modèles de procédés liés à cette technologie [42]. Cependant, avec le progrès des processus électrochimiques et l'augmentation des restrictions environnementales sur le traitement des eaux usées, cette technique a connu un regain d'intérêt. L'EC a pris un nouvel essor grâce à son efficacité à éliminer divers polluants contenus dans les effluents et son optimisation afin de minimiser la consommation énergétique lors des traitements d'effluents à importants débits.

L'électrocoagulation est appliquée au traitement de différents effluents. Elle a été utilisée dans le traitement des eaux usées provenant des unités de fabrication de peinture [43], des eaux de barrages [44], des eaux naturelles [45], la défluoration des eaux potables [46] des eaux de l'industrie des colorants et textiles [47,48], des eaux de lavage [49], de l'eau potable contenant une faible concentration d'arsenic [50], défluoration de l'eau du Sahara [51], les effluents industriels [52-55], les eaux souterraines [56,57] des lixiviats des décharges [58] et des usées de l'industrie laitière [59].

I. 2. 5. 1. Principe

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il consiste à imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur (figure I. 2) pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent [60,61].

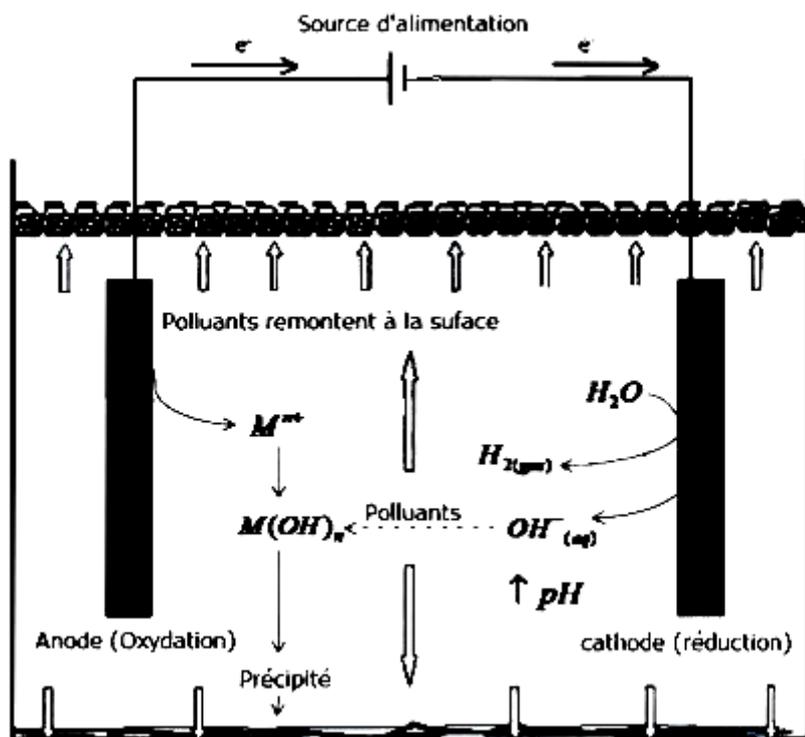


Figure I. 2. Principe du procédé d'électrocoagulation [61].

Il est généralement admis que le processus d'électrocoagulation implique trois étapes successives : formation de coagulants, déstabilisation des particules en suspension et agglomération des phases déstabilisées.

Mohammad Y. A. Mollah et coll. [60] résument ce processus comme suit :

- **Formation de coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle au niveau de l'anode** : sous l'action d'un champ électrique, l'anode libère des ions métalliques (Fe^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+}) qui, en se combinant avec les ions hydroxydes (OH^-), libérés par l'électrolyse de l'eau, génèrent la formation d'hydroxydes métalliques.
- **Déstabilisation des particules en suspensions** : elle se fait en deux étapes successives :
 - 1) Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées : elle se fait à l'aide des interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, après le passage du courant à travers la solution.
 - 2) Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans l'eau par les contre-ions produits par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificielle. Ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules suffisamment pour que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, provoquant ainsi leur coagulation. Il en résulte alors une charge nette nulle à la fin de ce processus [62].
- **Agglomération des phases déstabilisées pour former des flocs** : les coagulants vont enfin s'agglomérer avec les particules déstabilisées pour former des flocs, soit par phénomène d'adsorption soit par complexation.

Les mécanismes de l'EC dépendent de la composition chimique du milieu aqueux, en particulier de la conductivité. En outre, d'autres paramètres tels que le pH, la taille des particules et les concentrations des constituants chimiques peuvent influencer également le processus d'EC [63,64].

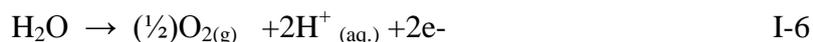
I. 2. 5. 2. Mécanismes d'oxydoréduction

➤ Electrodes de fer

Le fer après oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer, deux mécanismes ont été proposés [65] :

- **Mécanisme 1 :**

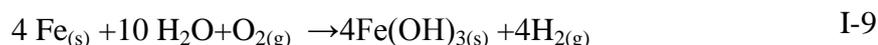
À l'anode :



À la cathode:

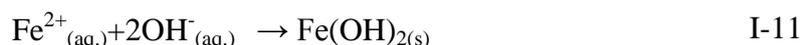


Reaction globale:

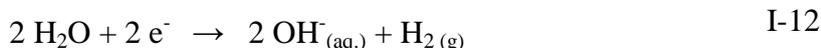


▪ Mécanisme 2 :

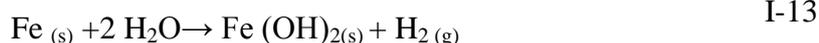
À l'anode:



À la cathode:



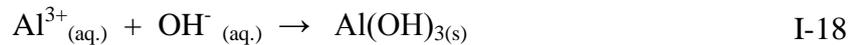
Réaction globale:



les ions ferriques produits par l'oxydation électrochimique de l'électrode de fer peuvent former des ions monomères, des hydroxydes métalliques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des espèces hydropolymériques: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ selon la valeur du pH du milieu aqueux [60,65].

Les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_n$ formées restent dans le milieu aqueux sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors éliminer les polluants de l'eau, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation.

Les ions Al^{3+} et OH^- produits par les réactions d'électrodes, vont réagir pour former l'hydroxyde d'aluminium:



- Les espèces monomériques : $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$.
- Les espèces polymériques : $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_7(OH)_{17}^{4+}$, $Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ et $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$ qui se transforme finalement en $Al(OH)_3$.

Ces espèces formées peuvent effectivement éliminer les polluants par adsorption en produisant une neutralisation de charge, ainsi que par agglomération sous forme de précipité; les bulles d'hydrogène formées au niveau de la cathode vont provoquer la flottation des particules déstabilisées qui peuvent être éliminées par raclage ou par précipitation [63].

La figure I. 4 représente la prédominance des espèces ioniques ou neutres en fonction du pH, de la température et de la présence d'autres espèces chimiques. Cette prédominance est exprimée sous forme de diagramme mettant en évidence l'évolution de la concentration en fonction du pH du milieu pour chacun des complexes formés. Pour les valeurs de pH comprises entre 5,0 à 8,5 l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} , l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$). L'espèce $Al(OH)_4^-$ devient majoritaire en milieu alcalin. Lorsque le pH de la solution est inférieur à 4,5 ou supérieur à 8,5 l'aluminium se solubilise facilement.

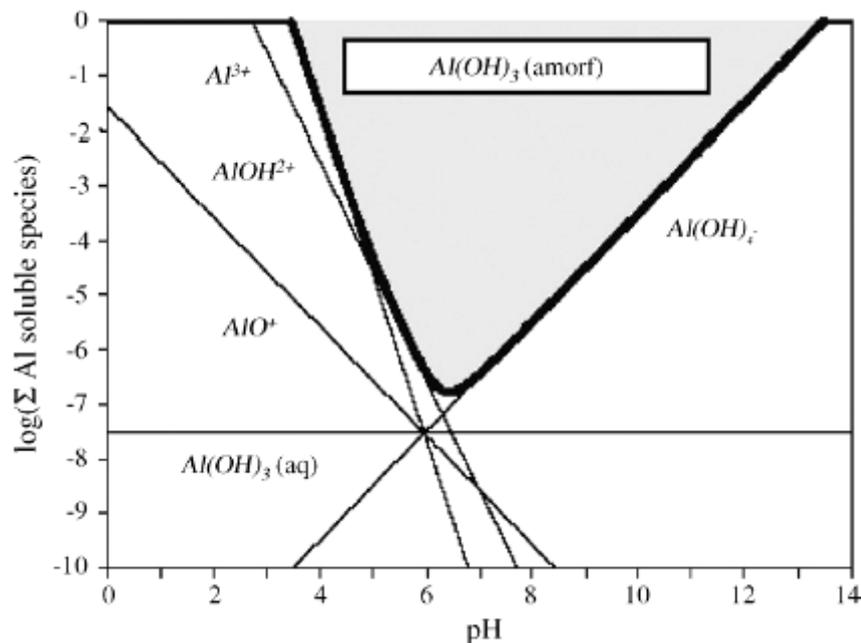


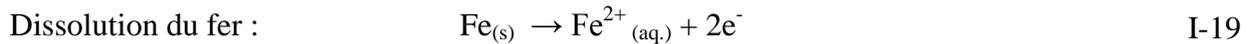
Figure I. 4. Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH [61].

I. 2. 5. 3. L'électrocoagulation appliquée à l'élimination de Cr(VI)

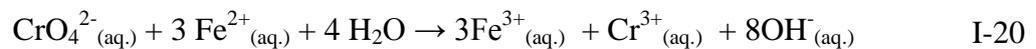
Dans la cellule d'électrocoagulation (EC), l'anode libère des ions Fe^{2+} par l'action d'un champ électrique, ces ions réagissent avec le chrome (VI) pour produire le chrome (III). Les ions Cr^{3+} et Fe^{3+} forment des complexes de type $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Nous décrivons l'ensemble des réactions proposées :

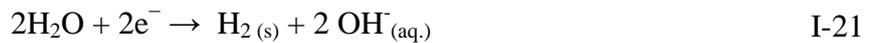
À l'anode :



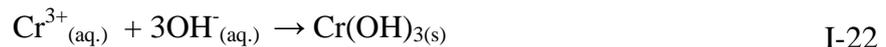
Réduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} par les ions ferreux aux pH alcalins:



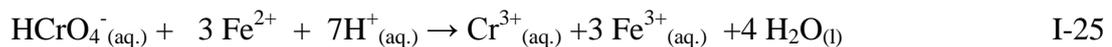
À la cathode:



Les ions Cr^{3+} précipitent sous forme d'hydroxyde avec l'augmentation du pH de la solution :



Les ions HCrO_4^- peuvent être réduits par les ions ferreux Fe^{2+} dans un milieu acide selon la réaction suivante :



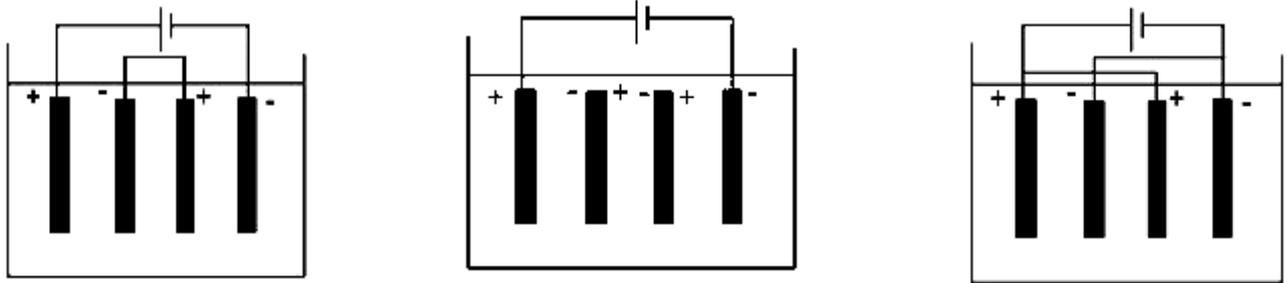
I. 2. 5. 4. Différents modes de connexion électrique

Dans sa forme la plus simple, un réacteur électrochimique peut être constitué d'une cellule d'électrolyse avec une anode et une cathode. Lorsqu'elle est connectée à une source d'alimentation externe, le matériau d'anode se corrode à cause de l'oxydation, tandis que la cathode subit une passivation. Cependant, cet arrangement ne convient pas au traitement des eaux usées à des volumes importants et l'utilisation d'électrodes avec une grande surface est donc nécessaire.

Plusieurs modes de connexion peuvent être réalisés (figure I. 5), on distingue trois types:

- ✓ Connexion mono polaire en série [63]
- ✓ Connexion mono polaire en parallèle [61]
- ✓ Connexion bipolaire en série [66,68]

Ces trois modes de connexions diffèrent par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.



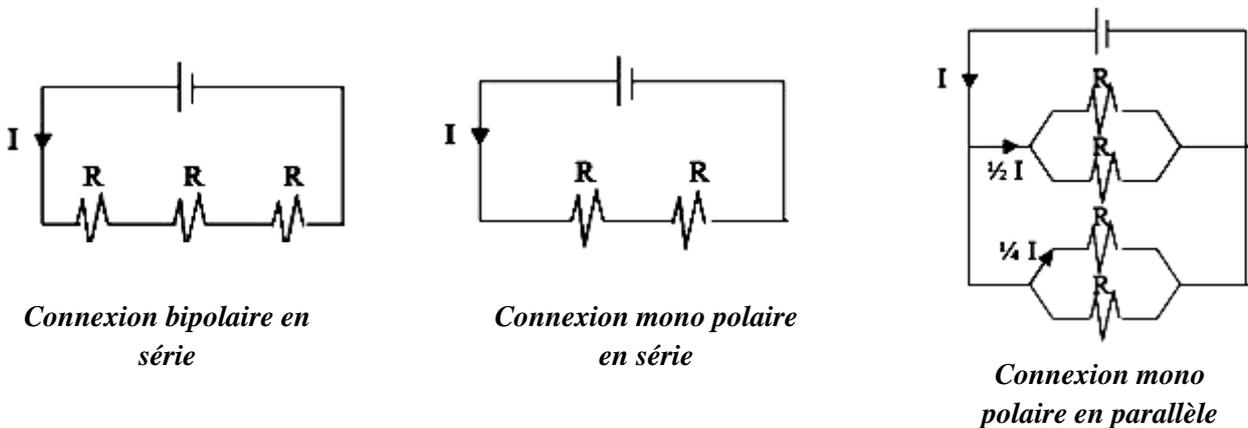
Connexion mono polaire en série

Connexion bipolaire en série

Connexion mono polaire en parallèle

Figure I. 5. Différents modes de connexion.

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions représentés sur la figure I. 6 nous constatons que, pour une intensité donnée la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent [63].



Connexion bipolaire en série

Connexion mono polaire en série

Connexion mono polaire en parallèle

Figure I. 6. Circuits électriques associés aux différents modes de connexion.

En mode en série, l'intensité du courant qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes). Pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées [63]. L'utilisation du mode en série est meilleur et le fonctionnement bipolaire est le mieux adapté car le branchement de celui-ci ne

nécessite que deux connexions (quel que soit le nombre d'électrodes) avec une moindre consommation électrique [66].

I. 2. 5. 5. Principales lois d'électrolyse

I. 2. 5. 5. a. Loi de Faraday

La loi, dite «loi de Faraday», établit la relation entre le courant (I) qui passe à travers la cellule électrochimique et la quantité de métal (m) introduite dans le milieu aqueux par l'électrodissolution de l'anode.

Si nous considérons que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont:

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

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute ou d'hydrogène formé pendant un temps (t) d'électrolyse :

$$m = \frac{I.t.M}{n.F} \quad \text{I-26}$$

Avec :

m : masse du métal théoriquement dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol^{-1}).

F : constante de Faraday (96487 C.mol^{-1}).

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

I. 2. 5. 5. b. La tension de cellule

Lorsque le courant circule dans une cellule électrochimique, il en résulte une variation de la valeur de la tension U [69], cette tension se décompose en plusieurs éléments :

- Le potentiel d'équilibre réversible de l'anode, $E_{0,A}$
- La surtension d'activation à l'anode, $\eta_{a,A}$, qui est fonction de la densité de courant.
- La surtension de diffusion à l'anode $\eta_{D,A}$, est le résultat de la différence de concentration de l'espèce M entre l'anode et l'électrolyte, due à la lenteur relative des phénomènes de diffusion convection.
- La chute ohmique dans la masse de la solution, qui transforme une partie de l'énergie électrique fournie en chaleur, par effet joule.

- La surtension de diffusion à la cathode $\eta_{D,C}$, générée par le gradient de concentration au voisinage de la cathode.
- La surtension d'activation, $\eta_{a,C}$ de la réaction électrochimique se produisant à la cathode.
- Le potentiel d'équilibre réversible de la cathode, $E_{0,C}$

La tension appliquée aux bornes des électrodes est donnée par :

$$U = E_{0,A} - E_{0,C} + \eta_{a,A} + \eta_{D,A} + | \eta_{D,C} | + | \eta_{a,C} | + R_s \cdot I \quad \text{I-27}$$

R_s est la résistance ohmique de l'électrolyte, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. Dans le cas des électrodes planes l'équation peut s'écrire comme suit :

$$R_s = \frac{d}{A \cdot k} \quad \text{I-28}$$

Avec :

d : distance entre les électrodes (cm).

A : surface active de l'électrode (cm²).

k : conductivité de l'électrolyte (S.cm⁻¹).

I. 2. 6. EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation qui demeure la plus utilisée, recouvrant ainsi un champ d'applications industrielles et analytiques très important tels que: le nucléaire (purification de l'uranium), la pétrochimie (séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques), ou encore la détoxification des effluents industriels pollués (recyclages des métaux tels que le chrome).

L'application industrielle de l'extraction par solvant passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels (thermodynamique et cinétique du transfert de matière), mais aussi de domaines plus spécifiques (physico-chimie des interfaces et des systèmes micellaires, par exemple).

Les inconvénients majeurs de cette technique résident dans la perte d'extractants qui sont très chers.

I. 2. 6. 1. Principe

L'extraction liquide-liquide est une méthode physico-chimique permettant la séparation et la purification d'une ou plusieurs espèces chimiques. Elle est basée sur le transfert sélectif d'un soluté d'une phase aqueuse vers une phase organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et d'un composé organique appelé extractant. Les deux phases sont ensuite séparées, et la réextraction est faite dans une solution aqueuse.

Le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre aboutit, si le temps de contact est suffisant, à un état d'équilibre, pour lequel les compositions des phases sont constantes. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré. Cet état d'équilibre est l'état idéal qui est rarement atteint dans la pratique, ce qui oblige à définir une efficacité ou un rendement d'extraction afin d'exploiter les résultats des calculs théoriques à l'échelle industrielle.

I. 2. 6. 2. Mécanisme d'extraction

Généralement, une solution peut contenir plusieurs solutés. La présence de chacun d'entre eux peut influencer sur l'extraction des autres. Par souci de clarté, nous n'envisagerons ici qu'une seule espèce extractible M.

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch [70] et résumé thermodynamiquement par Nernst, 1891[70]. Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.

I. 2. 6. 2. a. Constante de distribution

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté dans le solvant. La mise en contact d'une solution aqueuse contenant une espèce M avec un solvant organique entraîne une distribution de cette espèce entre les deux phases. Lors de ce transfert le potentiel chimique μ de M diminue en phase aqueuse alors que celui de la phase organique augmente.

Par définition:

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(aq.)}^o + RT \log (a_{M(aq.)}) \quad \text{I-29}$$

$$\mu_{M(org.)} = \mu_{M(org.)}^o + RT \log (a_{M(org.)}) \quad \text{I-30}$$

Où $\mu_{M(aq.)}^{\circ}$ et $\mu_{M(org.)}^{\circ}$ sont respectivement ; le potentiel standard en phase aqueuse et le potentiel standard en phase organique. a_M est l'activité thermodynamique de M dans la phase aqueuse et organique.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de M dans les deux phases sont égaux :

$$\mu_{M(aq.)} = \mu_{M(org.)} \quad \text{I-31}$$

Donc:

$$\mu_{M(aq.)}^{\circ} + RT \log(a_{M(aq.)}) = \mu_{M(org.)}^{\circ} + RT \log(a_{M(org.)}) \quad \text{I-32}$$

D'où:

$$P_M = a_{M(org.)} / a_{M(aq.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} \quad \text{I-33}$$

$\Delta\mu^{\circ}$: enthalpie libre standard de transfert d'une mole de M d'une phase à l'autre

T : température absolue

R : constante des gaz parfaits.

P_M : est la constante de distribution

La loi de distribution, implique qu'à la température et pression constante, le rapport $a_{M(org.)} / a_{M(aq.)}$ soit constant à l'équilibre.

$$P_M = \frac{a_{M(org.)}}{a_{M(aq.)}} \quad \text{I-34}$$

Les activités sont reliées aux concentrations $C_{M(aq.)}$ et $C_{M(org.)}$ en phase aqueuse et organique par des relations du type : $a_M = f_M \cdot C_M$ (avec f_M est le facteur d'activité de l'espèce M). On a alors :

$$P_M = f_{M(org.)} \cdot C_{M(org.)} / f_{M(aq.)} \cdot C_{M(aq.)} = e^{+\Delta\mu^{\circ}/RT} \quad \text{I-35}$$

Si P'_M est mesuré dans les conditions d'équilibre, P_M peut alors s'écrire :

$$P_M = P'_M \frac{f_{M(org.)}}{f_{M(aq.)}} \quad \text{I-36}$$

Dans le cas de solutions diluées, le facteur d'activité tend vers 1 d'où :

$$\frac{f_{M(org.)}}{f_{M(aq.)}} \approx 1 \quad \text{I-37}$$

Alors l'activité est égale à la concentration d'où :

$$P_M = P'_M \quad \text{I-38}$$

et

$$P'_M = C_{M(org.)} / C_{M(aq.)} \quad \text{I-39}$$

Cette relation qui relie une constante thermodynamique P_M à un coefficient analytique P'_M n'est valable que si le système ne contient qu'une seule espèce M.

Les relations I-34 et I-38 ne sont valables que si l'espèce M se trouve sous la même forme chimique dans les deux phases. Comme cela est rarement le cas, un paramètre plus utile est alors utilisé; le coefficient de distribution D_M .

$$D_M = \Sigma C_{M(org.)} / \Sigma C_{M(aq.)} \quad \text{I-40}$$

ΣC_M : concentration totale du métal sous toutes ses formes dans la phase aqueuse ou organique.

I. 2. 6. 2. b. Efficacité de l'extraction

L'expression de la fraction molaire f d'une espèce M extraite ou le taux d'extraction dans la phase organique est exprimée par :

$$f = \frac{C_{M(org.)} V_{M(org.)}}{C_{M(aq.)} V_{M(aq.)} + C_{M(org.)} V_{M(org.)}} \quad \text{I-41}$$

Où $V_{(aq.)}$ et $V_{(org.)}$ sont respectivement les volumes de la phase aqueuse et la phase organique.

Le rendement ou efficacité de l'extraction E est également un paramètre souvent utilisé. L'introduction du coefficient de distribution dans cette expression permet d'écrire :

$$E\% = \frac{D_M}{D_M + \frac{V_{M(aq.)}}{V_{M(org.)}}} \times 100 \quad \text{I-42}$$

Dans le cas où $V_{aq} = V_{org}$, la relation devient :

$$E\% = \frac{D_M}{D_M + 1} \times 100 \quad \text{I-43}$$

I. 2. 6. 2. c. Facteur de séparation

Lors de l'extraction de deux espèces M_1 et M_2 , le facteur de séparation ou le coefficient de sélectivité α_{M_1/M_2} est défini par:

$$\alpha_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad \text{I-44}$$

Ce facteur traduit le comportement du système à séparer les deux espèces. La sélectivité est importante lorsque le facteur de séparation est très différent de 1.

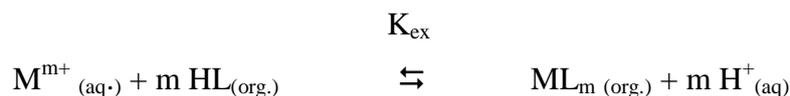
I. 2. 6. 3. Types d'extraction liquide-liquide

Dans un processus d'extraction le transfert d'une espèce minérale M d'une phase à l'autre s'effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractants et de la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

- l'extraction par échange de cations (extractants acides).
- l'extraction par chélation (agents chélatants).
- l'extraction par échange d'anions (extractants basiques).
- l'extraction par solvation (extractants neutres).

I. 2. 6. 3. a. Extraction de cations métalliques par échange de cations

L'extraction par échange de cations est réalisée au moyen des extractants qui sont des acides organiques caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, :NH₃, -SH, PO₃H₂, NH₂ ...). L'extraction d'un cation métallique M^{m+} par un extractant acide HL est décrite par l'équilibre suivant par un simple échange de proton H⁺ de l'extractant contre le cation minéral de la phase aqueuse pour former un complexe organosoluble :



de constante d'extraction K_{ex}:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(org.)} [H^+]^m_{(aq.)}}{[M^{m+}]_{(aq.)} [HL]^m_{(org.)}}$$

et de coefficient de distribution D_M :

$$D_M = [ML_m]_{(org.)} / [M^{m+}]_{(aq.)}$$

D'où :

$$\text{Log } D_M = \text{log } K_{ex} + m \text{ log } [HL]_{(org.)} + m \text{ pH}$$

Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

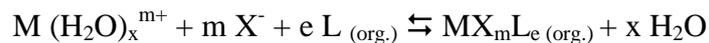
I. 2. 6. 3. b. Extraction de cations métalliques par chélation

Dans un système d'extraction par chélation, l'extractant agit souvent à la fois comme un solvant et comme un échangeur de cation. Il possède un groupement fonctionnel acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur (atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique.

I. 2. 6. 3. c. Extraction de cations métalliques par solvation

Les extractants solvatants possèdent des groupements donneurs (O, N, S, P) sans proton labile. Par l'intermédiaire de ces groupements, l'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexer le métal.

Dans le cas d'un extractant L, d'un cation métallique M^{m+} et d'anions X^- , l'extraction est décrite par les équilibres suivants :



$X^- = (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, \text{ etc.})$.

La constante d'extraction est :

$$K_{ex} = [MX_m L_{e(org.)}] / [M(H_2O)_x^{m+}] [X^-]^m [L_{(org.)}]^e$$

Le coefficient de distribution du métal s'écrit :

$$D_M = [MX_m L_{e(org.)}] / [M^{m+}] = K_{ex} [X^-]^m [L_{(org.)}]^e$$

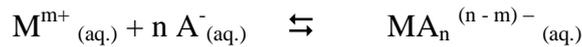
$$\log D_M = \log K_{ex} + m \log [X^-] + e \log [L_{(org.)}]$$

D'après cette expression, le coefficient de distribution D_M augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant L dans la phase organique ou de l'anion X^- dans la phase aqueuse.

Les extractions d'ions métalliques par des macrocycles peuvent rentrer dans cette catégorie dans le cas où l'extractant macrocyclique est contenu dans un diluant organique non polaire.

I. 2. 6. 3. d. Extraction de cations métalliques par échange d'anions

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



L'extraction d'anions métalliques est associée à des cations organiques L^+ tels que : [les sels d'ammonium quaternaires (R_4N^+), d'arsonium (R_4As^+), phosphonium (R_4P^+)] accompagnés par un anion minéral X^- . L'équilibre d'extraction qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases est le suivant:



Avec:

$$K_{ex} = \frac{[L^+_{(n-m)} M A_n^{(n-m)-}]_{(org.)} [X^-]^{(n-m)}_{(aq.)}}{[M A_n^{(n-m)-}]_{(aq.)} [L^+ X^-]^{(n-m)}_{(org.)}}$$

D'où : $\log D_M = \log K_{ex} + (n-m) \log [L^+ X^-]_{(org.)} - (n-m) \log [X^-]_{(aq.)}$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (L^+ , X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliore l'extraction.

I. 2. 7. TECHNIQUES MEMBRANAIRES

L'extraction liquide-liquide est une technique séparative très utilisée pour la séparation des ions métalliques à partir des milieux aqueux mais nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques et d'agents complexants, qui sont très chers et toxiques, ce qui a poussé les scientifiques à développer un certain nombre de techniques de séparation par membranes comme alternatives aux techniques d'extraction liquide-liquide. Le principal avantage des systèmes membranaires est le fait qu'elles permettent d'effectuer des séparations de façon simple et efficace en une seule opération.

Une membrane est une barrière matérielle (film polymère, céramique ou rarement métallique), elle peut être organique ou minérale, synthétique ou asymétrique. Elle permet le passage sélectif de certains composés sous l'action d'une force agissante. Les forces de transfert peuvent être :

- ✓ Un gradient de pression
- ✓ Un gradient de concentration
- ✓ Un gradient d'activité combinant la pression et la concentration
- ✓ Un gradient de potentiel électrique

Quelques procédés membranaires ont été testés pour l'élimination du chrome. Il a été montré que les membranes d'osmose inverse rejettent facilement les formes ioniques du chrome, le rejet de sel le plus élevé (99,8%), a été obtenu à la pression la plus élevée et la concentration la plus faible (0,01 mg / L) [71].

D'autre part, les membranes de nanofiltration rejettent le chrome(VI) à pH égal à 4 atteignent 75 % et les membranes d'ultrafiltration le rejettent à 40% seulement au même pH [72].

L'électrodialyse (ED) est un autre procédé membranaire qui s'est avéré une méthode prometteuse dans le traitement des eaux contenant des métaux lourds. Une étude par un nouveau système utilisant une installation pilote d'ED comportant un ensemble de membranes ioniques a permis d'abaisser le taux de chrome (VI) dans l'effluent à une valeur de 0,1 mg/L [73].

Les techniques membranaires souffrent de certaines limitations voire inconvénients tels que : le coût d'investissement relativement élevé, le colmatage par des particules ou par des microorganismes qui diminue les flux transmembranaires, ce qui nécessite de mettre en œuvre des opérations de lavage avec un coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

I. 2. 7. 1. Différents types de membranes liquides

Les techniques de membranes liquides ont été décrites pour l'extraction et la concentration des différents ions métalliques. Trois catégories essentielles de membranes liquides sont à distinguer [74].

I. 2. 7. 1. a. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide est le plus utilisé à l'échelle du laboratoire car il est simple à mettre en œuvre, généralement utilisé pour l'étude théorique du phénomène de transport. Le principe consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif pont de Schulmann (tube en U), le mode de mise en contact des phases doit éliminer tout risque de mélange des phases et doit assurer une surface d'échange stable et importante.

La membrane organique est placée en dessous, en fonction des densités des liquides. Le contact entre la membrane liquide et les deux solutions aqueuses permet le transfert de matière entre les phases.

Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice ce qui nécessite l'utilisation d'une quantité considérable de diluant.

I. 2. 7. 1. b. Les membranes liquides à émulsion (MLE)

L'élaboration de ce type de membrane s'effectue par la mise en contact d'une phase aqueuse (qui est la phase réceptrice) avec un solvant organique contenant un tensio-actif et l'extractant transporteur. Le tensio-actif est choisi de manière à obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique. Un émulsifiant (émulsionnant) ou agent tensio-actif est une substance qui, lorsqu'il est présent à faible concentration dans un système, il a la propriété de s'adsorber sur les surfaces ou les interfaces du système. L'émulsion préparée est ensuite mise en contact avec la phase aqueuse d'alimentation à l'aide d'une faible agitation. Le transfert des constituants est effectué de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur (figure I. 7.).

Les solutés à extraire vont diffuser ou transporter de la phase externe d'alimentation vers la phase de réextraction interne (phase réceptrice) en passant à travers une phase organique qui joue un rôle de frontière ou barrière sélective. Après le traitement, l'émulsion est décantée, puis cassée, afin de récupérer les produits concentrés dans la phase aqueuse réceptrice.

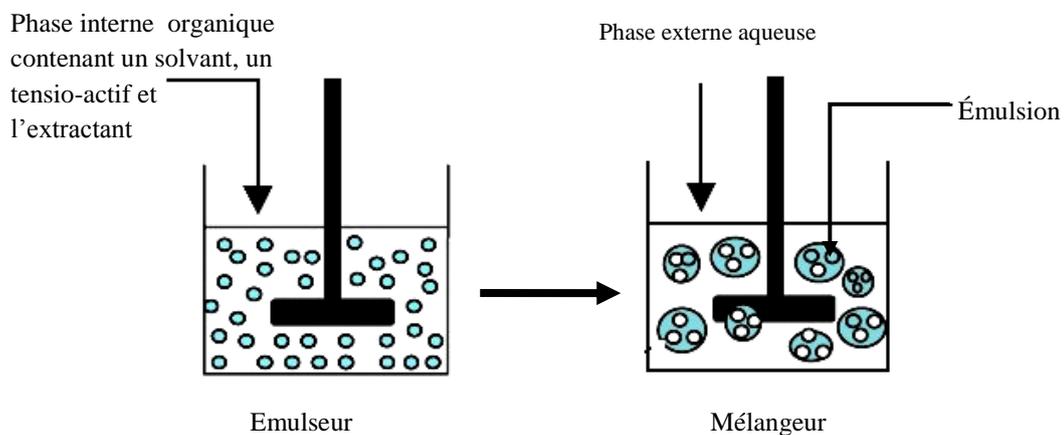


Figure I. 7. Schéma du procédé d'extraction par une membrane liquide émulsionnée.

L'inconvénient principal de la membrane à émulsion est lié à la stabilité de l'émulsion. Celle-ci doit être suffisamment stable pour permettre le transport mais pas trop afin de pouvoir récupérer la phase aqueuse réceptrice, ainsi que le solvant. Un autre problème est la difficulté de formation et de destruction des émulsions.

I. 2. 7. 1. c. Les membranes liquides supportées (MLS)

Afin de palier aux grands volumes de solvant organique nécessaires dans les membranes liquides volumiques et les problèmes de la stabilité des membranes à émulsion, les membranes liquides supportées notées MLS ont été mises au point.

Deux types de membranes supportées ont été élaborées (figure I. 8). Dans le premier type, les pores d'un polymère hydrophobe poreux (support poreux) sont remplis de liquide organique, qui est retenu par les forces capillaires. Ce liquide dans les pores fournit alors une phase séparée (bien que dispersée) entre la phase d'alimentation et celle d'épuration. Dans le deuxième type de membranes supportées, la membrane liquide est emprisonnée entre deux supports solides poreux inerte chimiquement ou dans un tube capillaire poreux. Cette solution technique permet de diminuer les pertes de membrane liquide par lessivage, mais surtout de diminuer considérablement les risques de perforation et de mélange des phases aqueuses tout en augmentant considérablement la durée de vie des systèmes [75].

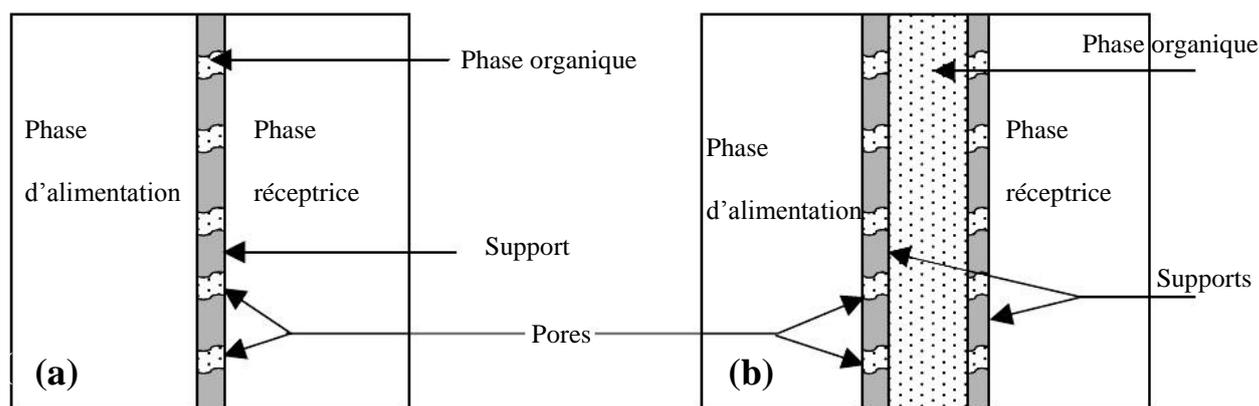


Figure I. 8. Exemple de membranes liquides supportées. a) La phase organique introduite dans des pores d'un support solide. b) La phase organique comprise entre deux supports solides poreux.

L'inconvénient important des membranes supportées est le transfert diffusif (par conséquent très lent) à travers le liquide membranaire emprisonné dans les pores du support. Un autre inconvénient principal est le lessivage de la phase organique qui affaiblit les propriétés de la membrane (flux et sélectivité) au cours du temps [76].

Les membranes liquides supportées (MLS) ont trouvé leurs applications principales dans la technologie de séparation. Leur utilisation pour la séparation et la récupération industrielle des métaux toxiques est largement étendue [75,77-78].

I. 2. 7. 2. Transport facilité

Suivant le nombre d'espèces présentes dans le système, deux types de transport facilité sont à distinguer [79] :

- ✓ le transport simple facilité
- ✓ le transport couplé

I. 2. 7. 2. 1. Transport simple facilité

Dans le cas d'un transport simple facilité, la membrane est constituée d'un solvant organique qui contient un extractant-transporteur et la phase d'alimentation contient une seule espèce chimique. Le complexe (soluté-transporteur) formé à la première interface diffuse à travers la membrane jusqu'à la deuxième interface où l'espèce chimique est libérée dans la phase réceptrice. La présence d'un extractant-transporteur augmente la solubilité de l'espèce chimique dans la membrane liquide favorisant la vitesse de transfert. Le transporteur a le rôle d'un catalyseur. Lorsque les concentrations dans les phases d'alimentation et réceptrice sont égales, le transfert s'arrête.

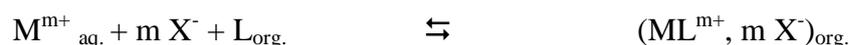
I. 2. 7. 2. 2. Transport couplé

Dans un transport couplé, la phase d'alimentation contient deux solutés qui sont capables de former un complexe dans la phase membranaire. Deux cas sont à distinguer : le co-transport et le contre-transport.

Le co-transport

Si une paire d'ions de type (M^{m+} , mX^-) se trouvant initialement dans la phase d'alimentation, diffuse jusqu'à la phase membranaire, elle sera complexée et extraite d'une façon réversible par l'extractant. Dans ce cas, le co-transport (co-transport couplé) est observé.

Ce type de transport s'applique aux ligands neutres, le cation est accompagné par un anion (contre-ion).



Le co-transport couplé est particulièrement intéressant lorsque la phase d'alimentation peut être chargée avec l'anion X^- . Ce dernier est fourni par un sel M_1X dont le cation de M_1 n'est pas extrait par l'extractant L. La force motrice du transport est alors la différence de concentration en X^- entre le compartiment d'alimentation et celui d'épuration. Le cation M^{m+}

à extraire et l'anion X^- migrent dans la même direction. La présence du sel M_1X joue dans ce cas le rôle d'effet d'ions communs.

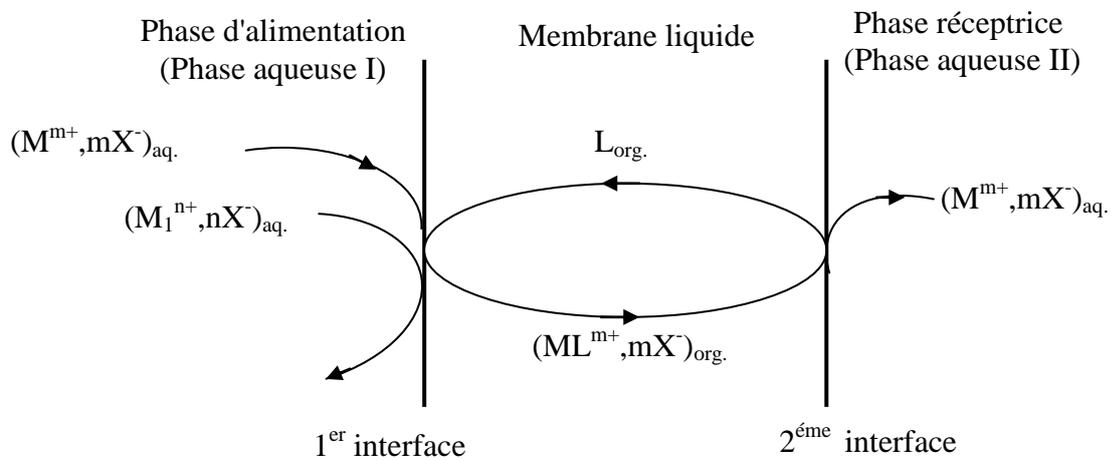
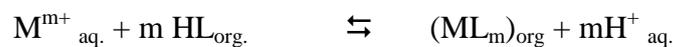


Figure I. 9. Représentation schématique du principe du co-transport.

Le contre-transport

Lorsque la membrane contient un transporteur acide, le transport du cation se fait par échange cation-proton. Les directions du flux du cation et de proton sont inversées. L'échange cation-proton a lieu aux deux interfaces suivant l'équilibre :



La force motrice du transfert est ici le gradient de pH entre la phase alimentation (pH élevé) et la phase d'épuration (pH bas).

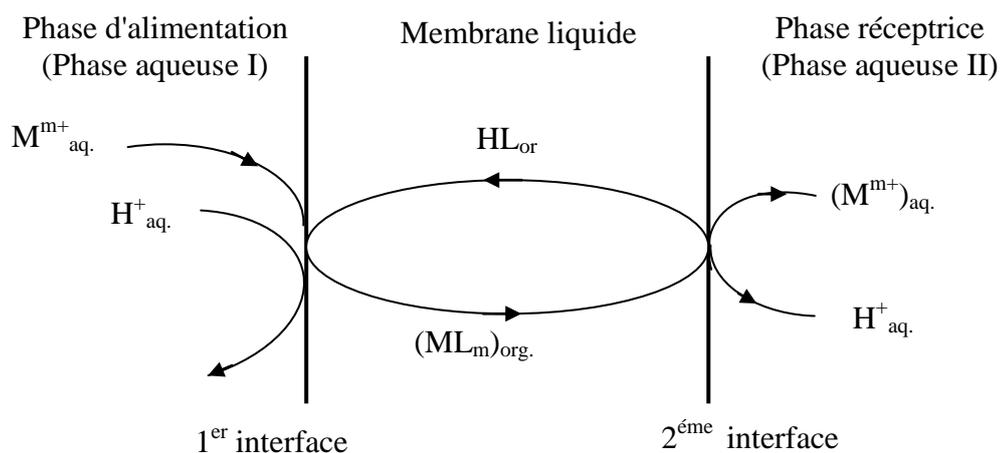


Figure I. 10. Représentation schématique du principe du contre-transport.

I. 2. 7. 2. Membrane polymère plastifiée (MPP)

La raison principale de l'instabilité des membranes liquides supportées (MLS) est la perte de la phase organique (transporteur et /ou solvant), pour pallier à ces inconvénients plusieurs expériences ont été entreprises. Des membranes polymères plastifiées (MPP) ('Polymer Plasticized Membrane' (PPM)) dites encore membranes polymères d'inclusion ('Polymer Inclusion Membrane' (PIM)) ont été alors élaborées pour leur stabilité accrue, et donc leur durée de vie prolongée comparée aux MLS. Les MPP se composent d'un polymère thermoplastique pour promouvoir la tenue mécanique de la membrane, d'un plastifiant pour fournir l'élasticité et d'un complexant pour assurer la reconnaissance moléculaire et le transport facilité des ions. Les MPP ont montré une bonne stabilité à long terme [80,81].

Polymère de base

Le polymère de base joue un rôle important dans l'établissement de la résistance mécanique de la membrane, le PVC et le TAC sont les deux principaux polymères utilisés pour la plupart des études qui ont été faites [82] bien que la faisabilité de plusieurs dérivés de cellulose (par exemple l'acétate de cellulose propionate (PAC) et de la cellulose tributyrate (CTB)) comme polymères de base pour MPP ont été récemment étudiés [83]. La matrice polymère utilisée dans la préparation des membranes polymères plastifiées dans ce travail est le triacétate de cellulose (TAC).

Le choix du plastifiant

Un grand nombre de plastifiants commercialisés sont disponibles et plusieurs d'entre eux ont été testés pour l'élaboration des MPP. Nous citons à titre d'exemple l'éther de 2-nitrophényle octyle (2-NPOE) et de l'éther de pentyle 2-nitrophényle (2-NPPE) [82].

L'addition d'un plastifiant est très importante pour l'obtention des membranes ayant de meilleures caractéristiques physiques. La nature chimique de l'agent plastifiant influe également sur le flux de transport et renforce la flexibilité de la membrane.

Les chaînes moléculaires dans les MPP sont maintenues par une combinaison de différents types de forces attractives. Parmi celles ci, les forces de Van der Waals, sont abondantes mais sont faibles et non spécifiques, tandis que les interactions polaires sont beaucoup plus fortes, mais ne peuvent se produire dans les centres polaires de la molécule [84]. Le rôle d'un plastifiant est de pénétrer entre les molécules de polymère et de «neutraliser» les groupes polaires du polymère avec ses propres groupes polaires ou pour

augmenter simplement la distance entre les molécules de polymère et de réduire par conséquent les forces intermoléculaires [82].

Les plastifiants sont généralement des composés organiques contenant un squelette d'alkyle hydrophobe avec un ou plusieurs groupements polaires solvatants. La partie hydrophobe régit la compatibilité du plastifiant avec la membrane tandis que le groupement polaire interagit avec les groupes polaires du polymère de base et les neutralisent [85].

Le choix du plastifiant se base principalement sur: le poids moléculaire élevé, une faible tendance à l'exsudation de la matrice polymère, la capacité de dissoudre le substrat et d'autres additifs présents dans la membrane polymère. En outre, la viscosité (η) et la constante diélectrique (ϵ) sont les deux caractéristiques principales d'un plastifiant et devraient être adéquates [86-87].

La viscosité du plastifiant est un paramètre important, qui régit le taux de transport dans la MPP. Des études [86-90] menées sur l'effet de la viscosité sur le transport de Cr(VI) ont montré que le flux de transport du chrome est proportionnel à la viscosité du plastifiant.

Le choix de l'extractant

L'agent extractant est une substance active et principale responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre.

Plusieurs types de transporteurs de différentes natures acides, basiques ou neutres ont été utilisés pour assurer le transport et la séparation des ions. Le tableau I. 1 résume quelques exemples d'extractants utilisés dans l'élaboration des membranes polymères plastifiées (MPP).

Récemment une nouvelle classe d'extractants appelés liquides ioniques ont été utilisés en tant que transporteurs d'ions métalliques dans les membranes d'affinité. Les liquides-ioniques sont des sels organiques liquides formés par l'association de cations organiques et d'anions avec des variations presque infinies de structures aussi bien au niveau des anions que des cations. Ils sont caractérisés par le fait que le cation et/ou l'anion comportent un groupe fonctionnel.

V. M. Egorov [5] a utilisé le trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS) comme extractant d'ions de métaux de transition (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Des études décrivent l'utilisation de thiosalicylate de trioctylméthylammonium (TOMATS) dans l'extraction de Cu^{2+} [91].

Le tableau I. 1 résume quelques exemples d'extractant-transporteurs les plus étudiés :

Tableau I. 1. Les types d'extractant [92].

<i>Type d'extractants</i>	<i>Type</i>	Exemple et abréviation	pka
<i>Extarctants basiques</i>	<i>Amines quaternaires</i>	Aliquat 336 TOMAS	
	<i>Les amines tertiaires</i>	TOA	
<i>Extarctants solvatant ou neutres</i>	<i>Ester d'acide phosphorique</i>	TBP TOPO	
	<i>Liquides ioniques</i>	Cyphos IL101 Cyphos IL102 Cyphos IL104	
<i>Extarctants acides</i>	<i>Acide phosphorique</i>	D2EHPA	3,50
		Cyanex 272	
		Cyanex 301	6,37
		Cyanex 302 Cyanex 471X	2,61 5,63
	<i>Acides sulfoniques</i>	DNNS	
	<i>Acide carboxyliques</i>	Lasalocid A	
	<i>β-dicétones</i>	HPBI HPMBP	
<i>Agents chelatants</i>	<i>Hydroxoximes</i>	LIX 860	8,85
		LIX63	10,9
	<i>Hydroxyquinoline</i>	Kelex100 LIX26	

Les procédés d'extraction liquide-liquide et de transport ont connu également une évolution grâce à l'apparition de nouvelles molécules extractantes tels que les éthers couronnes et les calixarènes (tableau I. 2). Ces macrocycles de synthèse possèdent la propriété de complexer sélectivement des cations métalliques [86, 93-95]

Tableau I. 2. Nouvelles molécules d'extractant.

<i>Famille</i>	<i>Classe</i>	<i>Type</i>	<i>Exemple</i>
<i>les ligands</i>	<i>Les</i>	<i>Antibiotiques</i>	la monactine
<i>macrocycliques</i>	<i>macrocycles naturels</i>	<i>naturels</i>	la valinomycine
	<i>Les</i>		
	<i>macrocycles de synthèse</i>	<i>Les éthers-couronnes</i>	DB18C6 18C6 DC18C6 DB30C10
<i>Les calixarènes</i>	<i>Calixarènes</i>		Calix[4]arènes
	<i>Calixarènes couronnes</i>		calix[4]arènes mono_couronnes

Le choix du solvant

De manière générale, plus un solvant organique est polaire, plus il dissout le liquide ionique. Dans ce travail nous avons utilisé le chloroforme de formule brute CHCl_3 .

I. 2. 7. 2. 1. Mécanismes de transport à travers les membranes polymères plastifiées

Différents mécanismes décrivent le transport facilité des ions métalliques à travers une membrane polymère plastifiée :

- ✓ Le transport se fait par saut d'ions métalliques d'un site moléculaire à un autre (fixed-site jumping) [99]96.
- ✓ Transport par diffusion du complexe (ions métallique-transporteur) [96].
- ✓ Le transport par sauts de sites mobiles (mobile-site jumping) [97].

La figure I. 11 schématise le mécanisme proposé par A. Gherrou et coll. [94] pour le transport (diffusion) facilité à site fixe des ions Ag(I) , Cu(II) et Au(III) à travers une membrane MPP contenant l'éther couronne DB18C6 comme transporteur.

L représente le site fixe de complexation.

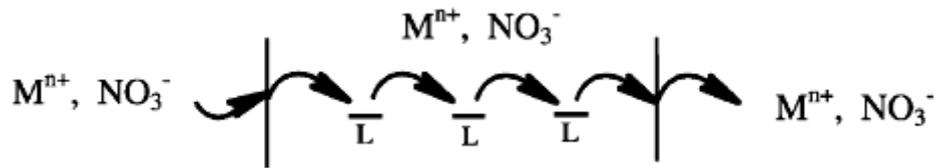


Figure I. 11. Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes) [94].

D'autres recherches ont été effectuées pour expliquer le mécanisme de transport facilité du saccharide à travers des membranes polymère plastifiées, il a été montré que l'explication la plus cohérente est un mécanisme par saut de site mobile. Le saccharide "saute" de la paire d'ions à la paire d'ions et/ou le complexe saccharide-anion "Saute" du cation au cation, mais l'ensemble des trois composants : le complexe, saccharide-transporteur est localement mobile. La figure I. 12 illustre le mécanisme de transport proposé [97].

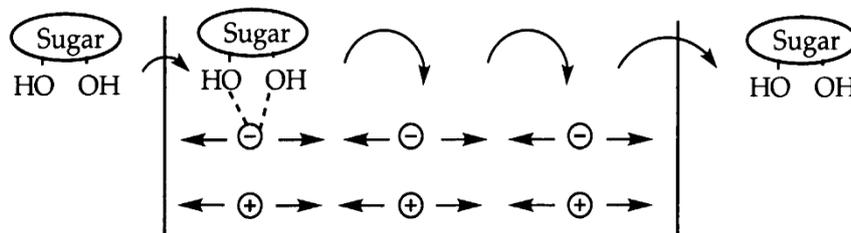


Figure I. 12. Mécanisme de transport à travers une MPP (saut de site mobile).

I. 3. CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre nous avons présenté les propriétés physico-chimiques du chrome, ses principaux domaines d'application ainsi que les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques. Ensuite nous avons décrit de façon succincte les différents procédés de récupération du chrome tout en détaillant la description du procédé d'électrocoagulation et le procédé d'extraction liquide-liquide et membranaire qui font l'objet de notre étude. Nous avons présenté les deux procédés en rappelant leurs principes de fonctionnement ainsi que les différents paramètres influençant l'élimination et l'extraction du chrome (VI). Nous avons également rapporté quelques travaux sur le traitement d'effluents liquides contenant de Cr(VI) qui montrent que l'électrocoagulation et les membranes polymères plastifiées (MPP) présentent plusieurs avantages dans le traitement des effluents d'où le choix de ces derniers.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II
MATÉRIELS ET MÉTHODES

II. 1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons le matériel et les produits chimiques utilisés dans cette étude. Nous décrirons également les techniques expérimentales utilisées, le mode de préparation des membranes, le protocole des expériences d'extraction liquide-liquide et de transport ainsi que le dispositif expérimental d'une unité d'électrocoagulation. Nous parlerons également des méthodes d'analyse et de caractérisation utilisées.

II. 2. Procédé d'extraction liquide-liquide et transport à travers une membrane d'affinité

II. 2. 1. Produits chimiques

II. 2. 1. 2. Transporteurs

✓ **Trioctylmethylammonium salicylate (TOMAS)**

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+ , Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés au fur et à mesure de la réaction.

Le tri-octyl methyl ammonium salicylate (TOMAS) à base d'ammonium quaternaire est un liquide-ionique à base d'ammonium dérivé du cation Aliquat, il est visqueux, légèrement jaunâtre avec une densité $0,942 \text{ g.ml}^{-1}$ qui ne gélifie pas au moins à 18°C [5,98]. Il est préparé par l'échange de l'anion chlorure d'Aliquat 336 (tri-octyl méthyl ammonium chloride) par un anion salicylate. Il est plus léger que l'eau et est immiscible avec elle.

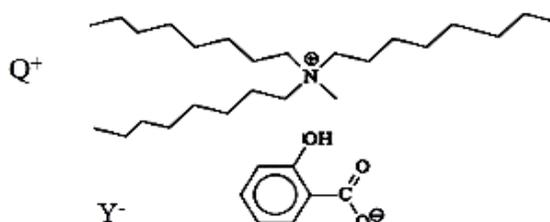
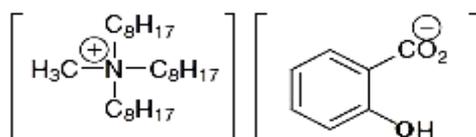


Figure II. 1. Formule chimique de Trioctylmethyl ammonium salicylate (TOMAS) [TOMA][Sal].

Où :



Certains liquides ioniques possèdent leur propre pouvoir de complexation situé soit au niveau du cation ou de la partie d'anion, lorsqu'il est utilisé comme solvant il peut agir seul comme extractant. Un grand nombre de "liquides ioniques spécifiques" contenant de la thiourée, du thioéther, de l'amine, du thiol, de l'éther couronne et d'autres groupes ajoutés aux cations des liquides ioniques ont été utilisés pour la séparation des ions métalliques [99-101].

Les liquides ioniques présentent l'avantage d'être moins chers et plus facilement disponibles. Citons à titre d'exemple, le TOMAS utilisé récemment pour l'extraction des ions de métaux de transition [5]. L'anion salicylate est bien connu pour sa capacité à lier des ions métalliques, en particulier Fe(III); le TOMAS extrait des ions métalliques sous forme complexée et l'efficacité d'extraction est liée aux constantes de stabilité des complexes salicylates. Le sel de thiosalicylate du même cation organique, ainsi que beaucoup d'autres liquides ioniques avec des anions complexants, ont été utilisés pour l'extraction des ions métalliques [102-106].

Il faut noter que le TOMAS contient des anions de coordination et peuvent, dans une certaine mesure extraire des ions métalliques sans ajout de réactif. Ceci est lié aux propriétés complexantes de l'anion salicylate [102].

✓ **Tetradecyl (trihexyl) phosphonium (CYPHOS IL 101)**

Le CYPHOS IL 101 (Aldrich, 95%, Germany), est un liquide ionique sous forme de sel de phosphonium: le (tetradecyl (trihexyl) phosphonium, légèrement visqueux à la température ambiante, de viscosité 1824 mPa.s. C'est une molécule organophosphorée de masse molaire égale à 518,6g/mol, de densité égale à 0,8819 à 25°C et non soluble dans l'eau.

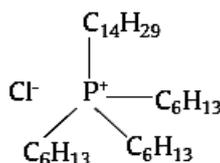


Figure II. 2. Formule chimique de trihexyl (tetradecyl)phosphonium chloride (CYPHOS IL 101).

II. 2. 1. 3. Plastifiant et solvants

✓ Plastifiant

Le plastifiant que nous avons utilisé est le 2-Nitrophenyl octyl ether (2-NPOE) de formule générale ($C_{14}H_{21}NO_3$) pour l'élaboration des membranes, le 2-NPOE est un liquide jaunâtre de masse molaire égale à $251,33 \text{ g.mol}^{-1}$ fourni par Fluka, sa viscosité est de $12,8 \text{ mPa.s}$ avec une température d'ébullition de l'ordre de $197-198 \text{ }^\circ\text{C}$, de densité de $1,04 \text{ g/ml}$. Ce solvant est pratiquement le meilleur pour assurer le compromis de stabilité du complexe soluté-transporteur. En effet, sa constante diélectrique élevée ($\epsilon = 23,1$) lui permet de solubiliser aisément le transporteur et le complexe soluté-transporteur formé à l'interface phase source-membrane.

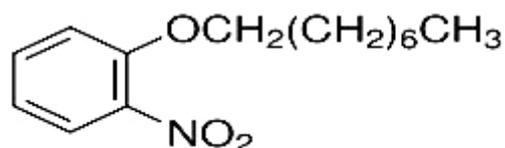


Figure II. 3. Formule chimique de 2-Nitrophenyl octyl ether ($C_{14}H_{21}NO_3$).

Souvent, les membranes polymères plastifiées n'incorporent pas de plastifiant car plusieurs extractants tels que les sels d'ammonium quaternaire, les esters d'acide phosphorique ont des propriétés plastifiantes [107].

✓ Solvants organiques

Les caractéristiques des solvants organiques utilisés dans les expériences d'extraction liquide-liquide et dans la préparation des membranes polymères plastifiées sont mentionnées dans le tableau II. 1.

Tableau II. 1. Propriétés de quelques solvants organiques.

le solvant	formule chimique	Masse molaire g/mol	Viscosité mPa.s	Densité g/cm ³	T _e (°C)	solubilité dans l'eau	Constante diélectrique (ϵ)	Fournisseur
le chloroforme (trichlorométhane)	CHCl ₃	119,38	0,58	1,479-1,483 à 20°C	61,0-61,5	insoluble	4,81	Carlo Erba
Le dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,933	0,44	1,324-1,326	39,5-40,5	insoluble	8,93	Sigma-Aldrich

II. 2. 1. 4. Support polymère

La matrice polymère utilisée dans la préparation des membranes polymères plastifiées est le triacétate de cellulose (TAC). Le TAC est un polymère polaire ayant des groupements hydroxyles et acétyles capables de former des liaisons hydrogène hautement orienté [82] et il est souvent très cristallin, insoluble dans l'eau. Le TAC est le support polymère le plus utilisé dans l'élaboration des MPP grâce à la facilité de sa mise en œuvre et les bonnes propriétés chimiques et mécaniques qu'il confère à ces dernières.

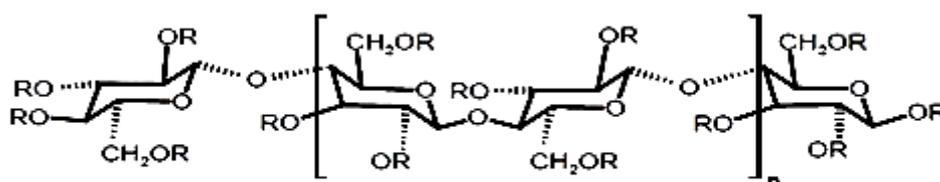


Figure II. 4. Formule chimique de Triacétate de cellulose (TAC)

II. 2. 1. 5. Composés inorganiques

Le tableau II. 2 résume les propriétés des produits chimiques utilisés dans les expériences d'extraction liquide-liquide et du transport des ions.

Tableau II. 2. Liste des composés inorganiques utilisés.

Composé	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Dichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Sigma-Aldrich	294,185	99
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich	40	98
Hydroxyde de potassium (KOH)	Prolabo	56,11	86
Sulfate d'hydrazine N ₂ H ₆ SO ₄	Fluka	130,12	90 ~ 99
Acide nitrique (HNO ₃)	Prolabo	63,01 (d=1,38)	65
Acide chloridrique (HCl)	Biochem	36,45 (d=1,19)	37,5
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Biochem	98,07 (d=1,8)	95-98
NaNO ₃ Nitrates de sodium	Fluka	85,01	99,0

Les solutions métalliques de Cr(III) ont été préparées à partir d'une solution standard d'une concentration de 1000 ppm, cette solution a été préparée avec le $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissout dans de l'eau distillée.

II. 2. 2. Elaboration des membranes polymères plastifiées

Une membrane polymère plastifiée est préparée selon la procédure décrite par M. Sugaira [108]. Pour élaborer une MPP ayant une stabilité mécanique, une masse de 0,2 g de TAC est dissoute dans 20 ml de chloroforme sous agitation magnétique pendant 5 heures. Une quantité adéquate d'un plastifiant et d'un complexant spécifique est ajoutée séparément à la solution organique. La solution obtenue est ensuite versée dans une boîte de pétri de 9 cm de diamètre. Elle est déposée sur un support parfaitement horizontal, partiellement recouverte afin de permettre au chloroforme de s'évaporer lentement à température ambiante, pendant au moins 24 heures. La membrane est ensuite enlevée délicatement après ajout d'une goutte d'eau en utilisant un cutter et une pince à membrane.

II. 2. 3. Dispositifs expérimentaux

Les expériences d'extraction liquide-liquide ont été réalisées dans des tubes en mélangeant des volumes égaux de phase aqueuse contenant l'espèce métallique à extraire avec la phase organique chargée en extractant ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1$). Les solutions sont mises en contact et agitées pendant un temps considéré nécessaire et suffisant pour atteindre l'équilibre. Lorsque l'équilibre est atteint, on opère pour une centrifugation, les deux phases, aqueuse et organique, sont ensuite séparées. Après avoir fait des dilutions nécessaires, les échantillons sont dosés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique.

La cellule de transport utilisée pour la séparation et la récupération des cations métalliques est composée de deux compartiments d'un volume de 150 cm^3 chacun. Les deux chambres sont séparées par une membrane et serrées ensemble (la surface de la membrane en contact avec les solutions est de $3,2 \text{ cm}^2$). Un compartiment source pour recevoir la solution aqueuse contenant le cation métallique à transporter et un compartiment récepteur contenant la solution de réextraction du soluté. Les expériences de transport ont été accomplies à la température ambiante ($23\text{-}25^\circ\text{C}$) et les deux phases aqueuses ont été soumises à une agitation mécanique continue.

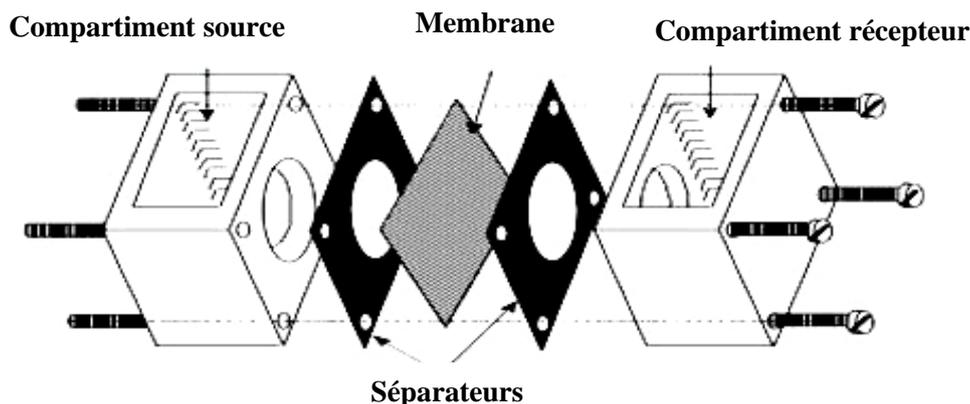


Figure II. 5 .Cellule de transport classique « conventionnelle ».

Le dispositif de transport est constitué principalement de, deux demi-cellules en teflon reliés avec deux joints en viton d'étanchéité résistants aux solutions organiques, le serrage des deux cellules est assuré à l'aide de quatre boulons en aciers, des agitateurs mécaniques pour assurer l'homogénéité des solutions.

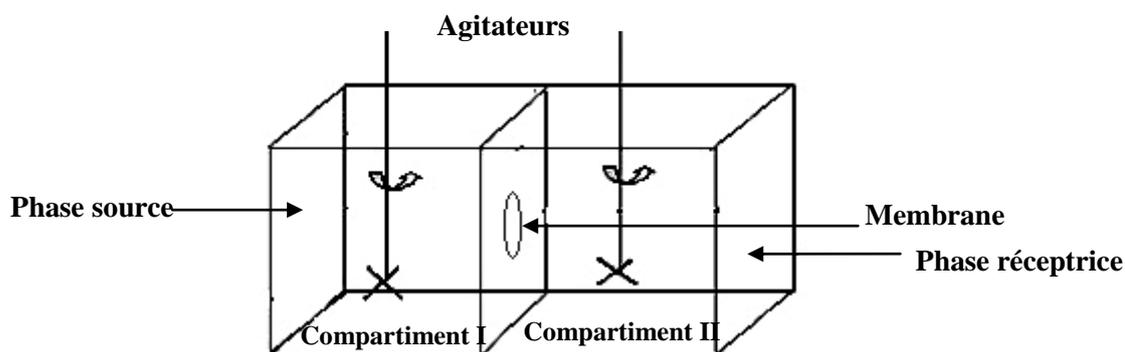


Figure II. 6. Schéma du dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MPP.

Les prélèvements des deux solutions source et réceptrice sont effectués à des intervalles de temps réguliers et la quantité de chrome hexavalent dans les deux phases est dosée par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).

Le taux de récupération des ions métalliques de la phase d'alimentation vers la phase réceptrice est donné par l'équation suivante :

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C_t \text{ Réceptrice}}{C_0 \text{ source}} \cdot 100\% \quad \text{II-1}$$

Pour décrire l'efficacité de l'élimination des ions métalliques à partir de la phase source, le taux d'élimination est décrit comme suit :

$$\text{Elimination (\%)} = \frac{C_{0 \text{ source}} - C_t \text{ source}}{C_{0 \text{ source}}} \cdot 100\% \quad \text{II-2}$$

Où :

C_0 est la concentration initiale de Cr(VI) dans la phase d'alimentation. $C_t \text{ source}$ et $C_t \text{ réceptrice}$ représentent respectivement les concentrations de Cr(VI) dans la phase source et réceptrice à l'instant t .

Le transport d'une espèce M d'une phase à une autre peut se faire par la diffusion des molécules individuelles ou par un flux induit de concentration, un courant électrique, une température, une pression ou autres gradients.

L'étude du flux de diffusion créé par un gradient de concentration où l'espèce M diffuse à travers la membrane suivant la première loi de Fick :

$$J = \frac{\Delta n_M}{S} = \frac{\Delta C}{t} \times \frac{V_t}{S} \quad \text{II-3}$$

J : flux molaire ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

$\Delta n_M / \Delta t$: nombre de moles de M qui traversent par unité de temps la surface S de la membrane.

n : le nombre de prélèvements.

t : le temps entre deux prélèvements en secondes.

S : la surface active de la membrane en mètre carré.

V_t : le volume de la phase d'alimentation à l'instant t en litre

II. 3. PROCÉDÉ DE L'ÉLECTROCOAGULATION

II. 3. 1. Dispositif expérimental

II. 3. 1. 1. Description du montage

L'électrocoagulateur (le réacteur électrochimique) est constitué d'une cellule en plexiglas en forme parallélépipède qui favorise le phénomène de décantation de boues formées; d'un volume de trois litres où circule l'effluent à traiter, et disposent des électrodes de fer et d'aluminium. Ses dimensions varient successivement entre longueur, largeur et hauteur ; 15, 15 et 13 cm.

Le système d'électrodes est relié à un générateur du courant continu pour imposer le phénomène d'électrolyse. Le générateur utilisé est de marque MCP de type M10-SP-303 E qui délivre une tension continu maximale de 30 V et une intensité maximale égale à 3,5 A.

Nous avons utilisé une pompe péristaltique de marque EHEIM de type 1030, série 84122 qui assure la circulation de l'effluent dans le circuit de traitement. Nous avons travaillé avec un débit de 150 ml/min.

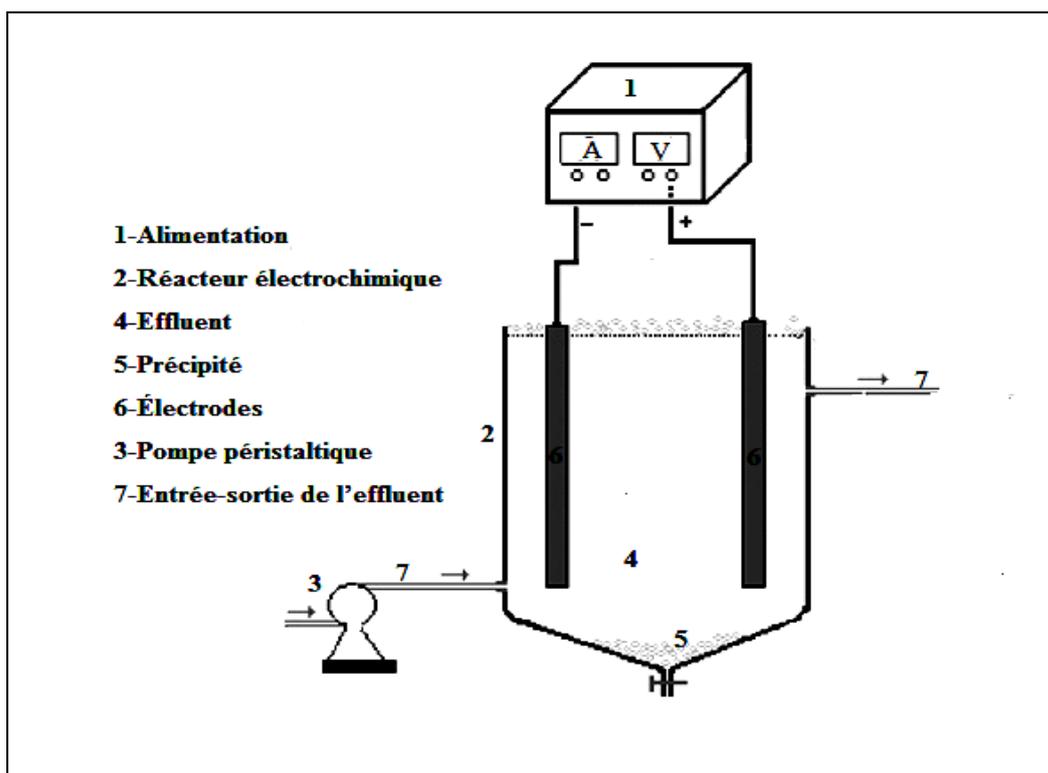


Figure II. 7. Dispositif expérimental d'une unité d'électrocoagulation.

Le circuit électrique est fermé par des pincettes crocodiles accrochées aux électrodes alimentées à l'aide d'un générateur de courant continu. Les plaques métalliques parallèles, sont soumises à un courant qui permet une dissolution uniforme du métal à l'anode et un dégagement régulier du gaz à la cathode. Dans ce réacteur, toutes les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu sont produites au moyen des électrodes bipolaires planes et parallèles séparées d'une distance indiquée de 1 cm.

Nous avons appliqué le procédé de l'électrocoagulation à l'élimination du chrome hexavalent sur un rejet réel provenant de l'effluent de l'entreprise ENIEM sise à la zone industrielle de la ville Tizi-Ouzou. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude des paramètres (densité de courant, la concentration initiale en chrome, le nombre d'électrode, la nature des électrodes, pH initial des solutions, la conductivité et la distance inter-électrodes) qui ont une influence majeure sur le procédé de traitement.

Le suivi de taux de l'élimination de chrome (VI) a été régulièrement réalisé en prélevant à chaque intervalle de temps un volume de 25 ml de l'effluent traité et filtré dans un papier filtre médium ensuite analysé pour identifier la quantité de chrome non éliminée. Afin d'éviter le phénomène de passivation des électrodes, ces dernières ont été préalablement nettoyées et séchées, ensuite pesées. Les expériences sont effectuées à température ambiante (25 °C).

Nous avons utilisés des électrodes de matériaux différents:

- ✓ L'aluminium qui est un alliage à très forte teneur en aluminium (92 %), contenant en plus du cuivre et du magnésium.
- ✓ Un acier doux d'usage courant dont la teneur en carbone est d'environ 0,3 % et celle du fer d'environ 99,7 %.

Les deux électrodes peuvent former des oxydes de métal Fe_3O_4 et Al_2O_3 qui les protègent lorsqu'elles sont exposées à l'air. Ces deux formes sont aussi les oxydes de protection lorsque les métaux se trouvent plongés dans l'effluent assez longtemps sans réaction électrochimique.

Néanmoins en présence d'ions chlorures, cette relative passivation n'aura pas lieu et la corrosion des électrodes se produit ainsi.

II. 3. 2. Mesure du pH, de la conductivité et de la DCO

- Le pH de l'effluent est mesuré par un pH mètre HANNA (Hi 8314). Le pH initial a été varié entre 3 et 7 en utilisant une solution de H_2SO_4 à 0,1 M ou une solution de NaOH à 0,1 M de.

- La conductivité de l'effluent a été mesurée par un conductimètre WTW model 82362 (Germany).
- L'appareil utilisé pour la mesure de la DCO est WTW, de type CR 3200 (Germany).

II. 3. 3. Moyens de calculs utilisés

La consommation énergétique par m³ d'eau traitée nécessaire pour cette unité d'électrocoagulation est donnée par [109]:

$$E = \frac{UIt}{60 \times 0,3 \times (C_0 - C_t)}$$

Le taux d'élimination R de l'élément considéré est donné par la formule suivante [67]:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

C₀ : concentration initiale (g.L⁻¹).

C_t : concentration résiduelle en chrome hexavalent (g.L⁻¹) à temps t.

0,3 : volume du réacteur électrochimique(L).

E : Energie consommée (kWh/kg).

II. 4. Techniques analytiques et méthodes de caractérisation

Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour doser le chrome hexavalent. En fonction des problèmes techniques, de la réglementation ou des risques toxicologiques, il conviendra de choisir la méthode la plus adaptée au problème posé. Les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours au cours de cette étude ont permis d'effectuer l'analyse quantitative des ions métalliques, de caractériser les propriétés physiques et chimiques des membranes ainsi que la caractérisation de la surface des boues récupérées, plus spécifiquement, leur structure et leur morphologie.

II. 4. 1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique est l'une des méthodes très sensible est largement utilisée pour doser plus de 70 éléments du tableau périodique. Elle permet le dosage de ces éléments à l'état de traces. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme du type SHIMADZU AA-6800.

Principe

La solution d'analyse est alors aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, ensuite chauffée dans une flamme produite par la combustion d'un combustible (acétylène) et d'un carburant (air), l'eau s'évapore et les atomes restent à l'état libre, les atomes ainsi portés

à haute température dans la flamme, absorbe de l'énergie apportée soit par la flamme ou une source lumineuse (une lampe à cathode creuse) passent à l'état excités.

Les mesures des dosages sont réalisées à des longueurs d'onde fixes choisies en fonction des éléments recherchés. Alors l'absorbance dépend du nombre d'atomes présent à l'état fondamental dans la flamme et sur le trajet optique du rayonnement lumineux. La relation qui donne l'absorbance est semblable à celle de Beer Lambert :

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

A: absorbance

K: coefficient d'absorption pour une longueur d'onde λ choisie

l : longueur du chemin optique

C : concentration de l'élément à doser

I_0 : rayon lumineux incident

I : rayon lumineux transmit

Les instruments de base d'un dispositif de spectrophotomètre d'absorption atomique comportent quatre parties principales : (1) une source (lampe à cathode creuse), (2) un brûleur et un nébuliseur, (3) d'un monochromateur et (4) un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

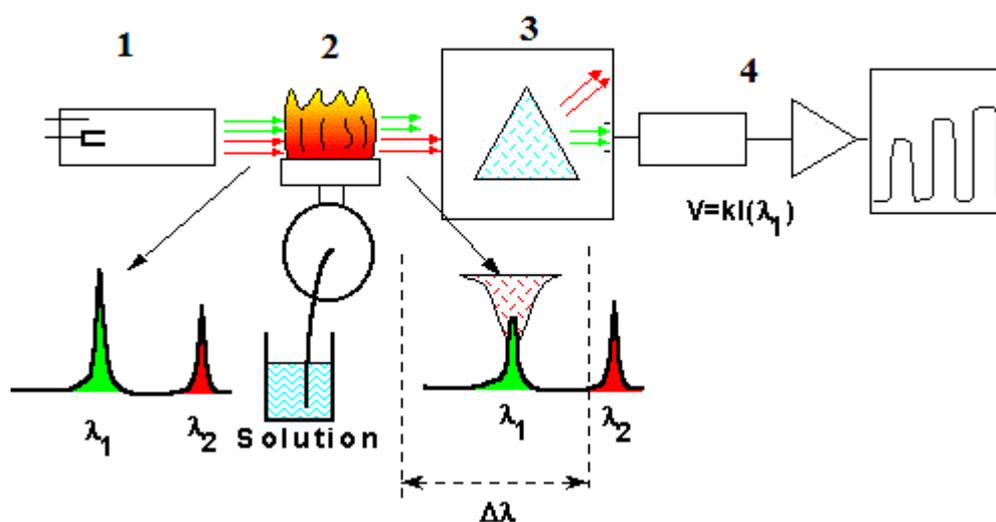


Figure II. 8. Instruments de base d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).

✚ Solutions étalons

Considérant les travaux antérieurs, les solutions étalons de chrome sont préparées par dilution d'une solution de bichromate de potassium à 1000 ppm de façon à obtenir trois solutions de concentrations finales 0,5, 1 et 2 ppm.

✚ Conditions standards

Le dosage des métaux doit se rapporter aux conditions spectrales du dosage de l'élément, qui sont présentées dans le tableau qui suit:

Tableau II. 3. Conditions standards d'analyse du chrome en spectrophotométrie d'absorption atomique.

Eléments	Domaine de linéarité [$\mu\text{l/ml}$]	Longueur d'onde [nm]	Type de flamme
chrome (Cr)	0,50-04,0	357,9	Air-C ₂ H ₂

II. 4. 2. Spectrophotométrie UV-Visible

La matière interagit avec les ondes électromagnétiques. La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière.

La région du spectre électromagnétique détectée par l'œil, appelée « le spectre visible », s'étend de 400 nm à 800 nm.

✚ Principe

Lorsque la solution placée dans un spectroscope reçoit un rayonnement, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I₀).

A partir de ces intensités on définit l'absorbance A: $A = \log(I/I_0)$

L'absorbance (A) mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs:

- La largeur (l) de cuve de spectroscopie
- La concentration (C) de la substance dissoute
- Le coefficient d'absorption molaire (ϵ) aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A = \epsilon l c$$

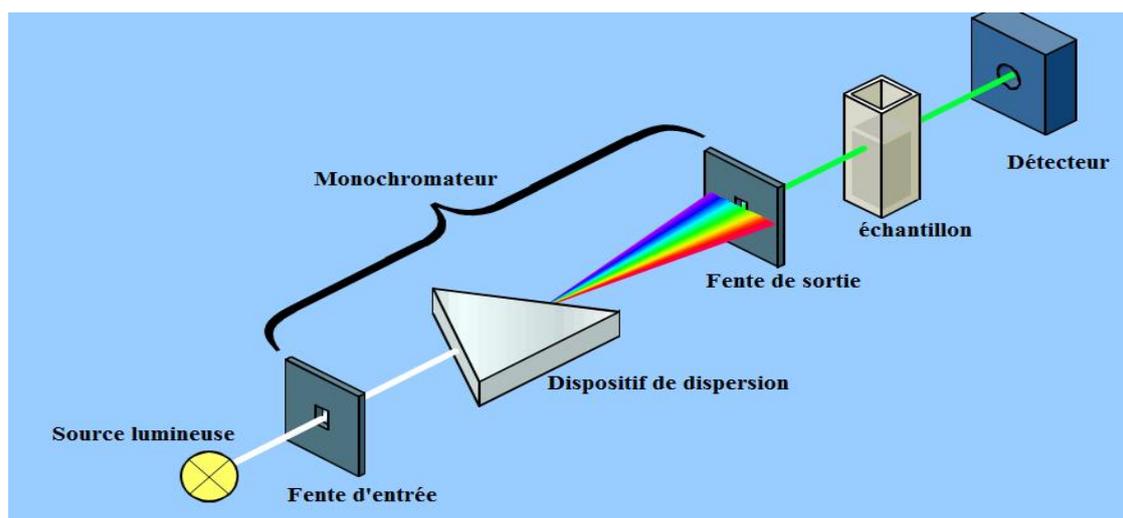


Figure II. 9. Principe du spectromètre UV-Visible.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1,5 diphénylcarbazine qui reste la technique la plus utilisée afin de déterminer la concentration du chrome dans différentes matrices.

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec le diphénylcarbazine (DPC) ($C(NH)_4O(C_6H_5)_2$), pour former un complexe fortement coloré. La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible. L'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda = 540$ nm.

Nous avons préparé 250 mg de Diphenylcarbazine dans 50 ml d'acétone, et nous l'avons gardé dans un flacon sombre jusqu'à la décoloration. L'ajout de 0,2 ml de cette solution à 10 ml de l'échantillon que l'on désire analyser donne une couleur mauve vers le rose dans le cas de fortes concentrations de chrome sinon la couleur est presque transparente, que l'on analyse ensuite par spectrophotométrie d'absorption à une longueur d'onde de 540 nm, pour chaque absorbance de l'échantillon, en se référant à la droite d'étalonnage ou à l'équation correspondante représentée à l'annexe pour déterminer la concentration en chrome (VI) des différents échantillons.

Le spectromètre utilisé est un appareil à balayage de type Shimadzu (UV 1601 PC).

II. 4. 3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous

l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée (interactions électrons-matière) et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [110].

- L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons formant une sonde de taille très réduite.
- Sur un écran vidéo, balayé en parfaite synchronisation avec l'échantillon, apparaît un point dont l'intensité lumineuse est proportionnelle au signal détecté.
- La totalité de l'image est constituée par le balayage complet de la zone observée.

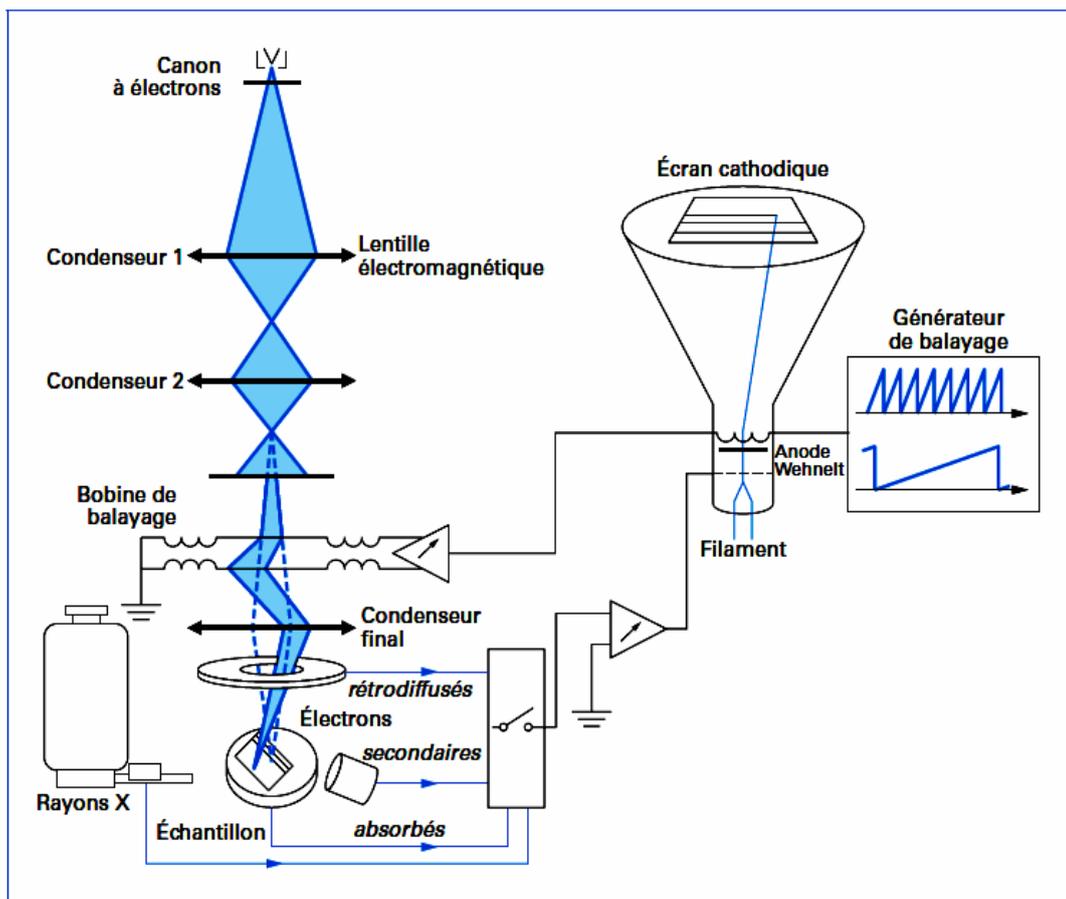


Figure II. 10. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Les membranes élaborées ont été caractérisées par microscope électronique à balayage de la compagnie FEI marque Quanta 200 à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.

CHAPITRE III

ÉLIMINATION DU CHROME PAR
ÉLECTROCOAGULATION

III. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'élimination du chrome totale par électrocoagulation. L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité du procédé dans le traitement des effluents issus d'industrie électroménagère, qui sont principalement chargés en métaux lourds toxiques et en matière organique. Les travaux consistent à l'optimisation de ce procédé en jouant sur les différents paramètres influençant la récupération du chrome.

III. 2. Conditions expérimentales

De nombreux mécanismes impliqués dans le processus d'électrocoagulation sont régis par divers paramètres dont certains ont une influence majeure sur l'élimination du chrome(VI). De ces paramètres, plusieurs ont été retenus pour cette étude. Les conditions expérimentales sont présentées sur le tableau III. 1 :

Tableau III. 1. Conditions expérimentales de l'étude de l'efficacité du procédé de l'électrocoagulation

Le choix des paramètres expérimentaux	
Densité de courant (A/m^2)	50, 100, 150, 200
La concentration initiale en chrome (mg/L)	70, 84, 459,6, 1797,35
Le nombre d'électrode	2, 3, 4, 5, 6
L'espace entre les électrodes (cm)	1, 2
La nature des électrodes	Fe, Al
pH initial des solutions	3, 5, 7
La conductivité (mS/cm)	3,5, 4,5, 7

Les valeurs des concentrations ainsi données sur le tableau III. 1 sont les résultats d'analyse des effluents réels que nous avons récupérés au niveau de l'ENIEM et dont les concentrations en chrome avant traitement sont importantes.

Les principales caractéristiques de l'effluent avant traitement sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III. 2. Principales caractéristiques d'un effluent industriel provenant de l'ENIEM.

Caractéristiques de l'effluent	
[Cr(VI)]	: 75 mg/L
pH	: 6,32
Conductivité:	1036 μ S/cm
DCO	: 362 mg O ₂ /L
Aspect	: jaunâtre

Après analyse de l'effluent, nous remarquons que la conductivité de l'effluent est insuffisante pour assurer un traitement efficace, de ce fait nous avons ajusté la conductivité de l'effluent par ajout du chlorure de sodium (NaCl). Le pH initial a été varié entre 3 et 7 en utilisant une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,1M ou une solution de NaOH à 0,1 M.

Une série d'expériences a été réalisée pour procéder à l'optimisation de paramètres expérimentaux d'une unité d'électrocoagulation.

III. 3. Résultats expérimentaux

III. 3. 1. Etude des paramètres de l'EC : tension de cellule et pH

III. 3. 1. 1. Etude de pH

Les figures III. 1 à III. 7, montrent l'évolution du pH de l'effluent au cours de traitement pour les différents paramètres influençant la récupération du chrome(VI) par le procédé d'électrocoagulation.

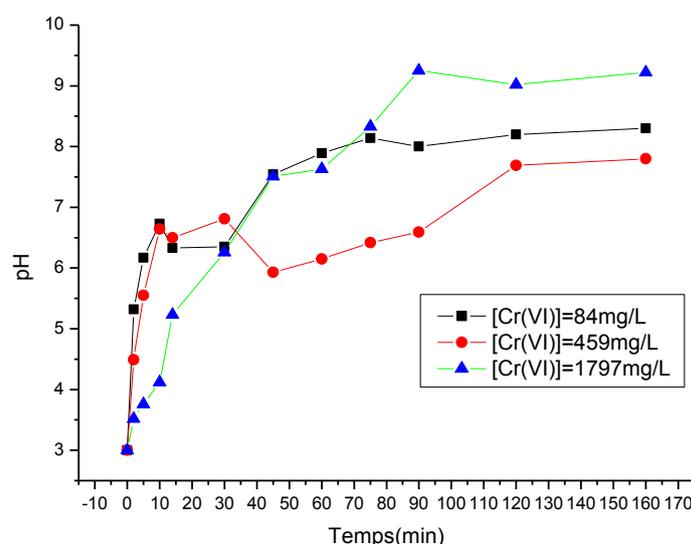


Figure III. 1. Evolution du pH de l'effluent au cours de traitement en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2,6 mS/cm.

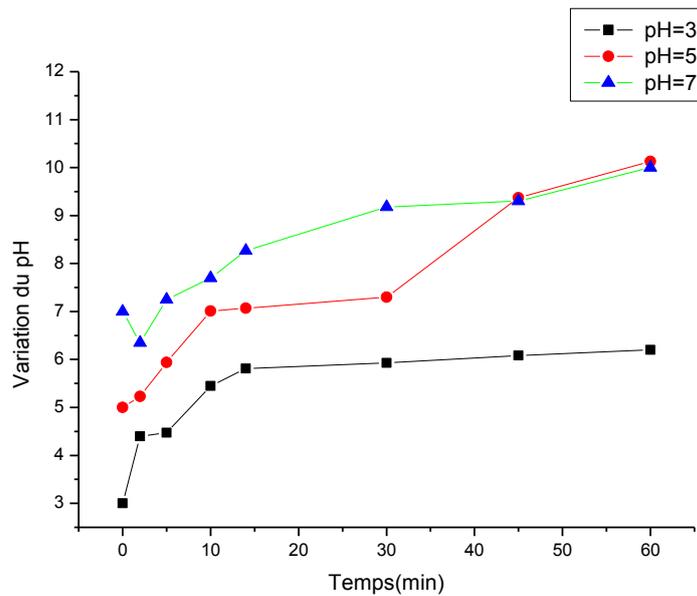


Figure III. 2. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $d = 1 \text{ cm}$, $N = 4$.

Les figures III. 1 à III. 7, montrent que le pH augmente au cours du procédé de l'électrocoagulation et atteint des pH basiques, en raison d'une production d'ions OH^- [53,111]. Nous constatons une augmentation rapide durant la première dizaine de minutes pour qu'ensuite apparait une stabilisation de pH dû au pouvoir tampon. Les effluents réels contiennent une grande quantité de composés qui complexifient les équilibres chimiques du milieu aqueux et par conséquent, peuvent contribuer à offrir une certaine capacité tampon.

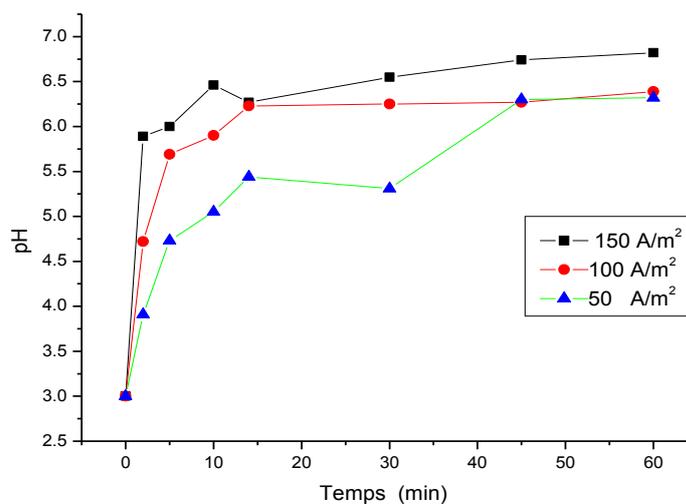


Figure III. 3. Evolution de pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. $\text{pH} = 3$, conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $d = 1 \text{ cm}$, $N = 4$.

Sur les figures III. 3 et III. 4 on peut observer que l'allure de pH de l'effluent présente une augmentation rapide puis stabilisation.

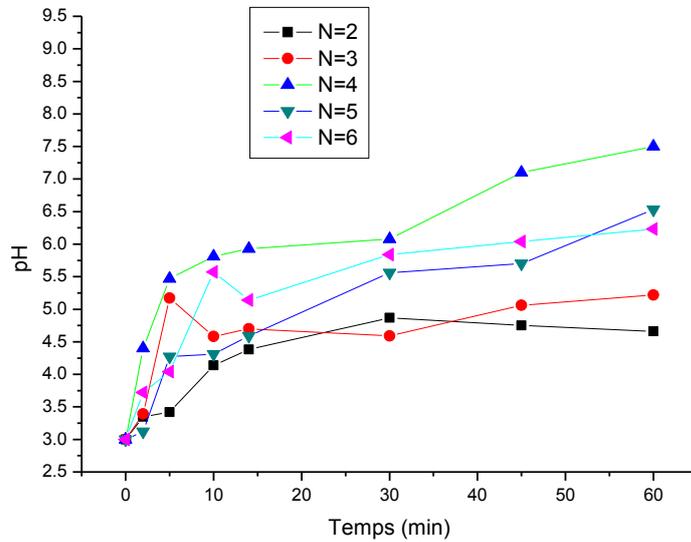


Figure III. 4. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m², conductivité = 2,6 mS/cm, d = 1 cm, pH=3.

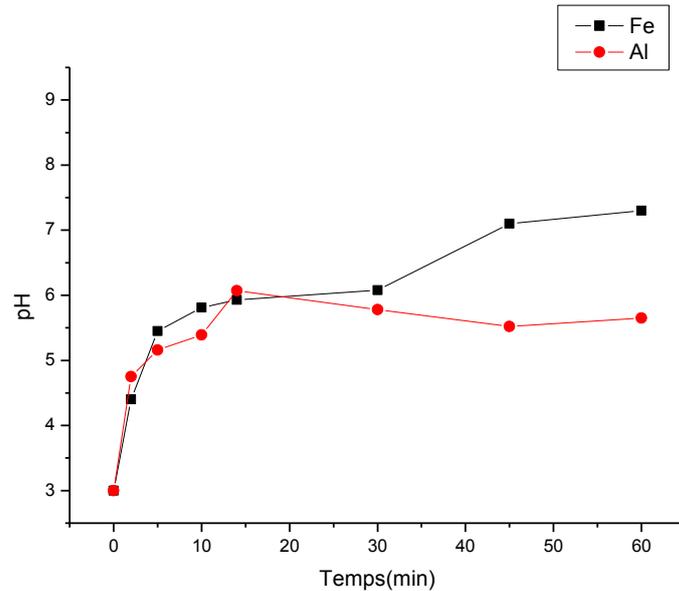


Figure III. 5. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Densité du courant = 200 A/m², conductivité = 2,6 mS/cm, pH = 3, N = 4.

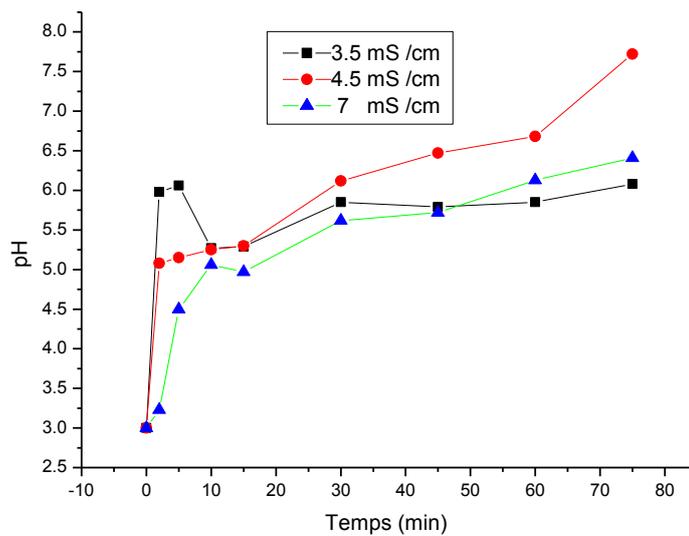


Figure III. 6. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , $d = 1 \text{ cm}$, $\text{pH} = 3$, $N = 4$.

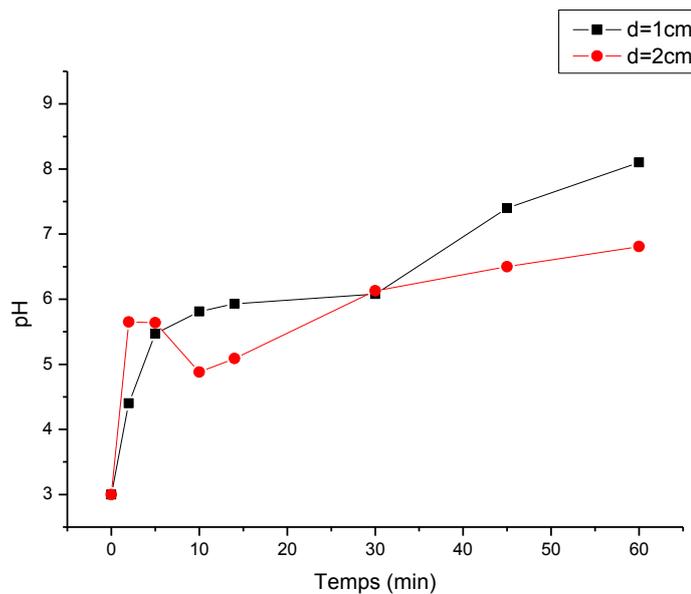


Figure III. 7. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , $\text{pH} = 3$, conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $N = 4$.

De plus, il a été établi que le processus d'électrocoagulation peut entraîner la neutralisation du pH de l'effluent dans certaines mesures [112]. Dans un milieu initialement acide, le pH de l'effluent augmente fortement. Toutefois, plus le pH initial est proche de la neutralité, moins l'accroissement est important, alors que dans un milieu initialement basique (supérieur à 9), le pH de l'effluent, quant à lui, décroît. Il y a donc temporisation du pH par l'enchevêtrement d'une multitude de réactions compétitrices qui sont mises à contribution selon le pH initial de l'effluent. Cette temporisation du pH octroie au processus

d'électrocoagulation un avantage que ne possède pas le processus de coagulation classique lequel est confiné à opérer à un pH oscillant entre 6 et 7 [112].

III. 3. 1. 2. Etude de la tension de la cellule

La tension de cellule représente la valeur relevée de la tension sur le générateur. Cette valeur de tension est fonction de l'intensité du courant, du matériau d'électrode et de l'effluent.

Les figures III. 8, III. 9 et III. 10 montrent l'évolution de la tension au cours de traitement de l'effluent.

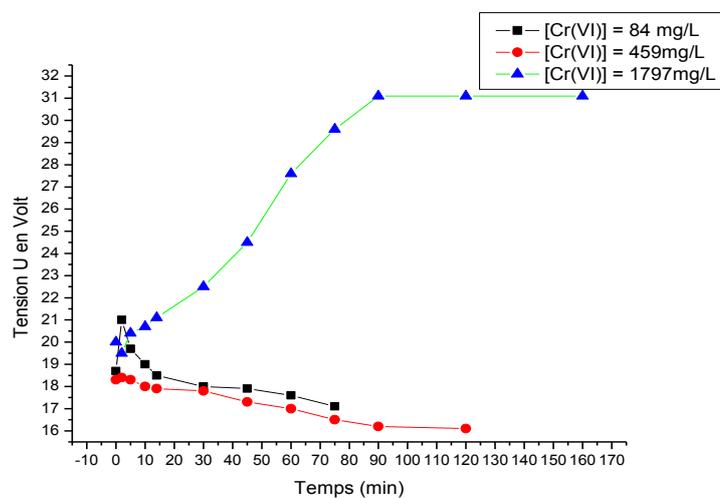


Figure III. 8. Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent.
Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2,6 mS/cm.

La figure III. 8 montre que la tension pour chaque concentration évolue indépendamment de toutes les autres concentrations.

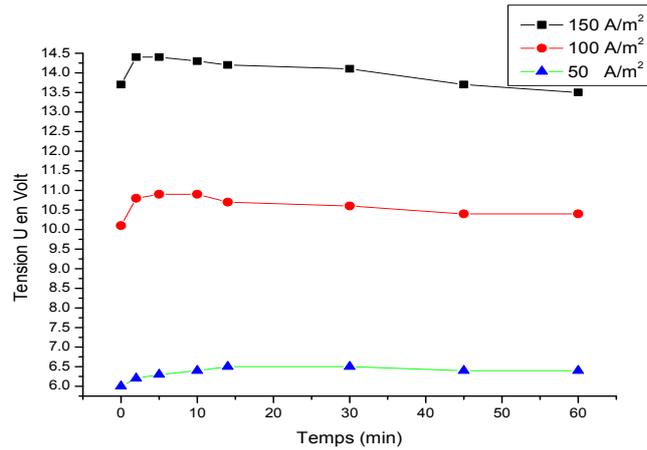


Figure III. 9. Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent. $pH = 3$, conductivité = 2,6 mS/cm, $d = 1$ cm, $N = 4$.

La figure III. 9 montre que plus la densité du courant est élevée plus la tension de la cellule est importante. La formule de tension de cellule peut se simplifier en $U=RI$. Où R est la résistance de la cellule et dépend de la conductivité de l'effluent, I est l'intensité du courant. Donc des densités de courant les plus élevées correspondent à des tensions de cellule plus importantes étant donné que l'intensité augmente et l'effluent reste le même et la résistance ohmique ne varie pas.

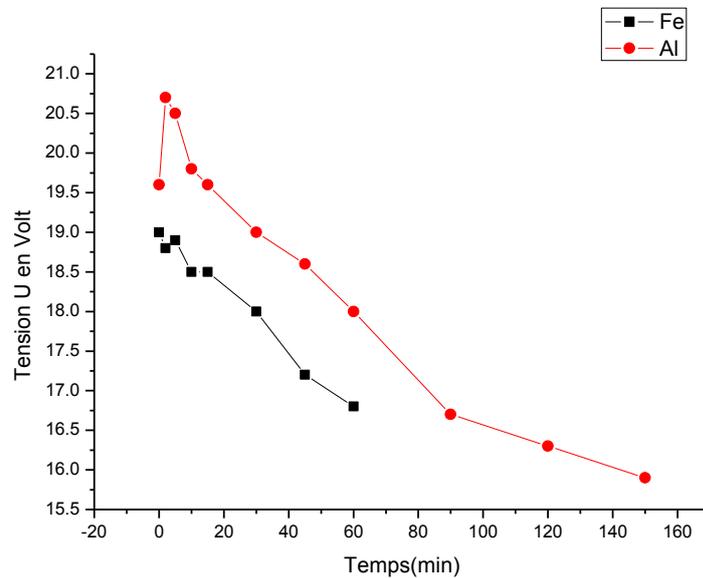


Figure III. 10. Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent avec une électrode de fer et d'aluminium. Densité du courant = 200 A/m², $pH = 3$, conductivité = 2,6 mS/cm, $N = 4$, $d = 1$ cm.

La figure III. 10 présente la tension de la cellule dans le cas des électrodes d'aluminium comparée à la tension de cellule dans le cas des électrodes de fer. Les résultats montrent que la tension d'électrolyse diminue au cours de traitement.

III. 3. 2. Différents paramètres influençant l'élimination de Cr(VI) par électrocoagulation

III. 3. 2. 1. Influence de la concentration initiale en chrome

Pour toutes les concentrations initiales testées, il a été observé que, quelle que soit la concentration initiale en Cr(VI), les concentrations résiduelles sont inférieures à la valeur limite admise. Le procédé de l'électrocoagulation permet donc une élimination totale de Cr(VI).

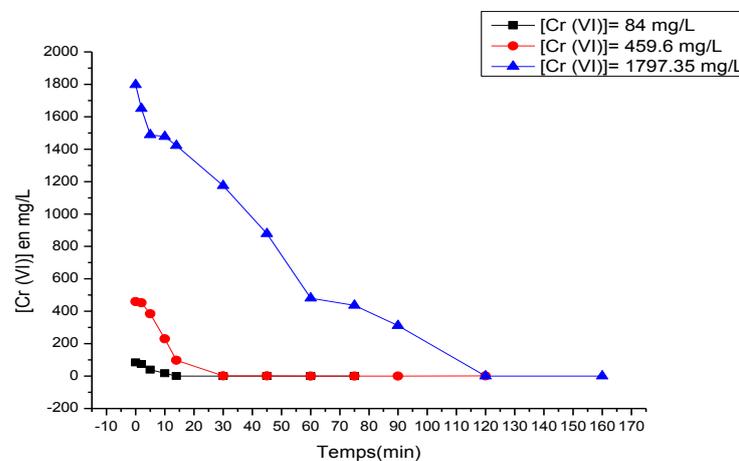


Figure III. 11. Influence de la variation de la concentration en Cr(VI).
Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2,6 mS/cm.

Pour une concentration initiale en Cr(VI) égale à 84 mg. L⁻¹, la valeur limite admise est atteinte au bout de 10 min d'EC et plus la concentration augmente plus la cinétique d'EC est lente en raison de l'insuffisance en ions hydroxyles et en ions métalliques produits par les électrodes et le manque de floes qui servent comme adsorbants pour l'excès de chrome. D'autre part, selon la loi de Faraday, lorsque la densité de courant est constante, une quantité constante d'ions Fe²⁺ est libérée dans la solution. En conséquence, les ions Fe²⁺ produits à des concentrations élevées sont insuffisants pour réduire le chrome(VI).

III. 3. 2. 2. Influence du pH initial

Des études ont montré que le pH du milieu traité joue un rôle important dans le processus d'électrocoagulation. Le changement du pH pendant le processus dépend des matériaux aux anodes et du pH initial des solutions à traiter [113,114].

La réduction de Cr(VI) par Fe(II) ou par un autre agent réducteur, dans le processus conventionnel de réduction-précipitation chimique est réalisée industriellement à un pH nettement acide (entre 2,0 et 3,0) [115,116]. D'autre part, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} n'existent qu'à pH acides, à pH basiques ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer $Fe(OH)_{3(s)}$ et $Fe(OH)_{2(s)}$.

L'étude de l'effet du pH initial sur le taux d'élimination de Cr(VI) par des électrodes de fer est rapportée dans la figure III. 12.

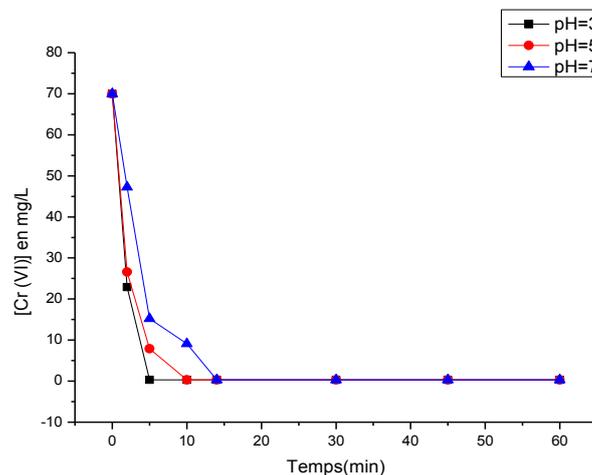
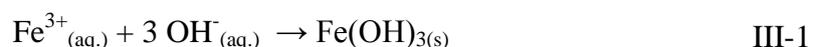


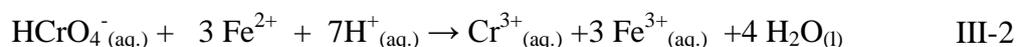
Figure III. 12. Effet de la variation du pH.
Densité du courant = 200 A/m², conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.

Les résultats montrent que le taux d'élimination du chrome(VI) est beaucoup plus favorisé aux pH acides, le taux d'élimination du chrome(VI) atteint 99,64 % après 5 min de traitement pour un pH égal à 3,88. À pH = 5 le taux d'élimination du chrome(VI) est de 87,33% et à pH= 7 le taux d'élimination atteint 73%.

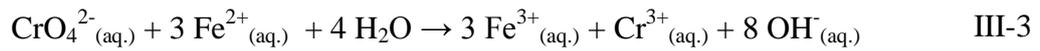
L'effet du pH peut être expliqué par les principales réactions de l'électrocoagulation:



Réduction de Cr(VI) :



À pH acide



À pH neutre ou basique

Réactions de précipitation :



III. 3. 2. 3. Influence de la densité de courant

L'effet de la densité de courant sur le taux d'élimination du chrome(VI) a été étudié. Nous avons effectué une série d'expériences en variant les valeurs du courant appliqué tout en maintenant les autres paramètres constants. Les valeurs de la densité du courant varient de 50 A/m² à 200 A/m², les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure III. 13.

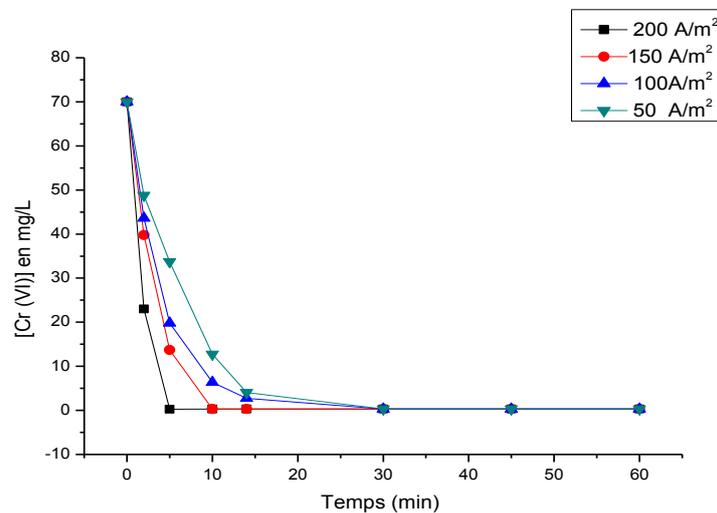


Figure III. 13. Effet de la densité du courant.
pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.

Dans tout processus électrochimiques, la densité de courant est un paramètre très important [117,118].

Les résultats montrent que les taux d'élimination du chrome(VI) atteignent les 100 % dans tous les cas cependant avec des cinétiques sensiblement différentes. Nous remarquons ainsi que la valeur limite en chrome(VI) (0,1 mg/L) est atteinte pour les différentes valeurs de densité de courant. Toutefois, le temps nécessaire d'électrocoagulation t_{EC} pour atteindre cette valeur passe de 30 min à 5 min lorsque la densité de courant augmente de 50 A/m² à 200 A/m². L'augmentation de la densité de courant fait augmenter la vitesse de transport des ions

(loi de Faraday) qui détruit la couche compacte formée à la surface des électrodes et ainsi augmente la quantité d'hydroxyde métallique formé qui jouera le rôle du coagulant [61,119].

III. 3. 2. 4. Influence du nombre d'électrodes

La figure III. 14 représente l'influence du nombre d'électrode sur l'efficacité d'abattement du chrome(VI) dans le cas des électrodes de fer.

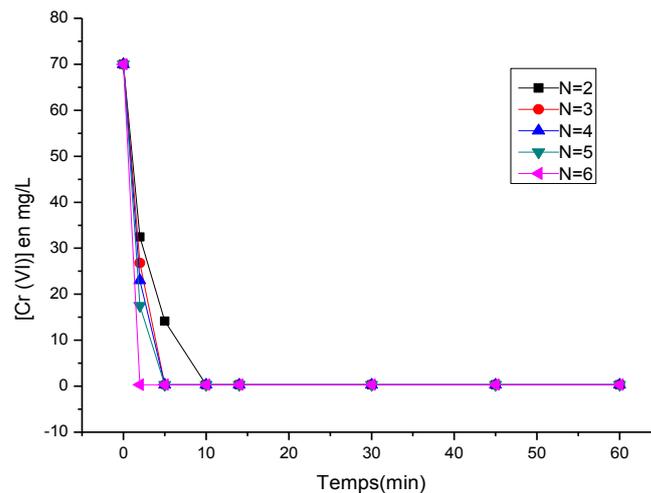


Figure IV. 14. Influence de la variation du nombre d'électrodes.
Densité du courant = 200 A/m², conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH = 3.

Les résultats obtenus montrent que l'addition de nouvelles électrodes apporte un gain appréciable sur la cinétique de l'EC, par exemple l'utilisation de 6 électrodes au lieu de 2 fait réduire le temps d'élimination de chrome(VI) de 10 à 2 min; temps nécessaire pour une élimination totale, cela peut être expliqué par l'augmentation de la surface des électrodes exposées à la solution ainsi la distribution des coagulants est plus importante, ceci se produit sans consommation supplémentaire de courant et donc moins d'énergie consommée.

III. 3. 2. 5. Influence de la distance inter-électrodes

L'influence de la distance inter-électrode sur l'efficacité d'élimination du chrome(VI) a été également étudiée et représentée sur la figure III. 15.

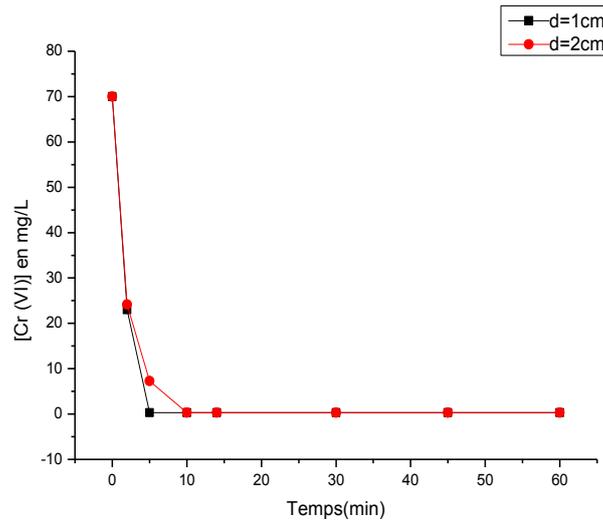


Figure III.15. Effet de la distance inter électrode.
 Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $\text{pH} = 3$, $N = 4$.

Selon les résultats présentés sur la figure III. 15 nous remarquons une très légère diminution de l'efficacité de traitement lorsque la distance inter-électrode passe de 1 à 2 cm et ceci est dû à l'augmentation de la résistance de la solution. En effet plus la distance inter-électrode est grande plus la résistance de la solution est grande selon l'équation (I-28), alors pour une même tension entre les électrodes, l'intensité du courant diminue, ce qui fait diminuer l'efficacité du procédé.

III. 3. 2. 6. Influence des matériaux aux électrodes

Quoique les électrodes en fer apportent des résultats plus appréciables nous avons opéré à une comparaison entre les deux types d'électrodes, le fer et l'aluminium. Les conditions opératoires adoptées et les profils d'élimination obtenus sont reportés sur la figure III. 16.

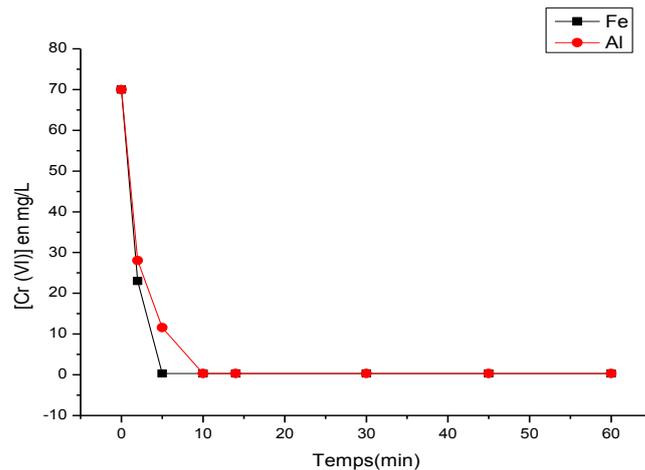
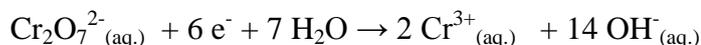


Figure III. 16. Effet des matériaux des électrodes.
 Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, N = 4, conductivité = 2,6 mS/cm.

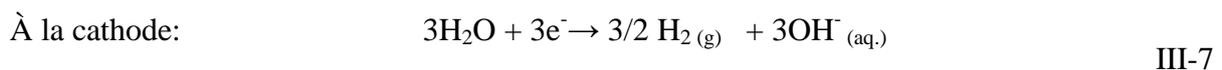
Les résultats présentés sur la figure III. 16 sont meilleurs lorsque des électrodes de fer sont utilisées comparés à ceux obtenus dans le cas des électrodes d'aluminium. En effet pour éliminer 99 % du chrome(VI), seulement 5 minutes sont nécessaires, alors qu'il en faut 10 minutes dans le cas d'une électrode d'aluminium.

L'abattement du chrome(VI), en utilisant les électrodes de fer, est lié à la réduction par l'action des ions Fe²⁺. La première tendance explicative de la prédiction de l'évolution du chrome(VI) est liée à la réduction instantanée entre le chrome(VI) et le Fe(II) pour former le chrome(III) et le Fe(III) [53]. La formation d'hydroxydes métalliques au pH=3 est mieux favorisée, selon le digramme de spéciation de Fe(III), pour la formation des Fe(OH)₃.

Par contre, lorsque les électrodes d'aluminium sont utilisées, les ions du chrome ne sont déstabilisés que par la réaction de réduction électrochimique qui se déroule à la cathode [57]:



Les réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation, en utilisant l'électrode d'aluminium, sont les suivantes:



Les ions Al³⁺ et OH⁻ produits par les réactions d'électrodes, vont réagir pour former l'hydroxyde du fer :



III. 3. 2. 7. Influence de la conductivité

La figure suivante représente l'influence de la salinité sur l'efficacité de l'élimination du chrome (VI) en utilisant des électrodes en fer.

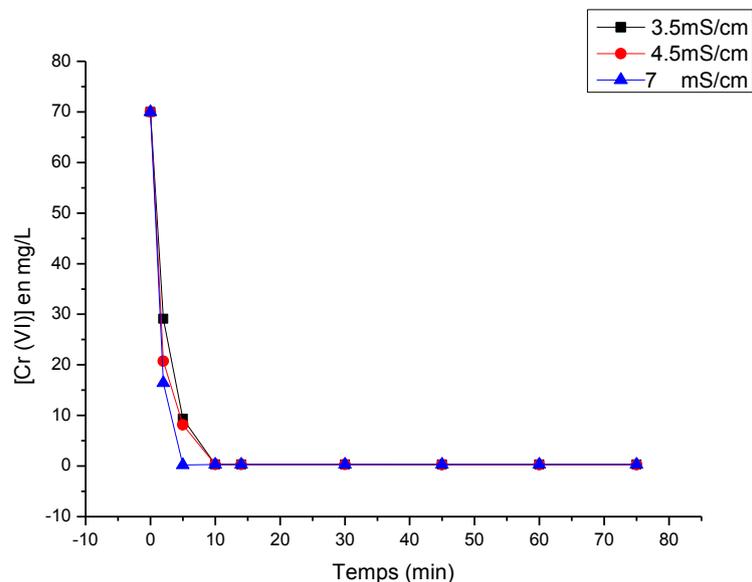


Figure III. 17. Effet de la conductivité (mS/cm).
Densité du courant = 200 A/m², d = 1 cm, pH = 3, N = 4.

D'après les courbes obtenues (figure III. 17), nous observons que la cinétique d'élimination est d'autant plus rapide que la concentration en sels est augmentée. En effet, pour une conductivité de 7 mS/cm le taux d'élimination atteint les 99 % à $t = 5$ min, alors que pour 3,5 et 4,5 mS/cm ce taux est atteint en 10 min d'EC.

Le chlorure de sodium (NaCl) est utilisé pour augmenter la conductivité de l'effluent dans le procédé d'électrocoagulation, ce qui entraîne une diminution de la tension U entre les électrodes pour une densité de courant constante. En effet les ions chlorures évitent une éventuelle passivation ou un dépôt de précipité de carbonate sur la surface des électrodes.

III. 3. 3. Abattement de la demande chimique en oxygène (DCO)

Cette recherche s'est également intéressée à l'étude de l'efficacité d'abattement de la pollution organique. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la variation de la densité de courant et du pH initial sur l'efficacité d'abattement de la pollution organique.

III. 3. 3. 1. Densité de courant

Des essais de traitement de différents effluents ont été conduits avec des électrodes de fer pour des densités de courant variant de 50 à 150 A/m².

La figure III. 18 montre l'évolution de la DCO de l'effluent au cours du traitement.

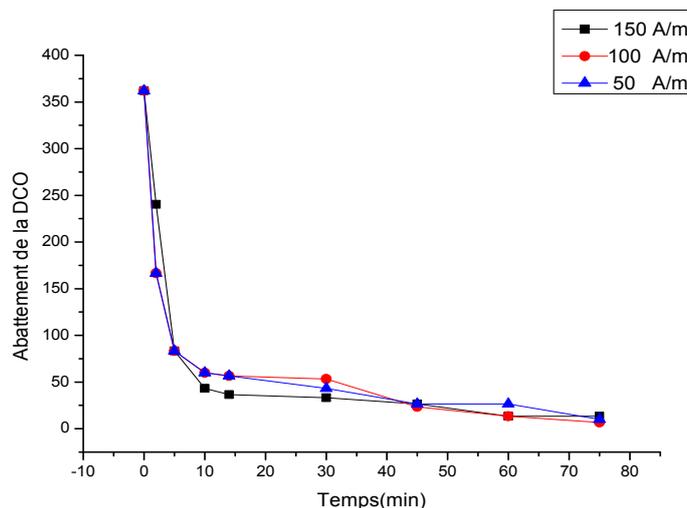


Figure III. 18. Influence de la variation de la densité de courant sur l'abattement de la DCO pour une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99 % d'élimination. [Cr(VI)] = 75 mg/L, d = 1 cm, N = 4, conductivité = 2,6 mS/cm, pH=3.

Les résultats montrent que plus la densité du courant est élevée plus cette réduction est rapide et importante. Pour une densité de courant égale à 50 A/m² l'efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène égale à 96,31 %, cette valeur reste constante pour une densité de courant de 100 A/m² et atteint 98,17 % lorsque la densité du courant est égale à 150 A/m².

La DCO des effluents diminue de façon régulière avec le temps de traitement pour atteindre une valeur résiduelle supérieure à 0. Plus la densité du courant appliquée est élevée et plus cette valeur résiduelle de DCO est atteinte rapidement. La même observation a été relevée dans plusieurs études pour différents types d'effluents [120-122].

III. 3. 3. 2. Variation du pH

La figure III. 19 représente l'évolution de la DCO de l'effluent en fonction du pH des solutions de départ.

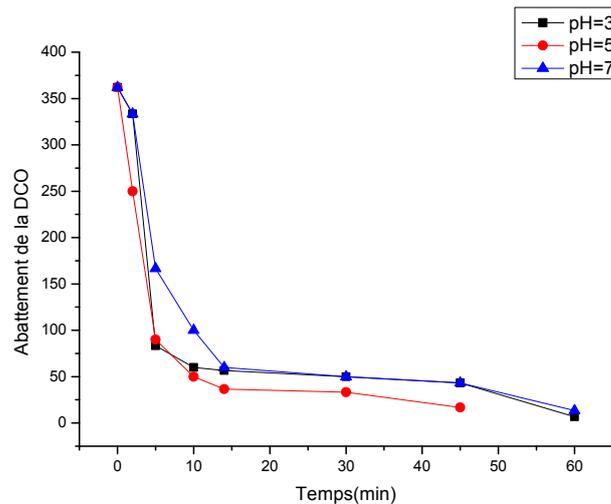


Figure III. 19. Influence de la variation du pH de l'effluent sur l'abattement de la DCO pour une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99% d'élimination.
 $[Cr(VI)] = 75 \text{ mg/L}$, $t = 1 \text{ cm}$, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$, $pH=3$.

Nous remarquons une diminution de la DCO en fonction du pH puis une stabilisation après 15 min d'EC. Le taux d'abattement à un pH égal à 7 et à pH égal 5 respectivement est de 88,03 % et de 90,79 %, à pH égal à 3 le taux d'abattement atteint 95,39 %. La diminution de la DCO en rapport avec le temps d'électrolyse peut être expliquée par l'adsorption des matières organiques sur les floccs de $Fe(OH)_3$ formées in situ.

III. 3. 4. Etude de l'énergie consommée en fonction des différents paramètres

III. 3. 4. 1. Effet de la densité du courant

Dans le but d'identifier une approche pour l'application du processus de l'électrocoagulation à un niveau industriel, il est nécessaire d'établir un rapport prévisible entre la densité du courant et la consommation d'énergie spécifique. La consommation d'énergie spécifique dépend de la tension de cellules et dans ce cas-ci, la consommation d'énergie dépend du potentiel d'équilibre ainsi que les pertes de tension ohmiques dans la cellule [45].

De ce fait nous avons étudié l'effet de la consommation énergétique par gramme de chrome éliminé en fonction de la densité de courant (figure III. 20).

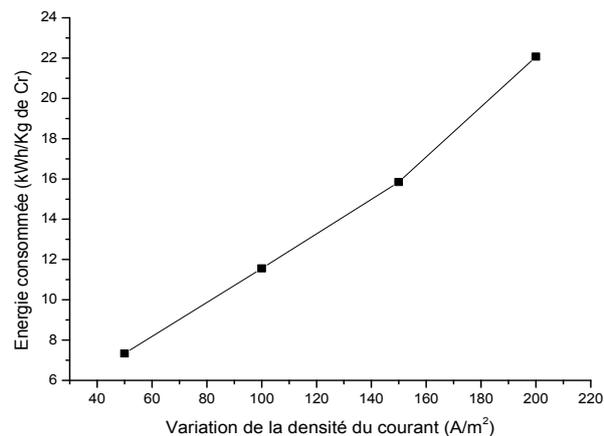


Figure III. 20. Influence de la densité de courant j sur la consommation d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. $pH=3$, conductivité = 2,6 mS/cm $d = 1$ cm, $N = 4$.

Les résultats montrent que l'énergie consommée augmente lorsque la densité du courant varie de 50 A/m² à 200 A/m². La consommation d'énergie au cours de l'électrocoagulation varie en fonction des trois paramètres U , I et t , donc une densité de courant plus élevée correspond à une valeur d'énergie la plus élevée. D'autre part une densité de courant élevée provoque une passivation de la cathode par réduction, elle conduit à une consommation élevée de l'énergie par effet joule. Il serait donc intéressant de travailler à des densités de courant peu élevées.

III. 3. 4. 2. Nombre d'électrodes

La figure suivante représente l'influence du nombre d'électrodes N sur la consommation énergétique lorsque des électrodes de fer sont utilisées.

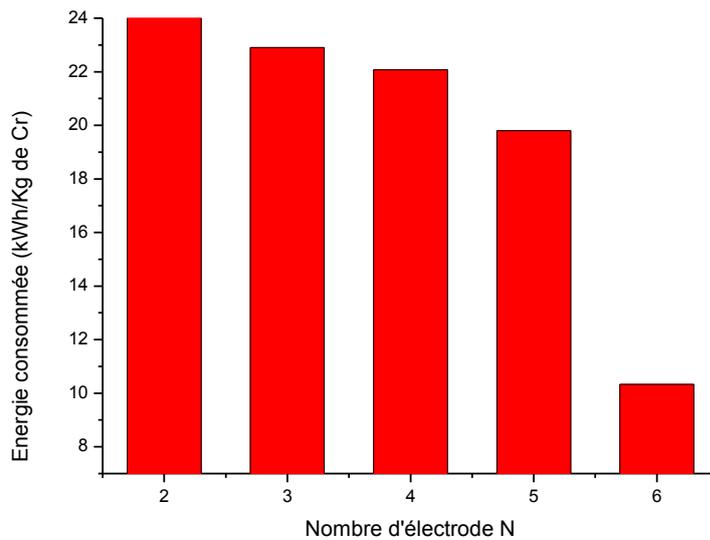


Figure III. 21. Influence du nombre d'électrodes sur la consommation d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. pH = 3, conductivité = 2,6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4, j = 200 A/m²

La figure III. 21 montre que l'énergie consommée diminue lorsque le nombre d'électrode augmente. Les valeurs de l'énergie consommée sont, respectivement, de 24 kWh/Kg et 10 kWh/Kg pour un nombre d'électrode variant de 6 à 2.

III. 3. 4. 3. Effet de la teneur initial en Cr(VI)

Nous avons aussi étudié l'effet de la concentration initiale en chrome sur les valeurs de l'énergie consommée. Les résultats présentés sur la figure III. 22 montrent que l'énergie consommée diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome(VI). En effet, la valeur de l'énergie consommée passe de 22,07 à 6,05 KWh/Kg lorsque la valeur de la concentration varie de 70 mg/L à 1797 mg/L.

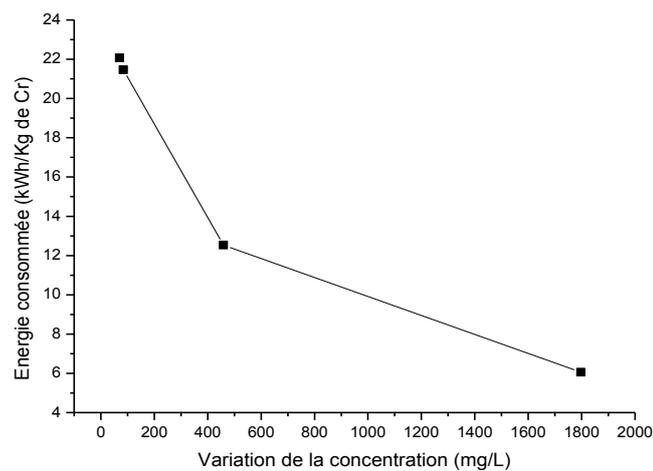


Figure III. 22. Influence de la variation de la concentration initiale en chrome sur la consommation d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. $pH = 3$, conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $d = 1 \text{ cm}$, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$.

III. 3. 4. 4. Effet du pH

La figure III. 23 présente l'influence de la variation du pH sur la consommation d'énergie spécifique, ces résultats montrent qu'aux faibles pH l'élimination du chrome(VI) se fait d'une manière très efficace, au cours de traitement, l'énergie consommée augmente en fonction du pH.

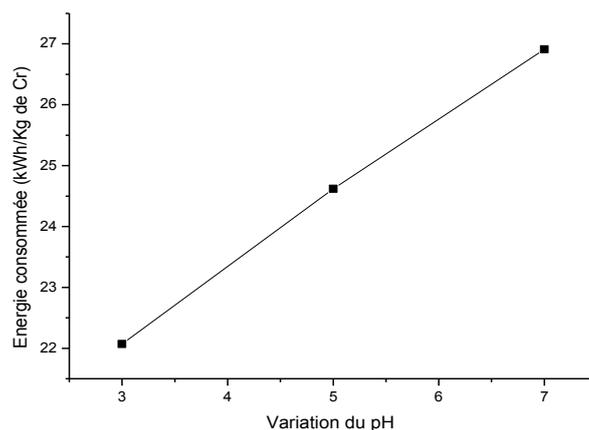


Figure III. 23. Influence de la variation du pH sur la consommation d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. Conductivité = $2,6 \text{ mS/cm}$, $d = 1 \text{ cm}$, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$.

III. 3. 4. 5. Effet de la distance inter-électrode

Nous avons également étudié l'influence de la distance inter-électrode sur l'énergie consommée, les résultats sont représentés sur la figure III. 24 sous forme d'histogrammes.

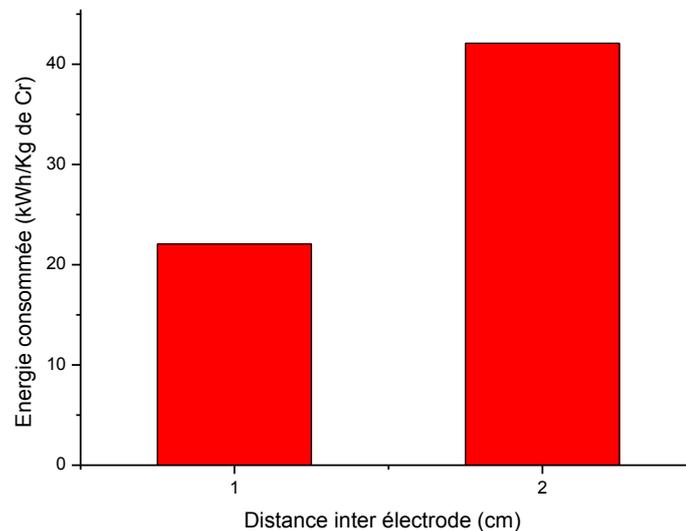


Figure III. 24. Effet de la distance inter-électrode sur l'énergie consommée. Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, conductivité = 2,6 mS/cm, N = 4.

Les résultats montrent que l'énergie consommée est plus élevée lorsque la distance entre les deux électrodes est égale à 2 cm. Il est donc intéressant de travailler avec de petites distances afin de minimiser la consommation d'énergie. Cependant, une faible distance peut gêner le transport et la suspension des particules solides.

III. 3. 4. 6. Effet du matériau aux électrodes

D'autre part, nous avons calculé l'énergie consommée pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90% d'élimination par les deux matériaux d'électrodes, l'aluminium et le fer (figure III. 25), nous remarquons que l'énergie consommée est plus élevée dans le cas des électrodes d'aluminium que dans le cas des électrodes de fer.

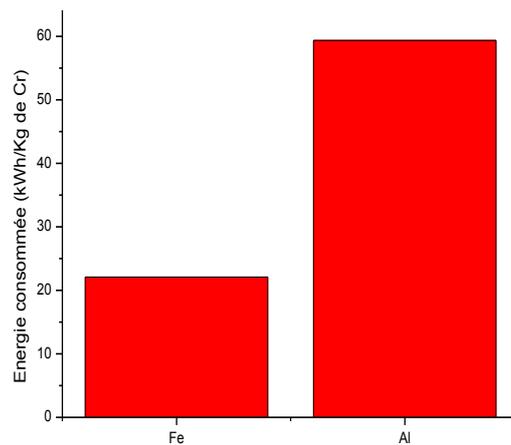


Figure III. 25. Effet des matériaux aux électrodes sur l'énergie consommée.
Densité du courant = 200 A/m², pH = 3, N = 4.

Les résultats observés montre que le procédé d'EC pourrait être un traitement approprié pour les eaux usées car il fournit une efficacité d'élimination élevée du polluant avec une consommation d'énergie modérée, en particulier dans le cas des électrodes en fer.

III. 3. 4. 7. Effet de la conductivité de l'effluent

Le calcul de l'énergie consommée en fonction de la salinité est représentée sur la figure III. 26.

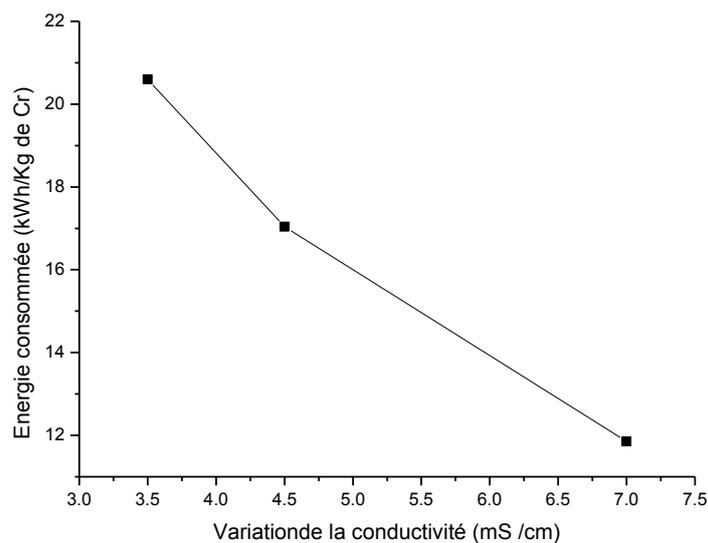


Figure III. 26. Influence de la variation de la salinité de l'effluent sur la consommation d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.
pH=3, d = 1 cm, N= 4, j = 200 A/m².

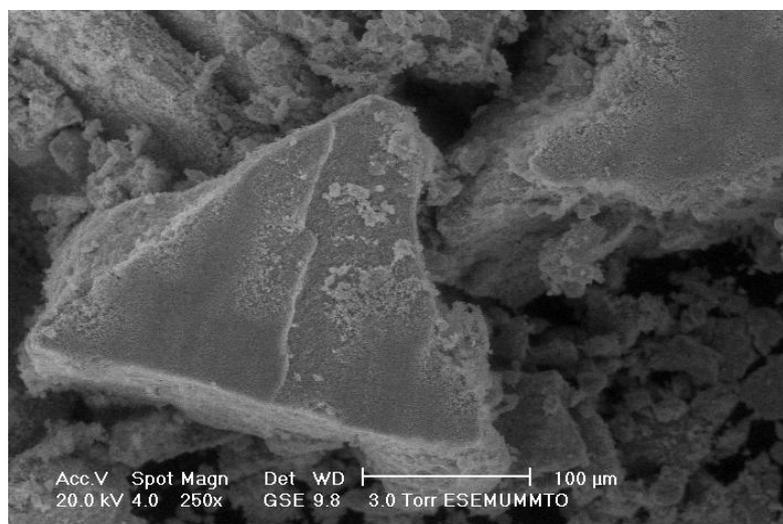
L'addition de NaCl augmente la conductivité du milieu, en effet la présence des ions chlorures réduit au minimum la consommation d'énergie, empêche la passivation de l'anode de fer et catalyse la dissolution du matériel d'électrode par le phénomène de corrosion ce qui améliore l'efficacité d'EC par l'augmentation de la concentration du coagulant disponible.

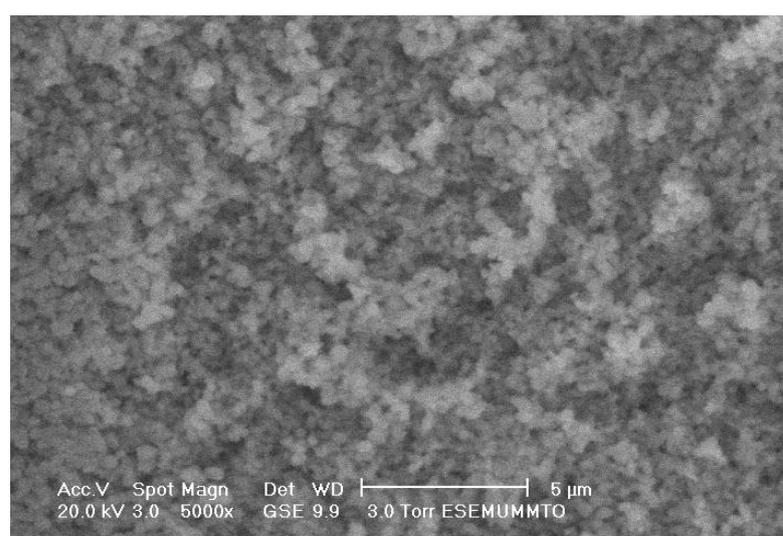
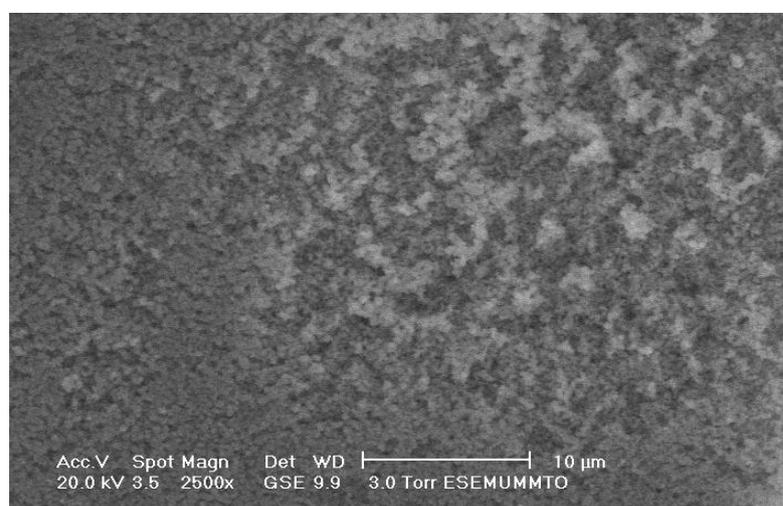
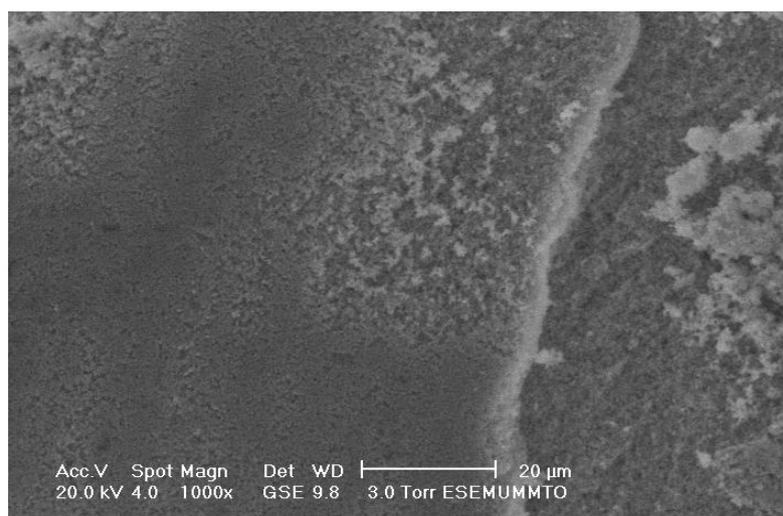
L'ajout de sel (NaCl) est bénéfique en termes de consommation d'énergie (figure III. 26), l'énergie consommée diminue en augmentant la conductivité de l'effluent, mais en revanche nous avons remarqué une surconsommation des électrodes de fer par corrosion. Pour cette raison nous avons fixé la conductivité à une valeur de 2,6 mS/cm, une valeur qui semble optimale en termes de consommation d'énergie ainsi qu'en termes de prévention de la dissolution rapide des électrodes [53].

III. 4. Caractérisation des floes récupérés par microscope électronique à balayage (MEB)

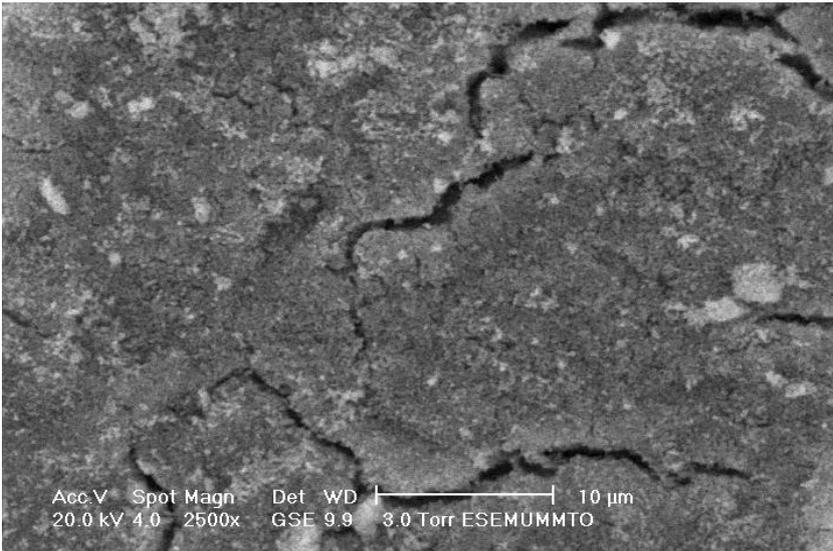
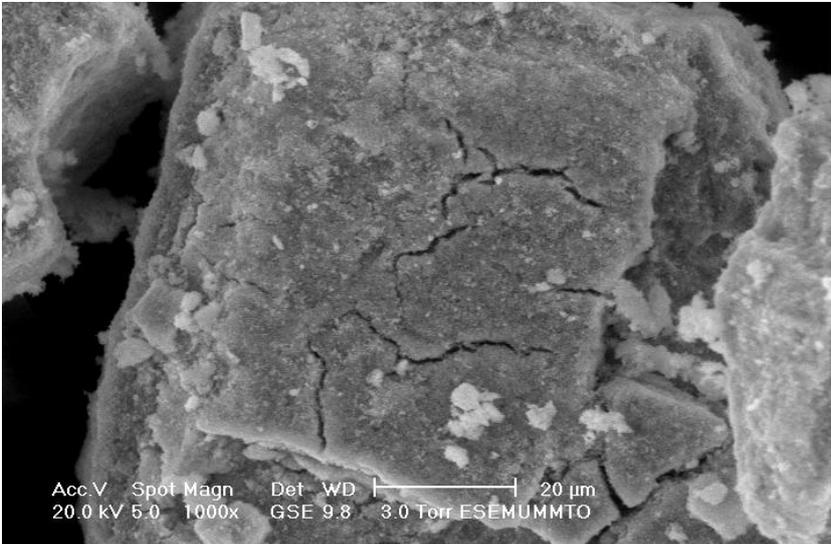
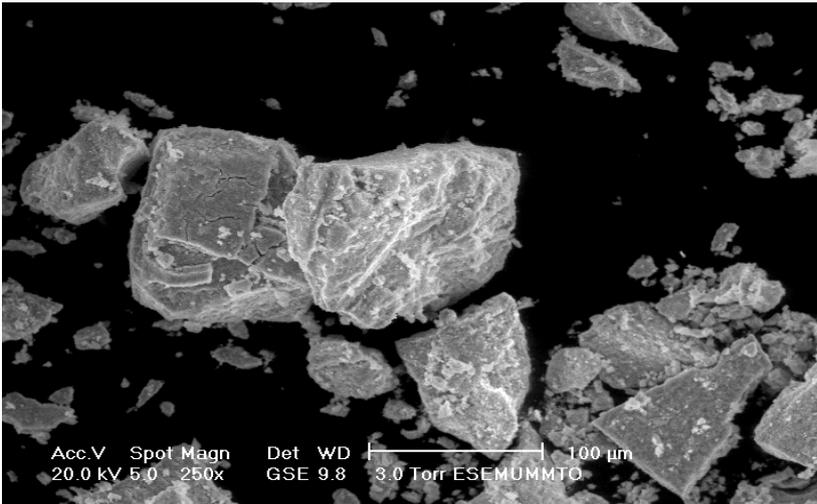
Au cours de cette étude, nous avons fait une caractérisation et une mesure de la masse des floes formés pendant l'électrocoagulation. Le contenu du réacteur (3 L) a totalement été filtré immédiatement après l'arrêt de l'électrocoagulation à l'aide d'un filtre en cellulose de 0,2 μm .

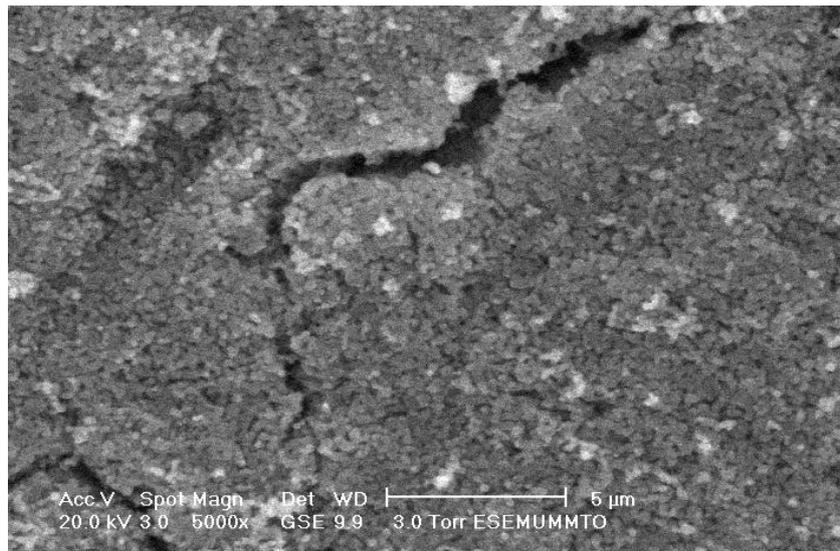
La boue ainsi récupérée sur le filtre est placée dans une étuve à 80 °C pendant 3 heures, durée jugée suffisante pour sécher totalement les floes filtrés puis calcinés à 900 °C pendant 2 heures. Les floes, ainsi récupérés, ont fait l'objet d'une visualisation par microscope électronique à balayage (MEB) afin d'évaluer les caractéristiques structurales de la boue générée. Les figures III. 27 et III. 28 représentent la morphologie du précipité produit par le procédé d'électrocoagulation. Les agrégats formés n'ont pas une structure bien définie.





Figure(s) III. 27. Visualisation des floccs récupérés par MEB après 60 min d'EC pour une conductivité de 4,5 mS/cm.





Figure(s) III. 28. Visualisation des floccs récupérés par MEB après 60 min d'EC pour un nombre d'électrode de 5.

III. 4. Conclusion

Cette étude a permis de démontrer l'efficacité de l'électrocoagulation dans le traitement d'effluents industriels chargés en ions métalliques et en matière organique.

Le taux d'élimination du chrome(VI) par le procédé d'électrocoagulation atteint 100 % d'efficacité aux conditions optimales. Des variations physico-chimiques dans l'effluent ont été observées (augmentation du pH, fortes concentrations en fer résiduelle, production de boues). De plus, l'électroflottation est également observée durant le traitement qui favorise l'accumulation des matières en suspension (MES) et d'autres constituants à la surface ce qui facilite leur récupération.

Les coûts de fonctionnement du procédé de l'électrocoagulation peuvent inclure les coûts des électrodes, de l'énergie électrique, des produits chimiques, de la maintenance et la gestion des boues. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'étude de la dépense en énergie spécifique, l'étude a montré que l'utilisation des électrodes de fer est beaucoup plus favorable, l'énergie spécifique est estimée d'environ 22,07 KWh/kg contre 59,34 KWh/kg de chrome dans le cas des électrodes en aluminium. Pour des concentrations faibles en chrome(VI) l'énergie consommée est égale à 22,07 KWh/kg, cette valeur atteint 6,05 KWh/kg pour une concentration plus élevée en chrome(VI).

Des études sur l'influence de la distance inter-électrode et le nombre d'électrode nous ont permis d'obtenir une meilleure efficacité d'élimination du chrome(VI) lorsque la distance inter électrode est égale à 1 cm et le nombre d'électrodes est de 6.

Les conditions optimales du procédé d'électrocoagulation sont résumés comme suit : de meilleurs abattements du chrome(VI) ont été marqués pour des densités de courant élevées ($j = 200 \text{ A/m}^2$), un pH initial égale à 3 et une conductivité optimale estimée aux environs de 2,6 mS/cm; ces paramètres diminuent le temps de traitement ainsi que l'énergie consommée.

À l'issu de ce travail, nous avons finalisé cette étude par une caractérisation des boues récupérées qui ont fait l'objet d'une visualisation par microscope électronique à balayage (MEB).

CHAPITRE IV

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE ET TRANSPORT

DU CHROME À TRAVERS UNE

MEMBRANE POLYMERE

PLASTIFIÉE(MPP)

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHYQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. Guo, Yinghui Liu, Chao Zhang, Ji Chen, *J. Membr. Sci.*, 372 (2011) 314-321.
- [2] Yang Xiu-yun, Zhang Jian-ping, Guo Lin, Zhao He, Zhang Yang, Chen Ji, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 22 (2012) 3126-3130.
- [3] Yi Wang, Dongfang Liu, Jianbo Lu, Jian Huang. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 481 (2015) 133-142.
- [4] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, (1998) 1765-1766.
- [5] V. M. Egorov, Dmitry I. Djigailo, Dmitry S. Momotenko, Denis V. Chernyshov, Irina I. Torocheshnikova, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, *Talanta*, 80 (2010) 1177-1182.
- [6] B. Pospiech, *J. Solution Chem.*, 44 (2015) 2431-2447.
- [7] E. Rodríguez de San Miguel, Xóchitl Vital, Josefina de Gyves, *Journal of Hazardous Materials*, 273 (2014) 253-262.
- [8] Risikesh Thakur, G. D. Sharma, B. S. Dwivedi, S. K. Khatik, *Jr. of Industrial Pollution Control*, 23 (2) (2007) 209-215.
- [9] Eleni Vaiopoulou, Petros Gikas, A review, *Water Research*, 46 (2012) 549-570.
- [10] M. E. Losi, C. Amrhein, W. T. Frankenberger Jr, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (1994) 1727-1735.
- [11] Leticia Torres Rodríguez, Juan Manuel Vargas Morales, Juan F. Cárdenas-González, María de Guadalupe Moctezuma-Zárate, *International Journal of Applied Science and Technology*, 5(2015) 45-52.
- [12] T. Henderson, *Enviro. and Infrastructure*, 32(1994)477-486.
- [13] Christopher Oze, Scott Fendorf Dennis K. Bird, Robert G. Coleman, *American J. of Sci.*, Vol. 304(2004) 67-101.
- [14] Jeanne Mager Stellman, *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, International Labour Organization, Volume 2 (2000) 2000-4838.
- [15] J. M. Zachara, C. C. Ainsworth, C. E. Cowan, C.T. Resch, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53(1989) 418-428.
- [16] D. Rai, J. M. Zachara, Palo Alto, CA, Electric Power Research Institute, (1988).

- [17] E. Nieboer, A. A. Jusys, Biologic chemistry of chromium. In: Nriagu J.O., Nieboer E. (Eds.), Chromium in natural and human environments. John Wiley & Sons, New York, (1988) 21-81.
- [18] C. F. Jr. Baes, R. E. Messmer, The hydrolysis of cations. John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [19] P. Pascal, Combinaison du chrome avec l'oxygène. In : P. Pascal, Chrome, complexes du chrome, Molybdène-Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Paris : Masson, (1959) 167-310.
- [20] E. E. Cary, Chromium in air, soils and natural waters. In: S. Langard (ed) Biological and environmental aspects of chromium. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, (1982) 49-64.
- [21] D. Rai, J. M. Zachara, L. E. Eary, D. C. Girvin, D. A. Moore, C. T. Resch, B. M. Sass, R. L. Schmidt, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, EA-4544(1986).
- [22] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza Tavera, S. Avudainayagam, Environment International, 31 (2005)739-753.
- [23] F.T. Davies, J. D. Puryear, R. J. Newton, J. N. Egilla, J. A. S. Grossi, Mycorrhizal fungi, J. Plant Nutr., 25 (2002) 2389-2407.
- [24] H. Horitsu, Satoushi Futo, Yoshimi Miyazawa, Shusuke Ogai, Keiichi Kawai, Agric. Biol. Chern., 51 (9) (1987) 2417-2420.
- [25] A. Leonard, R. R. Lauwerys, Hazard Assessment of Chemicals, Volume 7(1980) 1990-340.
- [26] I. Y. R. Adamson, D. H. Bowden, 1978 in: Concepts In Inhalation Toxicology Par Roger O. McClellan.
- [27] Norseth Tor, Enviro. Health persp, 40 (1981)121-130.
- [28] E. Otabbong, Plant and Soil, 123(1990)89-93.
- [29] D. G. Barceloux, Clinical Toxicology, 37(2) (1999)173-194.
- [30] L. Mitiche, Extraction et transport a travers une membrane liquide du chrome hexavalent a l'aide de ligands organophosphorés et de polyéthers, (2002).
- [31] A. O. Camargo, B. C. Okeke, F. M. Bento, W. T. Frankenberger, Biorem. J., 8 (2004) 23-30.
- [32] Attimodde Girirajanna Devi Prasad, Mohammed Abdulsalam Abdullah, BioResources, 5(2), (2010) 838-853.
- [33] A. Ünsal, K. Elif, T. Sevilay, A. Zümriye, Chem. Eng. Comm., 191 (2004) 1589-1605.

- [34] S. Babel, Tonni Agustiono Kurniawan, *Journal of Hazardous Materials*, B97 (2003) 219-243.
- [35] Yaşar Andelib Aydın, *Chemical Engineering Journal*, 151(2009) 188-194.
- [36] S. S. Baral, Surendra N. Das, Pradip Rath, Gautam R. Chaudhury, *Biochemical Engineering Journal*, 34 (2007) 69-75.
- [37] W. Jianlong, Zhan Xinmin, Qian Yi , *J. Environ. Sci. Health*, A35 (7) (2000)1211-1230.
- [38] Maria J. Rivero, Oscar Primo, M. Inmaculada Ortiz, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (2004) 0268-2575.
- [39] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, T. M. Aminabhavi, *Desalination*, 217 (2007) 181-190.
- [40] P. Debillemont, *Eaux résiduelles : Traitements biologiques et physicochimiques, récents progrès en génie des procédés*, 10(1996)126-136.
- [41] G. Chen, *Separation and Purification Technology*, 38 (2004) 11-41.
- [42] P. K. Holt, Geoffrey W. Barton, Cynthia A. Mitchell, *Chemosphere*, 59 (2005) 355-367.
- [43] A. Akyol, *Desalination*, 285(2012) 91-99.
- [44] Ali Saiba, Kourdali Sidali, *Sciences technologiques et développement, ANDRU, Vol.II* (2011) 185-194.
- [45] C. Escobar, C. Soto-Salazar, M. I. Tora, *J. Environ. Manage*, 81 (2006) 384-391.
- [46] D. Ghosh, C. R. Medhi, M. K. Purkait, *Chemosphere*, 73 (2008) 1393-1400.
- [47] V. Khandegar, Anil K. Saroha, *Journal of Environmental Management*, 128 (2013) 949-963.
- [48] B. Merzouk, B. Gourichb, A. Sekkic, K. Madanid, M. Chibaned, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 215-222.
- [49] M. Kobya, E. Demirbas, N. U. Parlak, S. Yigit, *Environ. Technol.*, 31 (2010)1471-1481.
- [50] M. Kobya, F. Ulu, U. Gebologlu, E. Demirbas, M. S. Oncel, *Sep. Purif. Technol.*, 77(2011) 283-293.
- [51] N. Mameri, H. Lounici , D. Belhocine, H. Grib, D. L. Piron, Y. Yahiat, *Separation and Purification Technology*, 24 (2001) 113-119.
- [52] S. Zodi, Olivier Potier, François Lapicque, Jean-Pierre Leclerc, *Desalination*, 261 (2010) 186-190.
- [53] I. Zongo, Jean-Pierre Leclerc, Hama Amadou Maiga, Joseph Wethe, Francois Lapicque, *Separation and Purification Technology*, 66 (2009) 159-166.

- [54] K. Cheballah, Amar Sahmoune, Karima Messaoudi, Nadjib Drouiche,, Hakim Lounici, *Chemical Engineering and Processing*, 96 (2015) 94-99.
- [55] Y. Meas, Jose A. Ramirez, Mario A. Villalon, Thomas W. Chapman, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8165-8171.
- [56] S. S. Hamdan, Muftah H. El-Naas, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 2775-2781.
- [57] Muftah H. El-Naas, Shaima S. Hamdan, *Journal of Water Process Engineering*, 4 (2014) 25-30.
- [58] O. Bouaouine, F. Khalil, H. Chtioui, H. Zaitan, A. Harrach. *Journal*, 23 (2015) 53-67.
- [59] Gerson de Freitas Silva Valente, Regina Célia Santos Mendonça, José Antônio Marques Pereira, *Ciencia Rural*, 45 (2015)1713-1719.
- [60] Mohammad Y. A. Mollah, Paul Morkovsky, Jewel A. G. Gomesc, Mehmet Kesmez, Jose Parga, David L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials*, B114 (2004) 199-210.
- [61] P. K. Holt, Geoffrey W. Barton, Mary Wark, Cynthia A. Mitchell, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 211 (2002) 233-248.
- [62] I. Heidmann, Wolfgang Calmano, *Separation and Purification Technology*, 61(2008) 15-21.
- [63] M. Yousuf A. Mollah, Robert Schennach, Jose R. Parga, David L. Cocke, *Journal of Hazardous Materials*, B84 (2001) 29-41.
- [64] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. M. Kocakerim, *J. Hazard. Mater.*, (2007).
- [65] F. Ilhan, Ugur Kurt, Omer Apaydin, M. Talha Gonullu, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 381-389.
- [66] I. Ayhan Sengil, Mahmut ˆozacar, *Journal of Hazardous Materials*, B137 (2006) 1197-1205.
- [67] B. Merzouk, B. Gourich, A. Sekki, K. Madani, M. Chibane, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 215-222.
- [68] N. Mameri, A. R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, *Wat. Res.*, 32(1998) 1604 ±1612.
- [69] X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, *Chem. Eng. Sci.*, 57(2002) 2449–2455.
- [70] Berthelot, Jungfleisch et nerst in: *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*, Jan Rydberg, (2004).
- [71] Mousavi S. A. Rad, S. A. Mirbagheri, T. Mohammadi, *Wor. Aca. Sci. Eng. Tech.*, 57 (2009) 348-352.

- [72] J. Yoon, G. Amy, J. Chung, J. Sohn, Y. Yoon, *Chemosphere*, 77 (2009) 228-235.
- [73] Manpreet S. B, Akepati S. R, Ashwani K. T. J. *Hazard. Mater.*, 172 (2009) 839-846.
- [74] L. Boyadzhiev, Z. Lazarova, "Liquid membranes" in "Membranes Separations Technology", R. D. Noble, S. A. Stern, Elsevier Science, (1995) 283- 352.
- [75] M. E. Vilt, W. S. W. Ho, *Liquid Membranes*, (2010).
- [76] M. Ehtash, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, (2011) 80-106.
- [77] T. Gumi, Maria Oleinikova, Cristina Palet, Manuel Valiente, Maria Muñoz, *Analytica Chimica Acta*, 408 (2000) 65-74.
- [78] A. A. Bhandare, A. P. Argekar, *Journal of Membrane Science*, 201 (2002) 233-237.
- [79] Pawel-Dz'yguel, Piotr P. Wieczorek, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, (2010) 73-139.
- [80] C. Fontàs, Rafik Tayeb, Sophie Tingry, Manuela Hidalgo, Patrick Seta, *Journal of Membrane Science*, 263 (2005) 96-102.
- [81] A. M. Neplenbroek, D. Bargeman, C. A. Smolders, *Journal of Membrane Science*, 67 (1992) 149-165.
- [82] Long D. Nghiem, Patrick Mornane, Ian D. Potter, Jilska M. Perera, Robert W. Cattrall., Spas D. Kolev, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 7-41.
- [83] J. S. Gardner, J. D. Walker, John D. Lamb, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 87-93.
- [84] J. K. Sears, J. R. Darby, *Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, (1982) 1174.
- [85] M. Sugiura, *Separation Science and Technology*, 27(2) (1992) 269-276.
- [86] A. Gherrou, Hacene Kerdjoudj, Raffaele Molinari, Patrick Seta, *Materials Science and Engineering*, C 25 (2005) 436-443.
- [87] C. A. Kozlowski, Wladyslaw Walkowiak, *Separation Science and Technology*, 39 (13) (2004) 3127-3141.
- [88] C. A. Kozlowski, Wladyslaw Walkowiak, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) 143-150.
- [89] Prasanta K. Mohapatra, Priyanath N. Pathak, Anup Kelkarz, Vijay K. Manchanda, *New. J. Chem.*, 28 (2004)1004-1009.

- [90] Y. M. Scindia, A. K. Pandey, A. V. R. Reddy, S. B. Manohar, *Anal. Chem.*, 74 (2002) 4204-4212.
- [91] Ionic Liquids, *ChemFiles*, 6 (2006) number 9.
- [92] D. S. Flett, *Journal of Organometallic Chemistry*, 690 (2005) 2426-2438.
- [93] P. K. Mohapatra, D. S. Lakshmi, A. Bhattacharyya, V. K. Manchanda, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 472-479.
- [94] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, *Journal of Membrane Science*, 228 (2004) 149-157.
- [95] J. Haddaoui, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes couronnes diamides en conformation cône vis-à-vis des cations alcalins, (2004).
- [96] M. F. Paugam, J. Bufe, *Journal of Membrane Science*, 147 (1998) 207±215.
- [97] Kimberly M. White, Bradley D. Smith, Peter J. Duggan, Sarah L. Sheahan, Edward M. Tyndall, *Journal of Membrane Science*, 194 (2001) 165-175.
- [98] V. M. Egorov, Svetlana V. Smirnova, Igor V. Pletnev, *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 710-715.
- [99] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2523-2529.
- [100] J. M. Reyna-González, A. A. J. Torriero, A. I. Siriwardana, I. M. Burgar, A. M. Bond, *Anal. Chem.*, 82 (2010) 7691-7698.
- [101] P. K. Mohapatra, A. Sengupta, M. Iqbal, J. Huskens, W. Verboom, *Chem. Eur. J.*, 19(2013) 3230-3238.
- [102] S. V. Smirnova, T. O. Samarina, I. V. Pletnev, *The Royal Society of Chemistry*, (2015).
- [103] R. S. Kalb, M. J. Kotchan, *Aldrich ChemFiles*, 5 (6) (2005).
- [104] D. Kogelnig, A. Stojanovic, M. Galanski, M. Groessl, F. Jirsa, R. Krachler, B. K. Keppler, *Tetrahedron Lett.*, 49(2008) 2782-2785.
- [105] X. Sun, Y. Ji, F. Hu, B. He, J. Chen, D. Li, *Talanta*, 81(2010) 1877-1883.
- [106] A. Rout, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. V. Rao, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 29 (2011) 602-618.
- [107] Raquel Güell, Enriqueta Anticó, Spas D. Kolev, Juana Benavente, Victòria Salvadó, Clàudia Fontàs, *Journal of Membrane Science*, 383 (2011) 88-95.
- [108] Masaaki Sugiura, Masayoshi Kikkawa, *Separation Science and Technology*, 22(11) (1987) 2263-2268.

- [109] M. Zaid, N. Bellakhal, *Journal of Hazardous Materials*, 163(2009) 995-1000.
- [110] Henri Paqueton, Jacky Ruste, *Techniques de l'Ingénieur, Microscopie électronique à balayage, principe et équipement.*
- [111] M. G. Arroyo, V. Pérez-Herranz, M. T. Montañés, J. García-Antón, J. L. Guiñón, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 1127-1133.
- [112] J. Ge, Jiuhui Qu, Pengju Lei, Huijuan Liu, *Separation and Purification Technology*, 36 (2004) 33-39.
- [113] K. Dermentzis, Achilleas Christoforidis, Evgenia Valsamidou, *International Journal of Environmental Sciences*, 1(5) (2011).
- [114] E. A. Vik, D. A. Carlson, A. S. Eikum, E. T. Gjessing, *Electrocoagulation for potable water*, *Water research*, 18(1984) 1355-1360.
- [115] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris-Wery, H. F. Ayedi, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 983-991.
- [116] W. W. Eckenfelder, *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill Book Co., New York (1984).
- [117] M. Kobya, E. Demirbas, *Journal of Water Process Engineering*, 8 (2015) 64-74.
- [118] G. Mouedhen, M. Feki, M. De Petris Wery, H. F. Ayedi, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 124-135.
- [119] N. K. Khosla, S. Venkatachalam, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991) 986-990.
- [120] N. Danishvar, H. Ashassi-Sorkhabi, A. Tizpar, *Separation and purification Technologie*, 31(2003)153-162.
- [121] M. Kobya, M. Bayramogli, M. ayvaz, *Journal of Hazardous Materials*, 148(2007) 311-318.
- [122] R. R. Babu, N. S. Bhadrinarayana, K. M. M. S. Anantharaman, *Journal of university of chemical technologie & metallurgy*, 42 (2007) 201-206.
- [123] M. I. Vázquez, V. Romero, C. Fontàs, E. Anticó, J. Benavente, *Journal of Membrane Science*, 455(2014)312-319.
- [124] B. Pospiech. *Hydrometallurgy*, 154 (2015) 88-94.
- [125] Lin Guo, Jianping Zhang, Dongli Zhang, Yinghui Liu, Yuefeng Deng, Ji Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 2714-2722.
- [126] Claudia Fontàs, Rafik Tayeb, Mahmoud Dhahbi, Emmanuelle Gaudichet, Francette ThomINETTE, Pascale Roy, Karine Steenkeste, Marie-Pierre Fontaine-Aupart, Sophie

Tingry, Emmanuel Tronel-Peyroz, Patrick Seta, *Journal of Membrane Science*, 290 (2007) 62-72.

[127] S. Martfnez, A. Sastre, F. J. Alguacil, *Hydrometallurgy*, 46 (1997) 205-214.

[128] M. A. A. Peres, L. Peres Martin, J. C. Quintana, M. Yazdani-Pedram, *Sens. Actuators, B* 89 (2003) 262-268.

[129] J. Konczyk, C. Kozłowski, W. Walkowiak, *Desalination*, 263 (2010) 211-216.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

FIGURES

Figure I. 1. Diagramme potentiel-pH du chrome.	8
Figure I. 2. Principe du procédé d'électrocoagulation.	13
Figure I. 3. Diagramme de spéciation de Fe(III) en fonction de pH.	16
Figure I. 4. Diagrammes de prédominance des espèces d'aluminium et effet du pH	17
Figure I. 5. Différents modes de connexion.	19
Figure I. 6. Circuits électriques associés aux différents modes de connexion.	19
Figure I. 7. Schéma du procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée.	29
Figure I. 8. Exemple de membranes liquides supportées. a) la phase organique introduite dans des pores d'un support solide. b) la phase organique comprise entre deux supports solides poreux.	30
Figure I. 9. Représentation schématique du principe du co-transport.	32
Figure I. 10. Représentation schématique du principe du contre-transport.	32
Figure I. 11. Mécanisme de transport à travers une MPP (à sites fixes)	37
Figure I. 12. Mécanisme de transport à travers une MPP (saut de site mobile)	37
Figure II. 1. Formule chimique de Trioctylmethylammonium salicylate, (TOMAS), [TOMA][Sal].	40-41
Figure II. 2. Formule chimique de trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (CYPHOS IL 101).	41
Figure II. 3. Formule chimique de 2-Nitrophenyl octyl ether (C ₁₄ H ₂₁ NO ₃).	42

Figure II. 4. Formule chimique de Triacétate de cellulose (TAC).	43
Figure II. 5. Cellule de transport classique « conventionnelle ».	45
Figure II.6. Schéma du dispositif d'étude du transport d'ion métallique à travers une MPP.	45
Figure II. 7. Dispositif expérimental d'une unité d'électrocoagulation	47
Figure II. 8. Instruments de base d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA).	50
Figure II. 9. Principe du spectromètre UV-Visible.	52
Figure II. 10. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	53
Figure III. 1. Evolution du pH de l'effluent au cours de traitement en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2.6 mS/cm.	56
Figure III. 2. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.	57
Figure III. 3. Evolution de pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, N = 4.	57
Figure III. 4. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm, d = 1 cm, pH=3.	58
Figure III. 5. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm, pH = 3, N = 4.	58
Figure III. 6. Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , d = 1 cm, pH = 3, N = 4.	59

- Figure III. 7.** Evolution du pH au cours de traitement de l'effluent en utilisant des électrodes de fer. Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm , N = 4. **59**
- Figure III. 8.** Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent. Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2.6 mS/cm . **60**
- Figure III. 9.** Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent. pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm , d = 1 cm, N = 4. **61**
- Figure III. 10.** Evolution de la tension au cours de traitement de l'effluent avec une électrode de fer et d'aluminium. Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm , N = 4, d = 1 cm. **61**
- Figure III. 11.** Influence de la variation de la concentration en Cr(VI). Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, N = 4, d = 1 cm, conductivité = 2.6 mS/cm . **62**
- Figure III. 12.** Effet de la variation du pH. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm , d = 1 cm, N = 4. **63**
- Figure III. 13.** Effet de la densité du courant. pH = 3, conductivité = 2.6 mS/cm , d = 1 cm, N = 4. **64**
- Figure III. 14.** Influence de la variation du nombre d'électrodes. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm , d = 1 cm, pH = 3. **65**
- Figure III. 15.** Effet de la distance inter électrode. Densité du courant = 200 A/m^2 , conductivité = 2.6 mS/cm , pH = 3, N = 4. **66**
- Figure III. 16.** Effet des matériaux des électrodes. Densité du courant = 200 A/m^2 , pH = 3, N = 4, conductivité = 2.6 mS/cm . **67**
- Figure III. 17.** Effet de la conductivité (mS/cm). Densité du courant = 200 A/m^2 , d = 1 cm, pH = 3, N = 4. **68**
- Figure III. 18.** Influence de la variation de la densité de courant sur l'abattement de le DCO pour une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99 % d'élimination. [Cr(VI)] = **69**

75 mg/L, $d = 1$ cm, $N = 4$, conductivité = 2.6 mS/cm, pH=3.

Figure III. 19. Influence de la variation du pH de l'effluent sur l'abattement de le DCO pour 70
une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 99% d'élimination. $[\text{Cr(VI)}] = 75$
mg/L, $t = 1$ cm, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$, pH=3.

Figure III. 20. Influence de la densité de courant j sur les consommations d'énergie spécifique 71
pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. $\text{pH}_i = 3$,
conductivité = 2.6 mS/cm $d = 1$ cm, $N = 4$.

Figure III. 21. Influence du nombre d'électrodes sur la consommation d'énergie spécifique 72
pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination. $\text{pH} = 3$,
conductivité = 2,6 mS/cm, $d = 1$ cm, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$

Figure III. 22. Influence de la variation de la concentration initiale en chrome sur les 73
consommations d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour
atteindre 90 % d'élimination. $\text{pH}_i = 3$, conductivité = 2.6 mS/cm, $d = 1$ cm, $N = 4$, $j =$
 200 A/m^2 .

Figure III. 23. Influence de la variation du pH sur les consommations d'énergie spécifique 73
pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 % d'élimination.
Conductivité = 2.6 mS/cm, $d = 1$ cm, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$.

Figure III. 24. Effet de la distance inter-électrode sur l'énergie consommée. Densité du 74
courant = 200 A/m^2 , $\text{pH} = 3$, conductivité = 2.6 mS/cm, $N = 4$.

Figure III. 25. Effet des matériaux aux électrodes sur l'énergie consommée. Densité du 75
courant = 200 A/m^2 , $\text{pH} = 3$, $N = 4$.

Figure III. 26. Influence de la variation de la salinité de l'effluent sur les consommations 75
d'énergie spécifique pendant une durée d'électrolyse minimale pour atteindre 90 %
d'élimination. $\text{pH}_i = 3$, $d = 1$ cm, $N = 4$, $j = 200 \text{ A/m}^2$.

Figure (s) III. 27. Visualisation des floes récupérés par MEB après 60 mn d'EC pour une 77
conductivité de 4.5 mS/cm.

- Figure (s) III. 28.** Visualisation des floccs récupérés par MEB après 60 mn d'EC pour un nombre d'électrode de 5. **79**
- Figure IV. 1.** Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction du Cr(III). Phase aqueuse : NaNO_3 à 10^{-2}M , $[\text{Cr(III)}]= 10$ ppm, phase organique : $[\text{TOMAS}] =10^{-3}\text{M} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ à 25°C . **84**
- Figure IV. 2.** Effet de l'acidité de la phase aqueuse sur l'extraction du Cr(VI). Phase aqueuse: NaNO_3 à 10^{-2}M , $[\text{Cr(VI)}]= 10$ ppm, phase organique : $[\text{TOMAS}] =10^{-3}\text{M} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ à 25°C . **84**
- Figures IV. 3.** Images MEB de différentes membranes MPP élaborées à partir de : a) (TOMAS+TAC) avant transport, b) (TOMAS+TAC) après transport, c) (TOMAS+TAC+2-NPOE) après transport. **86**
- Figure IV. 4.** Taux d'extraction de Cr(VI) et Cr(III) en fonction du temps en milieu HNO_3 10^{-2}M à différents pH, $[\text{Cr(VI)}]= 5$ ppm. MPP : (34% TAC + 66% CYPHOS IL101) (CH_2Cl_2). **87**
- Figure IV. 5.** Taux d'extraction du Cr(VI) et Cr(III) en fonction du temps en milieu HNO_3 10^{-2}M à différents pH, $[\text{Cr(VI)}]= 5$ ppm. MPP : (34% TAC + 66% TOMAS) (CH_2Cl_2). **88**
- Figure IV. 6.** Variation de la concentration du chrome(VI) dans les compartiments amont et aval en fonction de temps. Phase d'alimentation : $[\text{Cr(VI)}]=10\text{ppm}$, $\text{pH}=2$, NaNO_3 10^{-2}M , phase réceptrice : $[\text{NaOH}]=0,1\text{M}$, MPP, TAC dissout dans le chloroforme. **90**
- Figure IV. 7.** Variation de la concentration du Cr(VI) dans les deux phases (alimentation /réceptrice) en fonction du temps. Phase d'alimentation : $[\text{Cr(VI)}]=10\text{ppm}$, $\text{pH}=2$, NaNO_3 10^{-2} , phase réceptrice : $[\text{NaOH}]=0,1\text{M}$, MPP (50% (5,18 mg/cm^2) TOMAS+50%TAC). **91**
- Figure IV. 8.** Influence de la concentration en TOMAS sur le taux d'extraction du Cr(VI). Phase d'alimentation: $[\text{Cr(VI)}]=10\text{ppm}$, $\text{pH}=2$, NaNO_3 10^{-2} M, phase réceptrice : $[\text{NaOH}]=0,1\text{M}$, MPP ((TOMAS en mg/cm^2 (4,18, 5,18, 7,18, 9,18) + TAC (49.2 mg)). **92**

- Figure IV. 9.** Organisation de la structure des MPP en fonction de la concentration en extractant basée sur la coalescence des micro-domaines plastifiants-extractant liquide. **93**
- Figure IV. 10.** Effet du pH sur le taux de transport du Cr(VI). Phase d'alimentation : [Cr(VI)]=10ppm, NaNO_3 10^{-2}M , phase réceptrice : [NaOH]=0,1M, MPP (50%TOMAS+50%CTA). **94**
- Figure IV. 11.** Diagramme de spéciation du Cr(VI). **95**
- Figure IV. 12.** Mécanisme de transport du chrome (VI) à travers une MPP par l'extractant-transporteur TOMAS. **96**
- Figure IV. 13.** Visualisation par MEB d'une membrane MPP (50%TOMAS+50% TAC) avant (a) et après (b) transport. Phase d'alimentation: [Cr(VI)] =10ppm, NaNO_3 10^{-2}M , phase réceptrice : [Sulfate d'hydrazine]=0,1M. **98**
- Figure IV. 14.** Effet de la quantité du plastifiant 2-NPOE sur le processus de transport Cr(VI). **99**
Phase d'alimentation: [Cr(VI)] =10 ppm, NaNO_3 10^{-2}M , phase réceptrice : [NaOH]=0,1M, MPP (0.049g TOMAS+ 0.049g TAC+ 2-NPOE (0g, 0, 0,0153g, 0.0253g, 0.0353g)) dans un pétri de diamètre 3.75cm.
- Figure IV. 15.** Influence de l'acide sur le taux de transport. Phase d'alimentation : [HCl]= **100**
[H_2SO_4]= [HNO₃]= 10^{-2}M , [Cr(VI)]=10ppm, NaNO_3 10^{-2}M , phase réceptrice : [NaOH]=0,1M, MPP (50%TOMAS+ 50%TAC).

TABLEAU

Tableau I. 1. Les types d'extractant.	35
Tableau I. 2. Nouvelles molécules d'extractant.	36
Tableau II. 1. Propriétés de quelques solvants organiques.	42
Tableau II. 2. Liste des composés inorganiques utilisés.	43
Tableau II. 3. Conditions standards d'analyse du chrome en spectrophotométrie d'absorption atomique.	51
Tableau III. 1. Conditions expérimentales de l'étude de l'efficacité du procédé de l'électrocoagulation.	55
Tableau III. 2. Principales caractéristiques d'un effluent industriel provenant de l'ENIEM.	56
Tableau IV. 1. Extraction liquide-liquide du Cr(III), phase liquide : [Cr(III)]=10 ppm, [NaNO ₃]= 10 ⁻² M, pH=5,52 / phase organique : [TOMAS]=5,10 ⁻³ M dissout dans le dichlorométhane.	83
Tableau IV. 2. Influence de la concentration en TOMAS sur le flux de transport du Cr(VI). Phase d'alimentation: [Cr(VI)]=10ppm, pH=2, NaNO ₃ 10 ⁻² , Phase d'alimentation: [Cr(VI)]=10ppm, pH=2, NaNO ₃ 10 ⁻² M, phase réceptrice : [NaOH]=0,1M, MPP ((TOMAS en mg/cm ² (4,18, 5,18, 7,18, 9,18) + TAC (49.2 mg)).	93
Tableau IV. 3. Effet de la composition de la phase réceptrice sur le processus de transport de Cr(VI). Phase d'alimentation: [Cr(VI)]=10ppm, NaNO ₃ 10 ⁻² M, MPP (50%TOMAS+ 50%TAC).	97
Tableau IV. 4. Flux d'entrée et de sortie de transport Cr(VI). Phase d'alimentation: [Cr(VI)]=10ppm, NaNO ₃ 10 ⁻² M, phase réceptrice : [NaOH]=0,1M, MPP (50% TAC + 50%TOMAS).	99

RÉSUMÉ

Mots clés: *électrocoagulation, chrome hexavalent, électrode bipolaire, extraction liquide-liquide, transport.*

ABSTRACT

Keywords: *electrocoagulation, hexavalent chromium, bipolar electrode, liquid-liquid extraction, transport.*